

Untersuchungen zu Synthese und Eigenschaften *P*- *tert*-Butyl-substituierter Oxaphosphirankomplexe

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von

Jan Faßbender

aus

Bad Honnef

Bonn, 2018

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

1. Gutachter: Prof. Dr. R. Streubel

2. Gutachter: Prof. Dr. R. Glaum

Tag der Promotion: 11.12.2018

Erscheinungsjahr: 2019

„Frühere Generationen waren absolut überzeugt, dass ihre wissenschaftlichen Theorien so gut wie perfekt seien, nur damit sich herausstellte, dass sie den Kern der Sache völlig verfehlt hatten.“

T. Pratchett, I. Stewart, J. Cohen – Die Gelehrten der Scheibenwelt

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

- (1) “*Epoxide-like Chemistry: 1,2-Bifunctional P-Ligands via Stereo- and Regioselective Ring Opening of an Oxaphosphirane Complex*” J. Fassbender, N. Künemund, A. Espinosa Ferao, G. Schnakenburg, R. Streubel, *Organometallics* **2018**, 37, 1331 – 1336.
- (2) “*Effects of diminished steric protection at phosphorus on stability and reactivity of oxaphosphirane complexes*” J. Fassbender, G. Schnakenburg, A. Espinosa Ferao, R. Streubel, *Dalton Trans.* **2018**, 47, 9347 – 9354.

Tagungsbeiträge:

- (1) J. Fassbender, G. Schnakenburg, A. Espinosa Ferao, R. Streubel, 11th International Conference on Heteroatom Chemistry, Caen/Frankreich, 14. – 19. Juni **2015**: “*Reactions of Li/Cl phosphinidenoid complexes with C-S π -systems*” (Posterpräsentation).
- (2) J. Fassbender, R. Streubel, The 14th International Conference on inorganic Ring Systems, Regensburg/Deutschland, 26. – 31. Juli **2015**: “*Exploring the accessibility of thiaphosphirane complexes anew*” (Posterpräsentation).
- (3) J. Fassbender, R. Streubel, Universität Kyoto, Kyoto/Japan, 28. August **2015**: “*Broadening the scope of phosphinidenoid chemistry*” (Vortrag).
- (4) J. Fassbender, R. Streubel, 2nd European Conference on Smart Inorganic Polymers, Uppsala/Schweden, 24. – 26. September **2015**: “*Unleashing new reactivity of Li/Cl-phosphinidenoid complexes: Targeting various CPO-based SIPs precursors*” (Posterpräsentation).
- (5) J. Fassbender, R. Streubel, Institute for Chemical Research International Symposium, Kyoto/Japan, 7. – 8. März **2016**: “*Enhancing the reactivity of oxaphosphirane complexes*” (Posterpräsentation).
- (6) J. Fassbender, R. Streubel, Kolloquium des Instituts für anorganische Chemie Bonn, Bonn/Deutschland, 23. Juni **2016**: “*On the effect of small P-substituents in oxaphosphirane complex chemistry*” (Vortrag).
- (7) J. Fassbender, R. Streubel, 42nd International Conference on Coordination Chemistry, Brest/Frankreich, 3. – 8. Juli **2016**: “*P^t-Bu oxaphosphirane complexes and products derived thereof – going for small to enable new reactivity*” (Posterpräsentation).
- (8) J. Fassbender, R. Streubel, 3rd European Conference on Smart Inorganic Polymers, Porto/Portugal, 12. – 14. September **2016**: “*Oxaphosphirane complex chemistry – A new start for potential polymer building blocks*” (Posterpräsentation).
- (9) J. Fassbender, R. Streubel, UBC, Vancouver/Kanada, 30. Januar **2017**: “*On the effect of small P-substituents in oxaphosphirane complex chemistry*” (Vortrag).

-
- (10) J. Fassbender, N. Volk, R. Streubel, MHC-9 Doktorandenworkshop, Graz/Österreich, 6. – 8. Oktober **2017**: *“Broadening the scope of oxaphosphirane complex chemistry”* (Vortrag).
- (11) J. Fassbender, A. Espinosa Ferao, R. Streubel, 15th European Workshop on Phosphorus Chemistry, Uppsala/Schweden, 14. – 16. März **2018**: *“P-tert-Butyl substituted oxaphosphirane complexes and their epoxide-like reactivity”* (Posterpräsentation).
- (12) J. Fassbender, A. Espinosa Ferao, R. Streubel, 22nd International Conference on Phosphorus Chemistry, Budapest/Ungarn, 8. – 13. Juli **2018**: *“P-tert-Butyl substituted oxaphosphirane complexes – getting closer to epoxide-like chemistry”* (Vortrag).

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Oktober 2014 bis April 2018 im Arbeitskreis von Prof. Dr. R. Streubel am Institut für Anorganische Chemie der Rheinischen Friedrich Wilhelms-Universität in Bonn angefertigt.

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

Bonn, den

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all jenen bedanken die mich während der letzten Jahre begleitet und unterstützt haben.

An erster Stelle möchte ich **Prof. Dr. Rainer Streubel** für die freundliche Aufnahme in seine Arbeitsgruppe und die Möglichkeit, dieses spannende Thema zu bearbeiten, danken. Ferner danke ich ihm für die vielen fruchtbaren Diskussionen und hilfreichen Anregungen, die Ermöglichung der aktiven Teilnahme an zahlreichen internationalen Konferenzen sowie das Ermöglichen zweier Auslandsaufenthalte.

Ebenfalls bedanke ich mich bei Herrn **Prof. Dr. Robert Glaum** für die Übernahme des Koreferats. Für ihre Bereitschaft, in der Prüfungskommission mit zu arbeiten, danke ich zudem Herrn **Prof. Dr. Dirk Menche** als fachnahem und Frau **Prof. Dr. Diana Imhof** als fachfremdem Mitglied der Prüfungskommission.

Prof. Dr. Norihiro Tokitoh und **Prof. Dr. Takahiro Sasamori** von der Universität Kyoto (Japan) danke ich für die Aufnahme in die Forschungsgruppe während meines Forschungsaufenthalts dort im Jahre 2016. Hierbei möchte ich auch allen aktuellen und ehemaligen Mitarbeitern der Forschungsgruppe Tokitoh für die herzliche Aufnahme und deren große Hilfe danken. Vor allem **Dr. Yoshiyuki Mizuhata** und **Dr. Paresh Kumar Mahji** bedürfen hier einer extra Nennung für die viele Hilfe im Labor und die gute Zeit außerhalb.

Ferner möchte ich **Prof. Dr. Derek P. Gates** von der University of British Columbia (UBC) in Vancouver, Kanada für die freundliche Aufnahme und die fruchtbaren Diskussionen während meines Forschungsaufenthaltes in seiner Arbeitsgruppe danken. Ebenso danke ich allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe für die gute Atmosphäre und die schöne Zeit.

Ein besonderer Dank gilt Herrn **Prof. Dr. Arturo Espinosa Ferao**, der durch zahlreiche quantenchemische Untersuchungen mitgeholfen hat, meine experimentellen Ergebnisse, insbesondere die unerwarteten, auch theoretisch zu erklären.

Besonders bedanken möchte ich mich ebenfalls bei den Mitarbeitern der Analytikabteilung der chemischen Institute der Universität Bonn ohne deren Hilfe diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre. Insbesondere danke ich **Dr. Gregor Schnakenburg**

und Frau **Charlotte Rödde** für das Vermessen und Lösen der zahlreichen Einkristallstrukturen sowie Frau **Karin Prochnicki** für die Aufnahme der zahlreichen NMR-Spektren und die Durchführung der NMR-Sondermessungen. Auch Frau Hannelore Spitz und Frau Ulrike Weynand danke ich für die Aufnahme von NMR Spektren. Frau **Dr. Senada Nozinovic** danke ich für die fruchtbaren Diskussionen insbesondere in Verbindung mit der Auswertung verschiedener komplizierter Spektren. Für die Aufnahme von MS Spektren danke ich Frau Christine Sondag, Frau Karin Peters-Pflaumbaum, Frau Nora Schocher und Frau **Dr. Marianne Engeser**. Frau Anna Martens danke ich für die Durchführung der Elementaranalysen.

Des Weiteren möchte ich mich ganz herzlich bei **Dr. Andreas Kyri** und **Dr. Melina Klein** bedanken, insbesondere für die anregenden Diskussionen, die hilfreichen Tipps und die morgendlichen Kaffeerunden.

Für Betreuung in meiner Anfangszeit und sehr gute Hinweise zum Arbeiten im Labor danke ich **Dr. Vitaly Nesterov**. Auch meinen weiteren ehemaligen und aktuellen Laborkollegen **Dr. Abhishek Koner**, **Dr. José M. Villalba Franco**, **Nabila Rauf Naz**, **Alexander Gese** und **Niklas Volk**, den ich zusätzlich auch während seiner Masterarbeit betreuen durfte, danke ich für die stets gute Atmosphäre in Labor 1.002.

Ferner möchte ich auch allen anderen aktuellen und ehemaligen Mitarbeitern des AK Streubel danken für die vielen Diskussionen und die produktive Atmosphäre im Arbeitsumfeld. Den Mitarbeitern des AK Glaum danke ich für die stets gute Nachbarschaft und Stimmung auf der Etage.

Zuletzt gilt mein größter und intensivster Dank meiner Familie sowie meinen Freunden. Ihnen allen habe ich in den schweren Zeiten der letzten Jahre viel zu verdanken und ohne sie würde ich heute nicht da stehen wo ich nun bin.

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|-------|---|----|
| 1 | Einleitung..... | 1 |
| 1.1 | Phosphor – ein vielseitiges Element..... | 1 |
| 1.2 | Heterozyklen | 4 |
| 1.3 | Oxaphosphirane und Oxaphosphirankomplexe | 6 |
| 1.4 | Synthese von Oxaphosphirankomplexen | 8 |
| 1.5 | Eigenschaften von Li/X-Phosphinidenoidkomplexen..... | 10 |
| 1.6 | Untersuchungen zur Frage der Freisetzung von Oxaphosphiranliganden aus Metallkomplexen | 15 |
| 2 | Zielsetzung | 17 |
| 3 | Synthese und Reaktivität <i>P</i> - ^t Bu-substituierter Li/Cl-Phosphinidenoidkomplexe.. | 18 |
| 3.1 | Darstellung und Eigenschaften <i>P</i> - ^t Bu-substituierter Li/Cl- Phosphinidenoidkomplexe | 18 |
| 3.2 | Reaktionen von <i>P</i> - ^t Bu-substituierten Phosphinidenoidkomplexen mit Carbonylverbindungen | 21 |
| 3.2.1 | Reaktionen mit Pivalaldehyd | 22 |
| 3.2.2 | Reaktion von 2a mit Cyclohexylcarbaldehyd und Acetaldehyd..... | 26 |
| 3.2.3 | Reaktion von 2a mit Benzaldehyd | 28 |
| 3.2.4 | Reaktionen mit methylsubstituierten Benzaldehydderivaten..... | 30 |
| 3.2.5 | Reaktion von 2a mit Perfluorbenzaldehyd | 35 |
| 3.2.6 | Reaktionen von 2a mit Ketonen..... | 42 |
| 3.2.7 | Reaktionen von 2a mit α,β -Diketonen..... | 46 |
| 4 | Reaktivität <i>P</i> - ^t Bu-substituierter Oxaphosphirankomplexe | 49 |
| 4.1 | Reaktivität gegenüber Trifluormethansulfonsäure | 49 |
| 4.1.1 | Reaktivität in Anwesenheit von Acetonitril | 49 |
| 4.1.2 | Reaktivität in Abwesenheit von Nitrilen..... | 53 |
| 4.2 | Ringöffnungsreaktionen mit kleinen Molekülen | 58 |

| | | |
|-------|---|-----|
| 4.3 | Zyklokondensationsreaktionen von 30a | 66 |
| 4.4 | Reaktionen mit anionischen Nucleophilen..... | 70 |
| 4.5 | Dekomplexierung des Oxaphosphirankomplexes 3b | 76 |
| 4.6 | Reaktivität der toluolischen Oxaphosphiranlösung..... | 84 |
| 5 | Zusammenfassung | 96 |
| 6 | Experimenteller Teil | 103 |
| 6.1 | Allgemeine Arbeitstechniken | 103 |
| 6.2 | Messmethoden und verwendete Geräte | 105 |
| 6.2.1 | Schmelzpunktbestimmung..... | 105 |
| 6.2.2 | Kernspinresonanzspektroskopie..... | 105 |
| 6.2.3 | Massenspektrometrie | 106 |
| 6.2.4 | Infrarotspektroskopie | 106 |
| 6.2.5 | Elementaranalyse | 107 |
| 6.2.6 | Röntgeneinkristallstrukturanalyse | 107 |
| 6.3 | Quantenchemische Untersuchungen | 107 |
| 6.4 | Verwendete Chemikalien | 108 |
| 6.5 | Entsorgung..... | 109 |
| 6.6 | Charakterisierung der Li/Cl-Phosphinidenoidkomplexe 2b,c mittels multinuklearer NMR-Spektroskopie bei tiefer Temperatur | 111 |
| 6.6.1 | {Lithium([12]Krone-4)}{chlor(2-methyl-2-propyl)phosphanid- κ P}pentacarbonylmolybdän(0)] (2b)..... | 111 |
| 6.6.2 | {Lithium([12]Krone-4)}{chlor(2-methyl-2-propyl)phosphanid- κ P}pentacarbonylchrom(0)] (2c)..... | 112 |
| 6.7 | Allgemeine Syntheseroute für die Oxaphosphirankomplexe 3a-c , 7a,b , 8 – 9a-c | 113 |
| 6.7.1 | [[2-(2-Methyl-2-propyl)-3-(2-methyl-2-propyl)oxaphosphiran- κ P}pentacarbonylwolfram(0)] (3a) | 113 |
| 6.7.2 | [[2-(2-Methyl-2-propyl)-3-(2-methyl-2-propyl)oxaphosphiran- κ P}pentacarbonylmolybdän(0)] (3b)..... | 114 |

| | | |
|--------|--|-----|
| 6.7.3 | [[2-(2-Methyl-2-propyl)-3-(2-methyl-2-propyl)oxaphosphiran-κP}pentacarbonylchrom(0)] (3c)..... | 116 |
| 6.7.4 | [[2-(2-Methyl-2-propyl)-3-(2-methylphenyl)oxaphosphiran-κP}pentacarbonylwolfram(0)] (7a) | 117 |
| 6.7.5 | [[2-(2-Methyl-2-propyl)-3-(2-methylphenyl)oxaphosphiran-κP}pentacarbonylmolybdän(0)] (7b)..... | 118 |
| 6.7.6 | [[3-(2,6-Dimethylphenyl)-2-(2-methyl-2-propyl)oxaphosphiran-κP}pentacarbonylwolfram(0)] (8a) | 119 |
| 6.7.7 | [[3-(2,6-Dimethylphenyl)-2-(2-methyl-2-propyl)oxaphosphiran-κP}pentacarbonylmolybdän(0)] (8b)..... | 120 |
| 6.7.8 | [[3-(2,6-Dimethylphenyl)-2-(2-methyl-2-propyl)oxaphosphiran-κP}pentacarbonylchrom(0)] (8c)..... | 121 |
| 6.7.9 | [[2-(2-Methyl-2-propyl)-3-(2,4,6-trimethylphenyl)oxaphosphiran-κP}pentacarbonylwolfram(0)] (9a) | 123 |
| 6.7.10 | [[2-(2-Methyl-2-propyl)-3-(2,4,6-trimethylphenyl)oxaphosphiran-κP}pentacarbonylmolybdän(0)] (9b)..... | 124 |
| 6.7.11 | [[2-(2-Methyl-2-propyl)-3-(2,4,6-trimethylphenyl)oxaphosphiran-κP}pentacarbonylchrom(0)] (9c)..... | 125 |
| 6.8 | Allgemeine Vorschrift für die untersuchten Oxaphosphirankomplexsynthesen von 4a und 7c sowie die Umsetzung von 2a mit Acetaldehyd | 126 |
| 6.8.1 | Versuchte Darstellung von [[3-(Cyclohexyl)-2-(2-methyl-2-propyl)oxaphosphiran-κP}pentacarbonylwolfram(0)] (4a)..... | 127 |
| 6.8.2 | Umsetzung von 2a mit Acetaldehyd | 128 |
| 6.8.3 | Versuchte Darstellung von [[2-(2-Methyl-2-propyl)-3-(2-methylphenyl)oxaphosphiran-κP}pentacarbonylchrom(0)] (7c)..... | 128 |
| 6.9 | Reaktionsverfolgung der versuchten Synthese von 6a mittels ³¹ P{ ¹ H}-NMR Spektroskopie | 130 |
| 6.10 | Synthese von <i>cis</i> -/ <i>trans</i> - [[4,5-Bispentafluorphenyl-2-(2-methyl-2-propyl)-1,3,2-dioxaphospholan-κP}pentacarbonylwolfram(0)] (10a) | 131 |

| | |
|--|-----|
| 6.11 Allgemeine Vorschrift für die untersuchten Umsetzungen von 2a mit Ketonen..... | 132 |
| 6.11.1 Umsetzung von 2a mit Benzophenon..... | 133 |
| 6.11.2 Umsetzung von 2a mit Aceton..... | 133 |
| 6.11.3 Umsetzung von 2a mit Isobutyrophenon | 134 |
| 6.11.4 Umsetzung von 2a mit 3-Pentanon..... | 135 |
| 6.11.5 Umsetzung von 2a mit Hexafluoraceton | 136 |
| 6.12 Allgemeine Syntheseroute für die 1,3,2-Dioxaphosphenkomplexe 17a , 18a | 137 |
| 6.12.1 [{4,5-Dimethyl-2-(2-methyl-2-propyl)-1,3,2-dioxaphosphen- κ P}pentacarbonylwolfram(0)] (17a) | 138 |
| 6.12.2 [{4,5-Diphenyl-2-(2-methyl-2-propyl)-1,3,2-dioxaphosphen- κ P}pentacarbonylwolfram(0)] (18a) | 139 |
| 6.12.3 Verfolgung der Reaktion von 2a mit Benzil mittels $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie bei variablen Temperaturen | 140 |
| 6.13 Allgemeine Syntheseroute für die 4,5-Dihydro-1,3,4-oxazaphosphorkomplexe 19a , 20a | 141 |
| 6.13.1 [{4,5-Bis(2-methyl-2-propyl)-4,5-dihydro-2-methyl-1,3,4-oxazaphosphor- κ P}pentacarbonylwolfram(0)] (19a) | 142 |
| 6.13.2 [{4,5-Dihydro-5-(2,6-dimethylphenyl)-2-methyl-4-(2-methyl-2-propyl)-1,3,4-oxazaphosphor- κ P}pentacarbonylwolfram(0)] (20a)..... | 143 |
| 6.14 Umsetzung von 8a mit Triflatsäure – spektroskopischer Nachweis von $[\eta^2\text{-}\{2,6\text{-dimethylphenylmethyl(hydroxy(2-methyl-2-propyl)phosphonium})\}\text{pentacarbonylwolfram(0)}]$ (23a) | 144 |
| 6.15 Umsetzung von 3a mit Triflatsäure – spektroskopischer Nachweis von $[\{\text{Hydroxy(2-methyl-2-propyl)trifluorsulfonylphosphan-}\kappa\text{P}\}\text{pentacarbonylwolfram(0)}]$ (24a) | 145 |
| 6.16 Darstellung von $[\{\text{Hydroxy(methoxy)(2-methyl-2-propyl)phosphan-}\kappa\text{P}\}\text{pentacarbonylwolfram(0)}]$ (27a)..... | 145 |

| | | |
|--------|---|-----|
| 6.17 | Darstellung von [Chlor(1-hydroxy-2,2-dimethyl)propyl(2-methyl-2-propyl)phosphan-κP}pentacarbonylwolfram(0)] (28a)..... | 146 |
| 6.18 | Darstellung von [Amino(1-hydroxy-2,2-dimethyl)propyl(2-methyl-2-propyl)phosphan-κP}pentacarbonylwolfram(0)] (29a)..... | 147 |
| 6.19 | Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der [Hydroxy(1-hydroxy-2,2-dimethyl)propyl(2-methyl-2-propyl)phosphan] Komplexe 30a-c | 148 |
| 6.19.1 | Darstellung von [Hydroxy(1-hydroxy-2,2-dimethyl)propyl(2-methyl-2-propyl)phosphan-κP}pentacarbonylwolfram(0)] (30a) | 149 |
| 6.19.2 | Darstellung von [Hydroxy(1-hydroxy-2,2-dimethyl)propyl(2-methyl-2-propyl)phosphan-κP}pentacarbonylmolybdän(0)] (30b) | 150 |
| 6.19.3 | Darstellung von [Hydroxy(1-hydroxy-2,2-dimethyl)propyl(2-methyl-2-propyl)phosphan-κP}pentacarbonylchrom(0)] (30c) | 151 |
| 6.20 | Darstellung von [4,5-Bis(2-methyl-2-propyl)-2-chlor-1,3,2,4-dioxadiphosphan-κP ⁴ }pentacarbonylwolfram(0)] (32a). | 152 |
| 6.21 | Darstellung von [4,5-Bis(2-methyl-2-propyl)-2,2-dimethyl-1,3,2,4-dioxasilaphosphan-κP}pentacarbonylwolfram(0)] (33a) | 153 |
| 6.22 | Darstellung von [4,5-Bis(2-methyl-2-propyl)-2,2-dimethyl-1,3,2,4-dioxagermaphosphan-κP}pentacarbonylwolfram(0)] (34a) | 154 |
| 6.23 | Spektroskopischer Nachweis von Kalium[2-methyl-2-propyloxy(2-methyl-2-propyl)phosphanid-κP}pentacarbonylwolfram(0)] (35a) | 155 |
| 6.24 | Darstellung von [2-Methyl-2-propyloxy(2-methyl-2-propyl)phosphan-κP}pentacarbonylwolfram(0)] (36a)..... | 156 |
| 6.25 | Darstellung von [Methyl(2-Methyl-2-propyloxy)(2-methyl-2-propyl)phosphan-κP}pentacarbonylwolfram(0)] (37a)..... | 157 |
| 6.26 | Darstellung und spektroskopischer Nachweis von <i>trans</i> -2,3-Bis(2-methyl-2-propyl)-oxaphosphiran (40) | 158 |
| 6.27 | Darstellung und spektroskopischer Nachweis von (2,2-Dimethyl-1-hydroxypropyl)(2-methyl-2-propyl)phosphanoxid (42)..... | 159 |
| 6.28 | Darstellung und spektroskopischer Nachweis von 2,3-Bis(2-methyl-2-propyl)-oxaphosphiran-P-oxid (44)..... | 159 |

| | | |
|------|--|-----|
| 6.29 | Darstellung und spektroskopischer Nachweis von 2,3-Bis(2-methyl-2-propyl)-thiaphosphiran-P-oxid (45)..... | 160 |
| 7 | Literatur..... | 161 |
| | Anhang..... | 168 |
| | Anhang A: Abkürzungsverzeichnis | 168 |
| | Anhang B: Kristallographische Daten | 170 |
| B.1 | [[Dichlor(2-methyl-2-propyl)phosphan-κP}pentacarbonylwolfram(0)] (1a) | 170 |
| B.2 | [[2-(2-Methyl-2-propyl)-3-(2-methyl-2-propyl)oxaphosphiran-κP}pentacarbonylwolfram(0)] (3a) | 172 |
| B.3 | [[3-(2,6-Dimethylphenyl)-2-(2-methyl-2-propyl)oxaphosphiran-κP}pentacarbonylwolfram(0)] (8a) | 175 |
| B.4 | [[2-(2-Methyl-2-propyl)-3-(2,4,6-trimethylphenyl)oxaphosphiran-κP}pentacarbonylwolfram(0)] (9a) | 177 |
| B.5 | [[2-(2-Methyl-2-propyl)-3-(2,4,6-trimethylphenyl)oxaphosphiran-κP}pentacarbonylmolybdän(0)] (9b) | 180 |
| B.6 | [[2-(2-Methyl-2-propyl)-3-(2,4,6-trimethylphenyl)oxaphosphiran-κP}pentacarbonylchrom(0)] (9c)..... | 183 |
| B.7 | <i>trans</i> -[[2-(2-Methyl-2-propyl)-4,5-bis(pentafluorphenyl)-1,3,2-dioxaphospholan-κP}pentacarbonylwolfram(0)] (10a^{trans}) | 187 |
| B.8 | [[4,5-Bis(2-methyl-2-propyl)-4,5-dihydro-2-methyl-1,3,4-oxazaphosphol-κP}pentacarbonylwolfram(0)] (19a) | 190 |
| B.9 | [[Chlor(1-hydroxy-2,2-dimethyl)propyl(2-methyl-2-propyl)phosphan-κP}pentacarbonylwolfram(0)] (28a)..... | 192 |
| B.10 | [[Amino(1-hydroxy-2,2-dimethyl)propyl(2-methyl-2-propyl)phosphan-κP}pentacarbonylwolfram(0)] (29a)..... | 195 |
| B.11 | [[Hydroxy(1-hydroxy-2,2-dimethylpropyl)(2-methyl-2-propyl)phosphan-κP}pentacarbonylwolfram(0)] (30a)..... | 198 |
| B.12 | [[4,5-Bis(2-methyl-2-propyl)-2-chlor-1,3,2,4-dioxadiphospholan-κP ⁴ }pentacarbonylwolfram(0)] (32a)..... | 200 |

| | | |
|-----------|---|-----|
| B.13 | [[{4,5-Bis(2-methyl-2-propyl)-2,2-dimethyl-1,3,2,4-dioxagermaphospholan- κ P}pentacarbonylwolfram(0)] (34a) | 202 |
| Anhang C: | Details zu den quantenchemischen Untersuchungen..... | 205 |
| C.1 | Berechnungen der relativen Energien der Isomere von Oxaphosphirankomplex 3a durch <i>Junker</i> | 205 |
| C.2 | Berechnete kartesische Koordinaten/Å und Energien/au zum Mechanismus der Bildung von 10a | 207 |
| C.3 | Berechnete kartesische Koordinaten/Å und Energien/au zum Mechanismus der Hydrolyse von 3a | 221 |

1 Einleitung

1.1 Phosphor – ein vielseitiges Element

Phosphor ist das 15. Element des Periodensystems und zählt, neben Kohlenstoff, Sauerstoff und Stickstoff, zu den für das irdische Leben wichtigsten Elementen des Periodensystems. Sein Name leitet sich von dem griechischen Wort “φωσφόρος“ (Lichtträger) ab, was auf eine Chemilumineszenz des weißen Phosphors zurückgeführt wird. Entdeckt wurde das Element bereits im Jahre 1669 durch den Hamburger Alchemisten *Henning Brand*, welcher weißen Phosphor aus menschlichem Urin darstellen und isolieren konnte.^[1]

Neben dem weißen Phosphor, welcher bei der Kondensation von Phosphordampf in Form von P_4 -Tetraedern entsteht und sich an Luft selbst entzündet, gibt es noch drei weitere wichtige Allotrope. Roter Phosphor ist eine amorphe, polymere Modifikation des Phosphors, welche durch Erhitzen von weißem Phosphor unter Luftabschluss bei Temperaturen von 180 bis 400 °C gebildet wird. Diese Modifikation ist luftstabil und findet Verwendung in der Zündholzindustrie. Der violette oder *Hittorf'sche* Phosphor kristallisiert in einer komplizierten Schichtstruktur und bildet sich beim Erhitzen von rotem Phosphor auf 400 °C. Die bei einem Druck von 1 bar bis 550 °C thermodynamisch stabile Modifikation des Phosphors ist der schwarze Phosphor, welcher eine polymere Schichtstruktur aus gewellten P_6 -Ringen bildet. Untereinander sind die Schichten nur durch relativ schwache Wechselwirkungen aneinander gebunden, ähnlich zu der Situation im Graphit. Seine Bildung erfolgt aus weißem Phosphor bei 200 °C unter einem Druck von 12 kbar oder, in Gegenwart von Quecksilber als Katalysator, bei 380 °C.^[2] In den letzten Jahren wurden einige Versuche unternommen, diese Einzelschichten, welche als „Phosphorene“ bezeichnet werden, zu isolieren. Der Name „Phosphorene“ leitet sich dabei aus der Ähnlichkeit zum „Graphen“, welches eine Einzelschicht von Graphit ist, ab; der IUPAC-Name sollte, laut *Carvalho, Wang* und Mitarbeitern, 2D-Phosphan sein.^[3] Eine Monolage von Phosphorenen weist eine Bandlücke von ungefähr 2.0 eV sowie eine hohe Ladungsträgermobilität auf, was es für optoelektronische Anwendungen interessant macht. Lagert man mehrere Einzelschichten übereinander, so wird die Bandlücke kleiner, bis sie im schwarzen Phosphor einen Wert von etwa 0.3 eV erreicht.^[3]

Für alle Lebewesen auf der Erde ist Phosphor ein essentielles Element, welches sowohl, insbesondere in Form von ATP und ADP, für den Energiekreislauf in Zellen als auch, in Form von Hydroxyl- oder Fluorapatit ($\text{Ca}_5\text{X}(\text{PO}_4)_3$, $\text{X} = \text{OH}, \text{F}$), für den Aufbau von Knochen und Zähnen von Säugetieren notwendig ist. Außerhalb der Tier- und Pflanzenwelt kommt Phosphor aufgrund seiner Affinität zum Sauerstoff, mit welchem er sehr stabile Verbindungen bildet, größtenteils in Form von Derivaten der Phosphorsäure (H_3PO_4), den sogenannten Phosphaten, vor. Die wichtigsten Mineralien sind der Apatit ($\text{Ca}_5\text{X}(\text{PO}_4)_3$, $\text{X} = \text{OH}, \text{Cl}, \text{F}$) sowie der Phosphorit $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.^[4] Aus den Phosphaten kann weißer Phosphor durch Reduktion mit Kohlenstoff in einem Lichtbogenofen gewonnen werden.

Der Großteil des so gewonnen Phosphors wird mit Luftsauerstoff zu Phosphorpentoxid (P_4O_{10}) oxidiert und anschließend zu Phosphorsäure hydrolysiert; der größte Teil davon wird wiederum zu Düngemitteln weiter verarbeitet.^[5] Ein deutlich kleinerer Teil des weißen Phosphors wird mit Chlorgas zu Phosphortrichlorid (PCl_3) oxidiert, welches der wichtigste Ausgangsstoff der phosphororganischen Chemie ist. Phosphororganische Verbindungen werden in vielen Bereichen benutzt, als Beispiele seien ihr Einsatz als (chirale) Liganden in der (enantioselektiven) Katalyse^[6] oder als Flammschutzmittel^[7] genannt.

Obwohl alle Oxidationsstufen des Phosphors von $-III$ (z.B. in Phosphan, PH_3) bis $+V$ (z. B. in Phosphorsäure) bekannt sind, sind insbesondere Verbindungen mit dreibindigem Phosphor (λ^3 -Phosphorverbindungen, siehe unten), in welchen ein freies Elektronenpaar am Phosphor vorliegt, in der phosphororganischen Chemie von Interesse, da das freie Elektronenpaar zum Beispiel zur Koordination eines Phosphans an (Übergangs-)Metallfragmente genutzt werden kann.

Aufgrund der Bandbreite an verschiedenen Oxidationsstufen und, damit einhergehend, Bindungssituationen, wurden verschiedene Deskriptoren zur Beschreibung der Bindungssituation am Phosphoratom entwickelt. Gebräuchlich sind die Deskriptoren σ^m und λ^n . Während σ^m die Anzahl der vom Phosphor ausgehenden σ -Bindungen und somit die Koordinationszahl des Phosphoratoms beschreibt, ist der λ^n -Deskriptor ein Maß für die Summe aller vom Phosphor ausgehenden (σ und π) Bindungen (Abbildung 1.1).^[8]

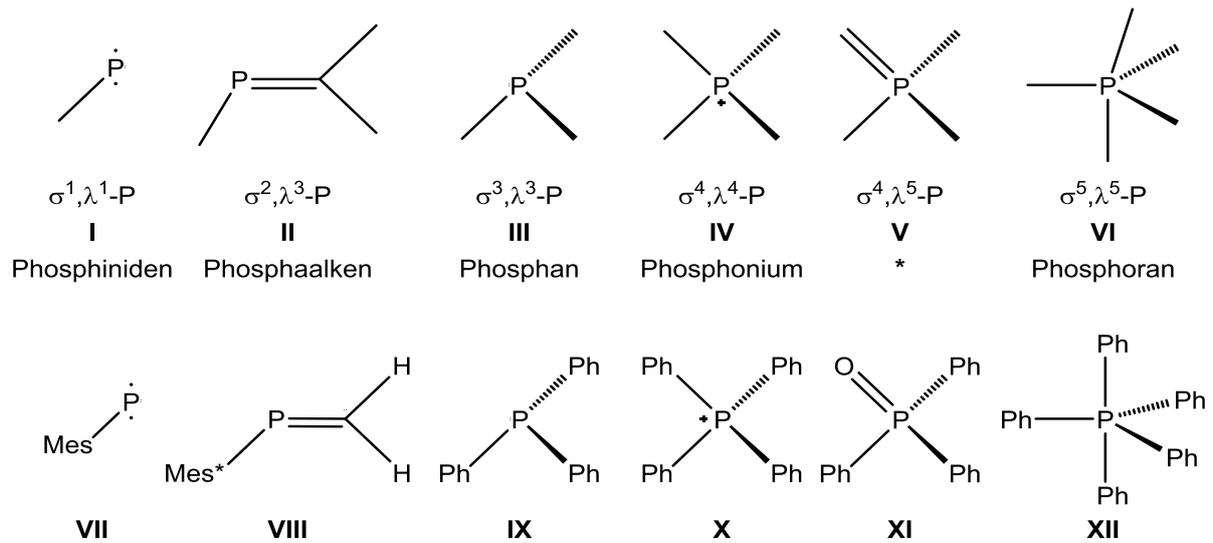


Abbildung 1.1: Wichtige Bindungsmodi des Phosphors in verschiedenen chemischen Umgebungen (I - VI) sowie ausgewählte Beispiele (VII - XII); *: Der Name hängt von dem formal doppelt gebundenen Substituenten ab (z.B. XI: Triphenylphosphanoxid).^[8]

An das freie Elektronenpaar des Phosphors koordinierte Metallfragmente werden bei dieser Notation nicht berücksichtigt. Für Metallkomplexe wurde ein weiterer Deskriptor, der κ -Deskriptor, eingeführt, welcher beschreibt, über welches Atom ein Ligand an ein Metallzentrum koordiniert ist, wie in Abbildung 1.2 beispielhaft gezeigt wird.

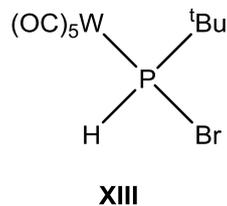


Abbildung 1.2: $[(\sigma^3 \lambda^3\text{-Brom(2-methyl-2-propyl)phosphan-}\kappa P\}\text{pentacarbonylwolfram(0)})]^{19}$

Des Weiteren zeigt Phosphor im chemischen Verhalten seiner niederkoordinierten (λ^3 -) Verbindungen eine größere Ähnlichkeit zum Kohlenstoff als zum Stickstoff, weshalb es sogar in einer Monographie als Kopie des Kohlenstoffs („Phosphorus: The Carbon Copy“)^[10] bezeichnet wurde. Diese als „Schrägbeziehung“ bezeichnete Ähnlichkeit kann mit den ähnlichen Elektronegativitätswerten (C: 2.5; P: 2.2),^[10] welche die Fähigkeit zur Aufnahme oder Abgabe von Elektronen charakterisieren, begründet werden. Eine weitere Analogie zeigt ein Vergleich ausgewählter Molekülorbitale des Imins **XIV** mit dem Phosphaethen **XV** und dem Ethen **XVI**(Abbildung 1.3).^[10]

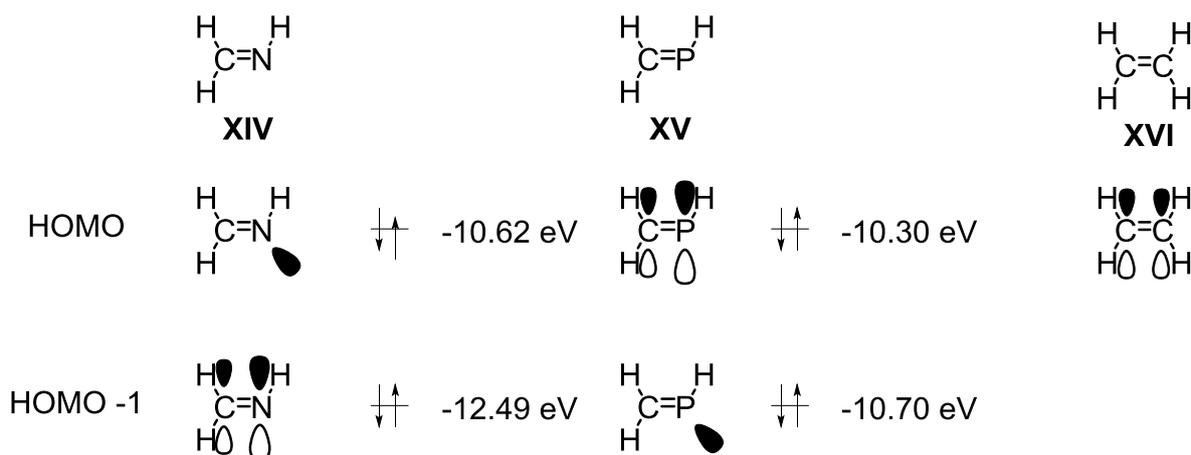


Abbildung 1.3: Schematische Darstellung von HOMO („Highest occupied molecular Orbital“ – Höchstes besetztes Molekülorbital) und HOMO-1 von Imin **XIV** und Phosphaethen **XV** sowie dem HOMO von Ethen **XVI**.^[10]

Dies zeigt, dass, anders als im Falle des Imins, das HOMO des Phosphaethens analog zum Ethen hauptsächlich entlang der Doppelbindung lokalisiert ist, das HOMO-1, welches mit dem freien Elektronenpaar des Phosphors korrespondiert, ist jedoch energetisch sehr ähnlich, weshalb, je nach Substitutionsmuster, auch dieses als HOMO für Reaktionen zur Verfügung steht. Die energetische Lage des mit der Doppelbindung des Imins korrespondierenden Molekülorbitals (HOMO-1) ist hingegen deutlich niedriger, weshalb die Reaktivität von Iminen durch Reaktionen des freien Elektronenpaares am Stickstoff dominiert wird.

1.2 Heterozyklen

Als Heterozyklen bezeichnet man zyklische Verbindungen, deren Ring neben Kohlenstoffatomen noch mindestens ein weiteres Heteroatom, in der organischen Chemie meist Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel oder Phosphor, enthält. Insbesondere kleine Heterozyklen, die drei oder vier Ringatome besitzen, sind in der modernen organischen Chemie von besonderem Interesse. Zu den bekanntesten gesättigten dreigliedrigen Vertretern dieser Verbindungsklasse zählen die Epoxide (Oxirane, **XVII**), Aziridine (**XVIII**), Thiirane (**XIX**) sowie Phosphirane (**XX**, Abbildung 1.4).

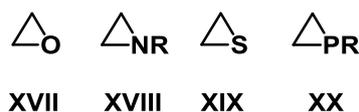


Abbildung 1.4: Grundgerüst der Oxirane (**XVII**), Aziridine (**XVIII**), Thiirane (**XIX**) und Phosphirane (**XX**)

Während fünfgliedrige Ringe, wie das hauptsächlich als Lösemittel genutzte Tetrahydrofuran (THF), mit einer Ringspannungsenergie (im folgenden nur noch vereinfacht Ringspannung genannt) von 5.97 kcal/mol, beinahe ungespannt sind, weisen das Oxetan mit 25.3 kcal/mol^[11] und das Oxiran (**XVII**; Abbildung 1.4) mit 26.75 kcal/mol eine sehr hohe Ringspannung auf.^[11] Auch Aziridin (**XVIII**; R = H, 26.53 kcal/mol)^[12], Thiiran (**XIX**; 17.88 kcal/mol)^[13] und Phosphiran (**XX**; R = H, 19.9 kcal/mol)^[14] weisen hohe Ringspannungen auf. Diese Energien wurden entweder experimentell (THF, Oxetan, Oxiran, Aziridin) oder mittels quantenchemischer Berechnungen über homodesmotische Reaktionen^[15] bestimmt. Ihre Chemie wird daher durch Ringöffnungsreaktionen und, insbesondere im Falle der Oxirane, Ringöffnungspolymerisationen, welche durch den Abbau dieser Ringspannung begünstigt werden, dominiert. Von besonderer Bedeutung für die chemische Industrie sind das Ethylenoxid (Oxiran, **XVII**) sowie das Propylenoxid **XXI**, welche, initiiert durch Basen, Säuren oder Aktivierung durch Koordination an Metallzentren, zu Polyethylenoxid (PEO, **XXII**) respektive Polypropylenoxid (PPO, **XXIII**, Abbildung 1.5) polymerisiert werden können.^[16]

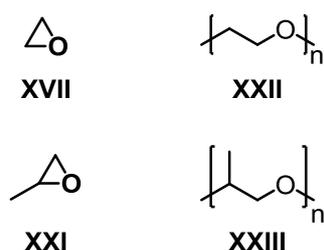


Abbildung 1.5: Industriell wichtige Mono- sowie Polymere der einfachsten Epoxide.^[16]

Durch Ringöffnungsreaktionen, welche meist in Gegenwart von Katalysatoren durchgeführt werden, können auch α -funktionelle Alkohole erhalten werden. Einer der industriell wichtigsten hiervon ist das Ethylenglykol^[17] (**XXIV**), aber auch Verbindungen mit anderen funktionellen Gruppen, zum Beispiel 2-Ethanolamin (**XXV**) oder Halogenhydrine wie das 2-Iodethanol (**XXVI**), sind aus Oxiranen zugänglich.^[18]

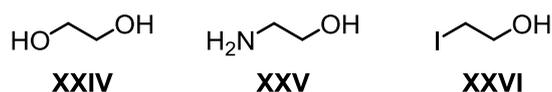
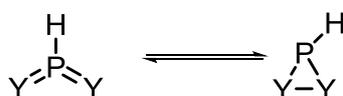


Abbildung 1.6: Wichtige molekulare Folgeprodukte des Oxirans.^[18]

1.3 Oxaphosphirane und Oxaphosphirankomplexe

Der formale Ersatz eines CH_2 -Fragments im Oxiran (**XVII**) durch ein isolobales^[19] PH-Fragment führt zum sogenannten $\sigma^3\lambda^3$ -Oxaphosphiran (**XXVII**, Schema 1.2), dessen Ringspannung mit 23.36 kcal/mol^[20] zwischen den oben angegebenen Werten für Oxiran (**XVII**) und Phosphiran (**XX**) liegt. Dieses Ringsystem war zu Beginn dieser Arbeiten in Form der $\sigma^3\lambda^3$ -Verbindung unbekannt. Eine mögliche Erklärung hierfür lieferten von *Schöllner* im Jahre 1990 durchgeführte quantenchemische Untersuchungen (SCF/CEPA-1 Niveau) zu der in Schema 1.1 gezeigten elektrozyklischen Reaktion symmetrisch substituierter Phosphorane.^[21] Die dadurch erhaltenen Reaktionsenthalpien zeigt Tabelle 1.1.

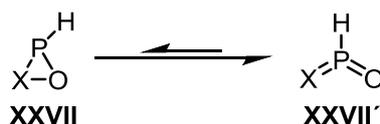


Schema 1.1: Elektrozyklische Reaktion symmetrisch substituierter Phosphorane.^[21]

Tabelle 1.1: Berechnete (SCF/CEPA-1) Reaktionsenthalpien für die in Abbildung 4.20 gezeigten elektrozyklischen Ringschlußreaktionen.^[21]

| Y | CH ₂ | NH | SiH ₂ | S | O |
|--|-----------------|------|------------------|-----|------|
| $\Delta E/\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ | -46.8 | 19.7 | -42.2 | 9.0 | 79.6 |

Ein negatives Vorzeichen von ΔE bedeutet, dass das Gleichgewicht auf der Seite der zyklischen Verbindung (rechts) liegt, ein positives Vorzeichen hingegen zeigt eine Bevorzugung des azyklischen $\sigma^3\lambda^5$ -Phosphorans, d.h. das Gleichgewicht liegt auf der linken Seite. Auch wenn diese Untersuchungen an symmetrischen Systemen durchgeführt wurden, so zeigt eine Abschätzung für das unsymmetrische Oxaphosphiran durch Bildung des Mittelwerts der für die symmetrischen Systeme Phosphiran (Y = CH₂) und Dioxaphosphiran (Y = O) bestimmten Enthalpien, dass das $\sigma^3\lambda^5$ -Methylen(oxo)phosphoran **XXVII'** (X = CH₂), gegenüber dem $\sigma^3\lambda^3$ -Oxaphosphiran **XXVII** (X = CH₂) (Schema 1.2) um ungefähr 16 kcal/mol begünstigt sein sollte.



Schema 1.2: Valenzisomerisierung von Oxaphosphiran **XXVI**.

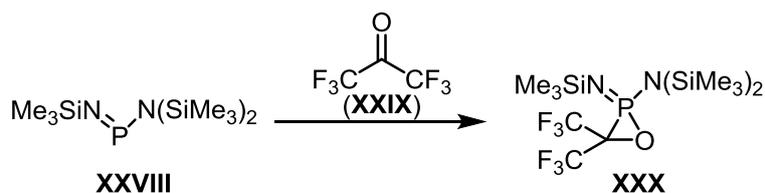
Aktuelle quantenchemische Untersuchungen dieser Valenzisomerisierung von *Es-pinosa Ferao* und *Streubel* bestätigen diesen Befund für die Stammverbindung ($|\Delta E| = 10.1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$; Tabelle 1.2).^[22]

Tabelle 1.2: Berechnete (CCSD(T)/def2-TZVPP//B3LYP-D3/def2-TZVP) Reaktionsenthalpien sowie Energien der Übergangszustände (ÜZ) der in Schema 1.2 gezeigten elektrozyklischen Ringöffnungsreaktionen.^[22]

| X | CH ₂ | CHMe | C(NH ₂) ₂ | CF ₂ | C(CF ₃) ₂ |
|--|-----------------|------|----------------------------------|-----------------|----------------------------------|
| $\Delta E/\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ | -10.1 | -5.3 | -14.6 | 18.0 | -4.0 |
| ÜZ/ $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ | 42.1 | 40.6 | 4.9 | 40.8 | 50.7 |

Auch diese Untersuchungen zeigen, dass das Methylene(oxo)phosphoran thermodynamisch stabiler ist als das Oxaphosphiran. Eine Ausnahme stellt hierbei nur das Derivat mit 2 Fluoratomen am Kohlenstoffzentrum dar. Ferner zeigen sie jedoch auch, dass die Lage des Gleichgewichts sowie die Aktivierungsbarriere dieser Valenzisomerisierung (Schema 1.2) stark durch die Substituenten am Kohlenstoffzentrum beeinflusst wird d.h. auch stabile Oxaphosphirane sollten im Prinzip zugänglich sein. Einzig das C-diamin substituierte Oxaphosphiran (dritter Eintrag von rechts), dessen Valenzisomerisierung über eine sehr kleine Aktivierungsbarriere verlaufen würde, ist vermutlich nicht zugänglich.

Da in diese Valenzisomerisierung das freie Elektronenpaar des Phosphors eingebunden ist, kann sie durch ein Blockieren dieses Elektronenpaars durch Substituenten unterdrückt werden. Diesem Ansatz folgend, gelang *Röschenthaler* im Jahre 1978 die erste Synthese eines $\sigma^4\lambda^5$ -Oxaphosphirans **XXX** durch Umsetzung des Iminophosphans **XXVIII**, über welches *Niecke* zuerst berichtet hatte,^[23] mit Hexafluoraceton (**XXIX**) in einer [2+1]-Cycloadditionsreaktion (Schema 1.3).^[24]

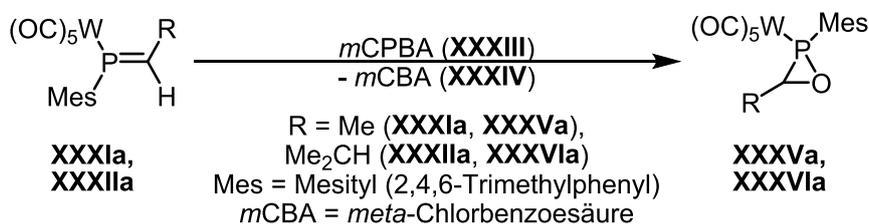


Schema 1.3: Erste Synthese eines $\sigma^4\lambda^5$ -Oxaphosphirans **XXVIII** durch *Röschenthaler*.^[24]

Eine weitere Möglichkeit, die Valenzisomerisierung zu unterdrücken, besteht in der Koordination des freien Elektronenpaars an ein (Übergangs-)Metallfragment, worauf im Folgenden eingegangen werden soll.

1.4 Synthese von Oxaphosphirankomplexen

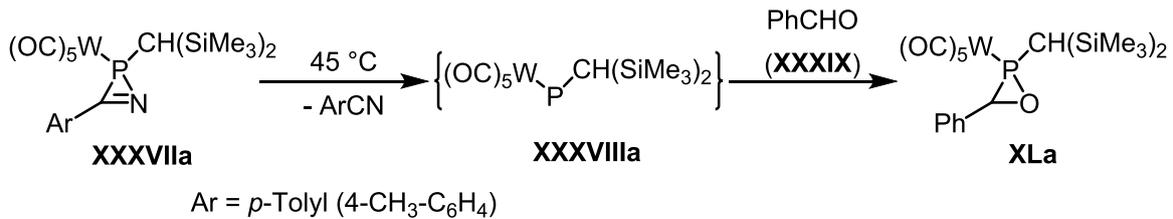
Die erste Synthese von $\sigma^3\lambda^3$ -Oxaphosphiranen, in Form der Oxaphosphirankomplexe **XXXVa** und **XXXVIa**, gelang *Mathey* im Jahre 1990 durch Oxidation der Phosphaalkenkomplexe **XXXIa** bzw. **XXXIIa** mit *meta*-Chlorperoxybenzoesäure (**XXXIII**) (*m*CPBA, Schema 1.4).^[25]



Schema 1.4: Erste Synthese eines $\sigma^3\lambda^3$ -Oxaphosphiran- κP -Wolframpentacarbonylkomplexes nach *Mathey*.^[25]

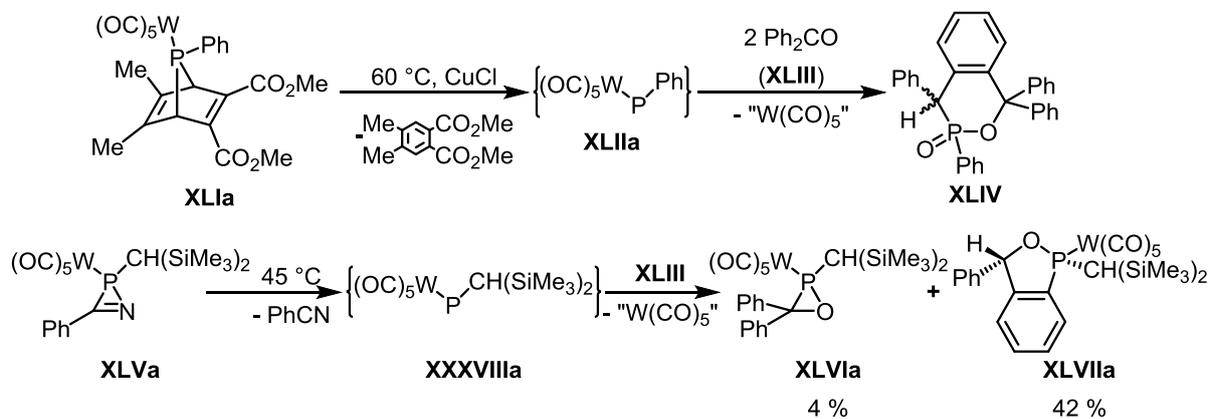
Nachteile dieser Methode waren jedoch die begrenzte Zugänglichkeit und aufwändige Synthese der Phosphaalkenkomplexe sowie mögliche Folgereaktionen mit der frei werdenden *meta*-Chlorbenzoesäure (**XXXIV**, *m*CBA) und damit einhergehende Probleme bei der Isolierung der Produkte.

Über einen weiteren Zugang zu Oxaphosphirankomplexen, welcher auf einer [2+1]-Zykloaddition eines *in situ* aus dem 2*H*-Azaphosphirenkomplex **XXXVIIa** generierten, terminalen elektrophilen $\sigma^1\lambda^1$ -Phosphinidenkomplexes **XXXVIIIa** an die C=O-Doppelbindung von Carbonylverbindungen beruhte, berichteten *Streubel* und Mitarbeiter im Jahre 1994 (Schema 1.5).^[26]



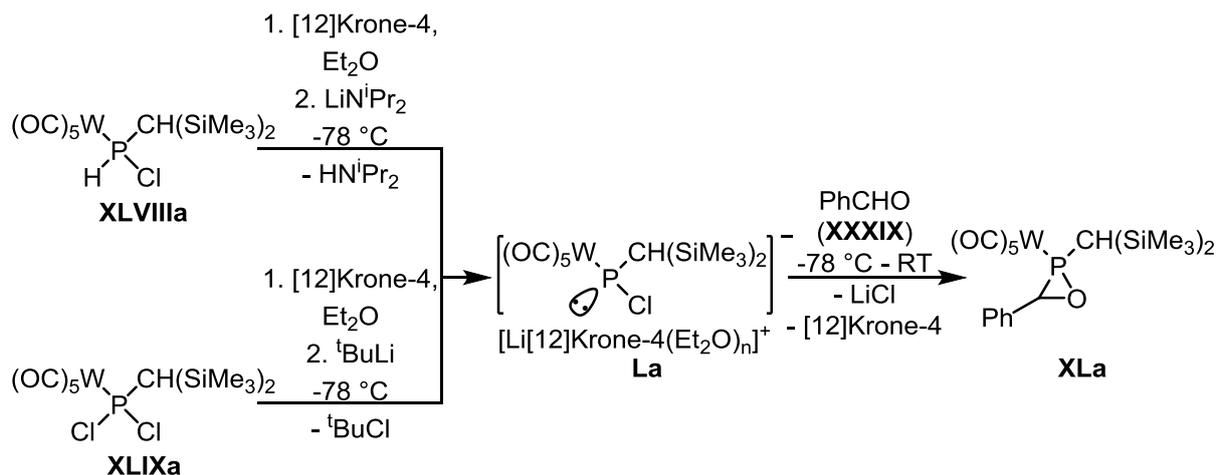
Schema 1.5: Synthese des Oxaphosphirankomplexes **XLa** durch thermische Zersetzung eines 2*H*-Azaphosphinidenkomplexes in Gegenwart von Benzaldehyd.^[26]

Diese Strategie wurde später (erfolglos) von *Mathey* und Mitarbeitern aufgegriffen, wobei in diesem Falle ein 7-Phosphanorbondienkomplex als Vorläufer des elektrophilen terminalen Phosphinidenkomplexes genutzt wurde. Nachteile aller oben erwähnten Methoden waren jedoch ebenfalls die aufwändige Synthese der Edukte sowie Folgereaktionen aufgrund der erhöhten Temperaturen und/oder, im Falle der von *Mathey* entwickelten Systeme, zur Erniedrigung der Zersetzungstemperatur zugesetzten Salze (z.B. CuCl). Schema 1.6 zeigt an der versuchten Synthese des C,C-disubstituierten Oxaphosphirankomplexes **XLVla** durch Umsetzung eines *in situ* generierten, elektrophilen terminalen Phosphinidenkomplexes (**XXXVIIIa** bzw. **XLIIa**) mit Benzophenon (**XLIII**) zwei Beispiele dieser Folgereaktionen.



Schema 1.6: Versuchte Darstellung eines C-diphenylsubstituierten Oxaphosphirankomplexes durch *Mathey*^[27] (oben) bzw. *Streubel*^[28] (unten) und isolierte Folge- bzw. Nebenprodukte.

Die neueste Synthesestrategie wurde im Jahre 2007 von *Streubel* und Mitarbeitern realisiert. Diese beruht auf der Reaktion eines sogenannten „Li/Cl-Phosphinidenidkomplexes“, welcher durch Deprotonierung eines Chlor(organo)phosphankomplexes oder durch Lithium/Chlor-Austausch an einem Dichlor(organo)phosphankomplex erzeugt wird, mit Carbonylverbindungen bei tiefer Temperatur (Schema 1.7).^[29]



Schema 1.7: Erste Synthese eines $\sigma^3\lambda^3$ Oxaphosphirankomplexes über einen Li/Cl-Phosphinidenoidkomplex.^[29]

Über diese Route konnte unter Verwendung von Benzophenon (**XLIII**) auch der zuvor nur verunreinigt und in geringer Ausbeute erhaltene Oxaphosphirankomplex **XLIIa** (Schema 1.6) analysenrein in einer verbesserten Ausbeute von 35% erhalten werden.^[30]

In den darauf folgenden Jahren konnten auch noch die *P*-CH(SiMe₃)₂ substituierten *P*-Molybdän- und *P*-Chrompentacarbonylkomplexe **Lb,c**^[31] sowie die *P*-C₅Me₅- (*P*-Cp*) sowie *P*-CPh₃-substituierten Phosphinidenoidkomplexe **LIIa-c**^[31,32] und **LIIa-c**^[33,34] erzeugt werden (Abbildung 1.7). Auch aus diesen sind in analogen Reaktionen Oxaphosphirankomplexe zugänglich.

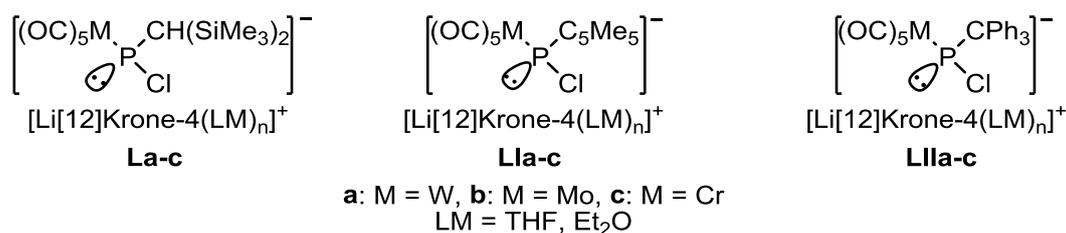
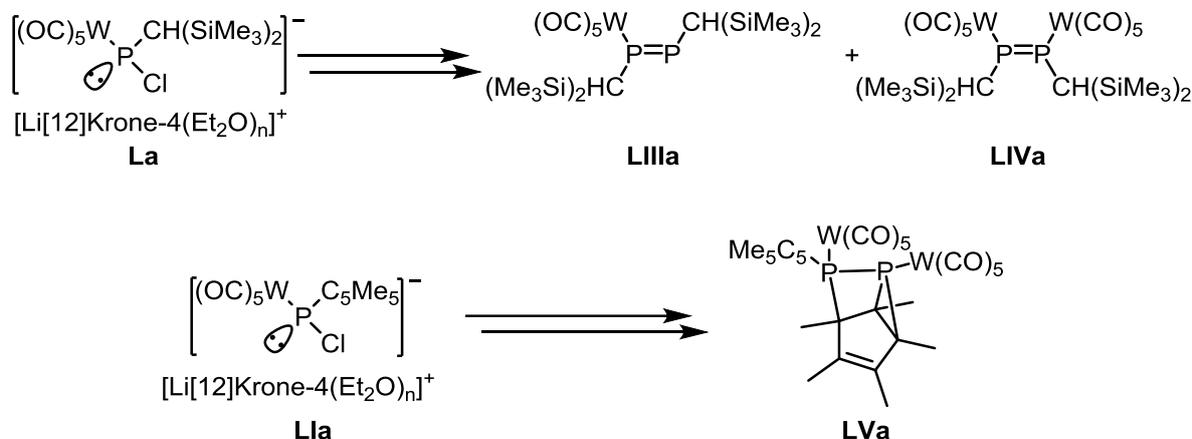


Abbildung 1.7: Vor Beginn dieser Arbeit bekannte Li/Cl-Phosphinidenoidkomplexe **L – LIIa-c**.^[29,31–34]

1.5 Eigenschaften von Li/X-Phosphinidenoidkomplexen

Während der *P*-CPh₃-substituierte Komplex **LIIa**, höchstwahrscheinlich aufgrund des sperrigen *P*-Substituenten, in Lösung (THF) bis Raumtemperatur stabil ist und sich erst nach einigen Stunden bei Raumtemperatur unselektiv zersetzt,^[33] gehen **La**

und **La** oberhalb von ca. -40 °C inter- und intramolekulare Folgereaktionen unter Bildung der Komplexe **LIIIa**, **LIVa** (aus **La**) bzw. **LVa** (aus **LIIa**) ein (Schema 1.8).



Schema 1.8: Folgeprodukte von **La**^[29] bzw. **LIIa**^[35] beim Erwärmen auf Raumtemperatur.

DOSY-NMR-Untersuchungen an den zu **La** analogen Li/F-Phosphinidenoidkomplexen **LVIIa-c** (Abbildung 1.8 links) zeigten, dass die Phosphinidenoidkomplexe in der Lösung als separiertes Ionenpaar vorliegen.^[36] Dies konnte für **LVIIa** ebenfalls im Festkörper nachgewiesen werden (Abbildung 1.8 rechts).

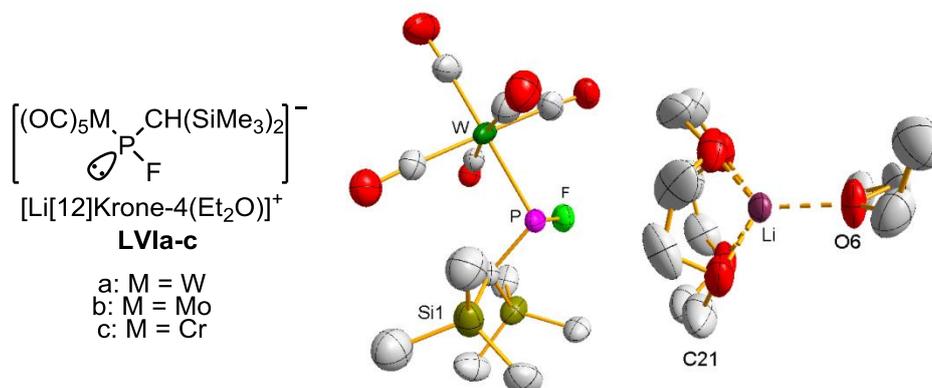


Abbildung 1.8: Lewisformel von **LVIIa-c** (links) und Molekülstruktur von **LVIIa** im Einkristall (Ellipsoide repräsentieren 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, H-Atome der Übersichtlichkeit halber ausgeblendet).^[36]

Im Festkörper wurde das Lithiumkation sowohl von einem Molekül [12]Krone-4 als auch einem Molekül Diethylether koordiniert, ein kurzer Abstand, welche eine Wechselwirkung des Lithiumions mit dem Fluor- oder dem Phosphoratom anzeigen würde, ist jedoch nicht erkennbar. Im Rahmen ihrer Dissertation gelang es *Klein*

später, auch den Li/Cl-Phosphinidenoidkomplex **La** zu kristallisieren,^[37] die asymmetrische Einheit zeigt Abbildung 1.9.

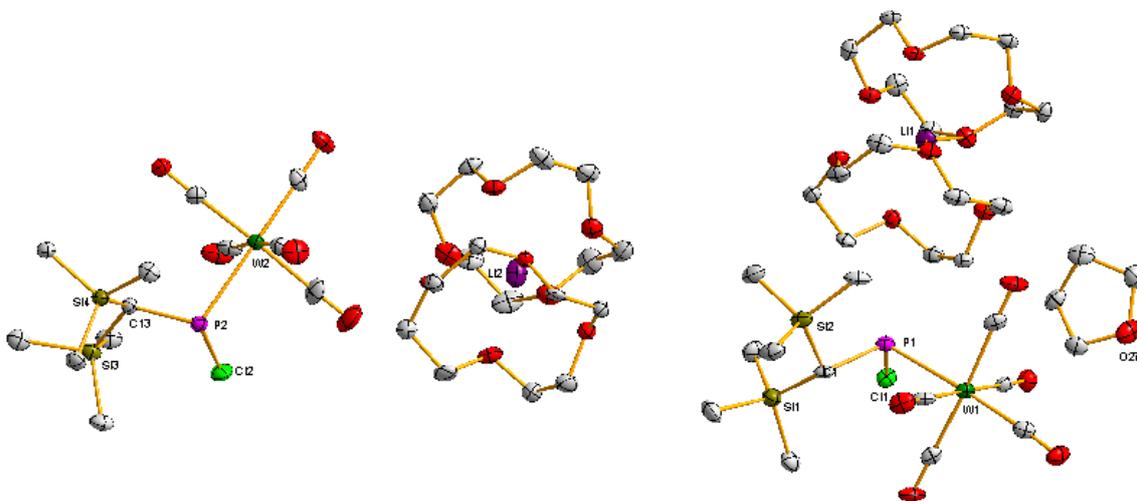


Abbildung 1.9: Molekülstruktur von **La** im Einkristall (Ellipsoide repräsentieren 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, H-Atome sind der Übersichtlichkeit halber ausgeblendet).^[37]

In diesem Falle wird das Lithiumkation durch 2 Moleküle [12]Krone-4 koordiniert, daher erfolgt keine zusätzliche Koordination durch das Lösemittel (in diesem Falle ist jedoch ein zusätzliches Molekül THF pro Elementarzelle vorhanden). Auch hier ist die Separierung von Anion und Kation sowie die Abwesenheit starker Wechselwirkungen zwischen Lithium und Chlor bzw. Lithium und Phosphor gut erkennbar.

In Lösung zeichnen sich die Li/Cl-Phosphinidenoidkomplexe **L-LIa-c** durch eine intensive gelbe bis rote Farbe aus. Ihre chemischen Verschiebungen im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum liegen des Weiteren bei sehr tiefem Feld und die Wolframkomplexe **L-LIa** weisen zudem sehr kleine Beträge der $^1J_{\text{W,P}}$ -Kopplungskonstanten auf (Tabelle 1.3).

Beim Übergang vom jeweiligen Wolfram- (**a**) über den Molybdän- (**b**) zum Chromkomplex (**c**) ist eine Tieffeldverschiebung von jeweils ca. 20 - 30 ppm zu beobachten, eine Beobachtung, die für $\sigma^3\lambda^3$ -Phosphankomplexe gut untersucht und auch unter dem Begriff „Schwermetalleffekt“ bekannt ist.^[38] Zusätzlich zeigen die Resonanzsignale der Li/Cl-Phosphinidenoidkomplexe im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum eine Aufspaltung in 2 Signale (Verhältnis ungefähr 3:1 gemäß $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Integration). Diese Aufspaltung kann auf einen Isotopomereffekt des Chlors zurückgeführt werden, dessen stabile Isotope ^{35}Cl und ^{37}Cl (natürliche Häufigkeit von 75.77 % und 24.23 %)

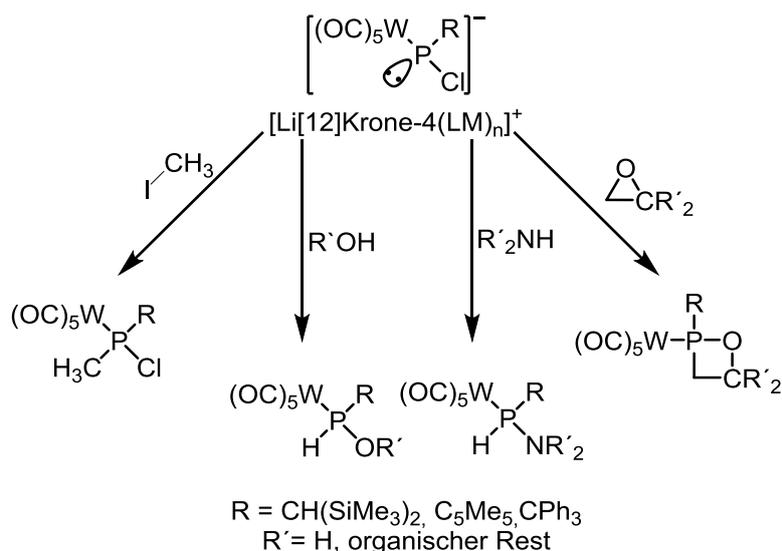
einen elektronisch leicht unterschiedlichen Einfluss auf den benachbarten Phosphor-Kern besitzen.

Tabelle 1.3: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten der Li/Cl-Phosphinidenoidkomplexe **L-LIIa-c***.^[33-36]

| | $\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}/\text{ppm}$ | $ ^1\text{J}_{\text{W,P}}/\text{Hz}$ |
|-----------------------|--|--------------------------------------|
| La (- 70 °C) | 212.9 | 67.4 |
| LIIa (-80 °C) | 279.4 | ≈ 80 |
| LIIa (- 40 °C) | 252.1 | 77.6 |
| Lb (- 70 °C) | 245.2 | |
| LIIb (-60 °C) | 280.4 | |
| Lc (- 70 °C) | 274.7 | |
| LIIc (25 °C) | 310.4 | |

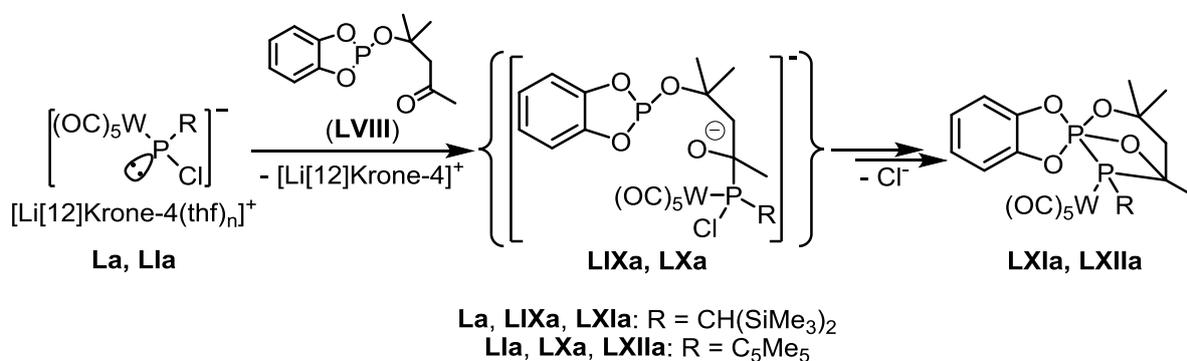
Gegeben ist die chemische Verschiebung des ^{35}Cl -Isotopomers; *: Für **LIIb,c** konnten keine publizierten Daten gefunden werden.

Gegenüber Alkylhalogeniden reagieren Li/Cl-Phosphinidenoidkomplexe als Nukleophile^[29] während sie mit Substraten mit polaren Element-Wasserstoff Bindungen, wie Alkoholen^[33] oder Aminen,^[39] unter formaler Insertion des P_1 -Bausteines in die E-H-Bindung reagieren, was einer Phosphinidenkomplex-analogen Reaktivität entspricht. Im Jahre 2014 gelang es zudem, eine formale Insertion des P_1 -Bausteines in die C-O-Bindung von Epoxiden nachzuweisen (Schema 1.9).^[40] Die Umsetzung der Li/Cl-Phosphinidenoidkomplexe **L-LIIa-c** mit Carbonylverbindungen führt, wie am Beispiel von **XLa** (Schema 1.7) bereits gezeigt wurde, in den meisten Fällen in einer sehr milden Reaktion zu Oxaphosphirankomplexen. Diese Route zeigte, anders als die anderen in Kapitel 1.4 besprochenen Synthesemethoden für Oxaphosphirankomplexe, eine hohe Toleranz gegenüber weiteren funktionellen Gruppen in den eingesetzten Carbonylverbindungen. Dies erlaubte die Synthese von Spirooxaphosphirankomplexen^[41] sowie Oxaphosphirankomplexen mit fluorierten Substituenten,^[42] Alkenyl-Substituenten,^[43] Acyl-Substituenten^[44] oder auch Donorsubstituenten am C-Atom des Oxaphosphiranzings.^[37,45]



Schema 1.9: Reaktivität von Li/Cl-Phosphinidenoidkomplexen gegenüber Methyljodid,^[29] Alkoholen,^[33] Aminen^[39] und Epoxiden.^[40]

Der Mechanismus der Bildung von Oxaphosphirankomplexen konnte jedoch zunächst nicht aufgeklärt werden. Um die These eines, durch einen nukleophilen Angriffs des *P*-Atoms des Li/Cl-Phosphinidenoidkomplexes auf die Carbonylgruppe als ersten Reaktionsschritt eingeleiteten, zweistufigen Reaktionsmechanismus zu überprüfen, sollte die hierbei zunächst gebildete Zwischenstufe durch intramolekulare Folgereaktionen abgefangen werden. Die Umsetzungen von **La** und **Lla** mit dem Phosphit-substituierten Keton **LVIII** erlaubten, ein zunächst gebildetes, nicht isolierbares Zwischenprodukt (**LIXa** bzw. **LXa**) abzufangen (Schema 1.10). Dieses kann als Produkt eines nukleophilen Angriffs des *P*-Atoms des Li/Cl-Phosphinidenoidkomplexes an das C-Atom der Carbonylgruppe angesehen werden.



Schema 1.10: Vorgeschlagene Zwischenstufe und Produkte der Umsetzungen von **La** und **Lla** mit **LVIII**.^[46]

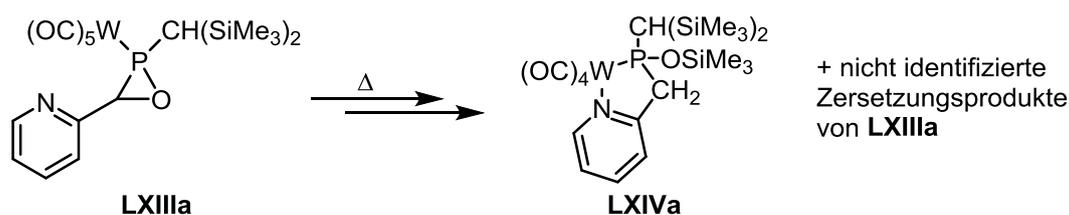
Der Abfang erfolgte durch eine intramolekulare Folgereaktion in Form der polyzyklischen Produkte **LXIa** bzw. **LXIIa**, die beide als Mischung zweier Isomere erhalten

wurden (Schema 1.10).^[46] Dies legt den Schluss nahe, dass auch die Bildung von Oxaphosphirankomplexen zweistufig über eine zu **LIX** bzw. **LX** analoge Zwischenstufe, gefolgt von einer Substitution des Chlorids durch den anionischen Sauerstoff des gebildeten Alkoholats, abläuft.

Als Nachteile der Phosphinidenoidkomplex-Synthesestrategie erwiesen sich die limitierte Anzahl und sehr aufwändigen Synthesen der *P*-Substituenten sowie eine, vermutlich auf den hohen sterischen Anspruch der *P*-Substituenten und damit einhergehende kinetische Stabilisierung zurückzuführende, hohe Stabilität der Oxaphosphirankomplexe. Dies führte dazu, dass Folgereaktionen nur unter relativ harschen Bedingungen, zum Beispiel der Umsetzung mit starken Säuren oder unter erhöhten Temperaturen, beobachtet wurden. Ausgewählte Beispiele und insbesondere Unterschiede zur in der vorliegenden Arbeit gefundenen Reaktivität werden in den folgenden Kapiteln besprochen. Eine Reaktivität der Oxaphosphirankomplexe welche der Reaktivität von Epoxiden analog ist (insbesondere in Hinblick auf Ringöffnungsreaktionen und Polymerisationen) konnte vor dieser Arbeit nicht nachgewiesen werden.

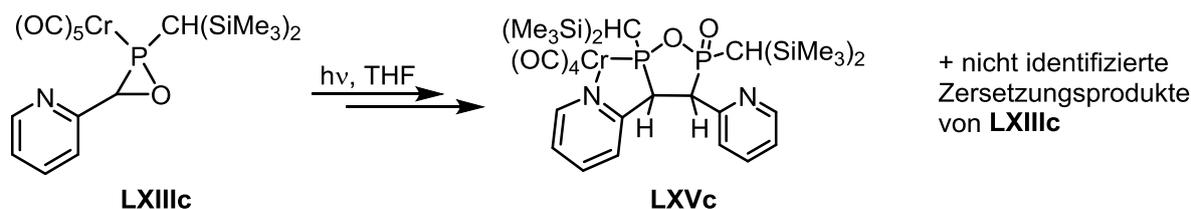
1.6 Untersuchungen zur Frage der Freisetzung von Oxaphosphiranliganden aus Metallkomplexen

Zur Freisetzung der Oxaphosphiranliganden aus ihren Metallkomplexen wurden in den letzten Jahren bereits einige Versuche unternommen. *Klein* konnte im Rahmen ihrer Dissertation zeigen,^[37] dass die Thermolyse des Oxaphosphirankomplexes **LXIIIa**, welcher einen Donorsubstituenten am Kohlenstoffzentrum trägt, zu einem Verlust einer CO-Gruppe gefolgt von einer Chelatisierung des daraus gebildeten Wolframtetracarbonylfragments zwischen dem P- und dem N-Atom führt. Dieser Prozess verläuft jedoch unter Öffnung des Oxaphosphiranrings und Transfer einer SiMe₃-Gruppe wodurch ein Teil des eingesetzten **LXIIIa** unselektiv zersetzt wird, so dass am Ende nur Komplex **LXIVa** isoliert werden konnte (Schema 1.11).^[37]



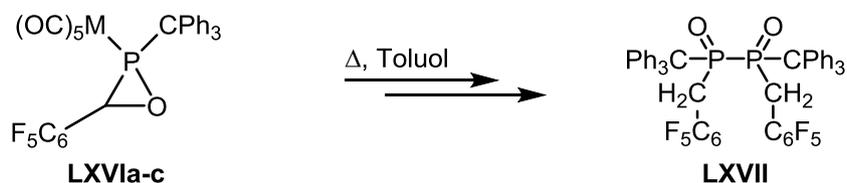
Schema 1.11: **LXIVa** als isoliertes Produkt der lösemittelfreien Thermolyse von **LXIIIa**.^[37]

Auch der Versuch, das analoge Chromderivat **LXIIIc** photochemisch zu dekomplexieren führte nur zu Produkten, bei denen der Oxaphosphiranring nicht mehr intakt war. Eine Charakterisierung mittels Einkristallstrukturanalyse gelang nur von Produkt **LXVc** (Schema 1.12), welches jedoch auch nur eines von mehreren Produkten der Reaktion darstellte.^[37]



Schema 1.12: Photochemische Umsetzung von **LXIIIc**.^[37]

Murcia Garcia konnte später ferner zeigen, dass auch die elektronenarmen, *P*-CPh₃-substituierten Oxaphosphirankomplexe **LXVIa-c** thermisch dekomplexiert werden können, allerdings wurde auch in diesem Fall mit **LXVII** nur ein Folgeprodukt nachgewiesen (Schema 1.13).^[47]



Schema 1.13: Thermische Reaktion von **LXVIa-c** und isoliertes Produkt **LXVII**.^[47]

Als Zwischenprodukt dieser Reaktion wurde ein Methylen(oxo)phosphoran, welches das Valenzisomer des durch Verlust des Metallpentacarbonylfragments gebildeten Oxaphosphirans darstellt, vorgeschlagen (vergleiche die Berechnungen von *Espinosa Ferao*, Kapitel 1.3).

2 Zielsetzung

In dieser Arbeit sollte ^tBu als neuer *P*-Substituent in der Li/Cl-Phosphinidenoidkomplexchemie implementiert und der Einfluss dieses Substituenten auf die Produktbildung und Produktstabilität untersucht werden.

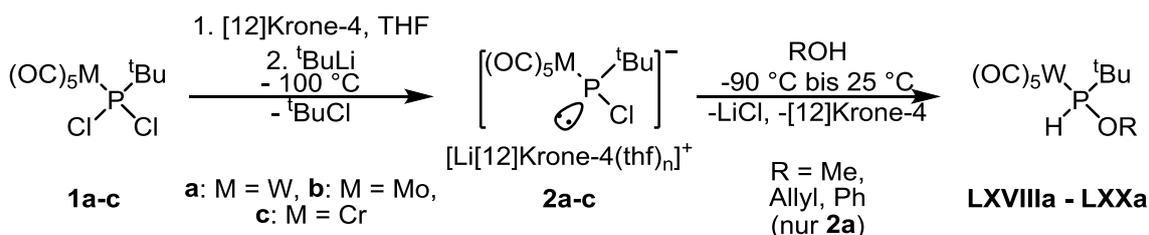
Der Fokus lag hierbei auf:

- der Frage der Zugänglichkeit von Oxaphosphirankomplexen
- dem Auffinden neuartiger Reaktionen der Produkte
 - der Entwicklung neuer Einsatzbereiche von Folgeprodukten.

3 Synthese und Reaktivität P-^tBu-substituierter Li/Cl-Phosphinidenoidkomplexe

3.1 Darstellung und Eigenschaften P-^tBu-substituierter Li/Cl-Phosphinidenoidkomplexe

Erste Untersuchungen zur Darstellbarkeit und Reaktivität des P-^tBu-substituierten Li/Cl-Phosphinidenoidkomplexes **2a** aus dem Dichlor(organo)phosphanwolframkomplex **1a**^[48] wurden bereits von *Künemund* im Rahmen seiner Diplomarbeit im Arbeitskreis Streubel durchgeführt. Dabei konnte er zeigen, dass Komplex **2a** bereits bei unter -80 °C zugänglich ist (Schema 3.1).^[49,50] Allerdings zeigten weitere Untersuchungen mittels ³¹P{¹H}-NMR-Spektroskopie bei variablen Temperaturen, dass Komplex **2a** in Abwesenheit von Abfangreagenzien nur bis ca. -50 °C stabil ist und sich oberhalb dieser Temperatur zu einer Mischung mehrerer nicht trennbarer und nicht weiter identifizierter Produkte zersetzt.^[50] Dennoch gelang es *Künemund*, **2a** bei -60 °C NMR-spektroskopisch zu charakterisieren. Zusätzlich konnte er **2a** mittels formaler O-H-Insertionsreaktion in Alkohole (Methanol, Allylalkohol, Phenol), was als spezifische Reaktivität von Li/Cl-Phosphinidenoidkomplexen bereits bekannt war,^[33,51] nachweisen. Die erhaltenen Komplexe **LXVIIIa** - **LXXa** wurden an Hand ihrer NMR-spektroskopischen Daten eindeutig identifiziert (Schema 3.1).^[52]



Schema 3.1: Erzeugung der Li/Cl Phosphinidenoidkomplexe **2a-c** und chemischer Nachweis von **2a**.^[49,50,52]

In der vorliegenden Arbeit konnten die analogen Molybdän- und Chromkomplexe **2b** und **2c** aus den entsprechenden Dichlor(organo)phosphankomplexen **1b**^[53] und **1c**^[53] zugänglich gemacht (Schema 3.1) und bei tiefen Temperaturen NMR-spektroskopisch charakterisiert werden. Einen Vergleich ausgewählter NMR-Daten zeigt Tabelle 3.1.

Tabelle 3.1: Übersicht über ausgewählte NMR-Daten (bei -70 °C (**2c**) bzw. -60 °C (**2a,b**) in THF-*d*₆) der Li/Cl-Phosphinidenoidkomplexe **2a-c**. Gegeben ist die chemische Verschiebung des Resonanzsignals des Produktes mit dem ³⁵Cl Isotop.^[49,50,52]

| | $\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}/\text{ppm}$ ($^1J_{\text{W,P}}/\text{Hz}$) | $\delta^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}/\text{ppm}$ ($ ^2J_{\text{P,C}}/\text{Hz} $), <i>cis</i> - CO | $\delta^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}/\text{ppm}$ ($ ^2J_{\text{P,C}}/\text{Hz} $), <i>trans</i> - CO |
|------------------------------|--|---|---|
| 2a ^[49,52] | 252.0 (69.9) | 203.4 (6.2) | 207.3 (12.6) |
| 2b | 281.1 | 212.5 (4.3) | 218.1 (11.8) |
| 2c | 302.0 | 223.9 (4.1) | 229.4 (-) |

Die ³¹P{¹H}-NMR-Daten zeigen die für Li/Cl-Phosphinidenoidkomplexe typischen Resonanzsignale bei tiefem Feld^[33,54,55,47] sowie, im Falle von Komplex **2a**, einen sehr kleinen Betrag der ¹J_{W,P} Kopplungskonstante (69.9 Hz, Tabelle 3.1). Wie bereits in Kapitel 1.5 für die vorher bekannten Li/Cl-Phosphinidenoidkomplexe beschrieben wurde, zeigen auch die chemischen Verschiebungen der Verbindungen **2a-c** im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum einen Schwermetalleffekt.^[38] Dieser Schwermetalleffekt^[38] wird ebenfalls bei den Resonanzen der Carbonyl-C-Atome im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum beobachtet. Ein Vergleich der ¹H-NMR-Daten der P-tBu-Gruppen ist nicht möglich, da diese Signale durch Lösemittelsignale überlagert wurden (für weitere Informationen sei auf den experimentellen Teil verwiesen). Wie für **2a** sowie andere Li/Cl-Phosphinidenoidkomplexe bereits beschrieben wurde,^[49,33] ist auch im Falle von **2b** und **2c** eine Aufspaltung des Resonanzsignals in 2 Signale (Verhältnis ungefähr 3:1 nach ³¹P{¹H}-NMR-Integration) zu beobachten, was auch hier auf den in Kapitel 1.5 erklärten Isotopomereffekt des Chlors zurückgeführt werden kann. Da das zweite Isotopomer in den meisten Fällen nur als Schulter beobachtet wurde, wird es hier nicht angegeben.

Auffällig war die thermische Stabilität von **2b** und **2c**, welche sich erst oberhalb von 0 °C (**2b**, Abbildung 3.1) bzw. innerhalb mehrerer Stunden bei 25 °C (**2c**, Abbildung 3.2) in nicht auftrennbare Mischungen mehrerer nicht weiter identifizierbarer Produkte zersetzten. Wie bereits für **2a** berichtet,^[50] zeigt die chemische Verschiebung der Resonanzsignale der Li/Cl-Phosphinidenoidkomplexe **2b,c** eine Temperaturabhängigkeit, wodurch die Signale mit steigender Temperatur zu tieferem Feld verschoben werden.

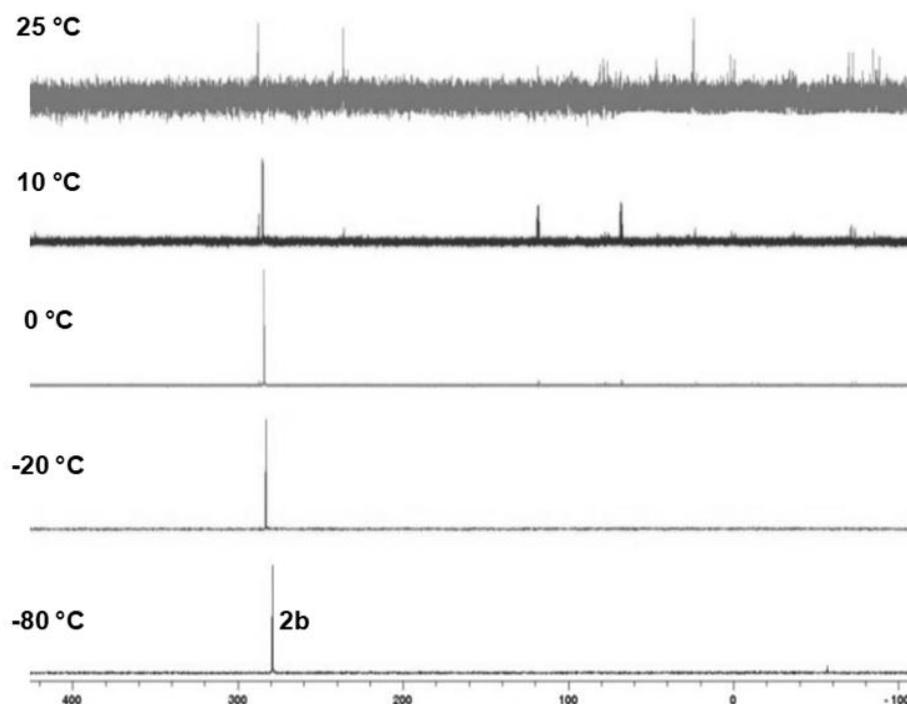


Abbildung 3.1: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Reaktionsverfolgung der thermischen Zersetzung von **2b**, die gezeigten Spektren wurden, von unten nach oben, bei -80 °C, -20 °C, 0 °C, 10 °C und 25 °C aufgenommen.

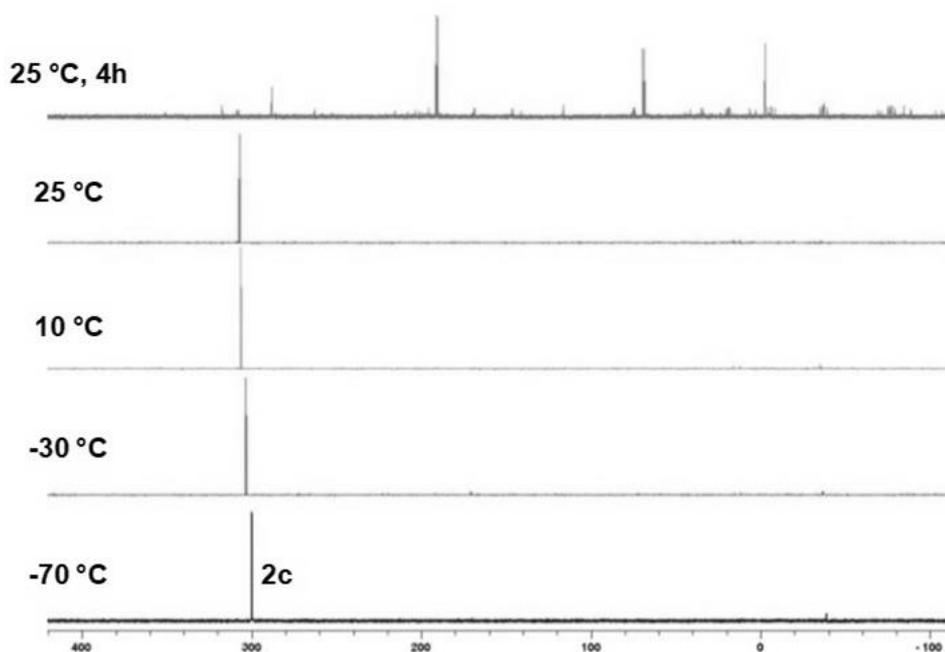


Abbildung 3.2: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Reaktionsverfolgung der thermischen Zersetzung von **2c**, die gezeigten Spektren wurden, von unten nach oben, bei -70 °C, -30 °C, 10 °C, 25 °C und nach weiteren 4 Stunden bei 25 °C aufgenommen.

Eine vergleichbare thermische Stabilität wie für **2c** wurde auch für den *P*-CH(SiMe₃)₂-substituierten Li/Cl-Phosphinidenoidkomplex **Lc** (Kapitel 1.4) beschrie-

ben.^[55] In dem Falle wurde die Bildung eines zitronengelben Feststoffs unter gleichzeitiger Verschlechterung des Signal/Rausch-Verhältnisses bis zum vollständigen Verschwinden der Resonanzsignale von **Lc** bei 10 °C, was mit Unlöslichkeit von Komplex **Lc** im verwendeten Lösemittel (Diethylether) begründet wurde, beobachtet. Nach vier Stunden bei Raumtemperatur wurden in der Probe von **Lc** dann diverse Folgeprodukte nachgewiesen, von denen nur der *E*-Diphosphenkomplex **LIIIc** (Abbildung 3.3), eindeutig identifiziert werden konnte.^[55]

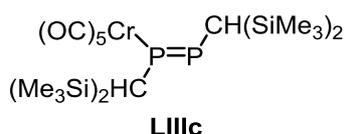
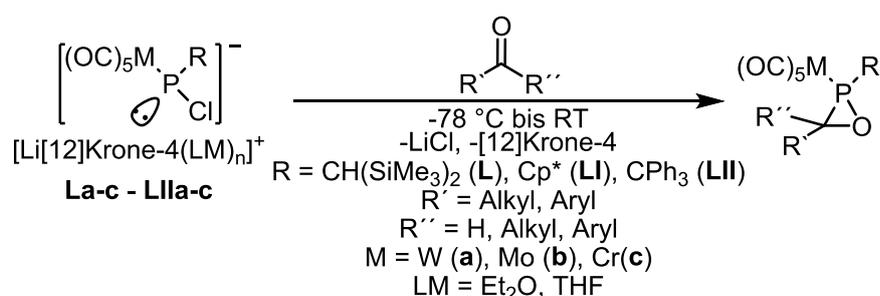


Abbildung 3.3: Lewisformel von **LIIIc**.^[55]

Der entsprechende *P*-CPh₃-substituierte Li/Cl-Phosphinidenoidkomplex **LIIc** (Kapitel 1.4) war sogar über mehrere Tage bei Raumtemperatur stabil.^[47]

3.2 Reaktionen von *P*-*t*Bu-substituierten Phosphinidenoidkomplexen mit Carbonylverbindungen

Die in früheren Arbeiten untersuchten Li/Cl-Phosphinidenoidkomplexe **La-c** – **LIIa-c** reagierten mit einer Vielzahl an Carbonylverbindungen in der Regel in einer formalen [2+1]-Cycloadditionsreaktion eines Phosphinidenkomplexfragments an die C=O-Doppelbindung unter Bildung von Oxaphosphirankomplexen (vgl. Kapitel 1.4 und 1.5, Schema 3.2); ausgewählte Abweichungen von dieser Reaktivität werden in den folgenden Kapiteln besprochen.

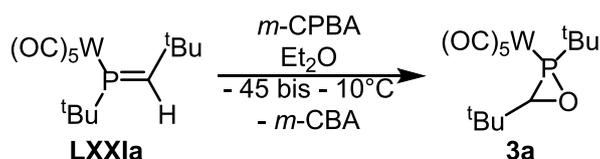


Schema 3.2: Typische Reaktivität von Li/Cl-Phosphinidenoidkomplexen **L** – **LIIa-c** gegenüber Aldehyden^[29,31,33,56] und Ketonen.^[41,45]

Nach erfolgreicher Darstellung von **2a-c** bei tiefer Temperatur, ergab sich die grundlegende Frage, ob die *P-t*Bu-substituierten Phosphinidenoidkomplexe **2a-c** das für größere P-Substituenten bekannte Reaktionsverhalten gegenüber Carbonylverbindungen zeigen würden, oder ob die geringere sterische Abschirmung zu Konkurrenz- oder Folgereaktionen führt. In Analogie zu den formalen Insertionsreaktionen,^[52] wurden alle im Folgenden beschriebenen Reaktionen bei -100 °C durchgeführt, um ungewollte thermische Zersetzungen bei der Durchführung so gering wie möglich zu halten.

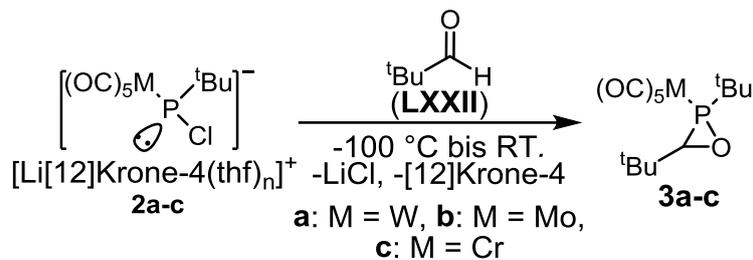
3.2.1 Reaktionen mit Pivalaldehyd

Zunächst wurde die Reaktion von Komplex **2a** mit Pivalaldehyd (2,2-Dimethylpropanal, **LXVI**) untersucht, da der als das Produkt dieser Reaktion erwartete *P*-Oxaphosphiran-Wolframkomplex **3a** schon von *Schröder* beschrieben worden war, jedoch nicht rein isoliert werden konnte. Der Komplex **3a** war durch Oxidation des Phosphaalkenkomplexes **LXXIa** mit *meta*-Chlorperoxybenzoesäure (*m*-CPBA) erhalten und lediglich NMR-spektroskopisch nachgewiesen worden (Schema 3.3).^[57] Unter diesen Reaktionsbedingungen wurde *m*-Chlorbenzoesäure (*m*-CBA) als Nebenprodukt freigesetzt, wodurch **3a** in der Reaktionsmischung nicht stabil war und unterhalb von -20 °C aufgearbeitet werden musste.



Schema 3.3: Erste Darstellung von Oxaphosphirankomplex **3a** durch Oxidation des Phosphaalkenkomplexes **LXXIa** mit *m*-CPBA nach *Schröder*.^[57]

Die Reaktion des Li/Cl-Phosphinidenoidkomplexes **2a** mit Pivalaldehyd (**LXXII**) führte hingegen bereits bei -100 °C zu einer vollständigen und selektiven Bildung von **3a**, wobei die tiefe Temperatur wahrscheinlich auch zur Unterdrückung von Konkurrenzreaktionen beiträgt. Auch die Molybdän- und Chrompentacarbonylkomplexe **3b,c** waren über analoge Umsetzungen der Li/Cl-Phosphinidenoidkomplexe **2b,c** mit Pivalaldehyd zugänglich (Schema 3.4).



Schema 3.4: Reaktionen der Li/Cl-Phosphinidenoidkomplexe **2a-c** mit Pivalaldehyd (**LXXII**) zu den Oxaphosphirankomplexen **3a-c**.^[49,50]

Die bei der Reaktion gebildeten Oxaphosphirankomplexe **3a-c** erwiesen sich in der Reaktionslösung selbst bei Raumtemperatur über mehrere Stunden als stabil, so dass die Komplexe **3a-c** durch Entfernen des Lösemittels unter vermindertem Druck ($2 \cdot 10^{-2}$ mbar) bei Raumtemperatur, gefolgt von Extraktion des Produkts aus dem Rückstand mit *n*-Pentan, in sehr guten Ausbeuten und hoher Reinheit isoliert werden konnten (Tabelle 3.2). Bemerkenswert ist, dass die Oxaphosphirankomplexe **3a-c** diastereomerenrein erhalten wurden, da jeweils nur ein Resonanzsignal im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zu beobachten war. Einen Ausschnitt eines von **3b** aufgenommenen $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -NOESYⁱ-NMR-Spektrums, welches Kopplungen durch den Raum zeigt, ist in Abbildung 3.4 gezeigt.

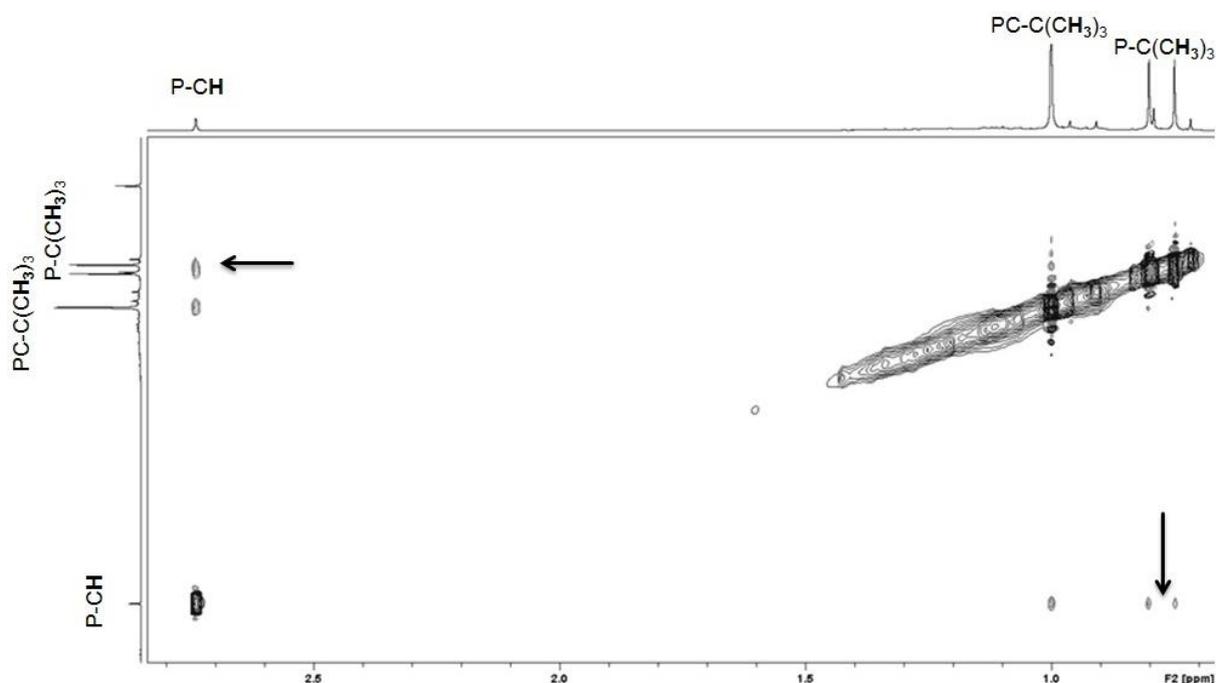


Abbildung 3.4: Ausschnitt aus einem $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -NOESY-NMR-Spektrum von **3b**.

ⁱEnglisch für nuclear overhauser enhancement and exchange spectroscopy^[58].

Zwischen dem Resonanzsignal bei 0.79 ppm (d, $|^3J_{P,H}| = 15.9$ Hz), welches den Protonen der *P*-tBu-Gruppe zugeordnet werden kann und dem Resonanzsignal bei 2.76 ppm, welches dem direkt an den Ring gebundenen Proton zugeordnet werden kann, ist eine klare Korrelation zu erkennen (markiert mit Pfeilen in Abbildung 3.4). Zwischen dem Resonanzsignal bei 1.01 ppm, welches den Protonen der *C*-tBu-Gruppe zugeordnet werden kann und dem Resonanzsignal bei 0.79 ppm ist hingegen keine Korrelation zu erkennen. Dies belegt, dass die beiden tBu-Substituenten in Bezug auf die Ringebene eine *trans*-Anordnung zueinander besitzen.

Des Weiteren zeigen die Resonanzsignale, analog zu den Phosphinidenoidkomplexen **2a-c** (Kapitel 3.1), einen Schwermetalleffekt^[38] mit einem $\Delta\delta$ von jeweils 20 bis 30 ppm zu tieferem Feld beim Übergang vom Wolfram- über den Molybdän- zum Chrompentacarbonylkomplex (Tabelle 3.2).

Tabelle 3.2: Übersicht über ausgewählte NMR-Daten (in C₆D₆) und isolierte Ausbeuten der Oxaphosphiran-komplexe **3a-c**. C^{endo} bezeichnet hier das endozyklische C-Atom.

| | $\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}/\text{ppm}$ ($ ^1J_{W,P} /\text{Hz}$) | $\delta^1\text{H}$ (C ^{endo} -H)/ppm | $\delta^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C ^{endo})/ppm ($ ^{1/2}J_{P,C} /\text{Hz}$) | Ausbeute |
|---------------------------|--|---|--|----------|
| 3a ^[49] | 25.6 (284.6) | 2.77 | 65.5 (23.9) | 77 % |
| 3b ^[50] | 44.9 | 2.76 | 64.8 (19.1) | 87 % |
| 3c ^[50] | 74.2 | 2.75 | 65.0 (20.4) | 85 % |

Im Gegensatz zu den Verschiebungen im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum werden die ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten des endozyklischen C-H-Fragmentes nicht signifikant durch das Metallzentrum beeinflusst. Die chemische Verschiebung von **3a** im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist insbesondere mit der des ansonsten analogen *P*-CH(SiMe₃)₂ substituierten Derivates **LXXIIIa**^[56] (Abbildung 3.5, Tabelle 3.3) vergleichbar; ein deutlicher Unterschied zeigt sich jedoch im Betrag der $^1J_{W,P}$ -Kopplungskonstanten. Der Betrag der Kopplungskonstante ist im Falle von **3a** um ca. 14 Hz kleiner als in den bereits bekannten Derivaten **LXXIIIa** und **LXXIVa** (Abbildung 3.5), wie aus Tabelle 3.3 ersichtlich ist.

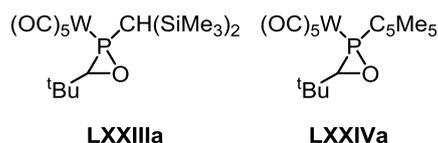


Abbildung 3.5: Lewisformeln von **LXXIIIa** und **LXXIVa**.^[56]

Tabelle 3.3: Vergleich der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten von **3a** mit **LXXIIIa** und **LXXIVa**.

| | 3a | LXXIIIa ^[56] | LXXIVa ^[56] |
|--|-----------|--------------------------------|-------------------------------|
| $\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}/\text{ppm}$ | 25.6 | 22.5 | 11.0 |
| $ ^1J_{\text{W,P}} /\text{Hz}$ | 284.6 | 298.8 | 298.8 |

Auch eine Röntgenstrukturanalyse an Einkristallen der Verbindung **3a**, die aus einer gesättigten *n*-Pentan Lösung erhalten wurden, bestätigte die Konstitution des Produktes. Die erhaltene Molekülstruktur ist in Abbildung 3.6 gezeigt.

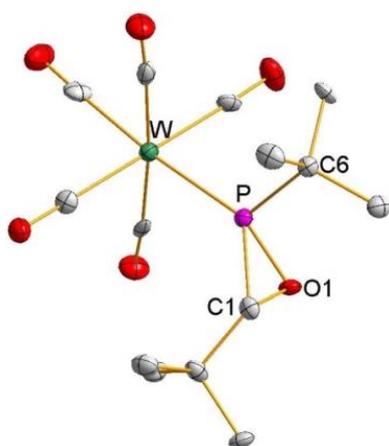


Abbildung 3.6: Molekülstruktur von **3a** im Einkristall; Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; H-Atome sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt; Darstellung mit vollständiger Nummerierung und weiteren Informationen in Anhang B.2.

Tabelle 3.4: Vergleich ausgewählter Bindungslängen/Å und Winkel/° der Verbindungen **3a**, **LXXIIIa** und **LXXIVa**. Hierbei bezeichnet C^{endo} das endozyklische C-Atom (C1 in **3a**) und C^{exo} das exozyklische C-Atom (C6 in **3a**).

| | 3a | LXXIIIa ^[56] | LXXIVa ^[56] |
|------------------------|-----------|--------------------------------|-------------------------------|
| P-W | 2.500(3) | 2.480(8) | 2.488(5) |
| P-O1 | 1.668(8) | 1.668(2) | 1.672(2) |
| P-C ^{endo} | 1.795(12) | 1.784(3) | 1.787(2) |
| C ^{endo} -O1 | 1.485(13) | 1.487(4) | 1.473(3) |
| P-C ^{exo} | 1.870(11) | 1.811(3) | 1.858(2) |
| O1-P-C ^{endo} | 50.6(4) | 50.88(1) | 50.3(1) |

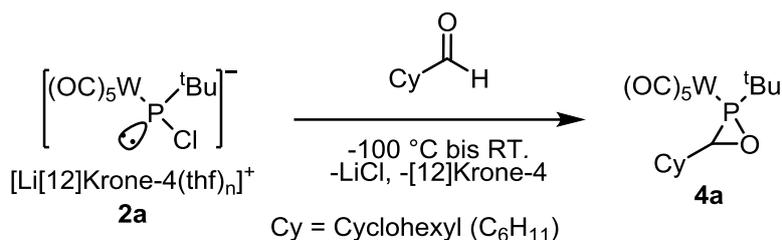
Tabelle 3.4 zeigt einen Vergleich ausgewählter Bindungslängen und Bindungswinkel von **3a** mit den bekannten Daten von **LXXIIIa** (R = CH(SiMe₃)₂) und **LXXIVa** (R = C₅Me₅) (vgl. Abbildung 3.5). Die Bindungslängen und Bindungswinkel zeigen keine signifikanten Abweichungen von den bereits bekannten Strukturen. Dies bedeutet, dass die Unterschiede in den Parametern innerhalb von 3-4σ liegen,^[59] wobei σ die in Klammern angegebene Standardabweichung (welche sich immer auf die letzte bzw. die letzten beiden Stellen des angegebenen Parameters bezieht) darstellt. Die Größe dieser Standardabweichung ergibt sich aus der Strukturverfeinerung und stellt eine „untere Fehlergrenze“ dar, was bedeutet, dass systematische Fehler nicht berücksichtigt werden. Daher soll an dieser Stelle nur auf typische Eigenschaften dieser Systeme eingegangen werden. Durch den kleinen O1-P-C^{endo}-Winkel von knapp 51°

sowie die drei signifikant unterschiedlichen endozyklischen Bindungslängen ergibt sich eine verzerrte Form des Dreiringes.^[56] Die endozyklische C-O-Bindung ist mit 1.485 Å etwas länger als in Oxirane (1.446 Å^[60]). Die P-O Bindung ist länger als in nichtzyklischen Molekülen (1.573 Å^[60]), allerdings ist kein Einfluss des P-Substituenten auf ihre Länge zu erkennen. Auch die Länge der exozyklischen P-C-Bindung der hier verglichenen Verbindungen ist beinahe unabhängig vom P-Substituenten und liegt im Bereich der für Trialkylphosphane bestimmten P-C-Bindungslängen (1.855 Å^[60]), während die endocyclische P-C-Bindung in **3a** (1.795 Å) gegenüber diesem Wert deutlich verkürzt ist.

Die erhaltene Molekülstruktur zeigt des Weiteren, dass dasjenige Isomer gebildet wurde, in welchem der C-Substituent in Bezug auf die Ringebene *trans* zum organischen P-Substituenten steht, was die oben genannten Befunde aus der Analyse des ¹H,¹H-NOESY-NMR-Spektrums bestätigt. Da, wie oben beschrieben, nur ein Resonanzsignal im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum beobachtet wird und auch die ¹H- und ¹³C{¹H}-NMR-Daten der Komplexe **3a-c** große Übereinstimmungen zeigen, kann davon ausgegangen werden, dass in allen drei Fällen nur das hier gezeigte Diastereomer und nicht dasjenige mit *cis*-ständigen P- und C-Substituenten gebildet wurde. Diese relative Orientierung der organischen Reste wurde ebenfalls bei den bereits bekannten Verbindungen **LXXIIIa** und **LXXIVa** (Abbildung 3.5) beobachtet.^[56] Quantenchemische Berechnungen (TPSS-D3/def2-TZVP/COSMO(thf)-Niveau) der relativen Energien der beiden möglichen Konfigurationen durch *Junker*^[61] zeigen ferner, dass das *trans*-konfigurierte Isomer um 5.92 kcal/mol stabiler ist als das *cis*-konfigurierte (Details finden sich in Anhang C.1).

3.2.2 Reaktion von **2a** mit Cyclohexylcarbaldehyd und Acetaldehyd

Neben der Reaktion mit Pivalaldehyd, wurde auch die Reaktion von **2a** mit sterisch weniger gehinderten aliphatischen Aldehyden, wie etwa Cyclohexylcarbaldehyd, untersucht (Schema 3.5).



Schema 3.5: Reaktion von **2a** mit Cyclohexylcarbaldehyd.

Auch bei dieser Reaktion wurde, wie im unteren Teil von Abbildung 3.7 zu sehen ist, zunächst nur das Resonanzsignal eines Produkts ($\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\} = 38.3 \text{ ppm}$, $|^1J_{\text{W,P}}| = 283.3 \text{ Hz}$) beobachtet, welches dem entsprechenden Oxaphosphirankomplex **4a** zugeordnet werden kann. Nach Aufarbeitung (wie für **3a-c** beschrieben) wurde jedoch, neben dem Resonanzsignal von **4a**, noch ein weiteres Resonanzsignal aufgefunden, welches einem Folgeprodukt **5a** ($\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\} = 146.4 \text{ ppm}$, $|^1J_{\text{W,P}}| = 263.2 \text{ Hz}$, Abbildung 3.7 oben) zugeordnet werden konnte.

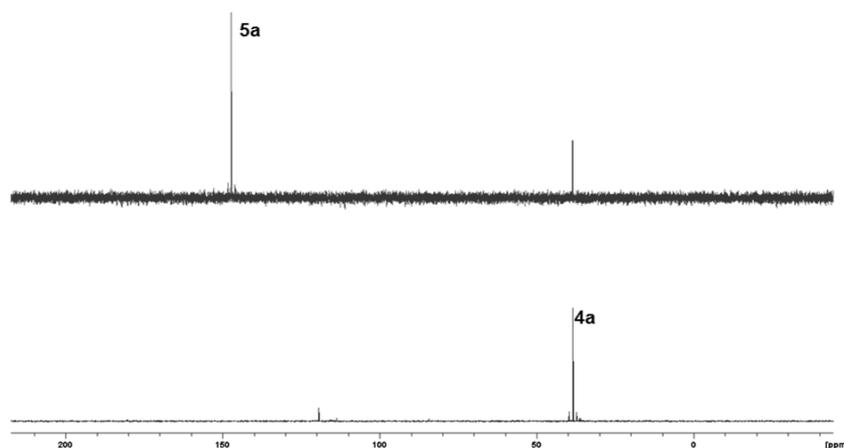
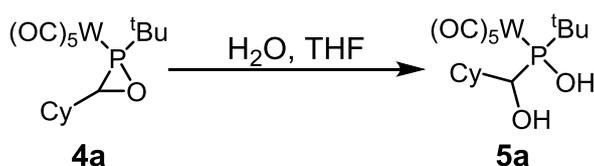


Abbildung 3.7: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung der Reaktion von **2a** mit Cyclohexylcarbaldehyd sowie $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nach versuchter Isolierung von **4a**.

Da die Isolierung des gewünschten Produkts **4a** auch auf anderen Wegen (Tiefemperatur-Säulenchromatographie, Kristallisation) nicht gelang, wurde diese Reaktion hier nicht weiter untersucht. Die Identifizierung des Folgeprodukts **5a** gelang jedoch später über die aus einer Mischung von **4a** und **5a** erhaltenen NMR-Daten in Verbindung mit massenspektrometrischen Untersuchungen dieses Gemischs als Produkt der Hydrolyse von **4a**. Die postulierte Reaktion ist in Schema 3.6 gezeigt (über Untersuchungen der analogen Hydrolysereaktion von **3a** sowie den Mechanismus dieser Reaktion wird in Kapitel 4.2 detailliert berichtet).



Schema 3.6: Vorgeschlagene Konstitution und Bildungsreaktion von **5a**.

Eine Umsetzung von **2a** mit Acetaldehyd ergab schließlich keine Hinweise auf die Bildung des korrespondierenden, C-Methyl-substituierten Oxaphosphirankomplexes, stattdessen wurde nach dem Erwärmen der Reaktionsmischung auf Raumtemperatur nur ein untrennbares Gemisch unterschiedlicher Produkte erhalten (Abbildung 3.8). Eine Trennung der Produkte oder eine Zuordnung der erhaltenen spektroskopischen Daten zu bekannten Verbindungsklassen gelang nicht.

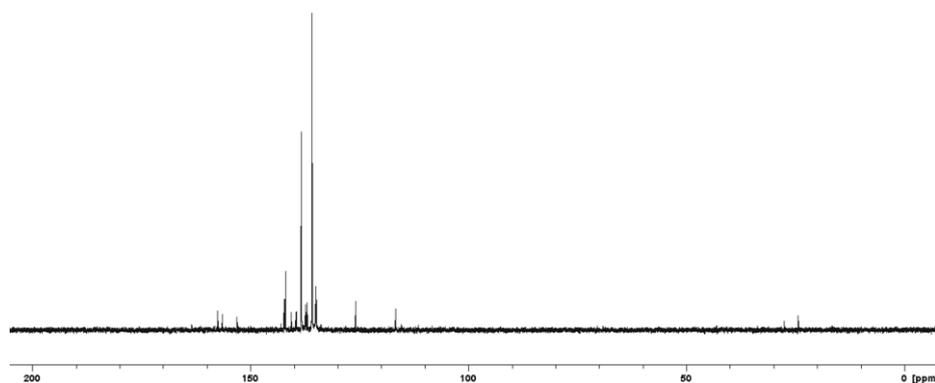
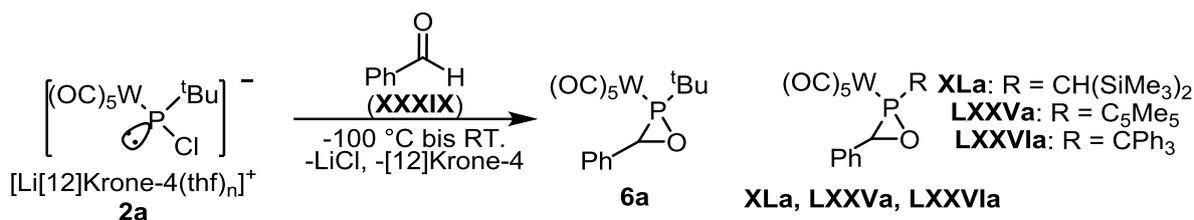


Abbildung 3.8: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktion von **2a** mit Acetaldehyd nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur.

3.2.3 Reaktion von **2a** mit Benzaldehyd

Um den Einfluss aromatischer C-Substituenten auf die Stabilität von P-*t*Bu-substituierten Oxaphosphirankomplexen zu untersuchen, wurden auch Versuche mit aromatisch substituierten Aldehyden durchgeführt. Hierbei wurde zunächst die Reaktion von **2a** mit dem einfachsten aromatischen Derivat, dem Benzaldehyd (**XXXIX**), untersucht (Schema 3.7 links). Diese Reaktion wurde am Anfang der Untersuchungen durchgeführt, da die C-Phenyl-substituierten Oxaphosphirankomplexe **XLa**, **LXXVa**, **LXXVIa** (Schema 3.7 rechts) bekannt sind und somit als Vergleichsverbindungen zur Verfügung standen.^[33,56]



Schema 3.7: Reaktion von **2a** mit Benzaldehyd sowie Lewisformeln der Komplexe **XLa**,^[56] **LXXVa**,^[56] **LXXVla**.^[33]

Eine temperaturabhängige ³¹P{¹H}-NMR-Studie (Abbildung 3.9 links) zeigte, dass bei tiefer Temperatur ein Resonanzsignal gemessen wird, welches dem Oxaphosphorankomplex **6a** auf Grund der chemischen Verschiebung in Verbindung mit dem hohen Betrag der ¹J_{W,P}-Kopplungskonstante zugeordnet werden kann (Abbildung 3.9 rechts).^[50]

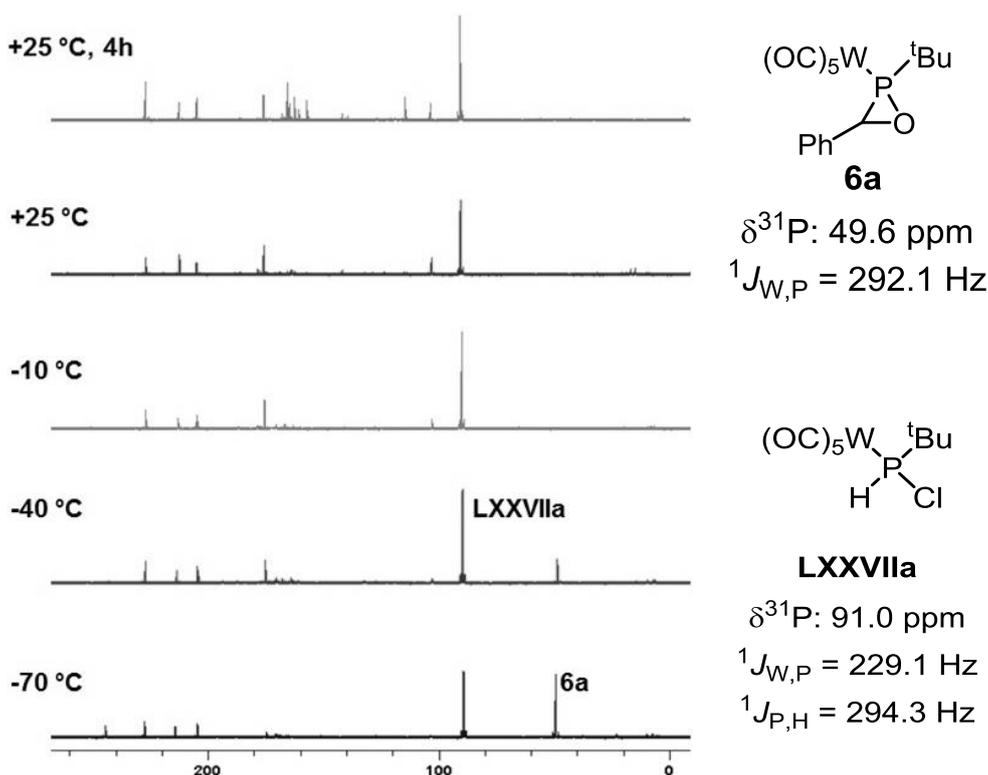


Abbildung 3.9: Temperaturabhängige ³¹P{¹H}-NMR-Spektren der Reaktion von **2a** mit Benzaldehyd in THF. Gezeigt sind, von unten nach oben, die Spektren bei -70, -40, -10 und +20 °C; Das oberste Spektrum wurde nach weiteren 4 Stunden bei 20 °C aufgenommen. Im Rechten Teil sind die Lewisformel sowie die ³¹P-NMR-Daten der Verbindungen **6a** und **LXXVIIa**^[9] gezeigt.

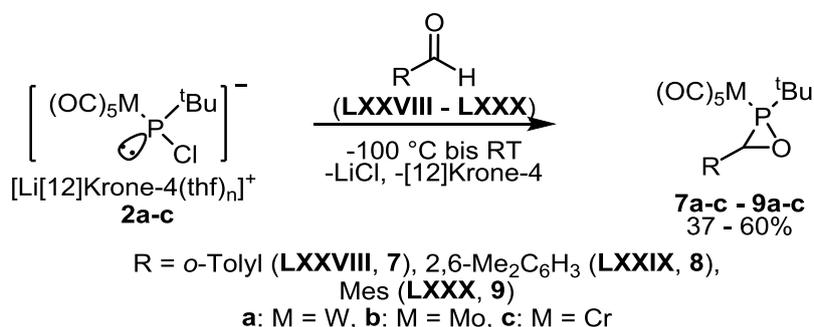
Allerdings ist bereits bei -70 °C auch ein erstes Neben- bzw. Zerfallsprodukt zu erkennen, welches aufgrund seiner NMR-Daten dem Chlor(organo)phosphorankomplex **LXXVIIa**^[9] (Abbildung 3.9 rechts) zugeordnet wurde. Bereits bei -10 °C kann das Komplex **6a** zugeordnete Resonanzsignal nicht mehr beobachtet werden (Abbildung

3.9, drittes Spektrum von unten). Eine Zuordnung weiterer Resonanzsignale oder Isolierung von **6a**, oder der weiteren Zerfalls- und Nebenprodukte, gelang nicht.

Eine mögliche Erklärung für dieses Reaktionsverhalten ist die zu geringe sterische Abschirmung des Oxaphosphiranrings durch die relativ kleinen P- und C- Substituenten in Kombination mit der Aktivierung des benzylichen C-Atoms im gebildeten Oxaphosphiranring für weitere Reaktionen.

3.2.4 Reaktionen mit methylsubstituierten Benzaldehydderivaten

Um durch Erhöhung des sterischen Anspruchs der Arylsubstituenten mögliche Weiterreaktionen zu unterdrücken, wurde eine systematische Studie zu Reaktionen von **2a-c** mit Benzaldehydderivaten durchgeführt. Hierzu wurden solche Derivate eingesetzt, die mindestens eine Methylgruppe in *ortho*-Position aufweisen, d.h. 2-Methyl- (*o*-Tolyl, **LXXVIII**), 2,6-Dimethyl- (**LXXIX**) und 2,4,6-Trimethylbenzaldehyd (Mesityl (Mes), **LXXX**) (Schema 3.8).^[50]



Schema 3.8: Reaktionen von **2a-c** mit Benzaldehydderivaten zu Oxaphosphirankomplexen **7 – 9a-c**.

Die Bildung der Oxaphosphirankomplexe erfolgte in den meisten Fällen sehr selektiv, wie aus den in Abbildung 3.10 exemplarisch gezeigten ³¹P{¹H}-NMR-Spektren zu entnehmen ist. Die Spektren sind jeweils von den Reaktionsmischungen von **9a-c** vor der Aufarbeitung aufgenommen worden.

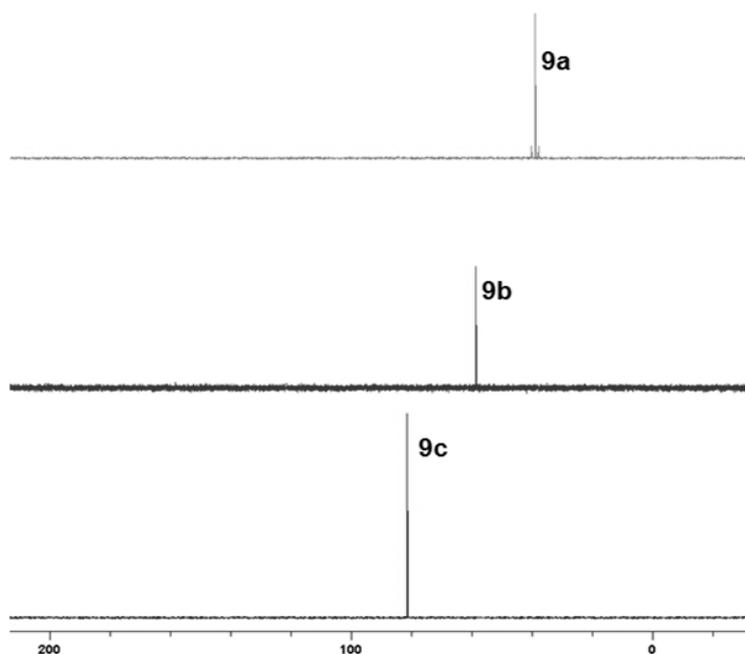


Abbildung 3.10: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Reaktionsmischungen von **9a-c** (von oben nach unten) in THF.

Wie im Fall von **3a-c** (Kapitel 3.2.1) erfolgte auch hier die Bildung der Oxaphosphirankomplexe diastereoselektiv. Die Isolierung der Oxaphosphirankomplexe erfolgte wie für **3a-c** beschrieben. Dies lieferte die Komplexe **7a,b** sowie **8,9a-c** in hoher Reinheit und mittleren Ausbeuten (Tabelle 3.5). Einzig Komplex **7c** konnte nicht isoliert werden, da er sich während der Aufarbeitung in viele nicht weiter identifizierte Produkte zersetzte.^[50]

Eine Übersicht über die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten und isolierten Ausbeuten (bezogen auf die eingesetzten Dichlor(organo)phosphankomplexe **1a-c**) der Komplexe **6a, 7 – 9a-c** sowie von **3a-c** zeigt Tabelle 3.5.

Tabelle 3.5: Übersicht über die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten [δ/ppm ($\{^1J_{\text{W,P}}/\text{Hz}\}$) {isolierte Ausbeute/%}] der Oxaphosphirankomplexe **6 - 9a-c** sowie **3a-c** in C_6D_6 (**6a** und **7c** in THF).

| | 6 | 7 | 8 | 9 | 3 |
|----------|---------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| a | 49.6 (292.1)* | 45.8 (293.6) {37} | 38.9 (291.2) {48} | 39.4 (293.3) {48} | 25.6 (284.6) {77} |
| b | ** | 65.9 {43} | 58.1 {59} | 57.9 {60} | 44.9 {87} |
| c | ** | 89.6* | 81.6 {50} | 81.1 {60} | 74.2 {85} |

* = nicht isoliert, nur in Reaktionsmischung (THF) beobachtet; ** = Reaktion nicht untersucht

Bemerkenswert ist, dass bereits eine Methylgruppe in *ortho*-Position die Komplexe **7a,b** hinreichend stark stabilisierte, sodass die Isolierung gelang. Dies legte jedoch, wie bereits bei den Versuchen mit aliphatischen Aldehyden und Benzaldehyd besprochen, auch wieder die Notwendigkeit zusätzlicher kinetischer Stabilisierung von P-tBu-substituierten Oxaphosphirankomplexen offen.

Wie bereits bei den Komplexen **2a-c** und **3a-c** besprochen, zeigen auch die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten der aromatisch substituierten Oxaphosphirankomplexe einen Schwermetalleffekt.^[38] Eine Analyse der in Tabelle 3.5 aufgeführten $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten zeigt ferner, dass die C-tBu-substituierten Komplexe **3a-c** eine Hochfeldverschiebung von 7 – 14 ppm gegenüber **8a-c** und **9a-c** aufweisen. Auch der Betrag der $^1J_{\text{W,P}}$ -Kopplungskonstante ist bei Komplex **3a** etwa 7 - 9 Hz kleiner als in den Komplexen **6a – 9a**. Des Weiteren sind die *ortho*-monosubstituierten Derivate **7a-c** gegenüber den *ortho,ortho*-disubstituierten Derivaten **8a-c** und **9a-c** im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum um 7 – 8 ppm tieffeldverschoben, ein Trend, der sich auch beim Vergleich der Daten von **7a** und **6a** fortsetzt. Dies könnte auf eine Veränderung der durch den aromatischen Ring verursachten anisotropen Abschirmung des Phosphorkerns in Abhängigkeit vom Winkel zwischen den beiden Ringen zurückzuführen sein, welche aufgrund einer durch die zwei *ortho*-ständigen Methylgruppen eingeschränkten Rotation um die exozyklische C-C Bindung in **8a-c** und **9a-c** hervorgerufen wird.

Tabelle 3.6 zeigt zudem einen Vergleich der ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten des endozyklischen Kohlenstoffatoms sowie des daran gebundenen Protons von **7a – 9a** mit **3a**.

Tabelle 3.6: Vergleich ausgewählter NMR-Daten (in C_6D_6) von **7a – 9a** mit **3a**.

| | 7a | 8a | 9a | 3a |
|---|-------------|-------------|-------------|-------------|
| $\delta^1\text{H}$ ($\text{C}^{\text{endo}}\text{-H}$)/ppm ($ ^{2/3}J_{\text{P,H}} /\text{Hz}$) | 4.01 (1.7) | 4.71 (2.6) | 4.46 (1.2) | 2.77 (s) |
| $\delta^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C^{endo})/ppm ($ ^{1/2}J_{\text{P,C}} /\text{Hz}$) | 57.2 (20.4) | 59.5 (20.7) | 59.1 (20.2) | 65.5 (23.9) |

Aus den NMR-Daten lässt sich der unterschiedliche elektronische Einfluss der aromatischen Reste gegenüber dem aliphatischen tBu-Rest erkennen. Die Resonanz des sich im Falle der Verbindungen **7a – 9a** in benzylicher Position befindlichen Protons wird gegenüber **3a** um etwa 1.3 bis 2 ppm zu hohem Feld verschoben, während die Resonanz des C-Atoms um 6 – 8 ppm tieffeldverschoben ist. Auch der Betrag der

$^1J_{W,P}$ -Kopplungskonstante ist im Falle des t Bu-substituierten Komplexes **3** – 4 Hz größer als bei den aromatisch substituierten Komplexen. Auffällig ist ebenfalls, dass das Resonanzsignal des Protons im Falle des 2,6-Dimethylphenylsubstituierten Komplexes **8a** die größte Tieffeldverschiebung aufweist, während die Verschiebung im Falle von **7a** und **9a** weiter im Hochfeldbereich liegt. Wie oben besprochen, ist dies wahrscheinlich auf eine gehinderte Rotation um die exozyklische C-C-Bindung in **8a** und **9a** und somit einen unterschiedlichen Beitrag des aromatischen Rings zu der anisotropen Abschirmung der jeweiligen Kerne zurückzuführen. In abgeschwächter Form zeigt sich dieser Effekt ebenfalls bei den Resonanzsignalen des entsprechenden C-Atoms im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum, ein direkter Zusammenhang mit den Beträgen der $^{1/2}J_{P,C}$ - bzw. $^{2/3}J_{P,H}$ -Kopplungskonstanten ist jedoch nicht erkennbar.

Wie bereits für Komplex **3a** diskutiert (Kapitel 3.2.1), ist auch im Falle von Komplex **7a** der Betrag der $^1J_{W,P}$ -Kopplungskonstante um ca. 14 Hz kleiner als in den bereits bekannten Derivaten **LXXXIa**^[56] und **LXXXIIa**,^[56] welche sterisch anspruchsvollere *P*-Substituenten besitzen (Abbildung 3.11, Tabelle 3.7).

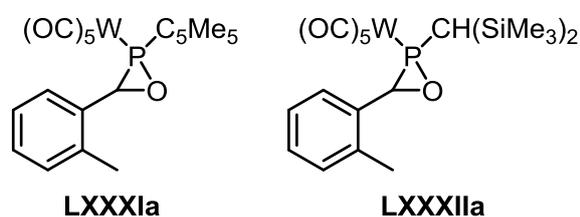


Abbildung 3.11: Lewisformeln von **LXXXIa** und **LXXXIIa**.^[56]

Tabelle 3.7: Vergleich der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten von **7a** mit **LXXXIa** und **LXXXIIa**.

| | 7a | LXXXIa ^[56] | LXXXIIa ^[56] |
|--|-----------|-------------------------------|--------------------------------|
| $\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}/\text{ppm}$ | 45.8 | 32.1 | 41.0 |
| $ ^1J_{W,P} /\text{Hz}$ | 293.6 | 307.7 | 306.6 |

Aus gesättigten *n*-Pentan-Lösungen der Verbindungen **8a** und **9a-c** konnten für Röntgenstrukturanalysen geeignete Einkristalle erhalten werden. Die hierdurch erhaltenen Molekülstrukturen der Verbindungen **9a-c** sind in Abbildung 3.12 gezeigt, eine Übersicht über ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel gibt Tabelle 3.8 (die vollen Datensätze, auch zu der hier nicht gezeigten Struktur von **8a**, befinden sich in Anhang B.3 – B.6).

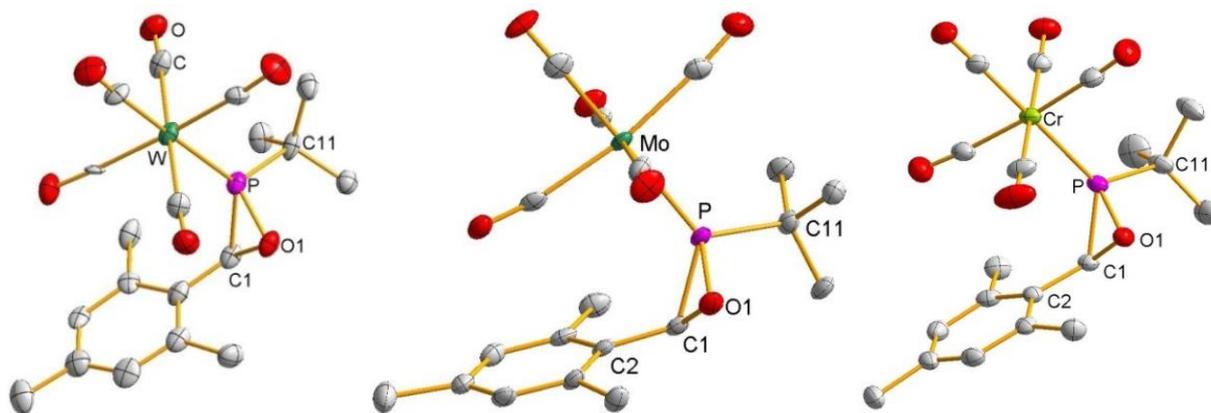


Abbildung 3.12: Molekülstrukturen von **9a-c** im Einkristall; Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; H-Atome sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. Von **9c** ist der Übersichtlichkeit halber nur eines von zwei unabhängigen Molekülen (die beide die gleiche Konformation aufweisen) in der Elementarzelle dargestellt. Darstellungen mit vollständiger Nummerierung und weiteren Informationen im Anhang B.4 – B.6.

Tabelle 3.8: Ausgewählte Bindungslängen/Å und Bindungswinkel/° der Verbindungen **9a-c** sowie **LXXXIa**.^[56] Im Falle von **9c** sind die Daten der zwei unabhängigen Moleküle in der Elementarzelle in folgender Form gegeben: Molekül 1 / Molekül 2.

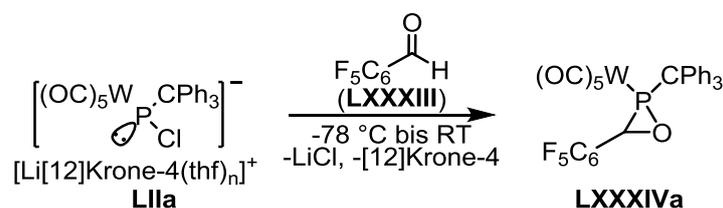
| | 9a | 9b | 9c | LXXXIa ^[56] |
|---------|-----------|------------|-------------------------|-------------------------------|
| P-M | 2.4648(2) | 2.4884(12) | 2.3465(11) / 2.3404(11) | 2.465(6) |
| P-O1 | 1.673(7) | 1.671(3) | 1.666(3) / 1.698(3) | 1.672(2) |
| P-C1 | 1.803(10) | 1.801(5) | 1.799(3) / 1.801(4) | 1.799(3) |
| C1-O1 | 1.479(10) | 1.479(6) | 1.478(4) / 1.517(5) | 1.473(3) |
| P-C11 | 1.879(11) | 1.859(5) | 1.868(4) / 1.858(4) | 1.852(2) |
| O1-P-C1 | 50.2(3) | 50.25(19) | 50.3(1) / 51.30(17) | 50.1(1) |

Die Daten zeigen, dass das Metall keinen signifikanten Einfluss auf die Bindungsparameter des Oxaphosphiranliganden ausübt. Die einzigen signifikanten Änderungen sind, wie erwartet, bei den P-M-Bindungslängen beim Übergang von den etwa gleich großen Mo- und W-Atomen in **9a,b** zum kleineren Chromatom in **9c** zu beobachten. Ein Vergleich mit den Daten von Komplex **LXXXIa**^[56] zeigt keine weiteren Auffälligkeiten, einzig die exozyklische P-C Bindung ist in **LXXXIa**^[56] mit 1.852(2) Å etwas kürzer als in **9a-c** (1.858 – 1.879 Å), was jedoch mit dem unterschiedlichen P-Substituenten erklärt werden kann. Die erhaltenen Molekülstrukturen, in Verbindung mit den NMR-spektroskopischen Daten, zeigen ferner, dass auch hier ausschließlich diejenigen Isomere erhalten wurden, in denen der C-Substituent in Bezug auf die Ringebene *trans* zum P-Substituenten steht.

Eine besondere Auffälligkeit zeigt die Molekülstruktur von **9b**, in welcher ein CO-Ligand mittig über den aromatischen Ring ausgerichtet ist. Eine solche Ausrichtung wurde im Jahre 2016 von *Streubel, Frontera* und Mitarbeitern erstmalig bei *P*-CPh₃-substituierten Oxaphosphirankomplexen mit aromatischen C-Substituenten beobachtet und durch π-π-Wechselwirkungen zwischen dem aromatischen Ring und der π-Bindung im CO-Liganden erklärt.^[42] Der CO···π(aryl)-Abstand, also der Abstand des Sauerstoffatoms zur Ebene des aromatischen Rings, beträgt in **9b** 2.999 Å, was dem in **LXXVIa** (Schema 3.7) gefundenen Abstand von 3.005 Å^[42] sehr nahe kommt. Dies erlaubt den Schluss, dass auch in diesem Falle im Festkörper solche nichtkovalenten, intramolekularen Wechselwirkungen eine Rolle spielen. In den Strukturen von **9a** und **9c** hingegen ist keine derartige intramolekulare Wechselwirkung feststellbar. Dies deutet darauf hin, dass, zumindest im Fall der Verbindungen **9a** und **9c**, die Wechselwirkung zwischen dem π-System des aromatischen Rings und dem Carbonylliganden einen geringeren Einfluss auf die Molekülgeometrie hat als andere Packungseffekte im Festkörper.

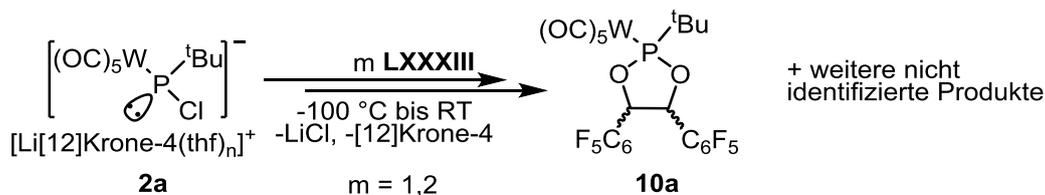
3.2.5 Reaktion von 2a mit Perfluorbenzaldehyd

Wie *Murcia Garcia* im Rahmen ihrer Dissertation^[47] zeigen konnte, ist aus der Reaktion des *P*-CPh₃-substituierten Li/Cl-Phosphinidenoidkomplexes **LIIa** mit perfluoriertem Benzaldehyd (**LXXXIII**) der entsprechende Oxaphosphirankomplex **LXXXIVa** zugänglich (Schema 3.9).



Schema 3.9: Darstellung des C-C₆F₅-substituierten Oxaphosphirankomplexes **LXXXIVa** durch *Murcia Garcia*.^[47]

Auch die analoge Umsetzung von Komplex **2a** mit **LXXXIII** wurde im Rahmen der Untersuchungen zum Einfluss des Substitutionsmusters auf die Darstellbarkeit von Oxaphosphirankomplexen mit aromatischen C-Substituenten untersucht (Schema 3.10).



Schema 3.10: Umsetzung von **2a** mit Perfluorbenzaldehyd.

Die Umsetzung von **2a** mit einem Äquivalent Perfluorbenzaldehyd (**LXXXIII**) führte zu einem untrennbaren Reaktionsgemisch (Abbildung 3.13, rechts unten). Wurden jedoch 2 Äquivalente des Aldehyds eingesetzt, konnte die Selektivität der Reaktion stark verbessert werden (Abbildung 3.13, rechts oben).^[50]

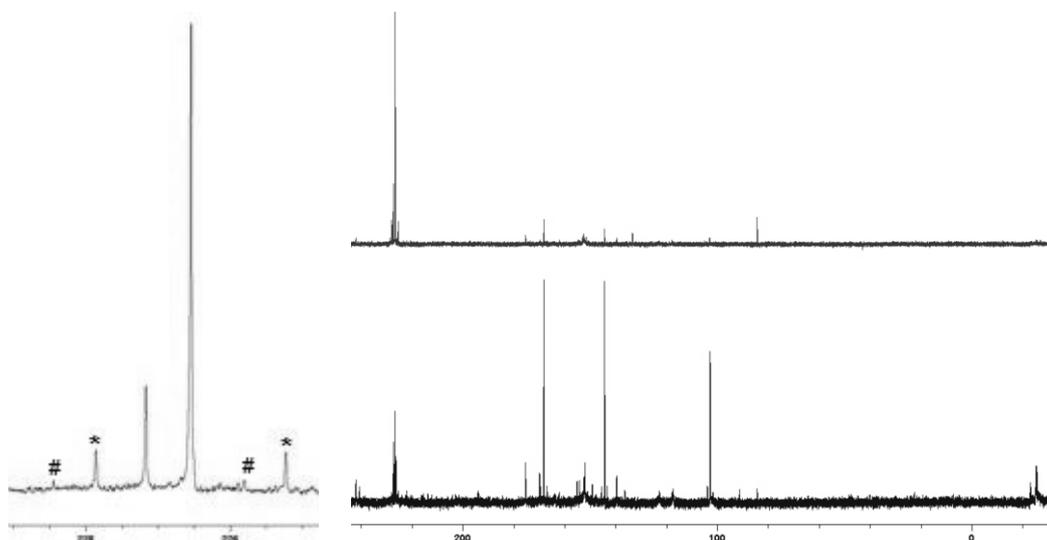


Abbildung 3.13: Rechts: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Reaktionslösungen der Umsetzung von **2a** mit einem (unten) oder zwei (oben) Äquivalenten Perfluorbenzaldehyd. Links ist ein Ausschnitt des oberen Spektrums gezeigt, in welchem die Resonanzsignale beider Isomere mit entsprechenden Wolframsatelliten (markiert durch das Symbol * beim Haupt- und # beim Nebenprodukt) erkennbar sind.

Wie aus den NMR-Daten der Hauptprodukte ($\delta^{31}\text{P} = 226.6 \text{ ppm}$ ($|^1J_{\text{W,P}}| = 321.6 \text{ Hz}$) und $\delta^{31}\text{P} = 227.2 \text{ ppm}$ ($|^1J_{\text{W,P}}| = 311.2 \text{ Hz}$); Verhältnis 80:20 nach $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Integration) ersichtlich wird, wurde in dieser Reaktion jedoch entgegen der Erwartung kein Oxaphosphirankomplex gebildet. Auch im Falle der Umsetzung mit nur einem Äquivalent des Aldehyds konnten keine Resonanzsignale im typischen Bereich der Oxaphosphirankomplexe identifiziert werden; stattdessen entstanden auch in diesem Fall die bei der Reaktion mit zwei Äquivalenten Aldehyd erhaltenen Produkte, aller-

dings nur in kleiner Menge (ca. 15 % nach $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Integrationⁱⁱ). Durch Kristallisation aus *n*-Pentan konnte das Hauptprodukt in 30%iger Ausbeute isoliert und als der *trans*-1,3,2-Dioxaphospholankomplex **10a^{trans}** identifiziert werden (Abbildung 3.14). Durch multinukleare NMR-Charakterisierung einer Mischung beider Hauptprodukte konnte das Nebenisomer als der analoge *cis*-Dioxaphospholankomplex **10a^{cis}** (Abbildung 3.14) bestätigt werden. Eine separate Isolierung des Nebenisomers gelang jedoch weder durch Tieftemperatur-Säulenchromatographie noch durch Kristallisation. Ausgewählte NMR-Daten der isomeren Komplexe sind in Tabelle 3.9 aufgeführt.

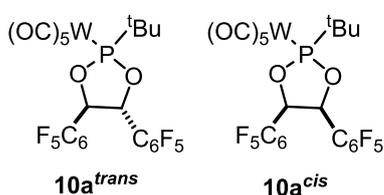
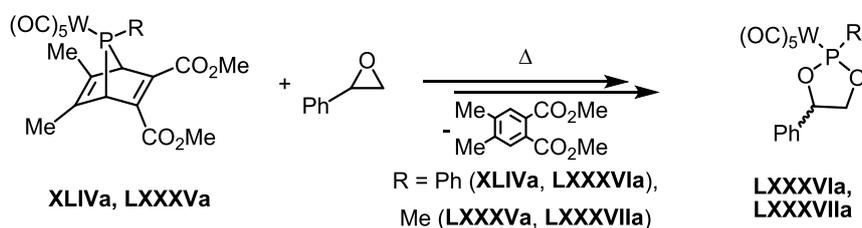


Abbildung 3.14: Lewisformeln von **10a^{trans}** und **10a^{cis}**.

Tabelle 3.9: Ausgewählte NMR-Daten (in CDCl_3) von **10a^{trans}** und **10a^{cis}**.

| | 10a^{trans} | 10a^{cis} |
|---|----------------------------|--------------------------|
| $\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}/\text{ppm}$ ($ ^1J_{\text{W,P}} /\text{Hz}$) | 226.6 (321.6) | 227.2 (311.2) |
| $\delta^1\text{H}$ (POC-H)/ppm ($ ^3J_{\text{H,H}} /\text{Hz}$) | 5.97/6.05 (9.9) | 6.11/6.18 (-) |
| $\delta^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (POC-H)/ppm | 71.5/71.9 | 72.7/74.2 |

Vor dieser Arbeit wurden nur zwei weitere 1,3,2-Dioxaphospholankomplexe (**LXXXVIa**, **LXXXVIIa**, Schema 3.11) beschrieben, welche *Marinetti* und *Mathey* aus der Reaktion von thermisch aus den 7-Phosphanorbornadienkomplexen **XLIVa** und **LXXXVa** generierten terminalen, elektrophilen Phosphinidenkomplexen mit Styroloxid (Schema 3.11) isolieren konnten.^[62]



Schema 3.11: Synthese von 1,3,2-Dioxaphospholankomplexen nach *Mathey*.^[62]

ⁱⁱ An dieser Stelle muss darauf hingewiesen werden, dass die Integration im Fall verschiedener Substanzklassen nur einen ungefähren Wert ergibt und deshalb nur als Orientierung dienen kann. Hierbei wären die aus ^1H -gekoppelten ^{31}P -NMR-Spektren ermittelten Werte deutlich genauer. Aufgrund der durch Kopplungen zur $\text{P-}^t\text{Bu}$ -Gruppe hervorgehobenen weiteren Aufspaltung der Resonanzsignale war die Nutzung dieser jedoch hier nicht möglich. Alternativ müsste eine Studie zu den zwei Relaxationszeiten T1 und T2 durchgeführt werden, um die Abweichungen in der Integration quantifizieren zu können.

Auch die von *Mathey* synthetisierten Komplexe zeigen chemische Verschiebungen bei sehr tiefem Feld sowie sehr große Beträge der $^1J_{W,P}$ -Kopplungskonstanten (**LXXXVIa**: $\delta^{31}\text{P} = 174.2$ ppm ($|^1J_{W,P}| = 336.9$ Hz); **LXXXVIIa**: $\delta^{31}\text{P} = 191.8$ ppm ($|^1J_{W,P}| = 332$ Hz)).

Die Molekülstruktur von **10a^{trans}** konnte durch eine Röntgenstrukturanalyse an einem Einkristall, welcher aus einer gesättigten *n*-Pentanlösung erhalten wurde, bestätigt werden. Das Ergebnis dieser Analyse ist im linken Teil von Abbildung 3.15 gezeigt. Der Ring nimmt hierbei eine leicht verdrehte Briefumschlagkonformation ein, in welcher das Atom C1 um 0.576 Å aus der durch die anderen 4 Ringatome aufgespannten Ebene herausragt; eine reduzierte Darstellung des Rings mit Blick entlang der P-O2-Bindung zeigt der rechte Teil von Abbildung 3.15.

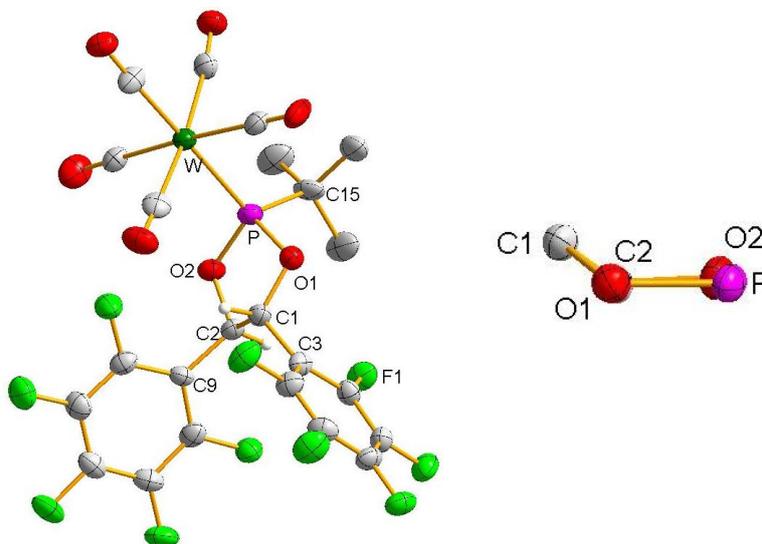
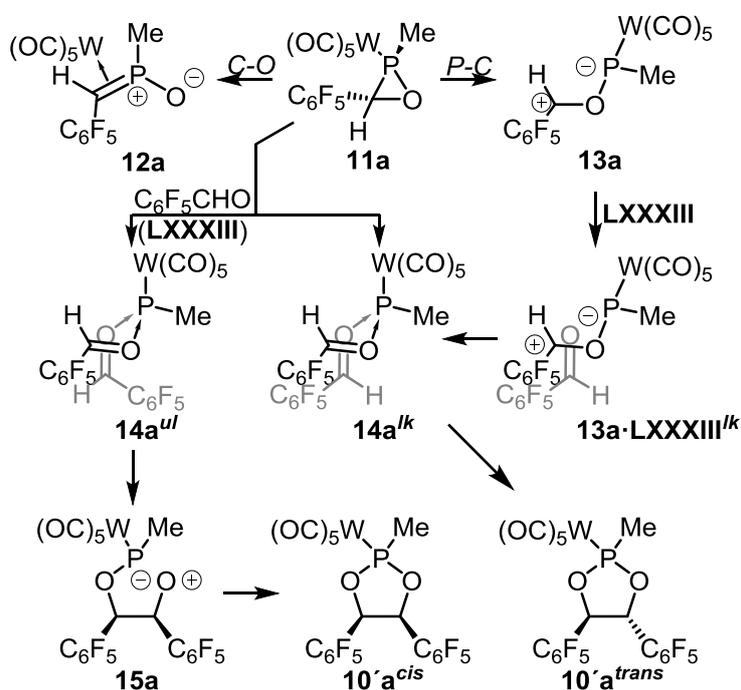


Abbildung 3.15: Molekülstruktur (links) und reduzierte Darstellung des 5-Rings (rechts) von **10a^{trans}** im Einkristall; Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; H-Atome außer denen an C1 und C2 der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt; Darstellung mit vollständiger Nummerierung und weiteren Informationen im Anhang B.7. Ausgewählte Bindungslängen/Å und -winkel/°: P-W 2.4673(19), P-O1 1.651(6), P-O2 1.636(6), P-C15 1.861(8), C1-C2 1.546(11), C1-O1 1.443(10), C2-O2 1.451(9), C1-C3 1.503(11), C2-C9 1.509(11) O1-P-O2 95.7(3).

Die Briefumschlagkonformation bestätigt sich des Weiteren durch das Vorliegen eines Flächenwinkels von 39.1° zwischen den durch die Atome O2,P,O1,C2 bzw. C2,C1,O1 definierten Ebenen. Der endozyklische O1-P-O2-Winkel ist erwartungsgemäß gegenüber dem bei den oben beschriebenen Oxaphosphirankomplexen gefundenen Winkel von 50 – 51° auf ca. 96° aufgeweitet. Die C1-C2-Bindungslänge ist mit 1.55 Å im typischen Bereich für C-C-Einfachbindungen (1.513 – 1.588 Å^[60]), ebenso

wie auch die endozyklischen C-O-Bindungen mit Längen von 1.44 bzw. 1.45 Å (Lit.: 1.416 – 1.452 Å^[60]).

Um weitere Informationen über den Mechanismus dieser unerwarteten Reaktion zu erhalten, wurden von *Espinosa Ferao* aus Murcia (Spanien) quantenchemische Untersuchungen (COSMO_{THF}/CCSD(T)/def2-TZVPP(ecp)//COSMO_{THF}/B3LYP-D3/def2-TZVP(ecp)-Niveau, s. auch Anhang C.2) durchgeführt.^[50] Als Ausgangspunkt wurde, im Einklang mit der bisher beobachteten Reaktivität von Li/Cl-Phosphinidoxidkomplexen gegenüber Carbonylverbindungen,^[29,47,56] der *trans*-Oxaphosphiran-Komplex **11a** angenommen. Aus Gründen der Recheneffizienz weist **11a** einen *P*-Methyl- anstelle des *P*-^tBu-Substituenten auf. Zunächst wurden die sich durch den jeweiligen Bruch der beiden schwächsten endozyklischen Bindungen ergebenden Reaktionspfade untersucht:^[22] Ein Bruch der C-O-Bindung führt zu dem *side-on*-Komplex **12a** (Schema 3.12), dessen relative Stabilität ihn jedoch für alle Weiterreaktionen höchst unreaktiv macht, außer, wahrscheinlich, der Rückreaktion zu **11a** (Abbildung 3.16, blauer Pfad).



Schema 3.12: Vorgeschlagener Mechanismus für die Bildung von **10'a**

Der alternative, konrotatorische Bruch der P-C-Bindung hingegen führt zu Intermediat **13a**, dessen weitere Reaktivität das Gleichgewicht zwischen **12a** und **11a** auf die Seite des zyklischen Isomers verschiebt. Eine zwitterionische Beschreibung von **13a**

(oder, alternativ, einer dativen C=O→P Wechselwirkung) wurde ferner durch ein Anwachsen der elektrischen Ladung im C₆F₅-Fragment gegenüber **11a** ($\Delta q = 0.390$ e) und einer korrespondierenden Abnahme selbiger am P-W(CO)₅ Fragment ($\Delta q = -0.474$ e) gestützt.

Eine „*like topology*“ⁱⁱⁱ folgende Annäherung eines weiteren Moleküls **LXXXIII** an **13a** führt zur Ausbildung eines van der Waals Komplexes **13a•LXXXIII^{lk}**, in welchem beide aromatischen Ringe beinahe parallel zueinander (Winkel 4.4°) angeordnet sind. Der orthogonale Abstand zwischen beiden Ringen ist mit 3.322 Å in einem für π-π-Wechselwirkungen typischen Bereich, was auch durch die laterale Verschiebung zwischen beiden Ringen von 1.125 Å nicht beeinflusst wird. Eine konsekutive Folge von P-O (**14a^{lk}**) und C-C-Bindungsknüpfungen, welche beide nur geringe Aktivierungsbarrieren besitzen, liefert schließlich den finalen Modellkomplex **10'a^{trans}**. In Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden weist auch dieser Modellkomplex eine *trans* Anordnung der Pentafluorphenylsubstituenten auf. Als Triebkraft für diese Reaktion kann der stark exergonische finale Zyklisierungsschritt angesehen werden. Das resultierende Energieprofil zeigt Abbildung 3.16 (roter Pfad).

Der Strukturvorschlag für **14a^{lk}** (Schema 3.12) basiert auf einer Abnahme der elektrischen Ladung im vormals geladenen C₆F₅CH-Fragment ($\Delta q = -0.157$ e), beide äquivalenten Gruppen weisen eine identische Ladung auf. Multi-Referenz MP2 Experimente^[63] ergaben keine Hinweise auf Spindichte an den beiden C-Atomen, somit konnte auch eine homolytische Spaltung der P-C-Bindung in **11a** unter Bildung eines Diradikals, wie von *Lammertsma* und Mitarbeitern als Zwischenstufe bei der Epimerisierung von Phosphirankomplexen vorgeschlagen wurde,^[64] ausgeschlossen werden.

ⁱⁱⁱ Eine Reaktionsführung unter „*like topology (lk)*“ bedeutet, dass beide neu gebildeten Stereozentren die gleiche Konfiguration aufweisen (R,R oder S,S), bei Reaktionsführung unter „*unlike topology (ul)*“ hingegen haben die resultierenden Stereozentren eine entgegengesetzte Konfiguration (R,S bzw. S,R).

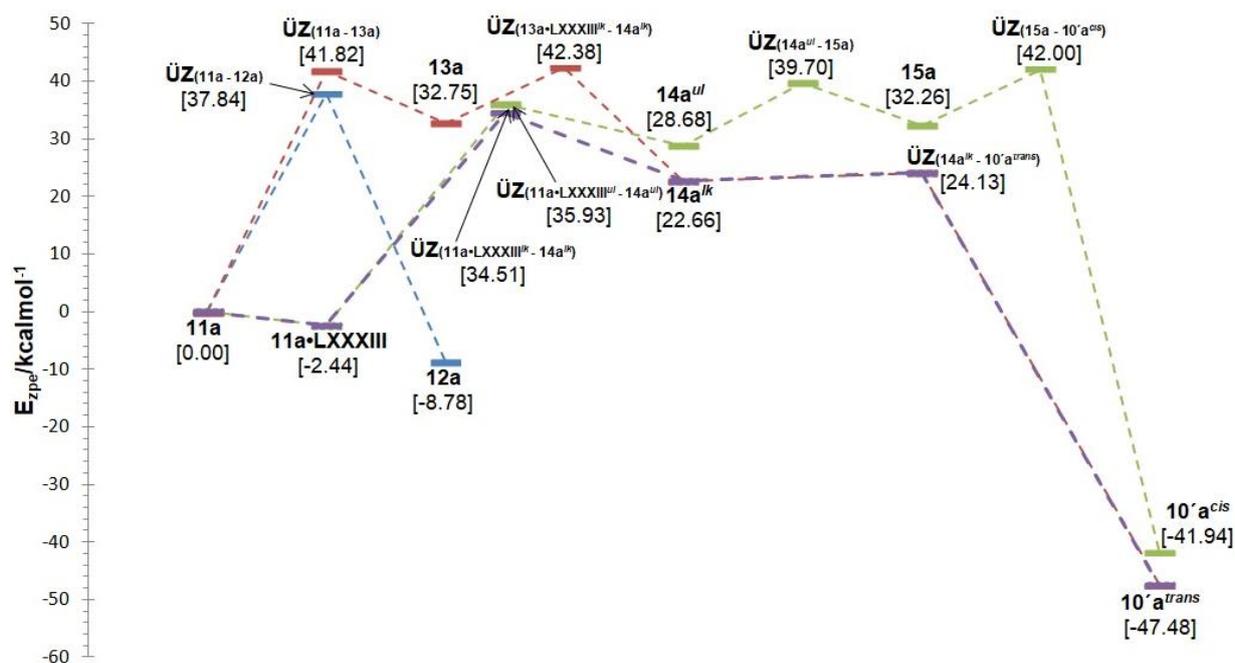


Abbildung 3.16: Nullpunktsenergie-korrigierte, berechnete (COSMO_{THF}/CCSD(T)/def2-TZVPP(ecp)) Energien (in kcal/mol) für den vorgeschlagenen Mechanismus zur Bildung von **10'a**.

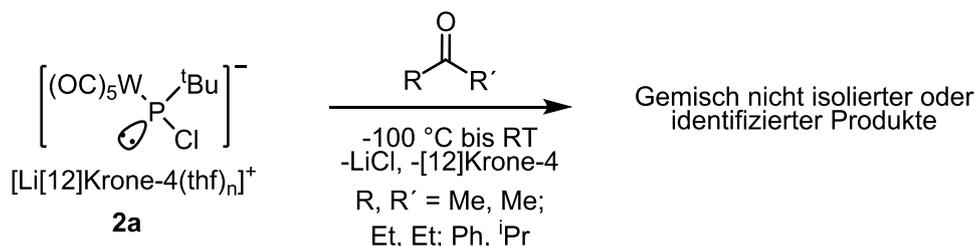
Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt des vorgeschlagenen Mechanismus ist der zunächst erfolgende, endozyklische P-C-Bindungsbruch, welcher über eine moderat hohe ($\Delta E_{\text{ZPE}}^\ddagger = 41.82$ kcal/mol) Aktivierungsbarriere verläuft. Eine alternative Route, ausgehend von einem Kontaktpaar **11a**•**LXXXIII**, führt zu einer signifikant kleineren ($\Delta E_{\text{ZPE}}^\ddagger = 36.95$ kcal/mol) Aktivierungsbarriere für die Bildung von **14a^{lk}** (Abbildung 3.16, violetter Pfad). Aus **11a**•**LXXXIII** kann sich ebenfalls das weniger stabile Topoisomer **14a^{ul}** über eine leicht höhere Aktivierungsbarriere bilden (Abbildung 3.16, grüner Pfad). Aus diesem entsteht daraufhin, über die (bei dem anderen topologischen Verlauf nicht beobachtete) azyklische Zwischenstufe **15a**, die etwas weniger stabile Modellverbindung **10'a^{cis}**.

Kürzlich berichteten Streubel und Mitarbeiter über die Reaktion des *P*-CPh₃-substituierten Li/Cl-Phosphinidenoidkomplexes **LIIa** mit Hexafluoracetone (*vide infra*).^[65] Unterstützende quantenchemische Studien zeigten, dass diese Reaktion durch einen Einelektronentransfer von dem Li/Cl-Phosphinidenoidkomplex auf das elektronenarme Keton initiiert wird.^[65] Um eine analoge Reaktion, welche zu der Bildung eines Radikalenpaars {**2a^{•+}**•**LXXXIII^{•-}**} in einem Lösemittelkäfig führen würde, auszuschließen, wurden weitere Studien durchgeführt. Diese ergaben, dass, anders als bei der Reaktion mit Hexafluoracetone, das LUMO des Aldehyds (-2.534 eV) nicht tiefer als das HOMO von **2a** (-4.643 eV) liegt (berechnet auf dem COSMO_{THF}/DLPNO-

CCSD(T)/def2-TZVPP(ecp)-Niveau).^[50] Somit kann eine Redoxreaktion, wie sie zum Beispiel bei der Pinakolkupplung vorliegt,^[66] als Initialschritt ausgeschlossen werden. Zusätzlich wurde auch noch der mögliche, offenschalige Charakter des Kontaktpaars zwischen dem nackten Phosphanidkomplexanion $[\text{tBuP}(\text{Cl})\text{W}(\text{CO})_5]^-$ und dem Aldehyd ($d_{\text{P}\dots\text{C}} = 2.740 \text{ \AA}$) mithilfe eines „*broken symmetry formalism*“ untersucht. Dies ergab, dass der berechnete Singulett-Zustand des Diradikals zwar 12.10 kcal/mol stabiler wäre als der Triplettzustand; nichtsdestotrotz ist die geschlossenschalige Spezies noch einmal um 20.78 kcal/mol stabiler.

3.2.6 Reaktionen von 2a mit Ketonen

Neben den Reaktionen von **2a** mit Aldehyden wurden auch solche Reaktionen mit verschiedenen aliphatisch und aromatisch substituierten Ketonen (Aceton, 3-Pentanon, Isobutyrophenon) untersucht (Schema 3.13), allerdings wurden in allen untersuchten Reaktionen nur untrennbare Gemische nicht identifizierter Produkte erhalten.



Schema 3.13: Untersuchte Umsetzung von **2a** mit Ketonen.

Abbildung 3.17 zeigt exemplarisch die aus den Reaktionen von **2a** mit 3-Pentanon (unten) und Isobutyrophenon (oben) erhaltenen $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (s. auch Kapitel 6.11).

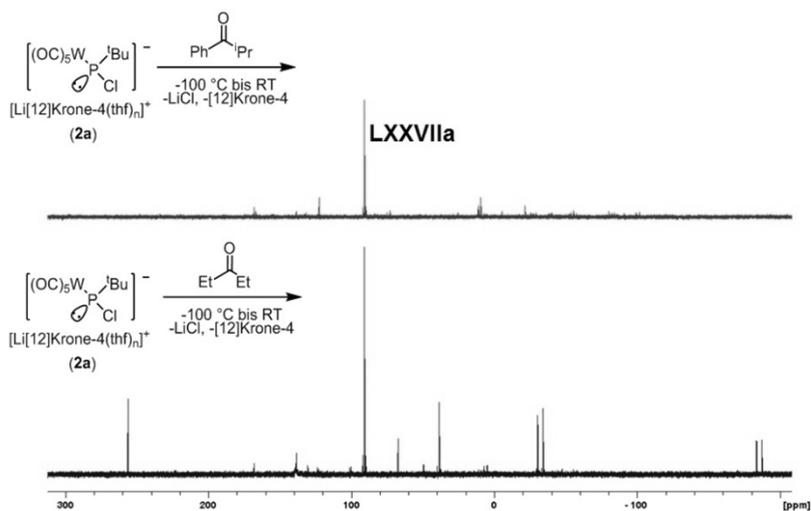
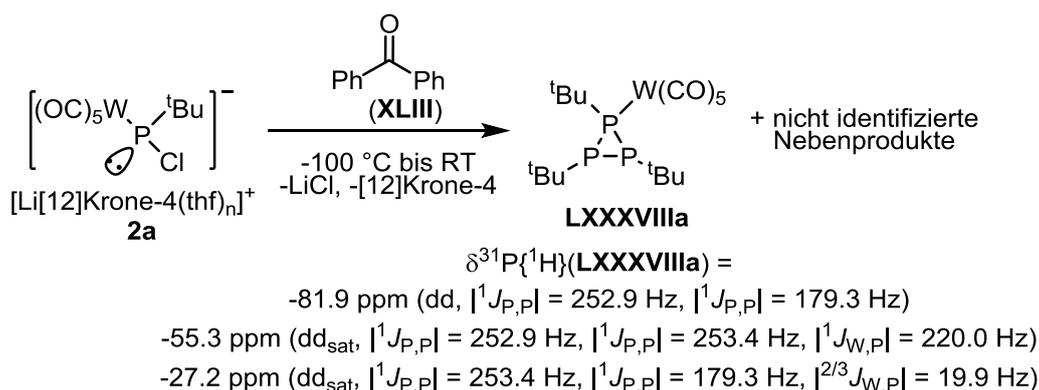


Abbildung 3.17: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Reaktionen von **2a** mit 3-Pentanon (unten) und Isobutyrophenon (oben).

Das einzige identifizierbare Produkt war der bereits bei der Reaktion mit Benzaldehyd gefundene Chlor(organo)phosphankomplex **LXXVIIa** (Abbildung 3.9 rechts).

In der Reaktion von *in situ* gebildetem **2a** mit Benzophenon (**XLIII**) (Schema 3.14) konnten die Resonanzsignale eines weiteren, aufgrund seiner Konstitution als substratunabhängig anzusehenden, Produkts **LXXXVIIIa**,^[67] welches anhand seiner charakteristischen Daten im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (s. Schema 3.14) identifiziert wurde, beobachtet werden. Das erhaltene $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt Abbildung 3.18.



Schema 3.14: Umsetzung von *in situ* gebildetem **2a** mit Benzophenon (**XLIII**).

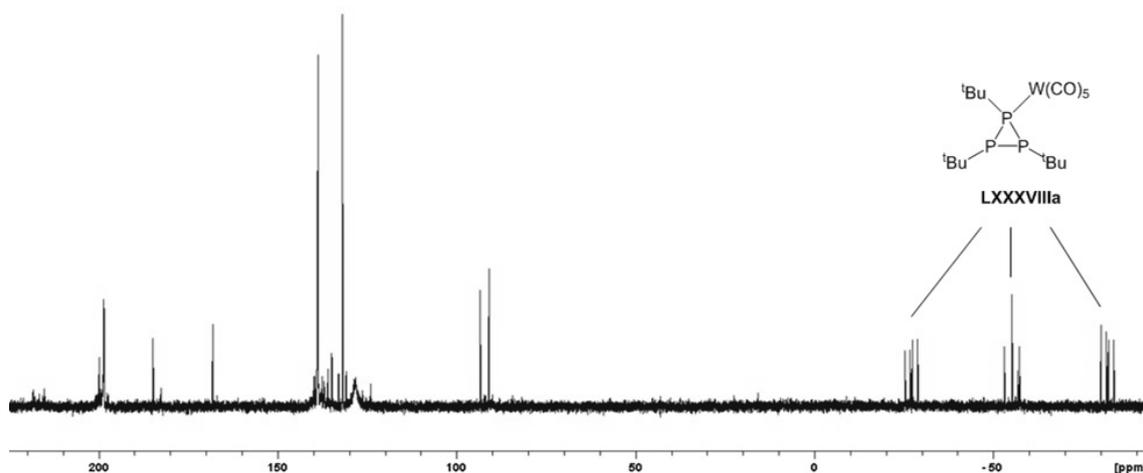
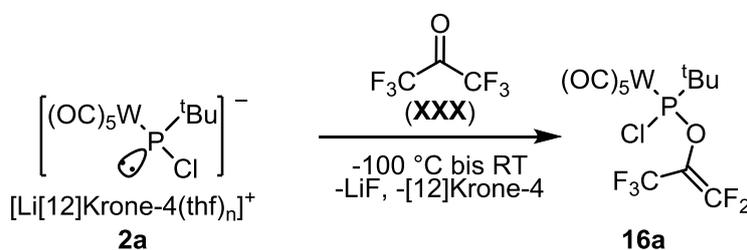


Abbildung 3.18: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktion von **2a** mit Benzophenon sowie Lewisformel von LXXXVIIIa^[67].

Eine Besonderheit stellte die Reaktion von **2a** mit Hexafluoraceton (**XXX**) dar. Hierbei wurde, wie bereits von Streubel und Mitarbeitern für die analoge Reaktion des *P*-CPh₃-substituierten Phosphinidenoidkomplexes **LIIa** berichtet,^[65] unter Abspaltung von LiF der alkoxy-substituierte Chlor(organo)phosphankomplex **16a** erhalten (Schema 3.15).



Schema 3.15: Reaktion von **2a** mit Hexafluoraceton (**XXX**).

16a konnte anhand seiner $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten ($\delta^{31}\text{P} = 215.1$ ppm ($|^1J_{\text{W,P}}| = 325.9$ Hz, $|^4J_{\text{P,F}}| = 7.5$ Hz, $|^4J_{\text{P,F}}| = 6.5$ Hz)) sowie der $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten ($\delta^{19}\text{F} = -65.0$ ppm ($|^4J_{\text{F,F}}| = 23.3$ Hz, $|^4J_{\text{F,F}}| = 9.0$ Hz); $\delta^{19}\text{F} = -81.4$ ppm ($|^2J_{\text{F,F}}| = 30.8$ Hz, $|^4J_{\text{F,F}}| = 9.0$ Hz, $|^4J_{\text{P,F}}| = 6.5$ Hz); $\delta^{19}\text{F} = -91.9$ ppm ($|^2J_{\text{F,F}}| = 30.8$ Hz, $|^4J_{\text{F,F}}| = 23.3$ Hz, $|^4J_{\text{P,F}}| = 7.5$ Hz)) identifiziert werden. Die relevanten Ausschnitte aus dem $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sind in Abbildung 3.19 gezeigt.

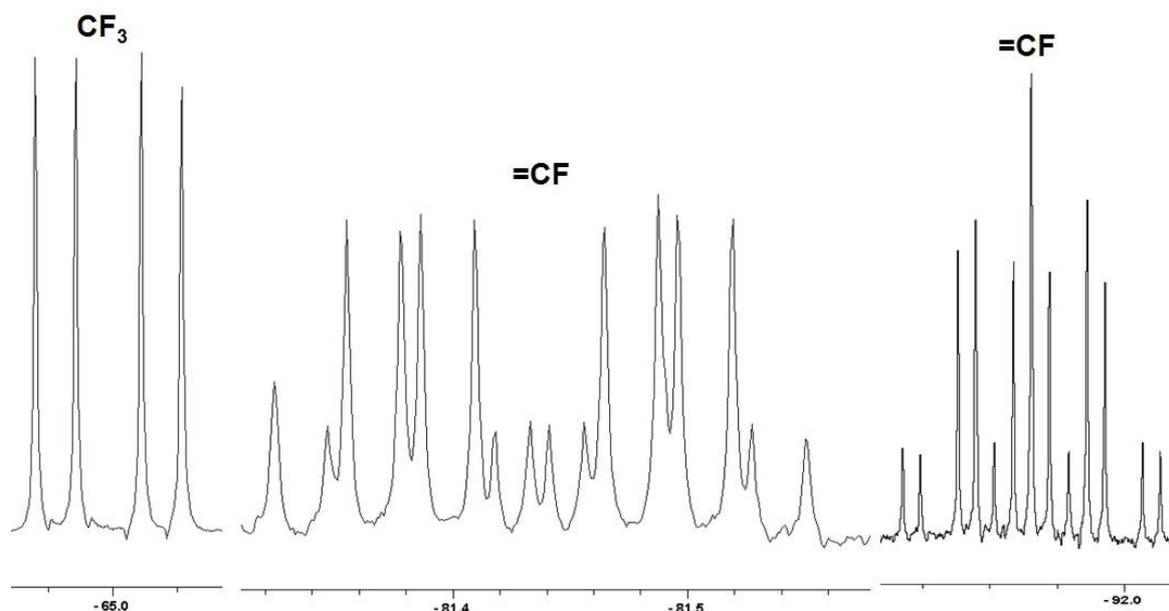


Abbildung 3.19: Ausschnitte aus dem $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von 16a.

Eine Isolierung und vollständige Charakterisierung gelang jedoch weder durch Extraktion noch durch Kristallisation oder Tieftemperatur-Säulenchromatographie. Beispielhaft sind in Abbildung 3.20 die erhaltenen $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Reaktionsmischung (unten) sowie nach Abkondensation aller flüchtigen Bestandteile der Reaktionsmischung bei $2 \cdot 10^{-2}$ mbar gefolgt von Aufnahme des Rückstands in *n*-Pentan (oben) gezeigt.

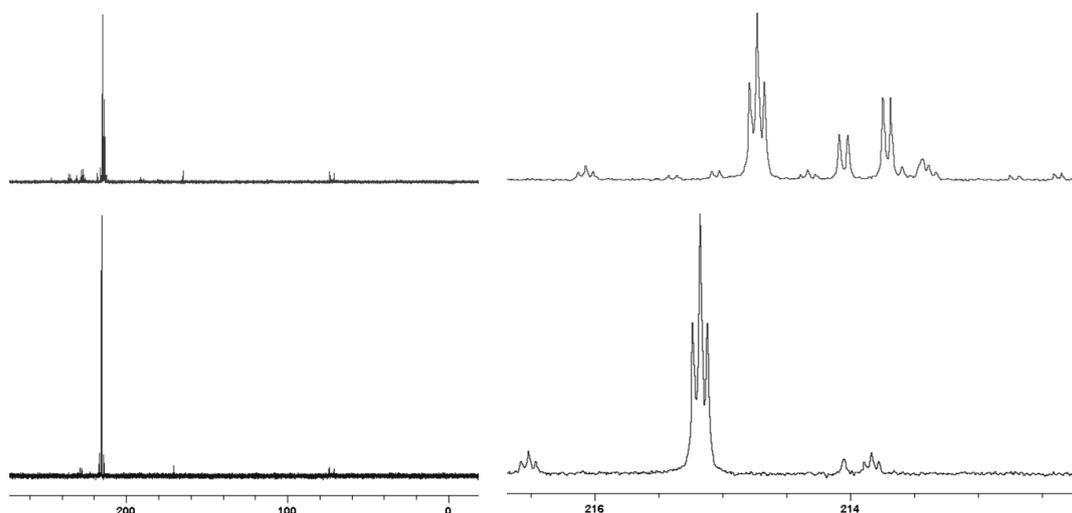
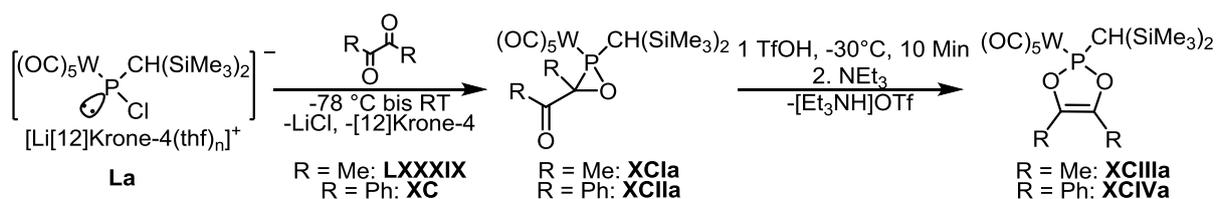


Abbildung 3.20: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektren der Reaktion von 2a mit Hexafluoracetone (Reaktionsmischung in THF, unten) sowie nach versuchter Aufarbeitung durch Extraktion mit *n*-Pentan (in CDCl_3 , oben). Der rechte Teil der Abbildung zeigt eine Vergrößerung der Produktregion des NMR-Spektrums.

Eine Isolierung und Identifizierung der gebildeten Zerfallsprodukte ist nicht gelungen.

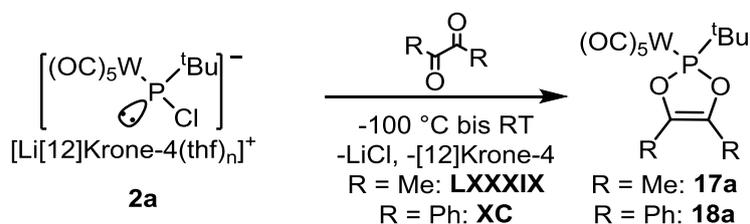
3.2.7 Reaktionen von **2a** mit α,β -Diketonen

Streubel und Mitarbeiter konnten bereits im Jahre 2014 zeigen, dass der acylsubstituierte Oxaphosphirankomplex **XCla** in Anwesenheit von Al_2O_3 eine intramolekulare Ringerweiterung zu dem 1,3,2-Dioxaphosphol-4-en-Komplex **XCIIla** eingehen kann.^[44] Wie *Junker* im Rahmen seiner Bachelorarbeit im Arbeitskreis *Streubel* zeigen konnte, ist diese Umlagerung zudem auch in höherer Selektivität und Ausbeute durch Induktion mittels Brønstedtsäuren möglich. Im Gegensatz zur Thermolyse in Gegenwart von Al_2O_3 , erlaubte die Induktion mittels Brønstedtsäuren auch die intramolekulare Ringerweiterung des aromatisch substituierten Komplexes **XCIIa** zu **XCIVa** (Schema 3.16).^[68]



Schema 3.16: Reaktion von Li/Cl Phosphinidenoidkomplex **La** mit α,β -Diketonen **LXXXIX** bzw. **XC** zu den Oxaphosphirankomplexen **XCla** und **XCIIa** sowie intramolekulare Ringerweiterung zu den 1,3,2-Dioxaphospholenkomplexen **XCIIla** und **XCIVa**.^[44,68]

Die analoge Umsetzung des sterisch weniger belasteten *P*-*t*Bu-substituierten Li/Cl-Phosphinidenoidkomplexes **2a** führte sowohl mit 2,3-Butandion (**LXXXIX**) als auch mit Benzil (1,2-Diphenylethan-1,2-dion, **XC**) direkt zu den entsprechenden 1,3,2-Dioxaphosphol-4-enkomplexen **17a** bzw. **18a** (Schema 3.17).



Schema 3.17: Reaktion von Li/Cl Phosphinidenoidkomplex **2a** mit α,β -Diketonen zu den 1,3,2-Dioxaphospholenkomplexen **17a** und **18a**.

So ergab z.B. eine Reaktionsverfolgung der Reaktion von **2a** mit Benzil (**XC**) mittels $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie bei variablen Temperaturen keine Hinweise auf eine intermediäre Bildung eines Oxaphosphirankomplexes (Abbildung 3.21).^[50] Dies schließt die Bildung eines solchen Komplexes zwar nicht aus, allerdings würde er dann schneller zu **18a** weiter reagieren als er per $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie detektiert werden kann – was doch etwas überraschend wäre.

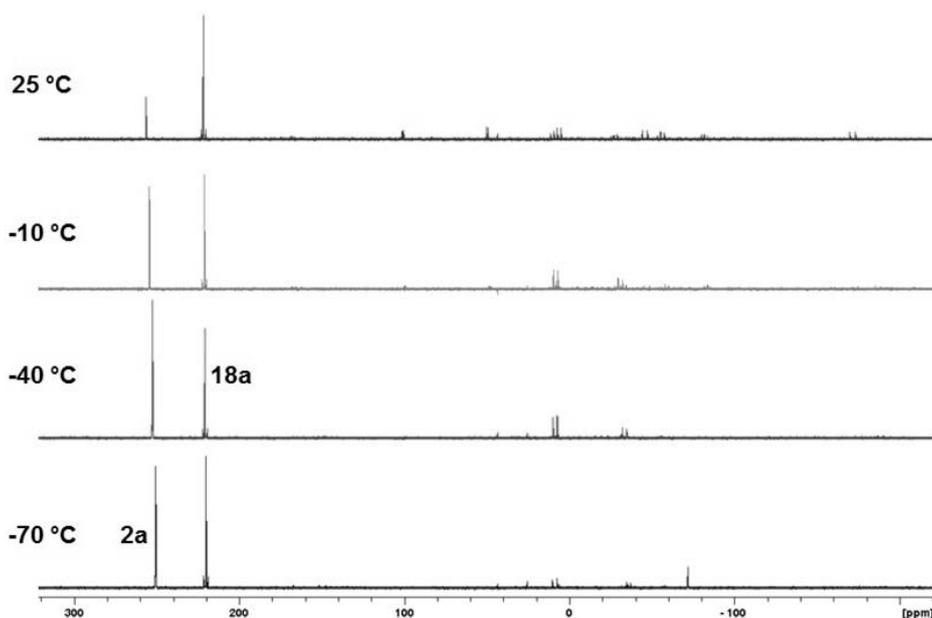


Abbildung 3.21: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Reaktion von **2a** mit Benzil bei verschiedenen Temperaturen.

Bereits bei -70 °C (Abbildung 3.21, unterstes Spektrum) sind, neben kleiner Mengen unidentifizierter Nebenprodukte zwischen -70 und $+20$ ppm, nur Resonanzsignale des Li/Cl-Phosphinidenoidkomplexes **2a** sowie des Produktkomplexes **18a** zu erkennen. Bemerkenswert ist, dass Komplex **2a** in dieser Reaktionsmischung noch bei Raumtemperatur beobachtet werden konnte, was einen Gegensatz zu der in Kapitel 3.1 beschriebenen Stabilität in Abwesenheit von Abfangreagenzien darstellt.^[50] Ein möglicher Grund hierfür könnte eine zusätzliche Koordination des Lithiumkations durch das verwendete Dion sein, welches dadurch vom Phosphinidenoidkomplexanion abgeschirmt würde. Diese Situation würde dann der Molekülstruktur des Li/Cl-Phosphinidenoidkomplexes **La** (Kapitel 1.5, Abbildung 1.9) im Festkörper ähneln, in welcher das Lithiumkation durch 2 Moleküle [12]Krone-4 koordiniert wird.^[37]

Tabelle 3.10 zeigt ausgewählte NMR-Daten der Verbindungen **17a** und **18a** sowie die Daten der analogen *P*-CH(SiMe₃)₂ substituierten Derivate **XCIIIa** und **XCIVa** (Schema 3.16).

Tabelle 3.10: Ausgewählte NMR-Daten (in CDCl₃) von **17a** und **18a** sowie **XCIIIa** und **XCIVa**.

| | 17a | 18a | XCIIIa ^{*[44,68]} | XCIVa ^{*[68]} |
|--|---------------|---------------|--|---|
| $\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}/\text{ppm}$ ($ ^1J_{\text{W,P}} /\text{Hz}$) | 218.0 (313.0) | 221.9 (316.9) | 197.2 (326.2)/ 213.2 (323.2 ^{**}) | 202.7 (326.8 ^{**})/ 221.3 (328.2 ^{**}) |
| $\delta^{13}\text{C}$ (POC)/ppm ($ ^{2/3}J_{\text{P,C}} /\text{Hz}$) | 134.0 (5.8) | 129.0 (5.9) | 132.3 (5.0)/ 132.7 (6.1) | 129.3 (6.1) ^{***} |

*: 2 Isomere aufgrund von Atropisomerie des P-Substituenten; **: bestimmt bei - 60 °C; ***: Nur die Daten eines Isomers sind angegeben

Wie bereits bei den Verbindungen **3a** und **7a** besprochen, sind auch hier die Beträge der $^1J_{\text{W,P}}$ -Kopplungskonstanten der *P*-tBu-substituierten Komplexe **17a** und **18a** um ca. 10 – 13 Hz kleiner als in den analogen, *P*-CH(SiMe₃)₂-substituierten Verbindungen **XCIIIa** und **XCIVa**. Eine weitere Analogie zeigt sich in den chemischen Verschiebungen der Resonanzsignale im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum, welche im Falle von **17a** und **18a** weiter im Tieffeld liegen als bei den Vergleichsverbindungen **XCIIIa** und **XCIVa**. Signifikante Auswirkungen auf die chemischen Verschiebungen der Resonanzsignale der C-Atome des Heterozyklus können hingegen nicht beobachtet werden.

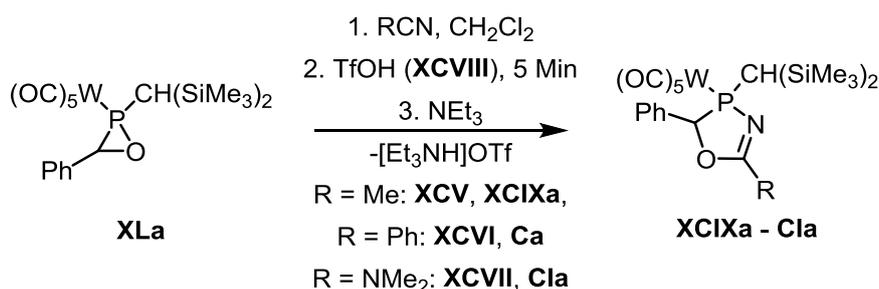
4 Reaktivität *P*-^tBu-substituierter Oxaphosphirankomplexe

Neben der Synthese von *P*-^tBu-substituierten Oxaphosphirankomplexen, sollten auch Untersuchungen zur Reaktivitätsänderung durch den neuartigen *P*-Substituenten untersucht werden. Dies gilt besonders in Hinblick auf Ringöffnungs- und Ringerweiterungsreaktionen sowie mögliche Dekomplexierungsreaktionen.

4.1 Reaktivität gegenüber Trifluormethansulfonsäure

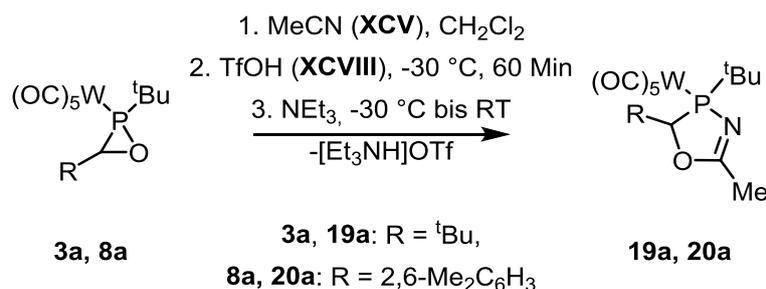
4.1.1 Reaktivität in Anwesenheit von Acetonitril

Streubel und Mitarbeiter konnten 2009 zeigen, dass der Oxaphosphirankomplex **XLa** in Gegenwart von Nitrilen (**XCv** – **XCvII**) eine durch Triflatsäure **XCvIII** (Trifluormethansulfonsäure, TfOH) induzierte Ringerweiterungsreaktion zu 4,5-Dihydro-1,3,4-oxazaphospholkomplexen (**XCIXa** – **CIa**) eingehen kann (Schema 4.1).^[69]



Schema 4.1: Synthese der Komplexe **XCIXa** - **CIa**.^[69]

Anders als in den bislang publizierten Reaktionen,^[69] liefen die Reaktionen der *P*-^tBu-substituierten Komplexe **3a** und **8a** schon bei tieferen Temperaturen (- 30 °C anstatt Raumtemperatur) selektiv ab (Schema 4.2). Allerdings war es, wohl aufgrund der erniedrigten Temperatur, notwendig, die Reaktionsmischung vor Zugabe des Amins längere Zeit zu Rühren (1 Stunde anstelle von 5 Minuten).


Schema 4.2: Säureinduzierte Ringerweiterung von **3a** und **8a** mit Acetonitril.

Durch anschließendes Entfernen des Lösemittels bei vermindertem Druck ($2 \cdot 10^{-2}$ mbar), gefolgt von Extraktion mit *n*-Pentan, konnten die Komplexe **19a** und **20a** in reiner Form isoliert werden. Einen Vergleich ausgewählter NMR-Daten von **19a** und **20a** mit **XCIXa** (Schema 4.1) zeigt Tabelle 4.1.

Tabelle 4.1: Ausgewählte NMR-Daten (in CDCl₃) von **19a** und **20a** sowie **XCIXa**.

| | 19a | 20a | XCIXa ^[69] |
|--|---------------|---------------|------------------------------|
| $\delta^{31}P\{^1H\}/ppm$ ($ ^1J_{W,P} /Hz$) | 115.6 (263.0) | 131.6 (271.2) | 119.7 (273.4) / 99.8 (267.0) |
| δ^1H (PCH)/ppm ($ ^{2/5}J_{P,H} /Hz$) | 4.53 (9.7) | 6.07 (2.9) | 5.78 (-) / 5.94 (19.16) |
| $\delta^{13}C\{^1H\}$ (PC ^{endo})/ppm ($ ^{1/4}J_{P,C} /Hz$) | 102.0 (11.5) | 79.3 (5.2) | 83.0 (-) / 90.1 (1.3) |

Auffällig ist, dass Verbindungen **19a** und **20a** diastereomerenrein erhalten wurden, während die Komplexe **XCIXa** – **Cla** (Schema 4.1) als Mischung zweier Diastereomere, hervorgerufen durch unterschiedliche relative Orientierungen der Phenylgruppe zum Metallfragment (*cis* oder *trans* in Bezug auf die Ringebene), erhalten wurden.

Wie bereits für die Oxaphosphirankomplexe **3** und **5 - 9** besprochen, zeigt sich auch hier der unterschiedliche elektronische Einfluss des Aryl- gegenüber dem Alkylsubstituenten am Ring, insbesondere auf die chemische Verschiebung des dem C-H-Fragment zugeordneten Resonanzsignals im ¹H- und ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum sowie auf die chemische Verschiebung des Resonanzsignals im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum (Tabelle 4.1).

Aus einer gesättigten Lösung von **19a** in *n*-Pentan konnte ein für eine Röntgenstrukturanalyse geeigneter Einkristall gewonnen werden. Das Ergebnis der Analyse zeigt Abbildung 4.1.

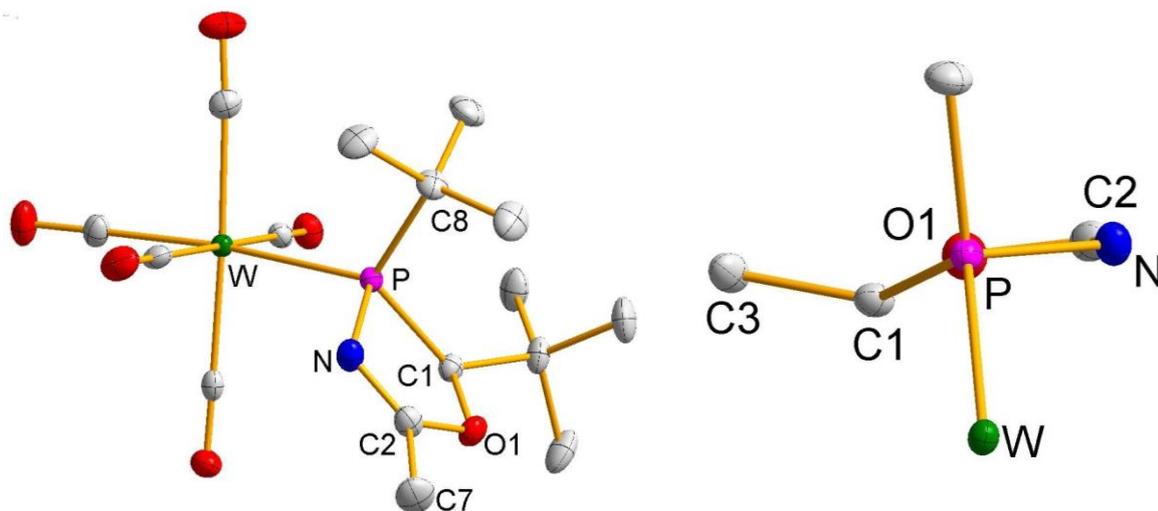


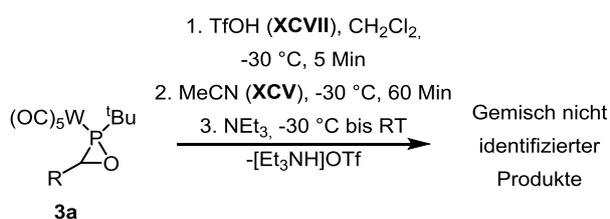
Abbildung 4.1: Molekülstruktur (links) und reduzierte Darstellung des 5-Rings (rechts) von **19a** im Einkristall; Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; H-Atome der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt; Darstellung mit vollständiger Nummerierung und weiteren Informationen im Anhang B.8. Ausgewählte Bindungslängen/Å und -winkel/°: P-W 2.5263(4), P-N 1.7150(14), P-C1 1.8928(16), P-C8 1.8720(17), C1-O1 1.4565(18), C2-O1 1.363(2), C2-N 1.272(2) C1-P-N 89.99(7), O1-C2-N 121.64(14), O1-C2-C7 113.67(15), N-C2-C7 124.68(16).

Der rechte Teil von Abbildung 4.1 zeigt eine reduzierte Darstellung des zentralen 5-Rings mit Blickrichtung entlang der N-C2-Doppelbindung bzw. der P-O-Achse. Der Ring nimmt eine Briefumschlagkonformation ein, in welcher das Atom C1 um ca. 0.366 Å aus der durch die anderen vier Ringatome aufgespannten besten Ebene heraus steht. Im Gegensatz zu der Struktur von **XCIXa**, in welcher der Ring als beinahe planar beschrieben wurde,^[69] ist die Briefumschlagkonformation in diesem Falle deutlich ausgeprägter, mit einem Flächenwinkel von 20.8° zwischen durch die Atome P,N,C2,O1 bzw. P,C1,O1 definierten Ebenen (bei **XCIXa** war ein Winkel von nur 3° gefunden worden, die dort gewählten Ebenen waren durch die Atome C1,O1,C2 bzw. N,P,C1,C2 definiert). Die gefundene Bindungslänge für die C2-N-Bindung (1.272(2) Å) ist etwas kürzer als azyklische C=N-Doppelbindungen (1.279 – 1.302 Å)^[60], zeigt jedoch gute Übereinstimmung mit dem für **XCIXa** berichteten Wert (1.266(2) Å). Auch die Winkelsumme von 359.99° um das Atom C2 bestätigt das Vorliegen eines sp²-hybridisierten C-Atoms und somit einer C=N-Doppelbindung im Ring. Wie im weiter oben beschriebenen 1,3,2-Dioxaphospholankomplex **10a** ist auch in diesem Fall eine Aufweitung des endozyklischen Winkels am P von ungefähr 50° in den Oxaphosphirankomplexen **3a** und **8a** auf ungefähr 90° bei Komplex **19a** zu beobachten. Anders als im Falle des Hauptisomers von Komplex **XCIXa**, in welchem der Phenylrest am Ring *cis*-ständig zum Wolframpentacarbonylfragment war,

ist in **19a** eine *trans*-ständige Konformation des tBu-Rests zum Wolframpentacarbonylfragment zu beobachten.

Der für die Darstellung der Komplexe **XCIXa** - **Cla** vorgeschlagene und durch quantenchemische Berechnungen gestützte Reaktionsmechanismus^[69] beinhaltet als ersten Schritt eine Aktivierung des O-Atoms des Oxaphosphiranrings durch Protonierung mit Triflatsäure (**XCVIII**) und einen anschließenden Angriff des Stickstoffatoms des Nitrils am P-Atom. Um diesen mechanistischen Vorschlag zu überprüfen, wurde die Reaktionsführung an den vorgeschlagenen Mechanismus angepasst.

Wurde **3a** erst mit Triflatsäure (**XCVIII**) und danach mit Acetonitril (**XCIV**) umgesetzt (Schema 4.3), so war jedoch im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum der Reaktionsmischung (Abbildung 4.2 oben), im Gegensatz zu der in Schema 4.2 gezeigten Reaktionsführung (Abbildung 4.2 unten), keine Bildung von **19a** erkennbar.



Schema 4.3: Umsetzung von **3a** mit Triflatsäure gefolgt von Zugabe von Acetonitril.

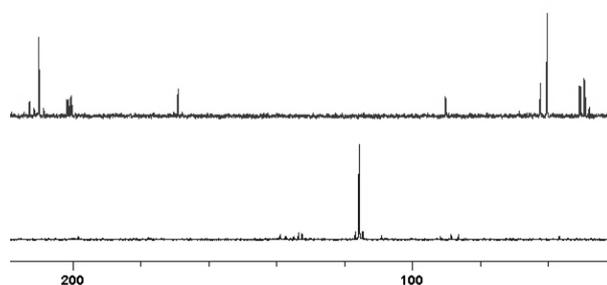
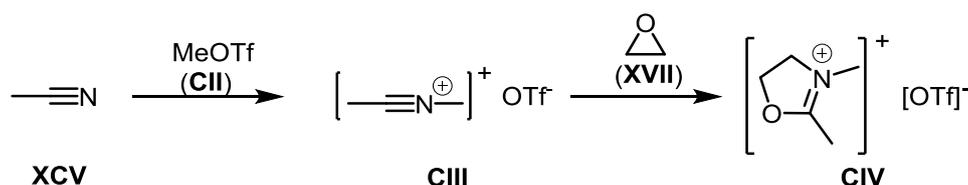


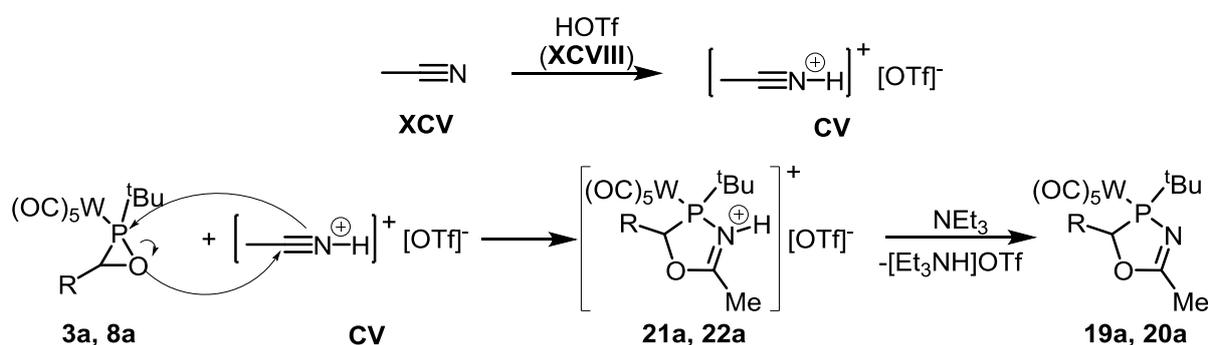
Abbildung 4.2: ³¹P{¹H}-NMR-Spektren der Reaktion von **3a** mit Acetonitril und Triflatsäure nach Schema 4.2 (unten) bzw. Schema 4.3 (oben) (Reaktionsmischungen in Dichlormethan).

Dieser Befund widerspricht dem publizierten Mechanismus,^[69] weshalb an dieser Stelle ein anderer möglicher Mechanismus diskutiert werden soll. Wie *Booth* und Mitarbeiter im Jahre 1983 zeigten, bildet Acetonitril (**XCIV**) mit Methyltriflat (Methyltrifluormethylsulfonat, MeOTf; **CII**) ein isolierbares Nitriliumsalz **CIII** (Schema 4.4), welches mit Ethylenoxid zu dem N-alkylierten Oxazoliumsalz **CIV** reagiert.^[70]



Schema 4.4: Bildung des Nitriliumsalzes **CIV** und Umsetzung zum Oxazoliumsalz **CV**.^[70]

Analog zu den Befunden könnte zunächst nicht das O-Atom des Oxaphosphiranrings, sondern das N-Atom des Nitrils protoniert worden sein. Dies würde zu einer Erhöhung der Elektrophilie am C-Atom des Nitrils führen, welches dann vom O-Atom des Oxaphosphiranrings nukleophil angegriffen werden könnte. Nach einem Angriff des N- auf das P-Atom, würde dies zur Ausbildung der protonierten 4,5-Dihydro-1,3,4-oxazaphospholkomplexe **21a** bzw. **22a** führen (Schema 4.5). Analoge Komplexe wurden auch bei der Bildung von **XCIXa** – **Cla** (Schema 4.1) als Zwischenprodukte nachgewiesen.^[69]

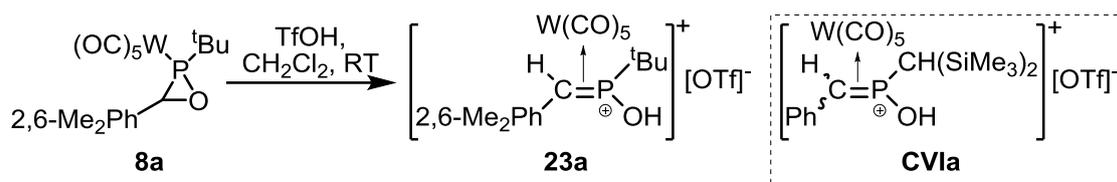


Schema 4.5: Vorgeschlagener alternativer Mechanismus für die Bildung von **19a** und **20a**.

Zusätzliche experimentelle oder quantenchemische Befunde zu dieser Fragestellung des Reaktionsverlaufs liegen bislang noch nicht vor.

4.1.2 Reaktivität in Abwesenheit von Nitrilen

Um die O-Protonierung als ersten Reaktionsschritt der Ringerweiterung in Kapitel 4.1.1 weiter zu evaluieren, wurde die gezielte Protonierung der Oxaphosphirankomplexe durch Zugabe von Triflatsäure zum Oxaphosphirankomplex **8a** bzw. **3a** in Abwesenheit eines Nitrils untersucht. Hierbei zeigten sich, in Abhängigkeit von der Natur des C-Substituenten, zwei verschiedene Reaktionspfade. Die Umsetzung des C-2,6-Dimethylphenyl-substituierten Oxaphosphirankomplexes **8a** mit Triflatsäure ergab den *side-on* gebundenen Z-Phosphaalkenkomplex **23a** (Schema 4.6). Ein analoges Ergebnis wurde von *Marinas Pérez* bereits für die Protonierung des C-Phenyl/*P*-CH(SiMe₃)₂-substituierten Komplexes **XLa**, welche zur Bildung einer Mischung des *E*- und *Z*-Isomers von Komplex **CVIa** (Schema 4.6 rechts) führte, berichtet.^[30]



Schema 4.6: Reaktion von **8a** mit Trifluormethansulfonsäure sowie Vergleichsverbindung **CVIa**^[30].

Tabelle 4.2 zeigt einen Vergleich ausgewählter NMR-Daten von **23a** und **CVIa**. Für die Reaktion von **8a** mit Triflatsäure wurde jedoch nur ein Produkt-Resonanzsignal im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum aufgefunden. Aufgrund der größeren $^2J_{\text{P,H}}$ -Kopplung wurde das Hauptisomer von **CVIa** dem Z-konfigurierten Komplex zugeordnet;^[30] der sehr hohe Betrag der entsprechenden Kopplungskonstante im Fall von **23a** kann daher als Beleg dafür angesehen werden, dass in diesem Fall selektiv nur der Z-konfigurierte Komplex gebildet wurde.

Tabelle 4.2: Vergleich ausgewählter NMR-Daten von **23a** und **CVIa**.

| | 23a | CVIa ^{[30]*} |
|--|--------------|------------------------------|
| $\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}/\text{ppm}$ ($ ^1J_{\text{W,P}}/\text{Hz}$) | 91.5 (124.7) | 73.8 (113.2) / 72.3 (97.9) |
| $\delta^1\text{H}(\text{P}=\text{CH})/\text{ppm}$ ($ ^2J_{\text{P,H}}/\text{Hz}$) | 4.19 (21.9) | 3.20 (16.3) / 4.10 (3.8) |
| $\delta^{13}\text{C}(\text{P}=\text{CH})/\text{ppm}$ ($ ^1J_{\text{P,C}}/\text{Hz}$) | 20.9 (15.5) | 15.0 (16.5) / ** |

*: 2 Isomere (Verhältnis 86:14) wurden gefunden, dies wurde auf E/Z-Isomerie zurückgeführt. **: nicht angegeben.

Bemerkenswert ist die chemische Verschiebung des benzylichen C-Atoms von **23a**, welches gegenüber dem Oxaphosphirankomplex **8a** um 38.6 ppm zu höherem Feld verschoben ist. Diese Beobachtung, welche gegen das Vorliegen einer P=C-Doppelbindung (dem P=C-Atom im Phosphaalkenkomplex **LXVIIa** (Kapitel 3.2.1) wurde ein Resonanzsignal mit einer chemischen Verschiebung von 187.5 ppm im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zugeordnet^[53]) spricht, wurde von *Marinas Pérez* bei Komplex **CVIa** auch gemacht und mit einem anteiligen sp^3 -Charakter des C-Atoms erklärt. Theoretische Untersuchungen zu dem Mechanismus der von *Marinas Pérez* beschriebenen Reaktion zeigten ferner, dass die Bindungssituation besser durch eine Kombination der in Abbildung 4.3 gezeigten Grenzformeln **CVIa** und **CVI'a** beschrieben wird.^[71]


 Abbildung 4.3: Grenzformeln zur Beschreibung der Bindungssituation in **CVIa**.

Auch eine von *Marinas Pérez* erhaltene Kristallstruktur, in welcher als Gegenion das schwach koordinierende Carbaboran $[\text{CHB}_{11}\text{Cl}_{11}]^-$ anstelle des Triflatanions vorliegt, unterstützte die Beschreibung als Metallaphosphiran. Die große Ähnlichkeit der NMR-Daten legt den Schluss nahe, dass in Komplex **23a** eine analoge Bindungssituation vorliegt.

Ferner zeigten die zum Mechanismus der Bildung von **CVIa** durchgeführten quantenchemischen Untersuchungen, dass sich während des C-O-Bindungsbruchs intermediär eine positive Ladung am benzylichen C-Atom ergibt, welche jedoch durch den aromatischen Ring stabilisiert wird.^[71]

Die Umsetzung des C-^tBu-substituierten Oxaphosphirankomplexes **3a** mit Triflatsäure (**XCVIII**) führte, im Gegensatz zur oben genannten Reaktion, zu einem in der Oxaphosphiranchemie beispiellosen Abbau des Rings unter Bildung von **24a** (Schema 4.7).

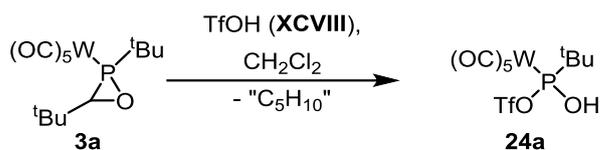
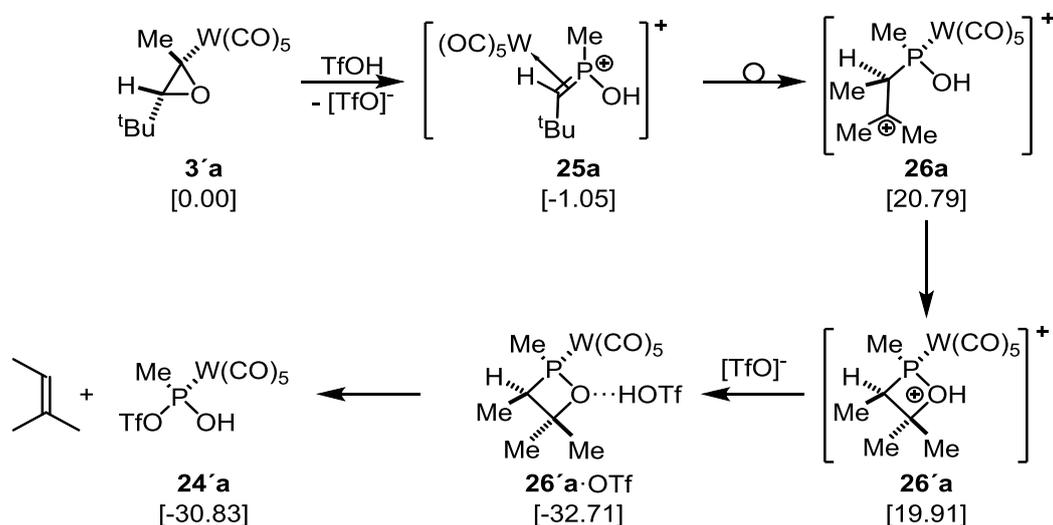

 Schema 4.7: Reaktion von Komplex **3a** mit Triflatsäure (**XCVIII**).

 Tabelle 4.3: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten von **24a**.

| | |
|--|-------|
| $\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}/\text{ppm}$ | 214.0 |
| $ ^1J_{\text{W,P}}/\text{Hz}$ | 332.7 |

Tabelle 4.3 zeigt die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten von **24a**. Die chemische Verschiebung bei sehr tiefem Feld in Verbindung mit dem sehr großen Betrag der $^1J_{\text{W,P}}$ -Kopplungskonstante von über 300 Hz deuten an, dass das P-Atom zwei electronegative Heteroatom-Substituenten, in diesem Falle 2 Sauerstoffatome, direkt gebunden trägt; eine Korrelation des Betrags der $^1J_{\text{W,P}}$ -Kopplungskonstanten mit der Elektronegativität der an den Phosphor gebundenen Atome wurde bereits im Jahre 1969 von *Keiter* und *Verkade* publiziert^[72] und 1988 durch *Mathey* und *Nixon* weiter modifiziert.^[73]

Der Mechanismus dieser Reaktion wird zurzeit von *Espinosa Ferao* mittels quantenchemischer Untersuchungen evaluiert, erste (vorläufige) Ergebnisse dieser Untersuchungen (COSMO_{CH₂Cl₂}/CCSD(T)/ def2-TZVPPecp//COSMO_{CH₂Cl₂}/B3LYPD3/def2-TZVPPecp-Niveau) zeigt Schema 4.8.^[74]



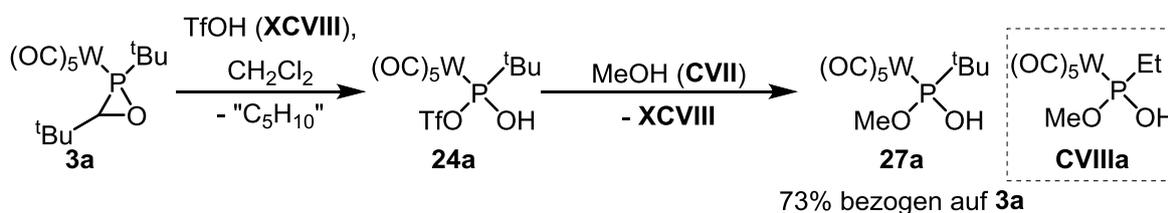
Schema 4.8: Vorgeschlagener Mechanismus sowie berechnete, Nullpunktsenergie-korrigierte relative Energien (in kcal/mol) der berechneten (COSMO_{CH₂Cl₂}/CCSD(T)/ def2-TZVPPecp//COSMO_{CH₂Cl₂}/B3LYPD3/def2-TZVPPecp) Zwischenstufen für die Reaktion von **3'a** mit Triflatsäure.^[74]

Für die Untersuchungen wurde ein Modellkomplex **3'a**, welcher einen *P*-Methyl-Substituenten anstelle des *P-tert*-Butyl-Substituenten trägt. Auf dem für die Berechnungen genutzten Niveau führt die Annäherung eines (nackten) Protons nicht zur Protonierung des Rings sondern direkt zu Ringöffnung durch Bruch der C-O-Bindung welche, begleitet von einem Shift des Wolframpentacarbonylfragments, in einem leicht exergonischen Prozess zu Komplex **25a** führt. **25a** wird wahrscheinlich durch eine Verteilung der formalen positiven Ladung über das C-P-O-Gerüst stabilisiert, was von der *side-on*-Komplexierung des Wolframpentacarbonylfragments gestützt wird. Diese (partielle) positive Ladung am C-Atom von **25a** begünstigt einen [1,2]-Shift einer Methylgruppe des benachbarten *tert*-Butyl-Substituenten, was zur Ausbildung eines tertiären Carbeniumions führt (**26a**). Anschließende Zyklisierung (zu **26'a**) gefolgt von Deprotonierung des O-Atoms durch ein Triflat-Anion führt zu dem erstaunlich stabilen Oxaphosphetankomplex **26'a•OTf**. Wie Berechnungen der Ringspannung für das Stammsystem des $\sigma^3\lambda^3$ -Oxaphosphetans (welches sowohl am P-Atom als auch an den C-Atomen nur H-Atome als Substituenten besitzt) (Ringspannung 19.09 kcal/mol) sowie den Molybdänpentacarbonylkomplex dieses Stamm-

systems (20.31 kcal/mol) zeigen,^[75] sollte auch die Ringspannung von **26'a•Otf** im Bereich von 20 kcal/mol liegen. Ein Abbau dieser Ringspannung kann somit als Triebkraft für einen anschließenden nukleophilen Angriff eines Triflatanions auf das P-Atom des Rings angesehen werden. Diese führt dann unter Eliminierung von 2-Methyl-2-buten zum finalen Modellkomplex **24'a**.^[74] Die Energien der Übergangszustände des vorgeschlagenen Mechanismus konnten noch nicht ermittelt werden, daher kann auch kein Energiediagramm gezeigt werden.

Ein spektroskopischer Nachweis des vorgeschlagenen 2-Methyl-2-butens ist bisher nicht gelungen. Dies könnte dadurch erklärt werden, dass das 2-Methyl-2-buten, initiiert durch in der Reaktionsmischung vorhandene Säure, nach Protonierung, kationisch polymerisiert wird.

24a konnte durch Reaktion mit Methanol (**CVII**) zu Komplex **27a** (Schema 4.9) umgesetzt werden. Während **24a** nur *in situ* über seine NMR-Daten nachgewiesen wurde, konnte **27a** durch Entfernen aller flüchtigen Bestandteile der Reaktionsmischung bei vermindertem Druck ($2 \cdot 10^{-2}$ mbar), gefolgt von Extraktion des Rückstands mit *n*-Pentan, in 73%iger Ausbeute (bezogen auf **3a**) als zähflüssiges Öl isoliert und vollständig charakterisiert werden.



Schema 4.9: Generierung von **24a** und weitere Umsetzung zu **27a**.

Einen Vergleich ausgewählter NMR Daten von **27a** mit dem analogen, *P*-Ethyl-substituierten Komplex **CVIIIa** (Schema 4.9), über welchen *Mathey* und Mitarbeiter im Jahre 2016 berichteten,^[76] zeigt Tabelle 4.4.

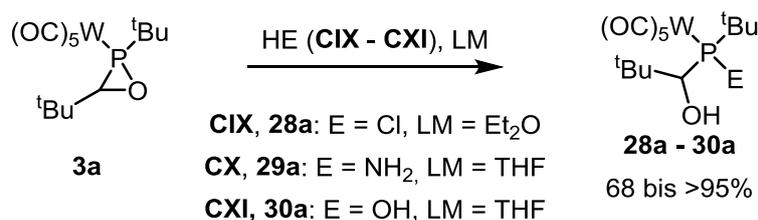
Tabelle 4.4: Vergleich ausgewählter NMR-Daten von **27a** und **CVIIIa**.

| | 27a | CVIIIa |
|---|---------------|---------------|
| $\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}/\text{ppm}$ ($ ^1J_{\text{W,P}} /\text{Hz}$) | 171.7 (298.5) | 163.8 (311.3) |
| $\delta^1\text{H}(\text{OCH}_3)/\text{ppm}$ ($ ^3J_{\text{P,H}} /\text{Hz}$) | 3.75 (12.0) | 3.65 (12.3) |
| $\delta^{13}\text{C}(\text{OCH}_3)/\text{ppm}$ ($ ^2J_{\text{P,C}} /\text{Hz}$) | 54.2 (4.0) | 52.7 (5.6) |

Die aufgeführten NMR-Daten von **27a** zeigen große Ähnlichkeit zu denen von **CVIIIa**, einzig in der chemischen Verschiebung im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sowie den Beträgen der $^1J_{\text{W,P}}$ -Kopplungskonstanten zeigen sich deutliche Unterschiede, diese können jedoch auf den unterschiedlichen *P*-Alkylsubstituenten zurückgeführt werden. In einem aufgenommenen Infrarot (IR)-Spektrum zeigte sich ferner eine sehr breite Bande bei 3543 cm^{-1} , was auf das Vorliegen von OH-Gruppen mit Wasserstoffbrückenbindungen hindeutet.

4.2 Ringöffnungsreaktionen mit kleinen Molekülen

Neben den Reaktionen mit Triflatsäure wurde auch die Reaktivität von **3a** gegenüber weiteren protischen Verbindungen verschiedener Acidität untersucht. Hierzu wurden Chlorwasserstofflösung (**CIX**), Ammoniaklösung (**CX**) und Wasser (**CXI**) genutzt. In allen drei Fällen wurden regio- und, im Falle von **28a** und **30a**, stereoselektive Reaktionen beobachtet, wie in Schema 4.10 gezeigt ist.^[49]


Schema 4.10: Umsetzung von Komplex **3a** mit protischen, kleinen Molekülen.

Diese Reaktionen verliefen in hoher Selektivität und die Komplexe **28a** – **30a** konnten durch Entfernen aller flüchtigen Bestandteile der Reaktionsmischung bei $2 \cdot 10^{-2}$ mbar, gefolgt von mehrfachem Waschen mit *n*-Pentan, in guten bis sehr guten Ausbeuten (68 bis über 95% bezogen auf eingesetztes **3a**) erhalten werden. Auffällig war jedoch die sehr unterschiedliche Stabilität der Komplexe: Während Komplex **29a** be-

reits mit kleinsten Spuren von Wasser zu **30a** reagierte, zeigte **30a** auch nach mehrtägiger Lagerung an Luft keine Anzeichen von Zersetzung oder Folgereaktionen.^[49]

Einen Vergleich ausgewählter NMR Daten von **28a** – **30a** zeigt Tabelle 4.5.

Tabelle 4.5: Ausgewählte NMR-Daten (in CDCl₃ (**28a**, **30a** bzw. THF-*d*₈ (**29a**)) der Verbindungen **28a** - **30a**.

| | $\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}/\text{ppm}$ | $ ^1J_{\text{W,P}} /\text{Hz}$ | $\delta^1\text{H (PCH)}/\text{ppm}$ | $ ^2J_{\text{P,H}} /\text{Hz}$ | $\delta^{13}\text{C}\{^1\text{H}\} \text{ (PCH)}/\text{ppm}$ | $ ^1J_{\text{P,C}} /\text{Hz}$ |
|------------|--|--------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------|--|--------------------------------|
| 28a | 128.9 | 264.5 | 4.09 | 3.6 | 79.1 | 11.0 |
| 29a | 80.9 | 258.5 | 3.69 | 5.9 | 75.6 | 35.4 |
| 30a | 153.1 | 266.5 | 3.80 | 4.9 | 76.0 | 28.1 |

Während die Beträge der $^1J_{\text{W,P}}$ -Kopplungskonstanten in den Verbindungen **28a** – **30a** in einem sehr kleinen Bereich liegen (258.5 Hz – 266.5 Hz), zeigen die großen Unterschiede in den chemischen Verschiebungen deutlich die unterschiedlichen Heteroatomsubstituenten am P-Atom. Wie bei den Li/Cl-Phosphinidenoidkomplexen besprochen, zeigt auch das Resonanzsignal von **28a** im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum eine Schulter, die wieder auf einen Isotopomereffekt des Chlors zurückgeführt werden kann. Auf die chemischen Verschiebungen der Resonanzsignale des PC(H)OH-Fragments zeigte der P-Substituent weder im ^1H - noch im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum einen signifikanten Einfluss, auffällig ist nur der vergleichsweise kleine Betrag der $^1J_{\text{P,C}}$ -Kopplungskonstante in **28a**.

Eine weitere Bestätigung der Strukturen von **28a** – **30a** lieferten von Pulverproben der Verbindungen aufgenommene IR-Spektren, in welchen neben den Absorptionsbanden für die C=O-Streckschwingungen auch eine (**28a**, **30a**) bzw. zwei (**29a**) weitere, eindeutig zuzuordnende Absorptionsbanden beobachtet wurden. Diese konnten den O-H bzw. N-H Streckschwingungen zugeordnet werden (Tabelle 4.6).

Tabelle 4.6: Vergleich ausgewählter IR-Daten der Verbindungen **28a** - **30a**.

| | $\nu(\text{CO})/\text{cm}^{-1}$ | | | $\nu(\text{OH})/\text{cm}^{-1}$ | $\nu(\text{NH})/\text{cm}^{-1}$ |
|------------|---------------------------------|------|------|---------------------------------|---------------------------------|
| 28a | 1895 | 1987 | 2073 | 3350 | - |
| 29a | 1898 | 1986 | 2074 | 3343 | 3140 |
| 30a | 1901 | 1986 | 2075 | 3304* | - |

*: In diesem Falle wurde eine sehr breite Bande beobachtet, was wahrscheinlich auf eine Überlagerung der durch die zwei OH-Funktionen hervorgerufenen Banden zurückzuführen ist.

Bis auf die O-H Streckschwingungen, deren Bandenlage um ungefähr 50 Wellenzahlen variierte ($3304 - 3350 \text{ cm}^{-1}$), sind keine signifikanten Unterschiede in den gezeigten Daten zu erkennen. Des Weiteren sind die Banden der OH- und N-H-Streckschwingungen stark verbreitert, dies ist ein deutlicher Hinweis auf das Vorliegen von Wasserstoffbrückenbindungen im Festkörper.

Zusätzlich ist es auch noch gelungen, für Röntgenstrukturanalysen geeignete Einkristalle der Verbindungen **28a** – **30a** zu erhalten. Das Ergebnis dieser Analysen ist in Abbildung 4.4 vergleichend gezeigt.

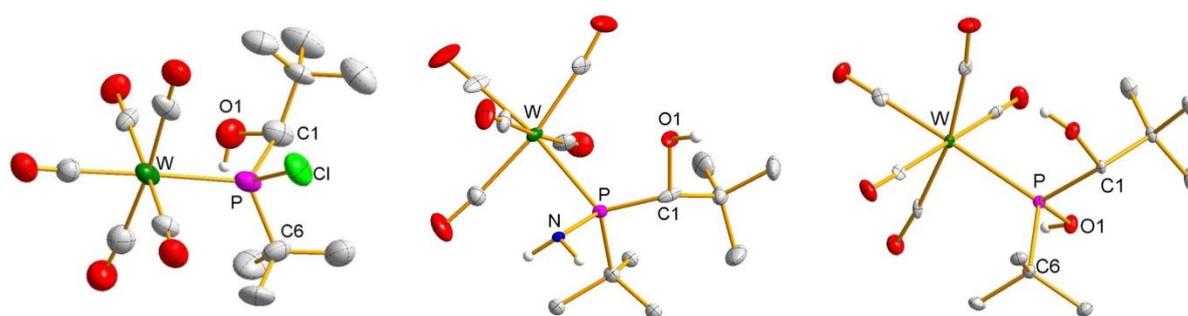


Abbildung 4.4: Molekülstrukturen (von links nach rechts) von **28a** – **30a** im Einkristall; Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; H-Atome (außer der OH- und NH₂-Gruppen) sowie, im Falle von **30a**, ein kokristallisiertes Molekül Chloroform der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt; nur eins von 2 unabhängigen Molekülen in der Elementarzelle von **28a** ist gezeigt; bei **29a** wurde eine Splitlage (50% Besetzung) in Bezug auf die NH₂- und die ^tBu-Gruppe gefunden; Darstellungen mit vollständiger Nummerierung und weiteren Informationen im Anhang B.9 – B.11.

Die Analysen bestätigten die Regio- und, im Falle von **28a** und **30a**, stereoselektive Reaktion, aufgrund der geringen Qualität der Strukturen von **28a** und **29a** soll im Folgenden jedoch nur die Struktur von Verbindung **30a** diskutiert werden. Einen Vergleich ausgewählter Bindungslängen und Bindungswinkel von **30a** mit dem Oxaphosphirankomplex **3a** zeigt Tabelle 4.7.

Tabelle 4.7: Vergleich ausgewählter Bindungslängen/Å und Winkel/° der Verbindungen **30a** und **3a**.

| | 30a | 3a |
|---------------|------------|-----------|
| P-W | 2.5505(14) | 2.500(3) |
| P-C1 | 1.897(5) | 1.795(12) |
| P-C6 | 1.886(5) | 1.870(11) |
| C1-O | 1.440(6) | 1.485(13) |
| O-C1-P | 105.1(3) | 60.3(5) |

Die Ringöffnung führt zu einer signifikanten Verlängerung der P-W-Bindung. Anders als im Falle von Oxaphosphirankomplex **3a**, wo die endozyklische P-C1-Bindung signifikant kürzer war als die exozyklische P-C6-Bindung, sind in **30a** beide P-C-Bindungen annähernd gleich lang. Insbesondere die P-C1-Bindung wird signifikant länger, aber auch die P-C6-Bindung wird leicht gedehnt, so dass am Ende beide P-C-Bindungen in **30a** etwas länger sind als in Trialkylphosphanen ($1.855 \text{ \AA}^{[60]}$). Auch der sehr kleine endozyklische O1-C1-P-Winkel in **3a** nähert sich in **30a** dem idealen Tetraederwinkel von 109.5° stark an. Auf den Winkel am Phosphoratom (C1-P-O1) soll an dieser Stelle nicht eingegangen werden, da die Verknüpfung der Atome in **3a** nicht erhalten bleibt.

Im Gegensatz zu allen anderen Strukturen, die in dieser Arbeit gezeigt sind, kristallisierte Verbindung **30a** in der nicht zentrosymmetrischen Raumgruppe $P2_12_12_1$. Der für diese Struktur bestimmte Flack Parameter^[77] von $0.022(8)$ liegt nahe bei 0, was zeigt, dass im vermessenen Kristall beinahe ausschließlich das in Abbildung 4.4 gezeigte Enantiomer, in welchem das P-Atom S-konfiguriert und das C-Atom (C1) R-konfiguriert ist, vorhanden war. Dies bedeutet gleichzeitig, dass die Hydrolyse unter Inversion der Konfiguration eines der Stereozentren abläuft, da in **3a** beide Stereozentren die gleiche Konfiguration aufwiesen (R,R bzw. S,S).

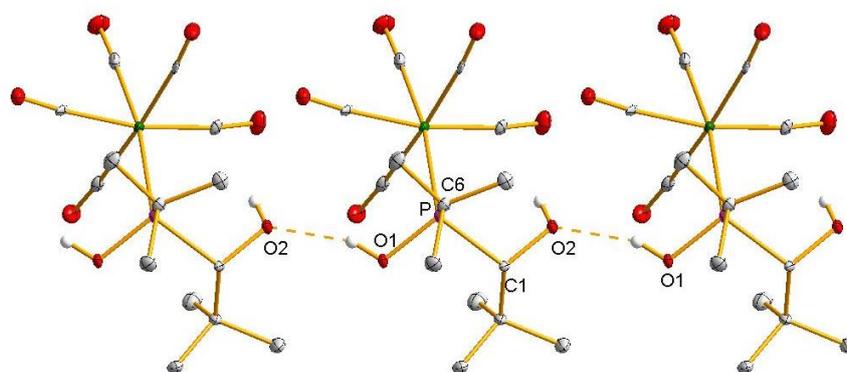


Abbildung 4.5: Ausschnitt der Packung von **30a** im Einkristall mit Blickrichtung entlang der kristallographischen c-Achse; Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; H-Atome (außer den OH- Gruppen) sowie fehlgeordnetes, kokristallisiertes Chloroform der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. Die dargestellten Wasserstoffbrückenbindungen (gestrichelt) haben eine Länge von 1.98 \AA , der intermolekulare O1-O2-Abstand beträgt $2.779(5) \text{ \AA}$.

Eine Analyse der Packung der Moleküle im Einkristall zeigt, dass sie sich entlang der kristallographischen a-Achse zu Ketten anordnen, in welchen die Moleküle durch O1-H-O2-Wasserstoffbrückenbindungen (Länge 1.98 \AA) miteinander verbunden sind

(Abbildung 4.5), was somit die Befunde der Schwingungsspektroskopie stützt. Abbildung 4.6 zeigt einen Ausschnitt aus der erhaltenen Struktur von **30a** im Einkristall mit Blickrichtung entlang der kristallographischen a-Achse. Gut zu erkennen ist die hochsymmetrische Stapelung entlang der a-Achse durch totale Überlagerung hintereinanderliegender Moleküle.

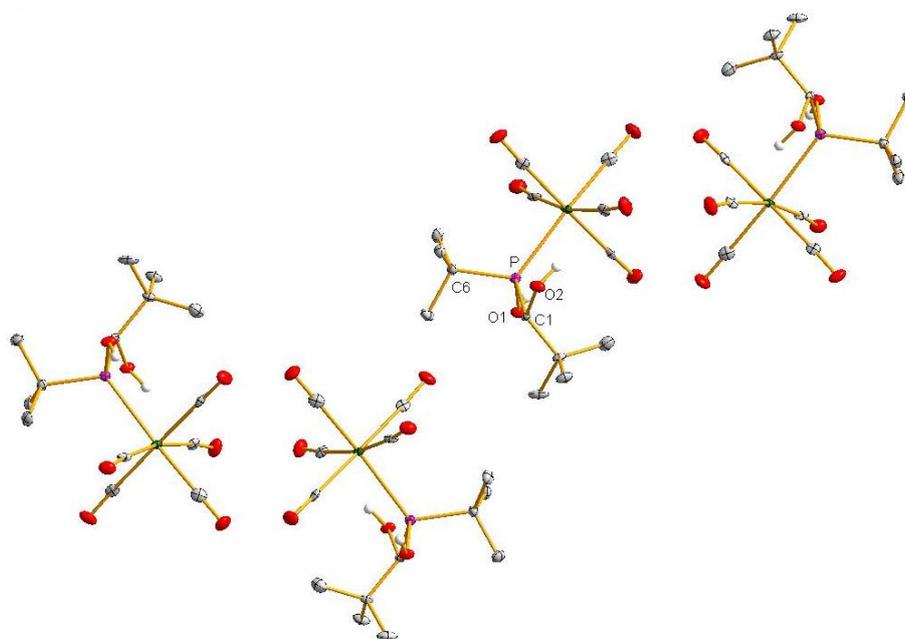
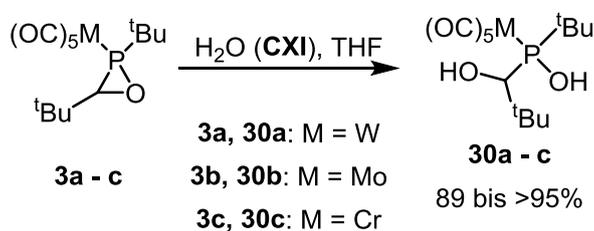


Abbildung 4.6: Ausschnitt der Packung von **30a** im Einkristall mit Blickrichtung entlang der kristallographischen a-Achse; Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; H-Atome (außer den OH- Gruppen) sowie kokristallisiertes Chloroform der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt.

Mittels Hydrolyse der Komplexe **3b,c** waren ebenfalls die zu **30a** analogen Molybdän- und Chromkomplexe **30b,c** zugänglich (Schema 4.11).



Schema 4.11: Hydrolysereaktionen der Komplexe **3a - c**.

Auch diese beiden Reaktionen verliefen hochselektiv und die Produkte konnten in sehr guten Ausbeuten (89 bis über 95 %) isoliert werden. Eine Übersicht über ausgewählte NMR-Daten der Verbindungen **30a** – **c** zeigt Tabelle 4.8.

Tabelle 4.8: Übersicht über ausgewählte NMR-Daten der Verbindungen **27a** - **c**.

| | $\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}/\text{ppm}$ | $ ^1J_{\text{W,P}} /\text{Hz}$ | $\delta^1\text{H (PCH)}/\text{ppm}$ | $ ^2J_{\text{P,H}} /\text{Hz}$ | $\delta^{13}\text{C}\{^1\text{H}\} \text{ (PCH)}/\text{ppm}$ | $ ^1J_{\text{P,C}} /\text{Hz}$ |
|------------|--|--------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------|--|--------------------------------|
| 30a | 153.1 | 266.5 | 3.80 | 4.9 | 76.0 | 28.1 |
| 30b | 171.9 | - | 3.77 | 4.7 | 75.7 | 22.2 |
| 30c | 189.4 | - | 3.92 | 5.8 | 77.3 | 24.6 |

Die chemischen Verschiebungen der Resonanzsignale im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigen ebenfalls einen Schwermetalleffekt, die weiteren NMR-Daten des Liganden werden jedoch, wie bereits bei **3a** – **c** besprochen, nicht von dem Metall beeinflusst. Auch in den erhaltenen schwingungsspektroskopischen Daten (Tabelle 4.9) zeigen sich keine weiteren Auffälligkeiten oder signifikanten Unterschiede.

Tabelle 4.9: Vergleich ausgewählter IR-Daten von **30a** - **c**.

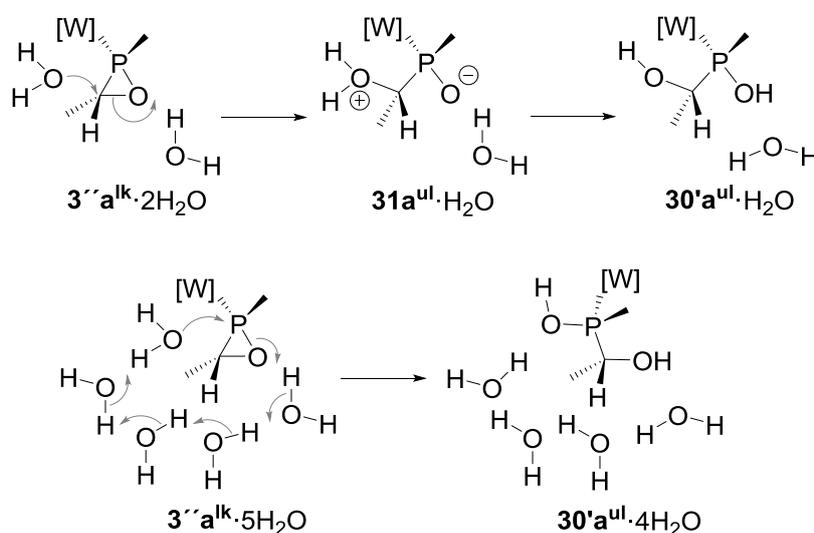
| | $\nu(\text{CO})/\text{cm}^{-1}$ | | | $\nu(\text{OH})/\text{cm}^{-1}$ |
|------------|---------------------------------|------|------|---------------------------------|
| 30a | 1901 | 1986 | 2075 | 3304 |
| 30b | 1907 | 1994 | 2076 | 3303 |
| 30c | 1901 | 1984 | 2065 | 3273 |

Wie bereits für **30a** erwähnt, waren die den OH-Streckschwingungen zugeordneten Banden auch bei **30b** und **30c** stark verbreitert, was darauf hindeutet, dass auch hier im Festkörper Wasserstoffbrückenbindungen vorliegen. Da es jedoch nicht gelang Einkristalle dieser Verbindungen zu erhalten, war eine weitere Überprüfung oder ein Vergleich der Strukturparameter im Festkörper nicht möglich.

Um weitere Einblicke in den Mechanismus der Reaktion von **3a** mit Wasser zu erhalten, wurden von *Espinosa Ferao* (Universität Murcia, Spanien) quantenchemische Untersuchungen ($\text{COSMO}_{\text{wasser}}/\text{CCSD(T)}/\text{def2-TZVPP}(\text{ecp})//\text{COSMO}_{\text{wasser}}/\text{B3LYP-D3}/\text{def2-TZVP-Niveau}$) durchgeführt.^[49] Aus Gründen der Recheneffizienz wurde als Modell ein *trans* 2,3-Dimethyloxaphosphirankomplex **3''a^{lk}**, in welchem, wie für **3a** gefunden, beide Stereozentren die gleiche relative Konfiguration zueinander besitzen („like“ relative Konfiguration beider chiraler Zentren), verwendet

(weitere Details finden sich in Anhang C.3). Zunächst wurde die Ringöffnung des Modellkomplexes durch zwei explizite Wassermoleküle untersucht.

Die schrittweise Annäherung eines Wassermoleküls an das C- oder P-Atom (von der dem Sauerstoff gegenüberliegenden Seite) des Oxaphosphiranrings (Schema 4.12 oben) führt, über eine moderat hohe Aktivierungsbarriere ($\Delta E_{\text{ZPE}}^\ddagger = 22.32$ kcal/mol, Abbildung 4.7 roter Pfad), zum zwitterionischen Komplex **31a^{ul}**, aus welchem sich dann über ein Säure-Base Gleichgewicht die finale Modellverbindung **30'a^{ul}·H₂O** bildet.



Schema 4.12: Vorgeschlagener Mechanismus der Hydrolyse von Modellkomplex **3''a^{lk}**.

Eine Annäherung eines der beiden Wassermoleküle von der anderen Seite des Moleküls (gegenüber dem C-Atom des Oxaphosphiranrings) führte zu keinem Hydrolysepfad, dies konnte jedoch durch den Einsatz von mindestens drei expliziten Wassermolekülen bewerkstelligt werden. Dieser Angriff am P-Atom verläuft über eine moderat hohe Aktivierungsbarriere ($\Delta E_{\text{ZPE}}^\ddagger = 26.96$ kcal/mol) von dem anfänglich gebildeten van der Waals Komplex **3''a^{lk}·3H₂O** und führt dann exergonisch ($\Delta E_{\text{ZPE}} = -20.04$ kcal/mol) zum Hydrolyseprodukt **30'a^{lk}** (als korrespondierender **30'a^{lk}·2H₂O** Komplex) unter Retention der Konfiguration an beiden Stereozentren (P und C), was im Widerspruch zu den experimentellen Befunden zu **30a** steht (Abbildung 4.7, violetter Pfad).

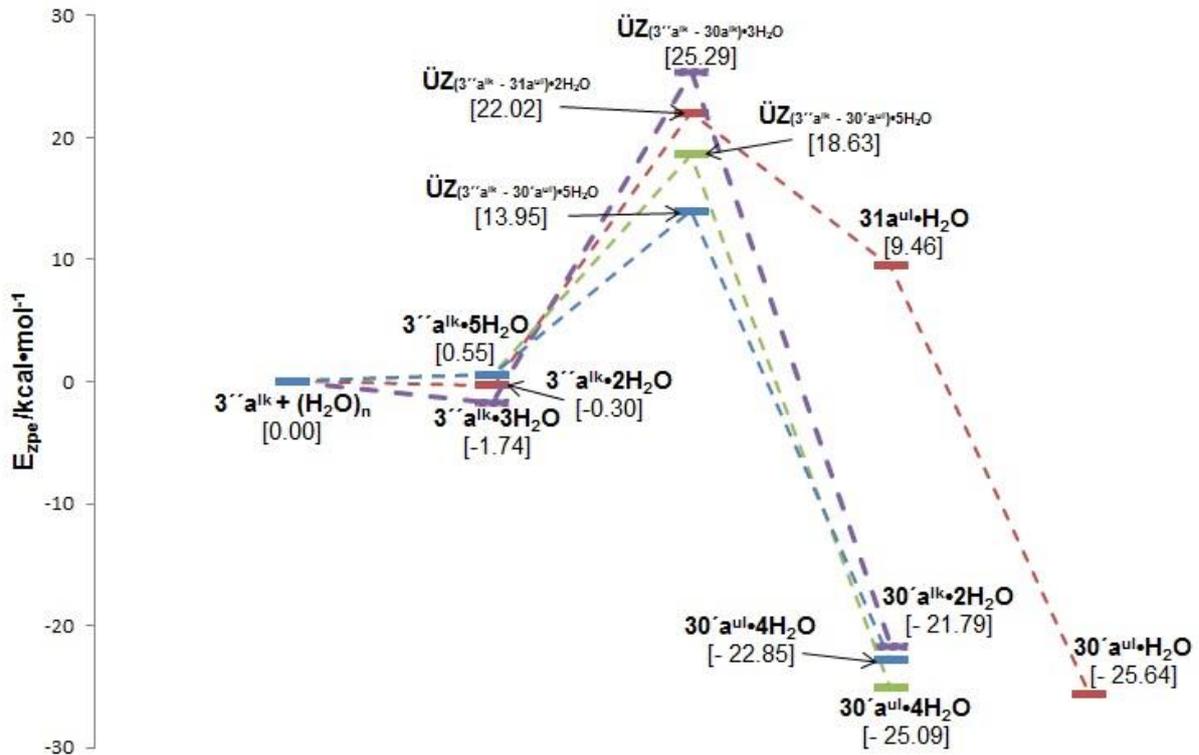


Abbildung 4.7: Berechnete (COSMO_{wasser}/CCSD(T)/def2-TZVPP(ecp)// COSMO_{wasser}/B3LYP-D3/def2-TZVP) Nullpunktsenergie-korrigierte relative Energien (E_{ZPE} in kcal/mol) für den vorgeschlagenen Mechanismus zur Hydrolyse von Modellkomplex $3''a^{lk}$.

Der energetisch günstigste, berechnete Hydrolysepfad resultierte aus einem S_N2 -Angriff eines O-Atoms des Wassers auf das P-Atom des Oxaphosphiranrings von der dem O-Atom des Rings entgegengesetzten Seite unter Einbeziehung von fünf expliziten Wasseratomen, was einen effektiven Protonentransfer auf das Sauerstoffatom des Oxaphosphiranrings erlaubte (Schema 4.12 unten). Diese durch fünf Wassermoleküle verursachte Hydrolyse durch Angriff am Phosphor verläuft über einen niedrigen Übergangszustand ($\Delta E_{ZPE}^\ddagger = 13.40$ kcal/mol, Abbildung 4.7 blauer Pfad) und liefert exergonisch ($\Delta E_{ZPE} = -23.40$ kcal/mol) das finale (Modell)produkt $30'a^{ul}\cdot 4H_2O$ mit der erwarteten, invertierten, relativen „unlike“ (*ul*) Konfiguration der Stereozentren.

Die berechnete Struktur des Übergangszustandes des energetisch günstigsten Pfades zeigt Abbildung 4.8.

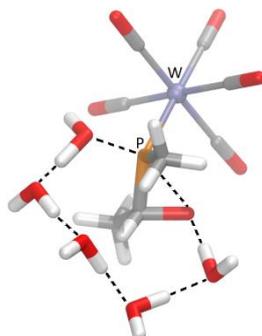


Abbildung 4.8: Berechneter (COSMO_{wasser}/B3LYP-D3/def2-TZVP(ecp)) Struktur des Übergangszustandes für den energetisch günstigsten Reaktionspfad von $30^a^{ul} \cdot 5H_2O$ zu $30^a^{ul} \cdot 4H_2O$.

Ein alternativer Angriff dieser aus fünf Wassermolekülen bestehenden Kette auf das C-Atom des Oxaphosphiranrings, was zu einem Bruch der C-O-Bindung führen würde, führte über eine leicht höhere Aktivierungsbarriere zum gleichen Diastereomer $30^a^{ul} \cdot 4H_2O$ (Abbildung 4.7, grüner Pfad). Hierbei muss darauf hingewiesen werden, dass die Energieunterschiede aller berichteten $30^a \cdot nH_2O$ Spezies hauptsächlich auf spezielle, nichtkovalente Wechselwirkungen im ersten nach dem entsprechenden Übergangszustand (ÜZ) erreichten lokalen Minimum zurückzuführen sind und nicht auf die Diastereomere 30^a^{ul} und 30^a^{lk} selbst, deren Energien sich bei dem für die Optimierung gewählten Basissatz um weniger als 0.4 kcal/mol unterscheiden.

4.3 Zylokondensationsreaktionen von **30a**

Das in Komplex **30a** gefundene Strukturmotiv ähnelt dem eines 1,2-Diols, eine Stoffklasse, die nach ihrem einfachsten Vertreter auch als „Glykole“ bezeichnet wird. Glykole, insbesondere Ethylenglykol (1,2-Ethandiol) und Propylenglykol (1,2-Propan-diol), sind eine industriell bedeutende Substanzklasse, deren Reaktivität insbesondere durch (Poly)kondensationsreaktionen bestimmt wird.^[17] Zum Vergleich der Reaktivität beider Substanzklassen (Glykole und Phosphaglykole) wurden zunächst Zylokondensationsreaktionen von **30a** mit Elementdi-/trichloriden der Gruppen 14 und 15 untersucht. Wurde z.B. Phosphortrichlorid (**CXII**) bei Raumtemperatur zu einer Lösung von **30a** in Dichlormethan gegeben, konnte im Verlauf einer Woche kein Reaktionsumsatz per $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Messung beobachtet werden. Gab man zu der Lösung jedoch einen Überschuss Triethylamin, so führte dies zu einer schlagartigen Bildung eines farblosen Niederschlags von Triethylammoniumchlorid sowie von Komplex **32a**. Dieser konnte durch Entfernen aller flüchtigen Bestandteile der Reak-

tionsmischung bei $2 \cdot 10^{-2}$ mbar, gefolgt von Extraktion des Produkts aus dem Rückstand mit *n*-Pentan, in 73%iger Ausbeute, bezogen auf eingesetztes **30a**, isoliert werden (Schema 4.13). Auffällig war auch hier die sehr hohe Diastereoselektivität der Reaktion. Das Entstehen von lediglich einem Isomer konnte auf Grundlage des eindeutigen NMR-Musters mit nur einem Satz an Resonanzsignalen belegt werden, wie aus dem in Abbildung 4.9 gezeigten $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zu entnehmen ist. Dies bedeutet, dass das Stereozentrum am neu eingebauten Phosphor-Zentrum stereoselektiv erzeugt wurde.

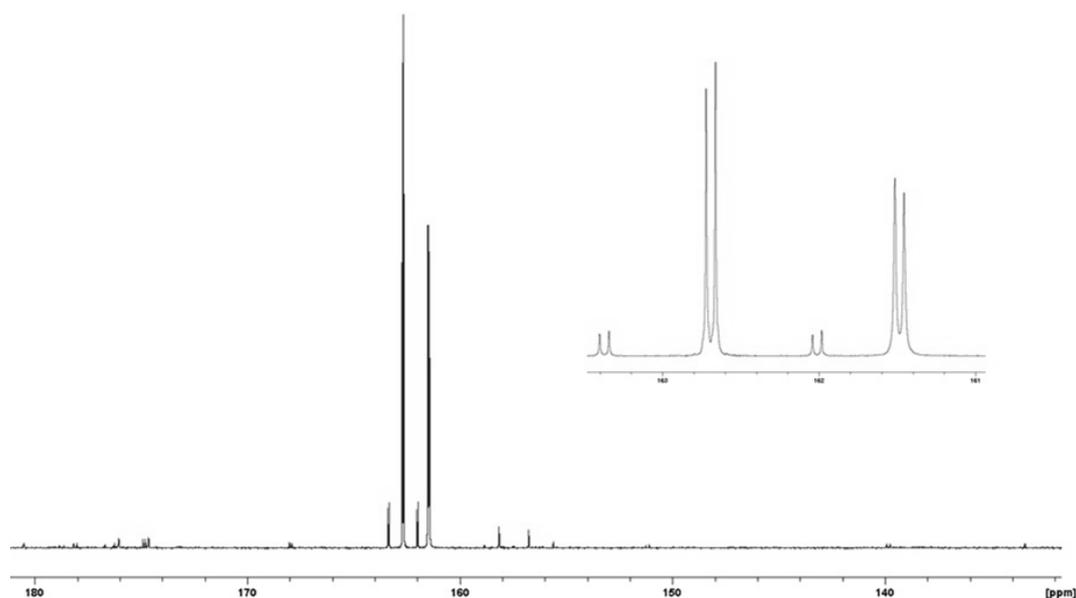
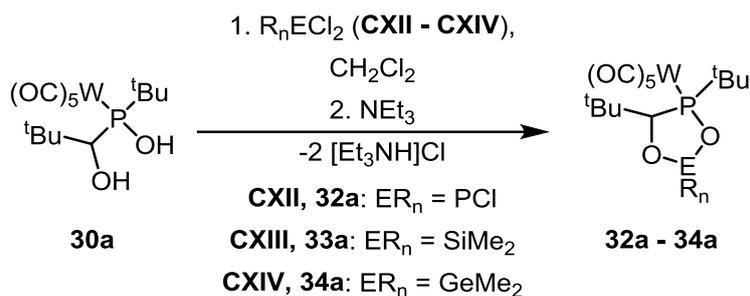


Abbildung 4.9: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **32a** sowie Vergrößerung der Resonanzsignale des Produkts.

Die über den gesamten Messbereich verteilt erkennbaren, kleinen Resonanzsignale konnten keinen zu **32a** isomeren oder anderen bekannten Verbindungen zugeordnet werden, in Summe machen sie jedoch weniger als 8 % der Produktmischung (nach $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Integration) aus.

Die Komplexe **33a** und **34a** konnten aus der Umsetzung von **30a** mit Dichlordimethylsilan (**CXIII**) respektive Dichlordimethylgerman (**CXIV**) in Dichlormethan, gefolgt von Zugabe von Triethylamin, in Ausbeuten von 80% ($\text{R}_n\text{E} = \text{Me}_2\text{Si}$) bzw. 58% ($\text{R}_n\text{E} = \text{Me}_2\text{Ge}$), bezogen auf eingesetztes **30a**, erhalten werden.



Schema 4.13: Zyklisierungsreaktionen von **30a** mit Elementdi-/trichloriden der Gruppen 14 und 15.

Einen Vergleich ausgewählter NMR-Daten der Verbindungen **32a** – **34a** mit dem Eduktkomplex **30a** zeigt Tabelle 4.10.

Tabelle 4.10: Vergleich ausgewählter NMR-Daten (in $CDCl_3$) von **32a** - **34a** mit **30a**.

| | $\delta^{31}P\{^1H\}/ppm$ | $ ^1J_{W,P} /Hz$ | δ^1H (PCH)/ppm | $ ^2J_{P,H} /Hz$ | $\delta^{13}C\{^1H\}$ (PCH)/ppm | $ ^1J_{P,C} /Hz$ |
|------------|---|------------------|-----------------------|------------------|---------------------------------|------------------|
| 32a | 162.7, 161.5 (P-Cl) ($ ^{2/3}J_{P,P} = 12.1$ Hz) | 275.0 | 5.19 | 5.4 | 99.9 | 8.3 |
| 33a | 155.6 | 270.2 | 4.55 | 8.8 | 97.9 | 7.2 |
| 34a | 141.9 | 265.4 | 4.34 | 8.5 | 98.9 | 4.6 |
| 30a | 153.1 | 266.5 | 3.80 | 4.9 | 76.0 | 28.1 |

Die in Tabelle 4.10 aufgeführten Daten zeigen, dass der Betrag der $^1J_{W,P}$ -Kopplungskonstante in den Kondensationsprodukten in Abhängigkeit von dem zwischen den beiden Sauerstoffatomen gebundenen Element von P (**32a**) über Si (**33a**) zu Ge (**34a**) abnimmt. Auch die chemische Verschiebung des direkt an den Ring gebundenen H-Atoms nimmt der gleichen Reihe folgend ab, allerdings ist in den Beträgen der $^2J_{P,H}$ -Kopplungskonstanten dieser Trend nur innerhalb der Elemente der 14. Gruppe (Si, Ge) zu beobachten, im Falle des Komplexes mit PCI-Fragment ist der Betrag der $^2J_{P,H}$ -Kopplungskonstante deutlich kleiner. Im Vergleich zum Eduktkomplex **30a** sind die chemischen Verschiebungen der Resonanzsignale des endozyklischen C-H-Fragments der Komplexe **32a** – **34a** sowohl im 1H - als auch im $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum zu tieferem Feld verschoben.

Durch Kristallisation aus einer gesättigten Lösung von **32a** bzw. **34a** in *n*-Pentan konnten von den Verbindungen Einkristalle gewonnen werden. Die Ergebnisse von an diesen Einkristallen durchgeführten Röntgenstrukturanalysen sind in Abbildung 4.10 gezeigt.

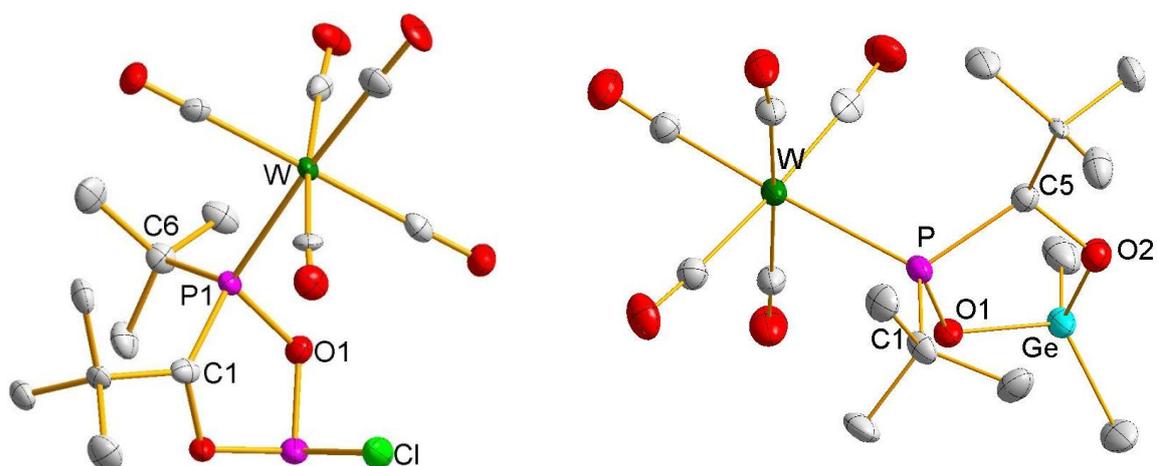


Abbildung 4.10: Molekülstrukturen von **32a** (links) und **34a** (rechts) im Einkristall; Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; H-Atome der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt; Darstellungen mit vollständiger Nummerierung und weiteren Informationen im Anhang B.12 und B.13.

Da die erhaltene Struktur von **34a** nur eine sehr schlechte Qualität aufwies, sollen die Strukturdaten hier nicht weiter besprochen werden. Beide Strukturen belegen jedoch konstitutionell eindeutig die Bildung des fünfgliedrigen Heterozyklus sowie, im Falle von **32a**, dass keine Wanderung des Wolframpentacarbonylfragments von P1 zu P2 erfolgt ist.

Tabelle 4.11: Vergleich ausgewählter Bindungslängen/Å und Bindungswinkel/° der Komplexe **32a** und **30a**.

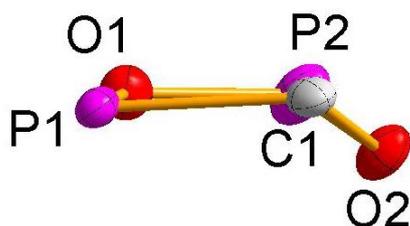


Abbildung 4.11: Reduzierte Darstellung des 5-Rings von **32a** im Einkristall; Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

| | 32a | 30a |
|----------|------------|------------|
| P1-W | 2.5061(16) | 2.5505(14) |
| P1-C6 | 1.876(6) | 1.886(5) |
| P-C1 | 1.883(7) | 1.897(5) |
| P1-O1 | 1.674(5) | 1.616(4) |
| P2-O1 | 1.618(5) | - |
| P2-O2 | 1.610(5) | - |
| O1-P1-C1 | 91.7(3) | 103.3(2) |
| O1-P2-O2 | 96.6(2) | - |

Abbildung 4.11 zeigt eine reduzierte Ansicht des Heterozyklus von **32a**. Der Ring nimmt eine leicht verdrehte Briefumschlagkonformation ein, wobei das Atom O2 um

0.51 Å aus der durch die anderen 4 Ringatome aufgespannten besten Ebene hinaussteht. Der Flächenwinkel zwischen den beiden Ebenen, welche durch die Atome P1, O1, P2, C1 bzw. C1, O2, P2 definiert werden, beträgt 37.7°.

Ein Vergleich der Bindungslängen und Bindungswinkel der Komplexe **32a** und **30a** (Tabelle 4.11) zeigt, dass die Cyclokondensation zu einer signifikanten Verlängerung der P-O1-Bindung sowie einer signifikanten Verkleinerung des endozyklischen O1-P1-C1-Winkels führt. Die P-C-Bindungslängen bleiben hingegen nahezu unbeeinflusst.

4.4 Reaktionen mit anionischen Nukleophilen

Vor dem Hintergrund, dass nukleophile Ringöffnungsreaktionen von Epoxiden durch Alkoholate oft den ersten Schritt von anionischen Polymerisationsreaktionen darstellen,^[16] ist es verwunderlich, dass bisher keine Berichte über Studien zu Reaktionen von Oxaphosphirankomplexen mit solchen Verbindungen vorliegen. Aufgrund der hohen Affinität von Phosphor zu Sauerstoff sollte die Umsetzung von **3a** mit einem Alkoholat durch einen Angriff des (formal) negativ geladenen Sauerstoffatoms auf das P-Atom des Rings eingeleitet werden. Dies könnte dann, durch Bruch der P-O-Bindung des Rings, zur Ausbildung eines neuen, sterisch anspruchsvollen Alkoholats führen, welches durch einen Angriff auf ein weiteres Molekül **3a** zu einer Kettenfortpflanzung beitragen würde. Alternativ wären jedoch auch eine Deprotonierung des Rings-CH-Atoms oder ein Bruch der P,C-Bindung möglich. Da jedoch nur die Bildung eines neuen Alkoholats eine Möglichkeit zur Polymerisation eröffnet, wurde zunächst die äquimolare Reaktion von **3a** mit dem sterisch anspruchsvollen Kalium-*tert*-Butanolat (KO^{*t*}Bu, **CXV**) untersucht. Hierdurch sollte evaluiert werden, ob **3a** durch ein sterisch anspruchsvolles Alkoholat nukleophil angegriffen werden kann, oder ob es stattdessen zu einer Deprotonierung des Ring-C-Atoms kommt.

Wurde **3a** in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur mit einem Äquivalent Kalium-*tert*-Butanolat (**CXV**) umgesetzt (Schema 4.14), färbte sich die Lösung unmittelbar tiefrot, und im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum wurde ein Resonanzsignal eines Hauptprodukts **35a** mit einer chemischen Verschiebung von 198.8 ppm sowie einer sehr kleinen ¹J_{W,P}-Kopplungskonstante, deren Betrag nur 76.8 Hz betrug, beobachtet. Ähnliche NMR-Charakteristika (chemische Verschiebung bei tiefem Feld im ³¹P{¹H}-

NMR-Spektrum, gepaart mit einem sehr kleinen Betrag der $^1J_{W,P}$ -Kopplungskonstante) wurden bereits bei den Li/Cl-Phosphinidenoidkomplexen **2a–c** (Kapitel 3.1) aufgefunden. Auch die von *Streubel* und Mitarbeitern synthetisierten Li/OR-Phosphinidenoidkomplexe **CVIa – CVIIIa** (Abbildung 4.12)^[51,78] zeigten Resonanzsignale bei sehr tiefem Feld im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum gepaart mit Beträgen der $^1J_{W,P}$ -Kopplungskonstanten von ca. 69 – 85 Hz (Tabelle 4.12).

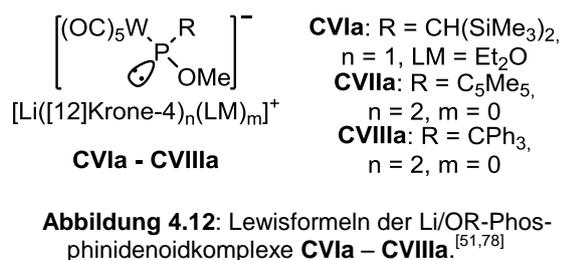
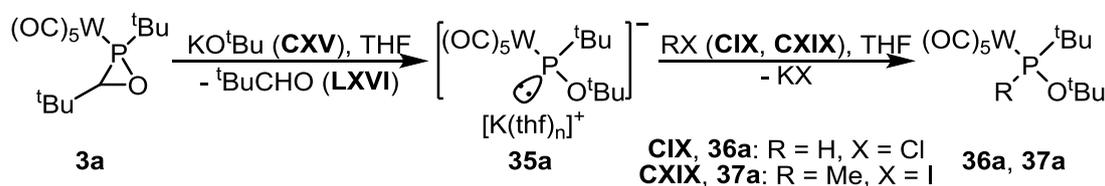


Tabelle 4.12: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten von **CVIa – CVIIIa**.

| | CVIa ^[78] | CVIIa ^[51] | CVIIIa ^[51] |
|--|-----------------------------|------------------------------|-------------------------------|
| $\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}/\text{ppm}$ | 209.6 | 280.1 | 289.5 |
| $ ^1J_{W,P} /\text{Hz}$ | 68.7 | 82.9 | 84.0 |

Dies legt den Schluss nahe, dass es sich bei **35a** um einen K/OR-Phosphinidenoidkomplex handelt (Schema 4.14). Dass die chemische Verschiebung von **35a** bei (tlw. deutlich) höherem Feld liegt als die von **CVIa – CVIIIa** ist vermutlich auf einen Metall- (K gegenüber Li) und Substituenteneinfluss (O^tBu gegenüber OMe sowie unterschiedliche *P*-Substituenten) zurückzuführen.



Schema 4.14: Reaktion von **3a** mit KO^tBu sowie Abfangreaktionen des Primärprodukts **35a**.

Ein Nachweis des in der Reaktion von **3a** mit Kalium-*tert*-butanolat als Nebenprodukt gebildeten Pivalaldehyds (**LXVI**) gelang anhand der spezifischen Resonanzsignale im ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nach Durchführung der Reaktion in deuteriertem Tetrahydrofuran, gefolgt von Abkondensation ($2 \cdot 10^{-2}$ mbar) aller flüchtigen Bestandteile der Reaktionsmischung, und Untersuchung selbiger mittels ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie.

Frühere Untersuchungen von Li/OR-Phosphinidenoidkomplexen durch *Streubel* und Mitarbeiter zeigten, dass diese gegenüber Halogenwasserstoffen sowie Alkylhalogeniden phosphanidartig unter Substitution reagieren.^[78] Daher wurde auch die

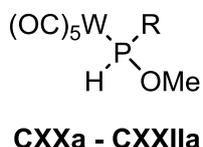
Reaktion von **35a** mit solchen Verbindungen untersucht. Die Umsetzung von **35a** mit Chlorwasserstofflösung (**CIX**) oder Iodmethan (**CXIX**) führte selektiv zur Bildung der Komplexe **36a** bzw. **37a**, welche in Ausbeuten von 87% (**CIX**) bzw. 57% (**CXIX**) in Bezug auf eingesetztes **3a** isoliert werden konnten (Schema 4.15). Die Bildung dieser Produkte belegt insofern auch die intermediäre Bildung des K/OR-Phosphinidenoidkomplexes **35a**.

Tabelle 4.13 gibt einen Überblick über ausgewählte $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten der Komplexe **35a–37a**.

Tabelle 4.13: Übersicht über ausgewählte ^{31}P -NMR-Daten der Verbindungen **35a** bis **37a**.

| | $\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}/\text{ppm}$ | $ ^1J_{\text{W,P}} /\text{Hz}$ | $ ^1J_{\text{P,H}} /\text{Hz}$ |
|------------|--|--------------------------------|--------------------------------|
| 35a | 198.8 | 76.8 | - |
| 36a | 104.3 | 268.7 | 308.8 |
| 37a | 128.6 | 270.8 | - |

Die Beträge der $^1J_{\text{W,P}}$ -Kopplungskonstanten der Komplexe **36a** und **37a** liegen in einem Bereich, der auch für die Komplexe **28a – 30a** sowie **32a – 34a** beobachtet wurde und somit als typisch für $\sigma^3\lambda^3$ -Phosphankomplexe mit einem Heteroatoms substituenten sowie zwei Alkyl- oder H-Substituenten angesehen werden kann. Auch der Betrag der $^1J_{\text{P,H}}$ -Kopplungskonstante in **36a** ist in einem typischen Bereich für $\sigma^3\lambda^3$ -Phosphankomplexe, wie der Vergleich mit den analogen Verbindungen **CXXa – CXXIIa** (Abbildung 4.13, Tabelle 4.14) zeigt.



CXXa: R = CH(SiMe₃)₂

CXXIa: R = C₅Me₅

CXXIIa: R = CPh₃

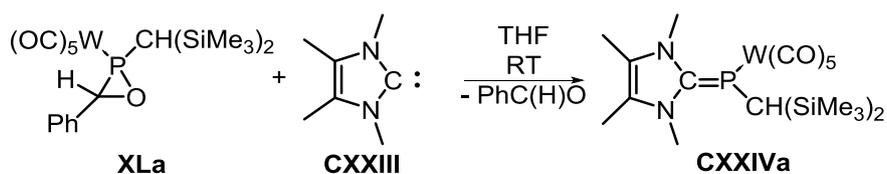
CXXa - CXXIIa

Abbildung 4.13: Lewisformeln der Alkoxyphosphankomplexe **CXXa – CXXIIa**.^[51,78]

Tabelle 4.14: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten von **CXXa - CXXIIa**.

| | CXXa ^[78] | CXXIa ^[51] | CXXIIa ^[51] |
|--|-----------------------------|------------------------------|-------------------------------|
| $\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}/\text{ppm}$ | 109.7 | 133.5 | 128.5 |
| $ ^1J_{\text{W,P}} /\text{Hz}$ | 267.0 | 277.4 | 273.8 |
| $ ^1J_{\text{P,H}} /\text{Hz}$ | 320.7 | 314.3 | 342.0 |

Die Abspaltung eines Äquivalents Aldehyd aus einem Oxaphosphirankomplex wurde zuvor lediglich bei der Umsetzung des *P*-CH(SiMe₃)₂-substituierten Oxaphosphirankomplexes **XLa** mit 1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden (**CXXIII**) beobachtet (Schema 4.15).^[79]



Schema 4.15: Umsetzung von Oxaphosphorankomplex **XLa** mit 1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden (**CXXIII**).^[79]

Diese Reaktion ergab den neutralen Komplex **CXXIVa**, welcher sich am besten durch die in Abbildung 4.14 gezeigten mesomeren Grenzformeln beschreiben ließ.

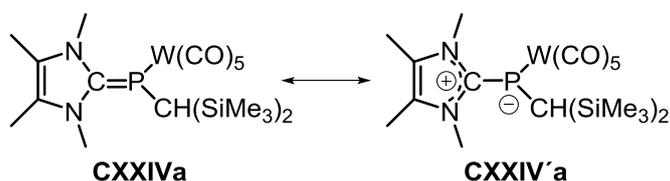
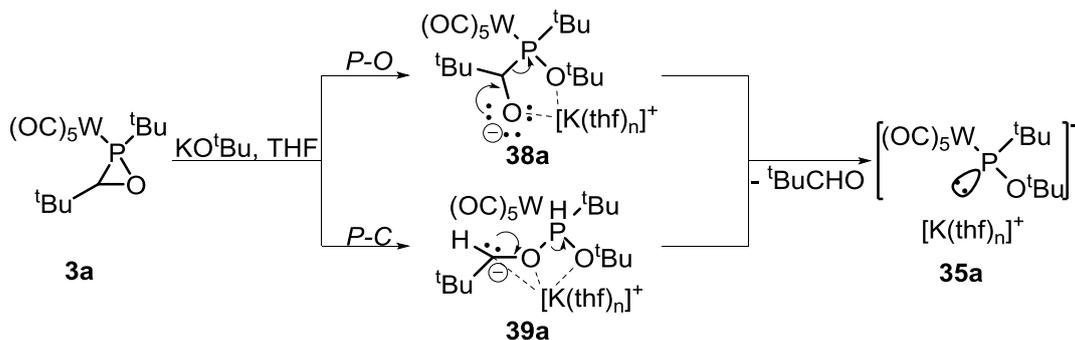


Abbildung 4.14: Mesomere Grenzformeln zur Beschreibung von **CXXIVa**.^[79]

Da zu dem Mechanismus der in Schema 4.15 gezeigten Reaktion zu **CXXIVa** keine weiteren Angaben gemacht wurden und auch kein Beleg für die Bildung des als Nebenprodukt genannten Aldehyds gegeben wurde, soll an dieser Stelle ein möglicher Mechanismus für die Reaktion von **3a** mit Kalium-*tert*-butanolat vorgeschlagen und diskutiert werden. Dieser wird zurzeit auch von *Espinosa Ferao* (Murcia, Spanien) mittels quantenchemischer Untersuchungen evaluiert.

Als erster Schritt wird ein nukleophiler Angriff des *tert*-Butanolatanions an das Phosphorzentrum von **3a** angenommen, was, nach Bruch der P-O- oder der P-C-Bindung des Oxaphosphoranrings, zu den Komplexen **38a** bzw. **39a** führt (Schema 4.16). Hierbei wäre zusätzlich, insbesondere bei dem Pfad zu **38a**, eine vorherige Aktivierung des Rings durch eine Koordination des Kaliumkations an das Sauerstoffatom denkbar.



Schema 4.16: Vorgeschlagener Mechanismus und Zwischenprodukte für die Bildung von **35a**.

Aufgrund des sterischen Drucks, erzeugt durch die räumliche Nähe der beiden ^tBu-Substituenten sowie des Wolframpentacarbonylfragments, wird aus **38a** bzw. **39a** dann ein Äquivalent Pivalaldehyd unter Bildung von **35a** abgespalten. Hinweise auf die intermediäre Bildung solcher Zwischenprodukte gab unter anderem eine Reaktionsverfolgung, in Anwesenheit von zugesetztem [18]Krone-6, mittels ³¹P{¹H}-NMR-Spektroskopie bei variablen Temperaturen. Der Kronenether wurde hier hinzugefügt, um das Kaliumkation zu koordinieren und somit auch das Produkt zu stabilisieren (analog zu der Verwendung von [12]Krone-4 bei Li/Cl-Phosphinidenoidkomplexen), aber auch um die Ringsauerstoff-Aktivierungshypothese zu prüfen. Hierbei zeigte sich das intermediäre Auftreten des Resonanzsignals eines Zwischenprodukts im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum mit einer chemischen Verschiebung von 148.6 ppm ($|^1J_{W,P}| = 266.9$ Hz) bei -70 °C. Dieses Signal konnte in einem weiteren Versuch und bei analoger Durchführung der Reaktion bei -30 °C selbst nach drei Stunden bei Raumtemperatur (bei einer kleinen Varianz der NMR-Daten ($\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\} = 148.6$ ppm; $|^1J_{W,P}| = 264.3$ Hz) noch beobachtet werden (Abbildung 4.15 unten). Wurde zu dieser Reaktionsmischung ein Überschuss Iodmethan gegeben, bildete sich der bereits oben beschriebene Komplex **37a** als Hauptprodukt (Abbildung 4.15 oben) unter vollständigem Umsatz beider Primärprodukte.

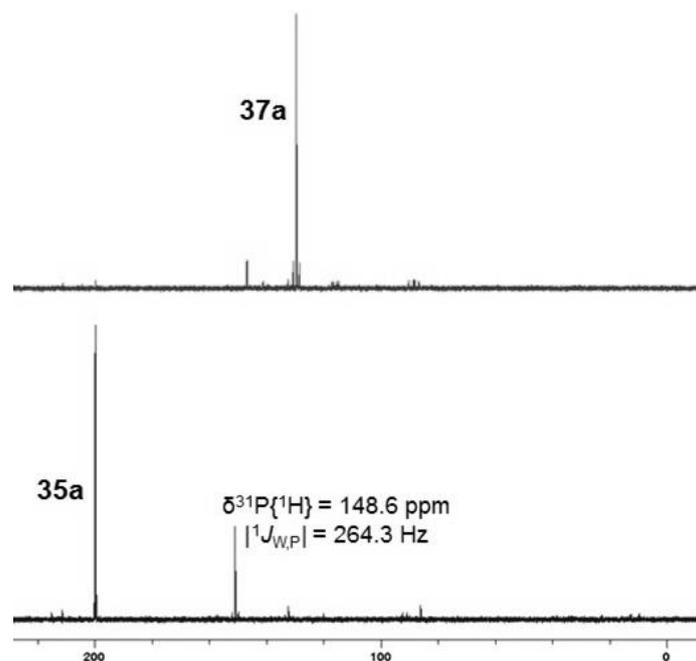


Abbildung 4.15: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Umsetzung von **3a** mit Kalium-*tert*-butanolat in Anwesenheit von [18]Krone-6 (unten) sowie $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nach Zugabe von Iodmethan zu der Reaktionslösung (oben).

Diese Befunde erlauben die Aussage, dass es sich bei dem Produkt mit einer chemischen Verschiebung von 148.6 ppm um ein Zwischenprodukt und nicht um ein Nebenprodukt handelt. Die NMR-Daten deuten des Weiteren darauf hin, dass es sich bei dem Produkt um einen $\delta^3\lambda^3$ -Phosphankomplex handelt der, wie anhand des Betrags der $^1J_{W,P}$ -Kopplungskonstante ersichtlich ist, einen Heteroatomsubstituenten trägt. Ferner ist eine große Ähnlichkeit zu den Daten von Komplex **30a** zu erkennen. Dies alles deutet darauf hin, dass es sich bei diesem Zwischenprodukt um den in Schema 4.16 gezeigten Komplex **38a** (mit $[\text{K}[18]\text{Krone-6}(\text{thf})_n]^+$ anstelle von $[\text{K}(\text{thf})_n]^+$ als Kation) handeln könnte.

Wurde die Reaktion hingegen in Abwesenheit von [18]Krone-6 durchgeführt, konnte zusätzlich noch ein weiteres Zwischenprodukt ($\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\} = 197.3 \text{ ppm}$; $|^1J_{W,P}| = 303.3 \text{ Hz}$), wenn auch nur in sehr geringer Konzentration (ungefähr 5 % nach Integration des $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums), beobachtet werden (Abbildung 4.16).

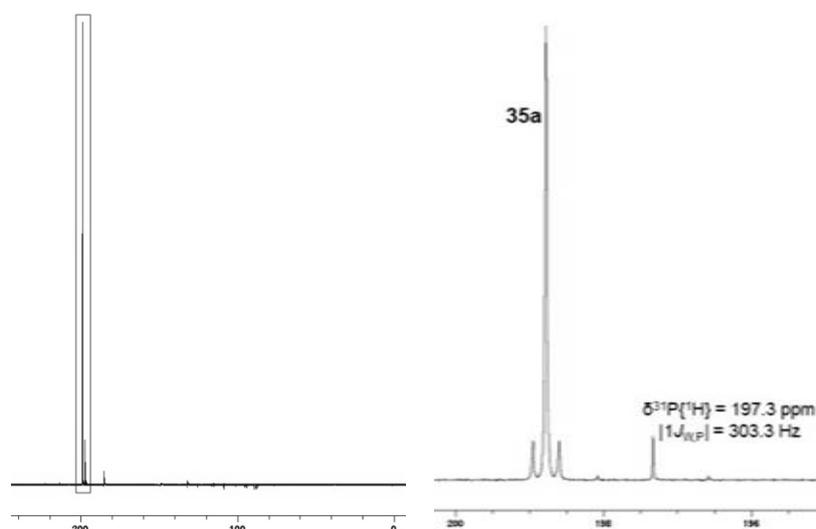
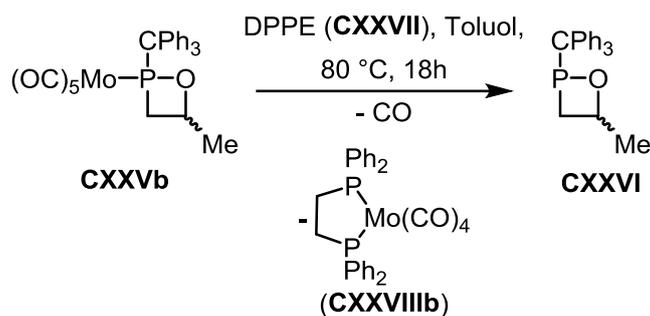


Abbildung 4.16: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktion von **3a** mit Kalium-*tert*-butanolat in Abwesenheit von [18]Krone-6 (links) sowie Vergrößerung des Ausschnitts von 195 bis 200 ppm (rechts).

Die chemische Verschiebung im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei sehr tiefem Feld sowie der Betrag der $^1J_{\text{W,P}}$ -Kopplungskonstante von über 300 Hz deuten darauf hin, dass es sich bei diesem Produkt um einen $\sigma^3\lambda^3$ -Phosphankomplex mit zwei Heteroatomsubstituenten handelt, was durch einen Vergleich mit **27a** sowie **CVIIIa**^[76] (Schema 4.9) weiter gestützt wird. Somit könnte es sich bei diesem Zwischenprodukt um den in Schema 4.16 gezeigten Komplex **39a** handeln – was weitere Studien jedoch erhärten müssten.

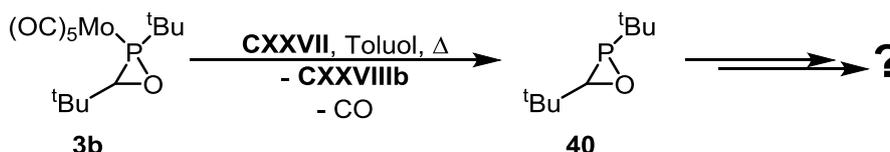
4.5 Dekomplexierung des Oxaphosphirankomplexes **3b**

Kürzlich konnte die Freisetzung des 1,2- $\sigma^3\lambda^3$ -Oxaphosphetanliganden **CXXVI** aus dem entsprechenden Molybdänkomplex **CXXVb** durch Thermolyse von **CXXVb** in Gegenwart von 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan (DPPE, **CXXVII**) in Toluol ermöglicht werden (Schema 4.17).^[75] Dies lässt den Schluss zu, dass solch eine Freisetzung von sauerstoffhaltigen *P*-Heterozyklen aus ihren Metallkomplexen auf diesem Weg generell möglich sein könnte, jedoch in Abhängigkeit von Temperatur und Ringspannung. Eine analoge Reaktion wurde bereits im Jahre 1990 von *Espinosa Ferao* und *Mathey* für die Freisetzung von Phospholen aus Metallkomplexen genutzt;^[80] diese Methode wurde jedoch bisher nicht weiter untersucht bzw. verwendet.



Schema 4.17: Erste Dekomplexierung eines Oxaphosphetankomplexes **CXXVb** mit DPPE (**CXXVII**).^[75]

Analog zu der von *Kyri* im Arbeitskreis *Streubel* durchgeführten Reaktion^[75] wurde zum Freisetzen des (kleineren und voraussichtlich reaktiveren) Oxaphosphiran-Ringsystems Komplex **3b** mit DPPE in Toluol erhitzt (Schema 4.18). Hierbei sollte gleichzeitig untersucht werden, ob das dadurch freigesetzte Oxaphosphiran **40** stabil ist, oder ob ggf. (selektive) Folgereaktionen beobachtet werden können.



Schema 4.18: Thermische Dekomplexierung von **3b** mit DPPE in Toluol.

Zunächst wurde **3b** zusammen mit einem Äquivalent DPPE in Toluol gelöst und diese Mischung dann auf 40 °C erhitzt, wobei nach unterschiedlichen Reaktionszeiten ³¹P{¹H}-NMR-Spektren aufgenommen wurden (Abbildung 4.17).

Im untersten Spektrum von Abbildung 4.17, welches vor Beginn der Thermolyse aufgenommen wurde, ist neben dem Resonanzsignal von **3b** nur ein weiteres Resonanzsignal zu erkennen, welches aufgrund seiner chemischen Verschiebung ($\delta^{31}P\{^1H\} = -12.8$ ppm) DPPE (**CXXVII**) zugeordnet werden kann. Nach insgesamt 135 Minuten Thermolyse (zweites Spektrum von unten), kann die Bildung von **CXXVIIIb** (Schema 4.17, $\delta^{31}P\{^1H\} = 56.3$ ppm)^[81] zusammen mit einem weiteren Resonanzsignal mit einer chemischen Verschiebung von $\delta^{31}P\{^1H\} = -23.6$ ppm beobachtet werden; letzteres kann dem Oxaphosphiran **40** zugeordnet werden (s.u.).

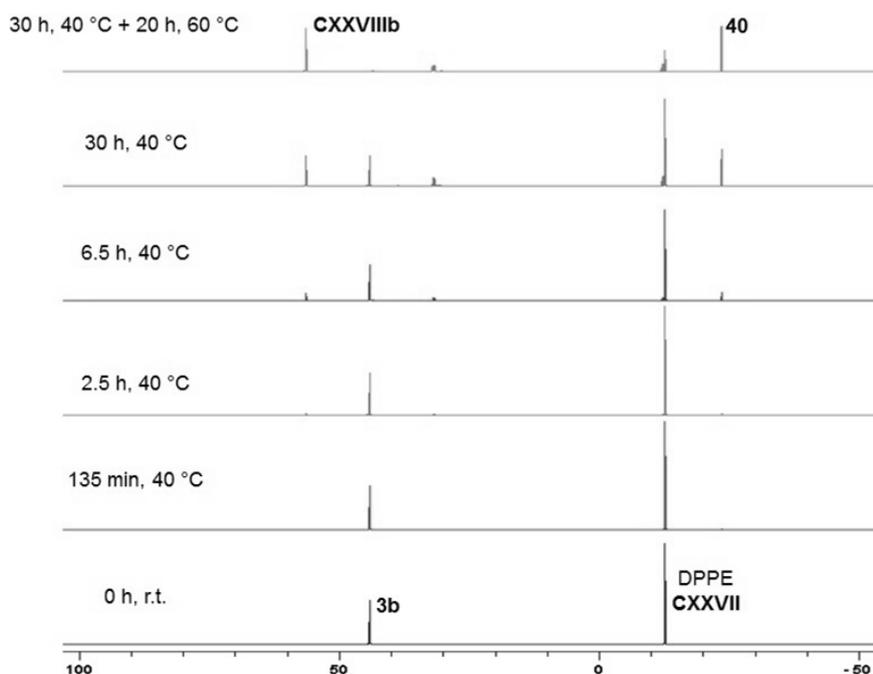


Abbildung 4.17: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Reaktion von **3b** mit DPPE in Toluol bei 40 °C (von unten nach oben nach 0 min, 135 min, 2.5 Std., 6.5 Std., 30Std. sowie zusätzlichen 20 Std. bei 60 °C).

Da die Reaktion aber selbst nach 30 Stunden bei 40 °C (zweites Spektrum von oben) noch nicht vollständig abgeschlossen war, wurde die Temperatur erhöht und die Reaktionslösung für weitere 20 Stunden bei 60 °C thermolysiert (danach wurde das oberste $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in Abbildung 4.17 aufgenommen). Dies führte zu einem beinahe vollständigen Umsatz von **3b**, ohne dass eine signifikante Weiterreaktion von **40** beobachtet wurde. Abbildung 4.18 zeigt eine Vergrößerung des Bereichs von -25 bis +35 ppm des Spektrums nach der Thermolyse in welchem die Resonanzsignale weiterer Nebenprodukte zu erkennen sind.

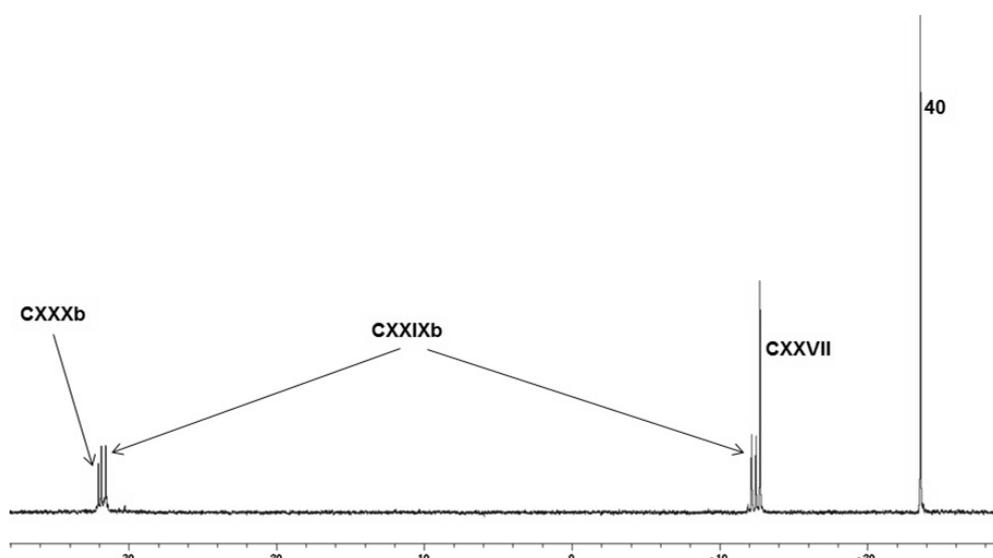


Abbildung 4.18: Vergrößerung des Bereichs von -25 bis 35 ppm im obersten Spektrum von Abbildung 4.16.

Diese Nebenprodukte konnten anhand ihrer typischen $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten (Tabelle 4.15) als die in Abbildung 4.19 gezeigten, literaturbekannten Komplexe **CXXIXb**^[82] und **CXXXb**^[83] identifiziert werden.

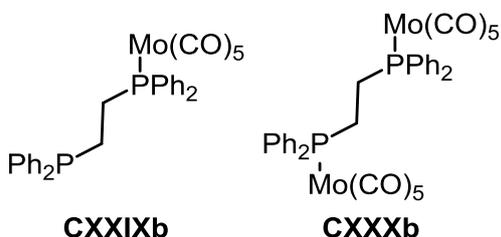


Abbildung 4.19: Lewisformeln der Komplexe **CXXIXb** und **CXXXb**.

Tabelle 4.15: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten von **CXXIXb** und **CXXXb** in Toluol (Reaktionsmischung)

| | CXXIXb | | CXXXb |
|--|---------------|------|--------------|
| $\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}/\text{ppm}$ | -12.4 | 31.6 | 32.0 |
| $ ^3J_{\text{P,P}}/\text{Hz}$ | 36.4 | | - |

40 erwies sich als sehr flüchtig, weshalb eine Reinisolierung bislang nicht gelang. Durch Abkondensation und Auffangen/Kondensation aller flüchtigen Bestandteile der Reaktionsmischung bei $2 \cdot 10^{-2}$ mbar und Raumtemperatur konnte jedoch eine Lösung von reinem **40** in Toluol erhalten werden (Abbildung 4.20).

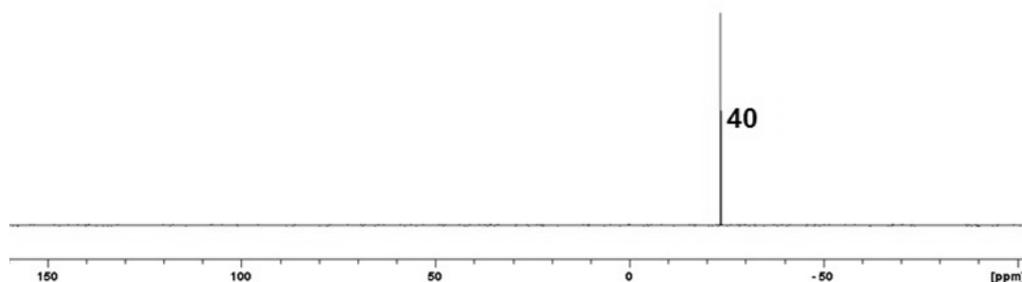
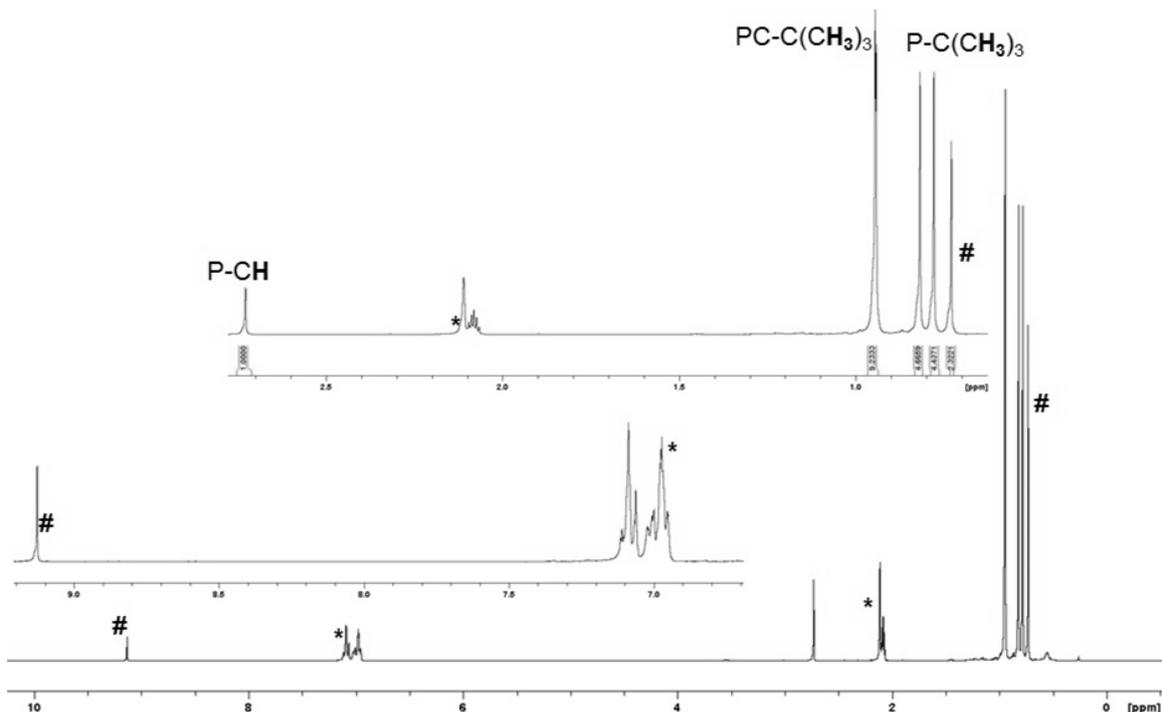


Abbildung 4.20: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **40** in Toluol nach Umkondensation bei $2 \cdot 10^{-2}$ mbar und Raumtemperatur.

Eine Durchführung der Reaktion in Toluol- d_8 erlaubte eine Charakterisierung von **40** mittels multinuklearer NMR-Spektroskopie. Das erhaltene ^1H -NMR-Spektrum von **40** ist in Abbildung 4.21 gezeigt.


 Abbildung 4.21: ^1H -NMR-Spektrum von **40** in Toluol- d_6 .

Neben 2 Resonanzsignalen für zwei tBu-Gruppen mit je 9 Protonen, welche beide aufgrund einer Kopplung zum Phosphorkern zu einem Dublett aufgespalten sind, sowie einem weiteren Resonanzsignal eines einzelnen Protons bei 2.73 ppm (eine Auflistung der Signale gibt Tabelle 4.16), sind in dem Spektrum noch die Lösemittelrestsignale (mit „*“ gekennzeichnet) sowie die Resonanzsignale eines mit „#“ gekennzeichneten Produkts zu erkennen. Dieses mit „#“ gekennzeichnete Produkt konnte anhand seiner charakteristischen NMR-Daten als Pivalaldehyd identifiziert werden; die Herkunft bzw. Entstehung des Aldehyds konnte noch nicht zweifelsfrei geklärt werden. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum waren, bis auf das Signal des Aldehyds, keine Resonanzsignale im für Carbonylgruppen typischen Verschiebungsbereich zu erkennen, was zeigt, dass **40** kein Metallcarbonylfragment mehr enthält (Abbildung 4.22).

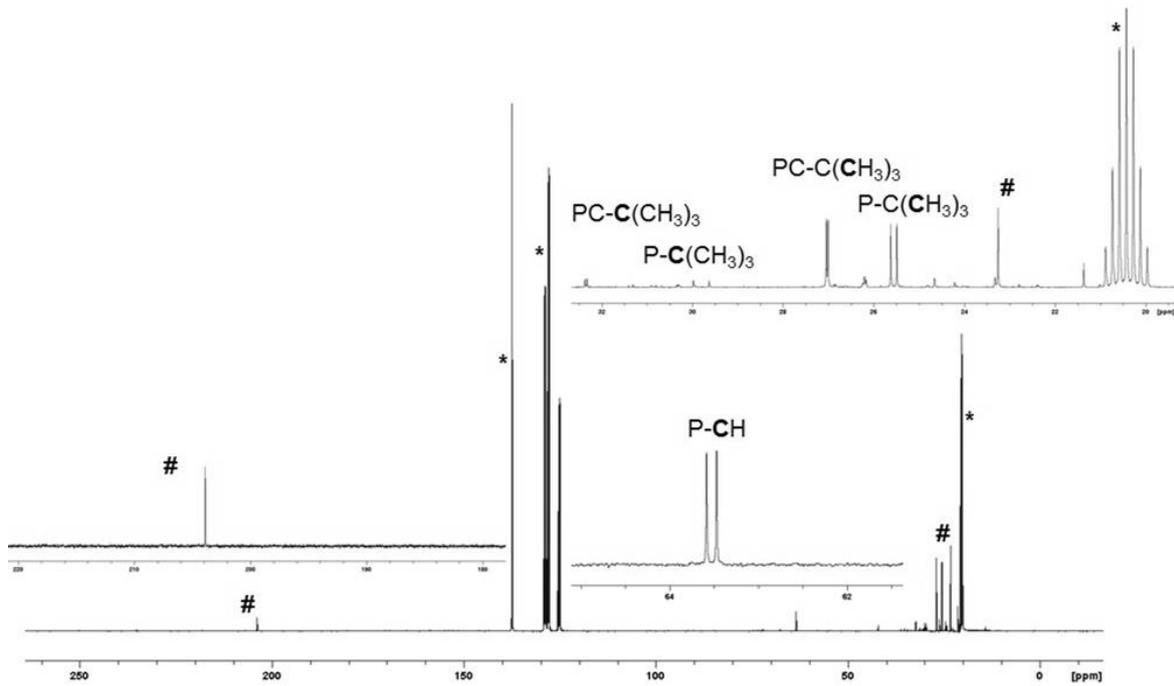


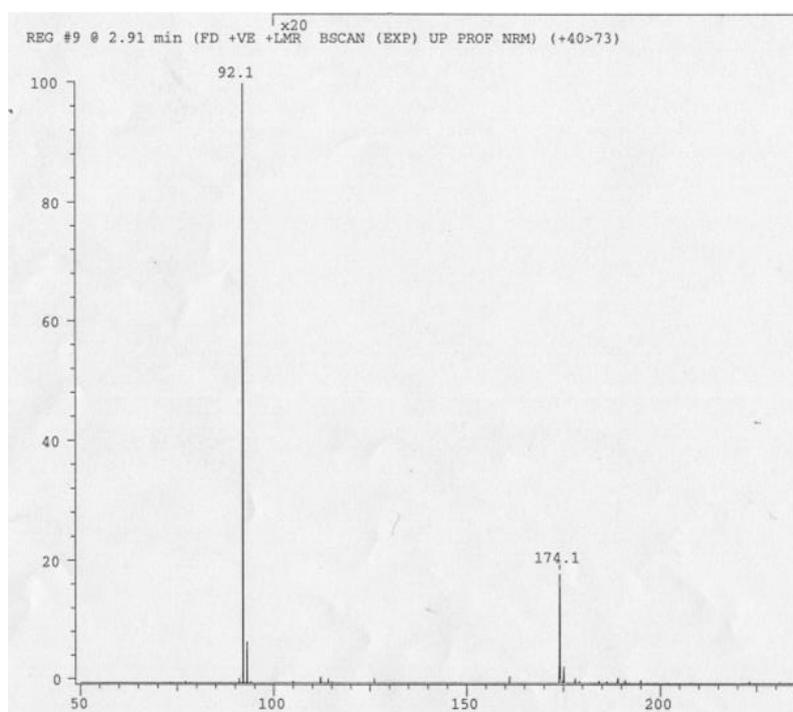
Abbildung 4.22: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **40** in Toluol- d_8 .

Tabelle 4.16 zeigt einen Vergleich der ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten von **40** mit denen des entsprechenden Oxaphosphiran-Molybdänkomplexes **3b**. Der bedeutendste Unterschied zwischen den NMR-Daten von **40** und **3b**, abgesehen von den Resonanzsignalen im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum, zeigt sich in der chemischen Verschiebung (29.8 bzw. 37.9 ppm) sowie dem Betrag der $^1J_{\text{P,C}}$ -Kopplungskonstante (43.9 bzw. 4.8 Hz) des quartären C-Atoms des exozyklischen *tert*-Butyl-Substituenten. Dies unterstützt die Identifizierung von **40** als erstes Beispiel eines spektroskopisch charakterisierten $\sigma^3\lambda^3$ -Oxaphosphirans.

Tabelle 4.16: Vergleich der ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten von **40** (in Toluol- d_6) und **3b** (in C_6D_6).

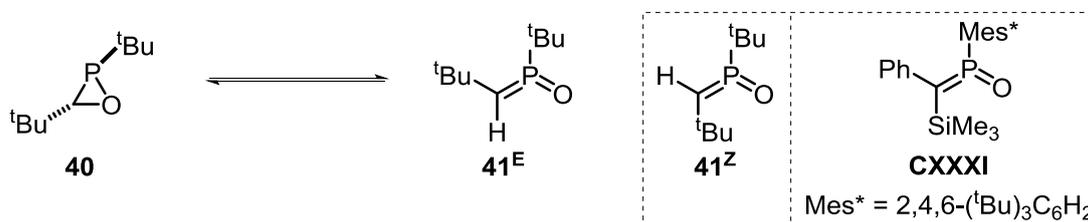
| | 40 | 3b |
|--|-------------|-------------|
| $\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}/\text{ppm}$ | -23.6 | 44.9 |
| $\delta^1\text{H}$ (PC(CH ₃) ₃)/ppm ($ ^3J_{\text{P,H}} /\text{Hz}$) | 0.80 (11.8) | 0.85 (15.5) |
| $\delta^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (PC(CH ₃) ₃)/ppm ($ ^2J_{\text{P,C}} /\text{Hz}$) | 25.6 (19.1) | 26.0 (8.7) |
| $\delta^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (PC(CH ₃) ₃)/ppm ($ ^1J_{\text{P,C}} /\text{Hz}$) | 29.8 (43.9) | 37.9 (4.8) |
| $\delta^1\text{H}$ (P(O)C(H)C(CH ₃) ₃)/ppm ($ ^{4/5}J_{\text{P,H}} /\text{Hz}$) | 0.94 (0.8) | 1.02 (-) |
| $\delta^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (P(O)C(H)C(CH ₃) ₃)/ppm ($ ^{3/4}J_{\text{P,C}} /\text{Hz}$) | 27.0 (5.2) | 27.8 (3.9) |
| $\delta^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (P(O)C(H)C(CH ₃) ₃)/ppm ($ ^{2/3}J_{\text{P,C}} /\text{Hz}$) | 32.3 (5.7) | 32.4 (0.6) |
| $\delta^1\text{H}$ (P(O)C(H)C(CH ₃) ₃)/ppm ($ ^{2/3}J_{\text{P,H}} /\text{Hz}$) | 2.73 (-) | 2.76 (-) |
| $\delta^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (P(O)C(H)C(CH ₃) ₃)/ppm ($ ^{1/2}J_{\text{P,C}} /\text{Hz}$) | 63.5 (14.2) | 64.8 (19.1) |

Einen weiteren Hinweis ergab eine massenspektrometrische Untersuchung einer Lösung von **40** in Toluol mittels LIFDI^[84] (Liquid Injection Field Desorption Ionization); eine Kopie des aus diesem Experiment erhaltenen Massenspektrums zeigt Abbildung 4.23.


Abbildung 4.23: LIFDI-Massenspektrum einer Lösung von **40** in Toluol.

Neben dem von Toluol hervorgerufenen, sehr intensiven Signal bei einem m/z -Wert von 92.1 ist nur ein weiteres Signal mit einem m/z -Wert von 174.1 zu erkennen. Dieser Wert passt sehr gut zu einem Ion der Summenformel $C_9H_{19}OP^+$ (berechnete exakte Masse: 174.12 u). Dies gibt einen weiteren, wichtigen Hinweis darauf, dass nach der Dekomplexierung keine weitere Fragmentierung oder Kondensation des Moleküls zu Oligomeren erfolgt ist, wie diese etwa in Dekomplexierungsversuchen von *Klein* oder *Murcia* (s. Kapitel 1.6) aufgetreten sind.

Wie bereits in Kapitel 1.2 beschrieben wurde, wäre als Folgereaktion theoretisch eine elektrozyklische Ringöffnungsreaktion zu 41^E , wie sie in Schema 4.19 gezeigt ist, möglich. Allerdings zeigen aktuelle, bislang unveröffentlichte Ergebnisse quantenchemischer Untersuchungen durch *Espinosa Ferao* (auf dem CCSD(T)/def2-TZVPP//B3LYPD3/def2-TZVP-Niveau), dass **40** um 0.93 kcal/mol stabiler ist als 41^E ; darüber hinaus würde die Valenzisomerisierung (vgl. Kapitel 1.3) über eine relativ hohe Aktivierungsbarriere von 38.43 kcal/mol verlaufen müssen.^[74] 41^Z (Schema 4.19) hingegen wäre um 7.83 kcal/mol stabiler als **40**, allerdings liegen keine weiteren theoretischen Ergebnisse zur Inversionsbarriere von **40** oder **41** vor.^[74]



Schema 4.19: Mögliche Valenzisomerisierung von **40** und Lewisformel von **CXXXI**.^[85]

Diese Valenzisomerisierung würde zudem zu einem Produkt mit stark veränderten NMR-Daten führen. So kann angenommen werden, dass das Resonanzsignal von **41** im $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum bei deutlich tieferem Feld liegen würde, wie ein Vergleich mit dem von *Appel* synthetisierten Methylen(oxo)phosphoran **CXXXI** (Schema 4.19 rechts, $\delta^{31}P\{^1H\} = 161.1$ ppm; $\delta^{13}C\{^1H\}$ (P=C) = 103.8 ppm, $|^1J_{P,C}| = 113.2$ Hz)^[85] nahelegt. Des Weiteren würde das Methylen(oxo)phosphoran **41** eine sehr reaktive, sterisch wenig abgeschirmte C=P-Doppelbindung besitzen, was zu einer Di- oder Oligomerisierung führen könnte. Somit verwundert es auch nicht, dass Methylen(oxo)phosphorane mit sterisch weniger anspruchsvollen Substituenten bisher nicht direkt, sondern nur durch Abfangreaktionen nachgewiesen werden konnten.^[86]

Das oben gezeigte LIFDI-Massenspektrum (Abbildung 4.23) liefert jedoch keine Hinweise auf oligo- oder hochpolymere Spezies, stattdessen ist nur das Vorliegen einer (monomeren) Spezies mit der Summenformel $C_9H_{19}OP^+$ erkennbar.

Alle gefundenen Daten legen nahe, dass es sich bei **40** um das oben gezeigte $\sigma^3\lambda^3$ -Oxaphosphiran und somit um den ersten spektroskopisch charakterisierten Vertreter dieser Verbindungsklasse handelt. Die Lösung von **40** erwies sich jedoch als nicht lagerstabil, so dass binnen eines Tages bei 25 °C bereits eine Zersetzung von **40** zu einem Gemisch mehrerer nicht identifizierter Produkte zu beobachten war (Abbildung 4.24).

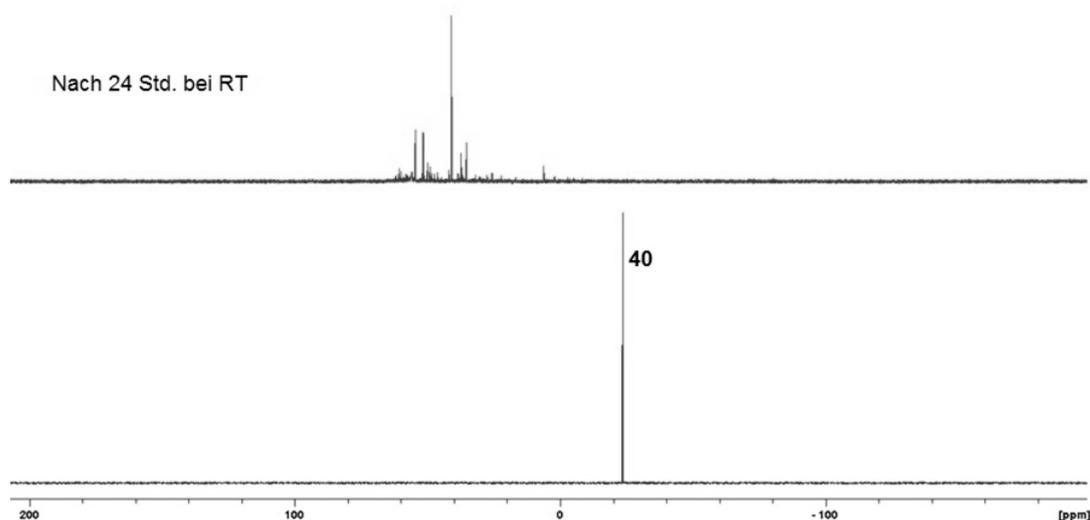


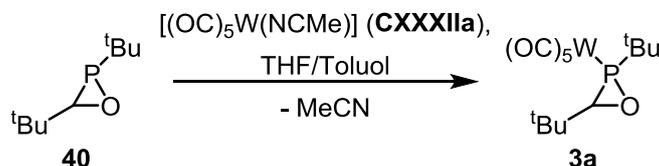
Abbildung 4.24: $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektren einer Lösung von **40** in Toluol drei Stunden nach der Aufarbeitung (unten) sowie nach einem Tag bei Raumtemperatur (oben).

4.6 Reaktivität der toluolischen Oxaphosphiranlösung

Um weitere Bestätigungen zu erhalten, dass es sich bei **40** um ein $\sigma^3\lambda^3$ -Oxaphosphiran handelt, wurden verschiedene Folgereaktionen (in Toluol) untersucht, die für Heterozyklen dieser Art erwartete Produkte ergeben sollten.

Gab man eine Lösung von [Acetonitril(pentacarbonyl)wolfram(0)] (**CXXXIIa**) in THF zu der Lösung von **40** in Toluol (Schema 4.20), so war nach wenigen Stunden die Bildung von **3a**, welches anhand seiner $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Daten identifiziert wurde, zu beobachten (Abbildung 4.25 unten). Dieser Versuch zeigte, dass es möglich ist, das Oxaphosphiran **40** wieder als Ligand zu nutzen, wodurch (nochmals) das Vorliegen

einer möglichen Valenzisomerisierung zum Methylen(oxo)phosphoran ausgeschlossen werden kann.



Schema 4.20: Komplexierung von **40** mit Hilfe von **CXXXIIa**.

Nach einem Tag war **40** vollständig umgesetzt und ein weiteres Produkt (**42**) konnte neben **3a** beobachtet werden (Abbildung 4.25, Mitte). Nach weiteren drei Tagen bei Raumtemperatur, waren daraufhin auch die Resonanzsignale von zwei weiteren Hauptprodukten zu beobachten, wovon eines an Hand seiner NMR-Daten als Komplex **30a** (Kapitel 4.2, Schema 4.10) identifiziert werden konnte (Abbildung 4.25 oben). Die Identifizierung des Nebenprodukts bei 110.7 ppm ist bisher nicht gelungen.

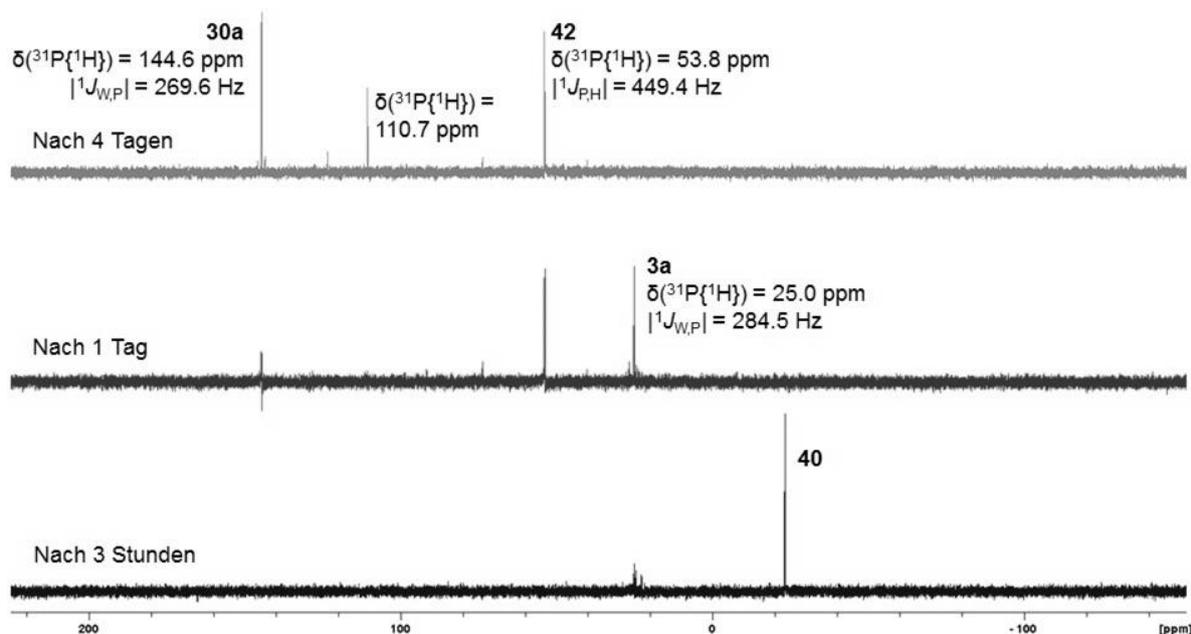
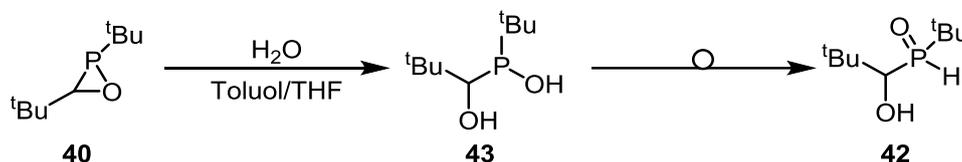


Abbildung 4.25: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Reaktion einer Lösung von **41** in Toluol mit einer Lösung von Acetonitrilpentacarbonylwolfram(0) in THF nach drei Stunden (unten), einem Tag (Mitte) und vier Tagen (oben).

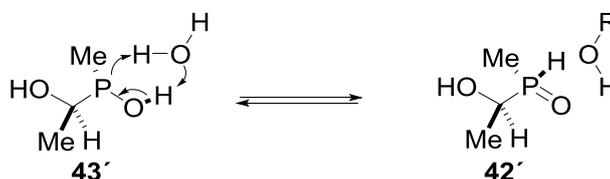
Die Bildung von **30a** deutet darauf hin, dass der verwendete Wolframkomplex **CXXXIIa** mit Spuren von Wasser verunreinigt gewesen war. Diese Erkenntnis erlaub-

te allerdings auch die Identifizierung des gebildeten Produktes **42** ($\delta^{31}\text{P} = 53.8$ ppm, $|^1J_{\text{P,H}}| = 449.4$ Hz), welches anschließend selektiv durch Umsetzung von **40** mit wasserhaltigem THF erhalten wurde (Schema 4.21).



Schema 4.21: Gezielte Hydrolyse von **40**.

Bei dieser Reaktion bildet sich vermutlich, analog zu der Hydrolyse von **3a** (Kapitel 4.2), zunächst Verbindung **43**, welche sich dann formal zu **42** umlagert. Bisher unveröffentlichte quantenchemische Untersuchungen (CCSD(T)/def2-TZVPP//B3LYP-D3/def2-TZVP-Niveau) dieser Umlagerung durch *Espinosa Ferao*, für welche der Modellkomplex **43'** (Schema 4.22) genutzt wurde, zeigen, dass sie durch Wasser katalysiert wird.^[74]



Schema 4.22: Wasserkatalysierte Umlagerung von Modellverbindung **43'**.^[74]

Die Untersuchungen zeigten ferner, dass **42'** um 7.57 kcal/mol stabiler ist als **43'** und dass die Aktivierungsbarriere dieser Reaktion von 54.76 kcal/mol (unkatalysiert) über 28.84 kcal/mol (1 explizites Wassermolekül) auf 14.02 kcal/mol abgesenkt wird, wenn die Umlagerung durch zwei Moleküle Wasser katalysiert wird. Das resultierende Energieprofil zeigt Abbildung 4.26, die berechneten Strukturen der Übergangszustände zeigt Abbildung 4.27.^[74]

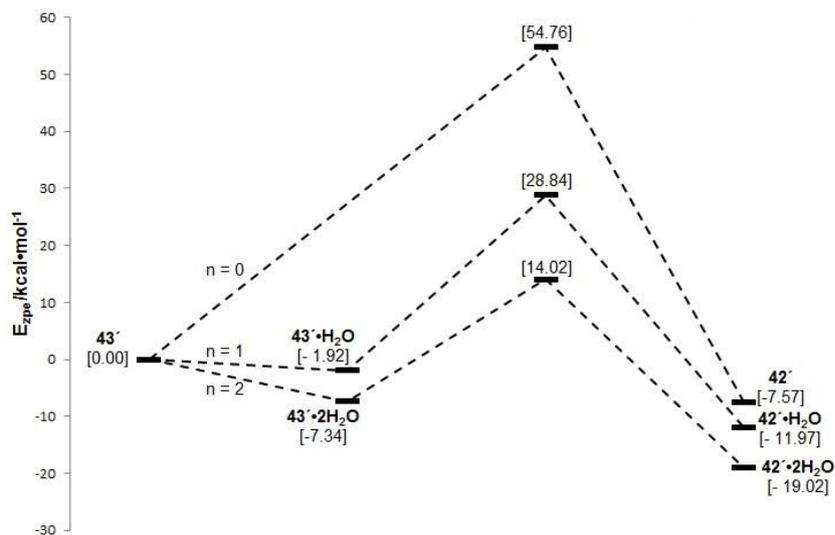


Abbildung 4.26: Berechnetes (CCSD(T)/def2-TZVPP//B3LYP-D3/def2-TZVP) Energieprofil der Umlagerung von $43'$ zu $42'$ unter Einbeziehung von n Molekülen H_2O ; die relativen Energien sind in kcal/mol angegeben.^[74]

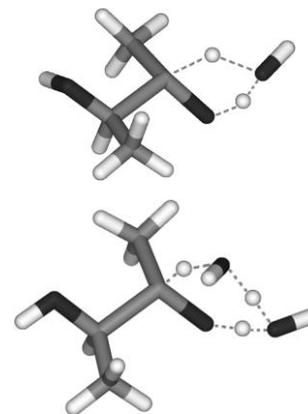


Abbildung 4.27: Berechnete (CCSD(T)/def2-TZVPP//B3LYP-D3/def2-TZVP) Strukturen der Übergangszustände der Umlagerung von $43'$ zu $42'$ unter Einbeziehung von einem (oben) oder zwei (unten) expliziten Wassermolekülen.^[74]

Durch Abdampfung aller flüchtigen Bestandteile der Reaktionsmischung bei $2 \cdot 10^{-2}$ mbar, gefolgt von mehrfachem Waschen des Rückstands mit *n*-Pentan, konnte **42** in Form eines farblosen Feststoffs erhalten und durch multinukleare NMR-Spektroskopie charakterisiert werden; Abbildung 4.28 zeigt das 1H -NMR-Spektrum von **42** in $CDCl_3$.

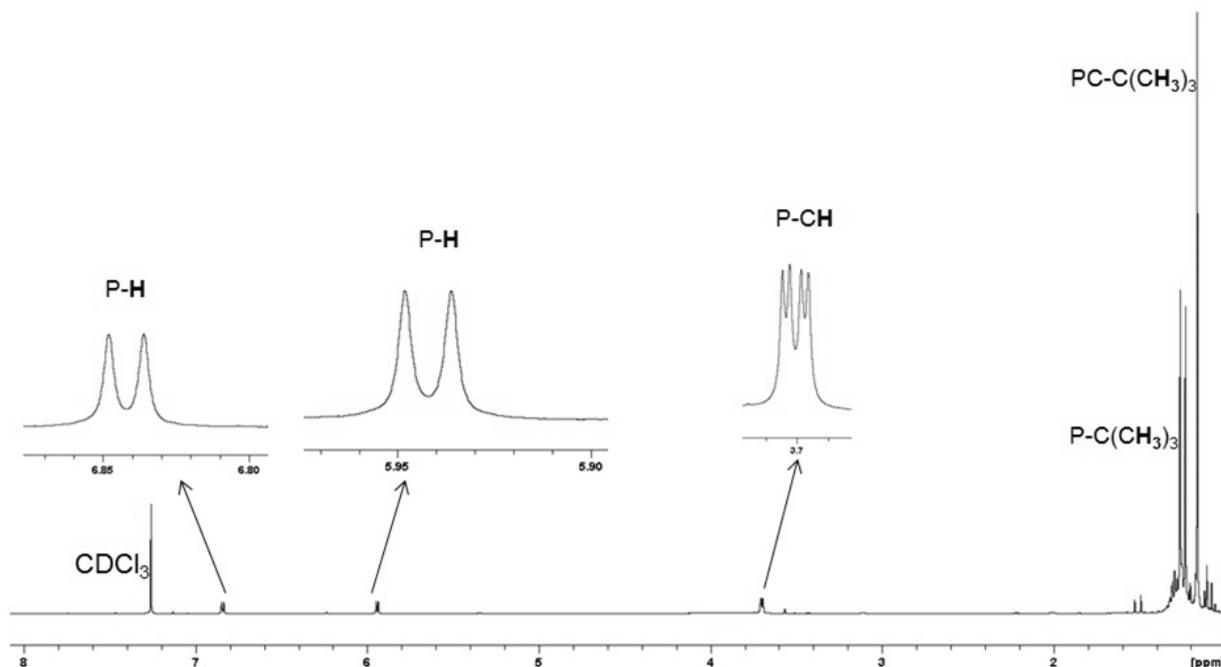


Abbildung 4.28: 1H -NMR-Spektrum von **42** in $CDCl_3$.

Deutlich zu erkennen ist die große Aufspaltung des Resonanzsignals bei 6.39 ppm, welche auf die $^1J_{P,H}$ -Kopplung mit einem Betrag von 449.4 Hz zurückgeführt werden kann. Dieses Proton koppelt auch mit dem Proton des benachbarten CH-Fragments (bei 3.70 ppm), der Betrag dieser $^4J_{H,H}$ -Kopplungskonstante beträgt 6.0 Hz. Einzig das Proton der OH-Funktion konnte nicht lokalisiert werden, dies ist wahrscheinlich auf einen H/D-Austausch mit dem verwendeten deuterierten Lösemittel ($CDCl_3$) zurückzuführen. Auch das $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 4.29) bestätigt die Konstitution von **42**.

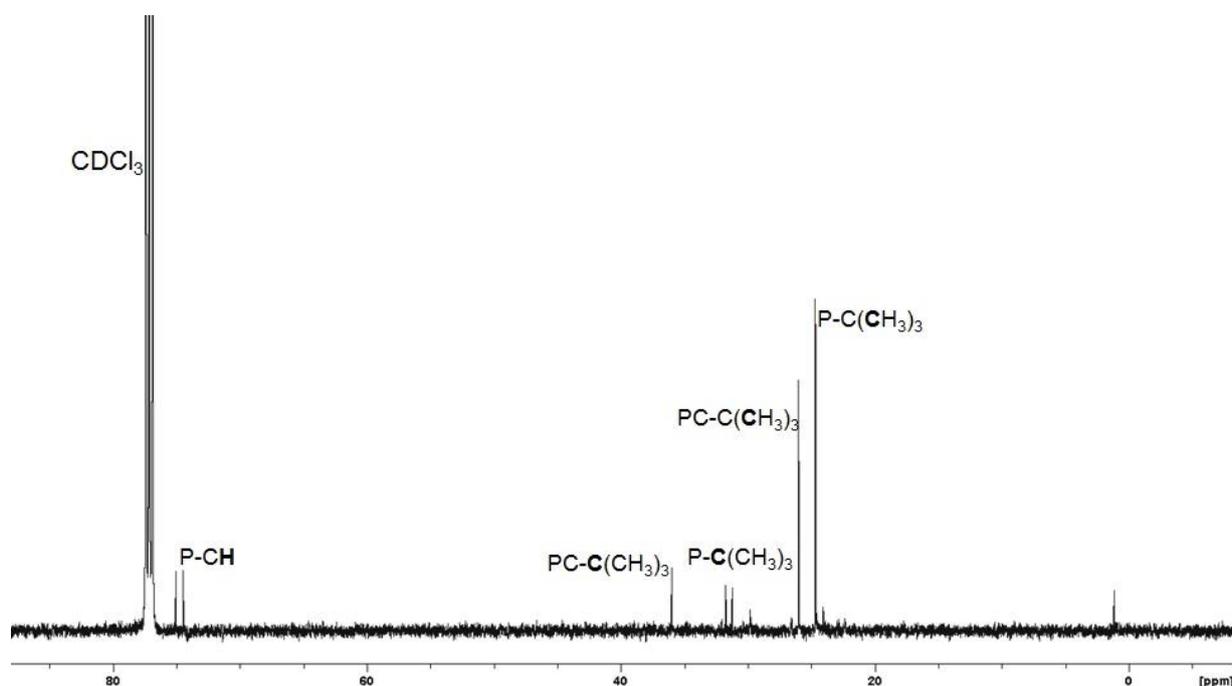
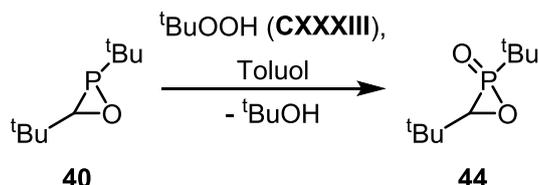


Abbildung 4.29: Ausschnitt aus dem $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum von **42**.

Auffällig sind hier vor allem die im Vergleich zum Oxaphosphiran (vgl. Tabelle 4.16) sehr großen Beträge der $^1J_{P,C}$ -Kopplungskonstanten zu den direkt an den Phosphorkern gebundenen C-Atome des *P*-CH Fragments ($\delta^{13}C\{^1H\} = 74.8$ ppm, $|^1J_{P,C}| = 72.7$ Hz) sowie des *P*-C(CH₃)₃-Fragments ($\delta^{13}C\{^1H\} = 31.5$ ppm, $|^1J_{P,C}| = 62.4$ Hz). Dies unterstützt die Zuordnung, dass es sich bei **42** um ein Molekül mit einem $\sigma^4\lambda^5$ -substituierten Phosphoratom mit einem formal doppelt gebundenem Sauerstoffatom handelt.

Ein massenspektrometrischer Nachweis von **42** gelang weder durch Verwendung von EI noch durch Verwendung von LIFDI^[84] (Toluol als Lösemittel) als Ionisierungsmethode.

Des Weiteren wurden Oxidationsreaktionen von **40** untersucht, wobei zunächst *tert*-Butylhydroperoxid (**CXXXIII**) als Oxidationsmittel verwendet wurde (Schema 4.23).



Schema 4.23: Oxidation von **40** mit ^tBuOOH (**CXXXIII**).

Die Zugabe einer Lösung von **CXXXIII** in *n*-Decan zu der, wie oben beschrieben erhaltenen, Lösung von **40** in Toluol führte binnen kurzer Zeit zur Bildung eines Produkts **44**, welches im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum der Reaktionsmischung ein Resonanzsignal mit einer chemischen Verschiebung von 60.9 ppm aufwies (Abbildung 4.30).

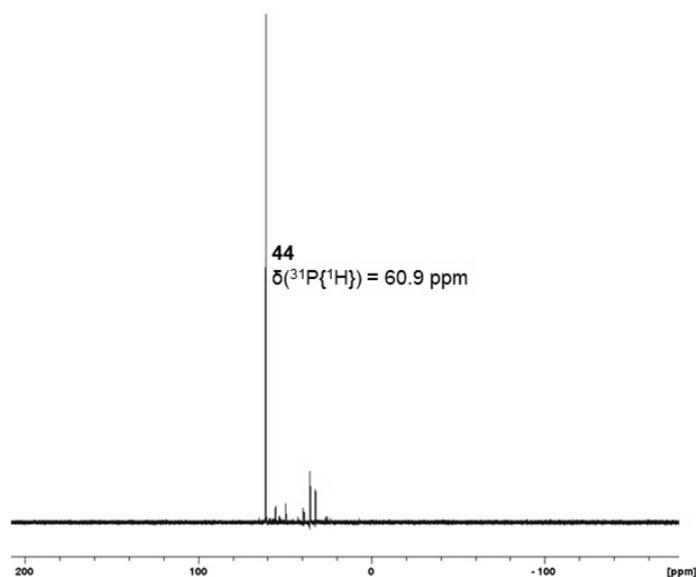


Abbildung 4.30: ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum der Reaktion von **40** mit ^tBuOOH (aufgenommen nach ungefähr 30 Minuten Reaktionszeit).

Hieran erkennt man, dass die Bildung von **44** mit hoher Selektivität (ungefähr 80% nach ³¹P{¹H}-NMR-Integration) erfolgte. Nach dem Entfernen aller flüchtigen Bestandteile der Reaktionsmischung (bei $2 \cdot 10^{-2}$ mbar), gefolgt von mehrfachem

Waschen mit *n*-Pentan bei -40 °C, konnte **44** mittels multinuklearer NMR-Spektroskopie analysiert werden. Einen Vergleich der erhaltenen NMR-Daten von **3b**, **40** und **44** zeigt Tabelle 4.17.

Tabelle 4.17: Vergleich der NMR-Daten von **40**, **44** (in Toluol-*d*₈) und **3b** (in C₆D₆).

| | 40 | 44 | 3b |
|--|-------------|-------------|-------------|
| $\delta^{31}\text{P}\{\text{H}\}/\text{ppm}$ | -23.6 | 61.7 | 44.9 |
| $\delta^1\text{H}$ (PC(CH ₃) ₃)/ppm ($ ^3J_{\text{P,H}} /\text{Hz}$) | 0.80 (11.8) | 1.13 (15.1) | 0.85 (15.5) |
| $\delta^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ (PC(CH ₃) ₃)/ppm ($ ^2J_{\text{P,C}} /\text{Hz}$) | 25.6 (19.1) | 24.1 (-) | 26.0 (8.7) |
| $\delta^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ (PC(CH ₃) ₃)/ppm ($ ^1J_{\text{P,C}} /\text{Hz}$) | 29.8 (43.9) | 33.1 (88.8) | 37.9 (4.8) |
| $\delta^1\text{H}$ (P(O)C(H)C(CH ₃) ₃)/ppm ($ ^{4/5}J_{\text{P,H}} /\text{Hz}$) | 0.94 (0.8) | 1.21 (-) | 1.02 (-) |
| $\delta^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ (P(O)C(H)C(CH ₃) ₃)/ppm ($ ^{3/4}J_{\text{P,C}} /\text{Hz}$) | 27.0 (5.2) | 26.8 (4.9) | 27.8 (3.9) |
| $\delta^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ (P(O)C(H)C(CH ₃) ₃)/ppm ($ ^{2/3}J_{\text{P,C}} /\text{Hz}$) | 32.3 (5.7) | 36.3 (-) | 32.4 (0.6) |
| $\delta^1\text{H}$ (P(O)C(H)C(CH ₃) ₃)/ppm ($ ^{2/3}J_{\text{P,H}} /\text{Hz}$) | 2.73 (-) | 3.56 (0.6) | 2.76 (-) |
| $\delta^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ (P(O)C(H)C(CH ₃) ₃)/ppm ($ ^{1/2}J_{\text{P,C}} /\text{Hz}$) | 63.5 (14.2) | 73.1 (88.0) | 64.8 (19.1) |

Die große Ähnlichkeit der chemischen Verschiebungen in den ¹H- und ¹³C{¹H}-NMR-Spektren der drei Verbindungen sind ein deutlicher Hinweis darauf, dass auch im Falle von **43** der Oxaphosphiranring noch intakt ist. Auffällig sind bei den Daten von **44** vor allem die deutliche Verschiebung des Resonanzsignals des direkt an den Ring gebundenen Protons zu tieferem Feld sowie die im Vergleich zu **40** und **3b** deutlich höheren Beträge der endo- und exozyklischen ¹J_{P,C}-Kopplungskonstanten, welche in einer vergleichbaren Größenordnung liegen wie die von **42** (62.4 und 72.7 Hz). Dies kann als Hinweis dafür angesehen werden, dass ein σ⁴λ⁵-P-Zentrum in **44** vorliegt, welches ein formal doppelt gebundenes Sauerstoff-Atom trägt. Dies lässt wiederum den Schluß zu, dass es sich bei **44** um das erste spektroskopisch nachgewiesene σ⁴λ⁵-Oxaphosphiran-P-oxid handelt. Weitere Analytische Daten konnten bisher leider nicht erhalten werden.

Neben *tert*-Butylhydroperoxid wurde auch Schwefel als Oxidationsmittel genutzt. Die Umsetzung von **40** mit Schwefel bei Raumtemperatur (Schema 4.24) führte, wie in Abbildung 4.31 gezeigt ist, zur Bildung eines Produkts **45** dessen Resonanzsignal eine chemische Verschiebung von 21.5 ppm im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum aufweist.

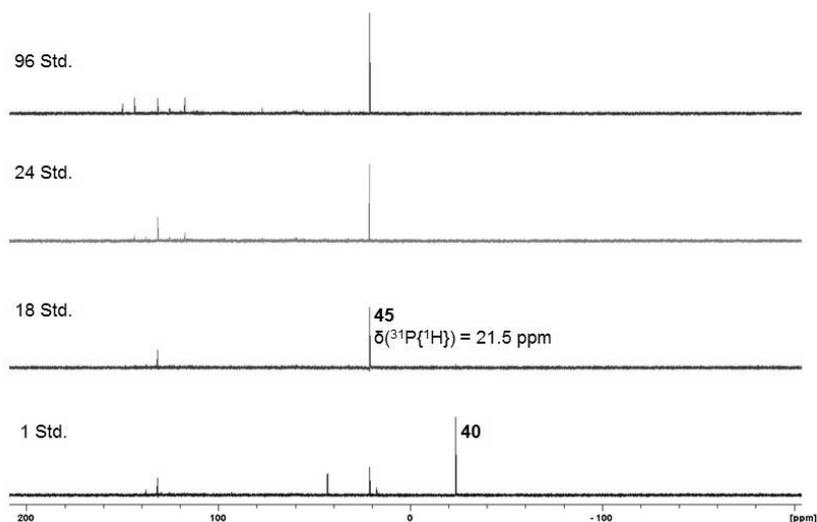
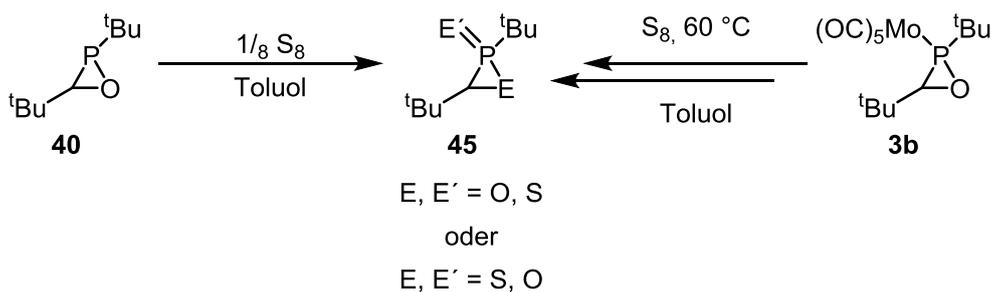


Abbildung 4.31: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Reaktion von **40** mit Schwefel in Toluol bei Raumtemperatur, von unten nach oben, nach 1 Stunde, 18 Stunden, 24 Stunden und 4 Tagen.

Eine Identifizierung der weiteren Neben- oder Folgeprodukte, welche chemische Verschiebungen von über 100 ppm aufweisen, ist nicht gelungen.

Mathey und Mitarbeiter konnten bereits 1980 zeigen, dass die Umsetzung von Phospholpentacarbonylmolybdänkomplexen mit elementarem Schwefel zu den entsprechenden Phospholsulfiden führt.^[87] Aus der analogen Umsetzung von Oxaphosphirankomplex **3b** mit Schwefel in Toluol bei 60 °C (Schema 4.24) konnte ebenfalls **45** erhalten werden.



Schema 4.24: Darstellung von **45** aus **40** oder aus **3b**.

Abbildung 4.32 zeigt $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Reaktion von **3b** mit Schwefel nach verschiedenen Zeiten bei verschiedenen Temperaturen.

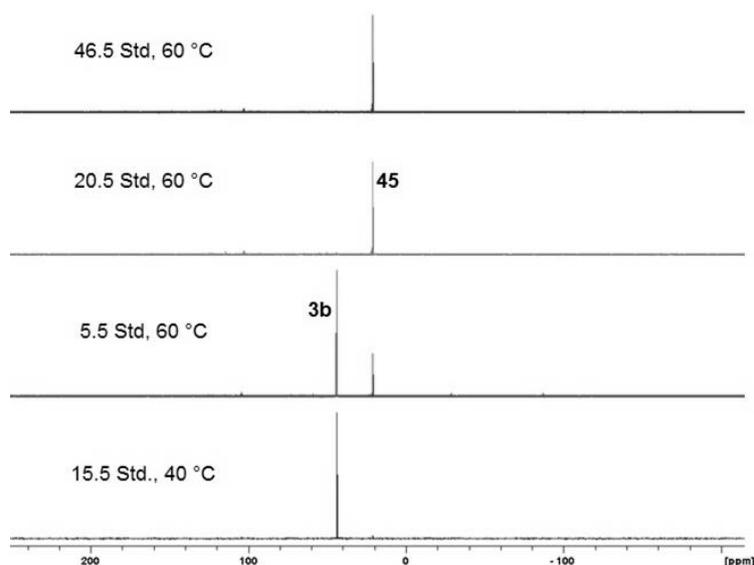


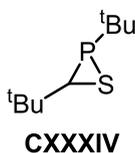
Abbildung 4.32: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Reaktion von **3b** mit Schwefel in Toluol nach 15.5 Stunden bei 40 °C (unterstes Spektrum) sowie nach 5.5 (zweites Spektrum von unten), 20.5 (zweites Spektrum von oben) und 46.5 Stunden (oberstes Spektrum) bei 60 °C.

Nach 15.5 Stunden bei 40 °C (Abbildung 4.32, unterstes Spektrum) ist beinahe keine Reaktion zu erkennen (nur ungefähr 2% **45** wurden nach $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Integration gebildet), daher wurde die Reaktionstemperatur auf 60 °C erhöht. Bereits nach 5.5 Stunden war daraufhin ein Umsatz von ungefähr 28 % (nach $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Integration) zu beobachten (Abbildung 4.32, zweites Spektrum von unten) und nach insgesamt 20.5 Stunden war **3b** vollständig umgesetzt (Abbildung 4.32, zweites Spektrum von oben). Das so gebildete Produkt (**45**) zeigte auch nach weiteren 26 Stunden bei 60 °C in der Reaktionsmischung keine Weiter- oder Zersetzungsreaktionen (Abbildung 4.32, oberstes Spektrum). Diese Reaktion stellt somit eine Alternative zur Umsetzung von **40** mit Schwefel dar, welche den Gebrauch von DPPE umgeht.

Nach dem Abziehen aller flüchtigen Bestandteile der Reaktionsmischung ($2 \cdot 10^{-2}$ mbar), gefolgt von Extraktion mit *n*-Pentan, konnte **45** in für eine Charakterisierung mittels multinuklearer NMR-Spektroskopie ausreichender Menge erhalten werden. Einen Vergleich der so erhaltenen NMR-Daten von **45** mit denen von **40**, **44**, **3b** sowie dem von *Niecke* erstmals synthetisierten Thiaphosphiran **CXXXIV**^[88] (Abbildung 4.33) zeigt Tabelle 4.18.

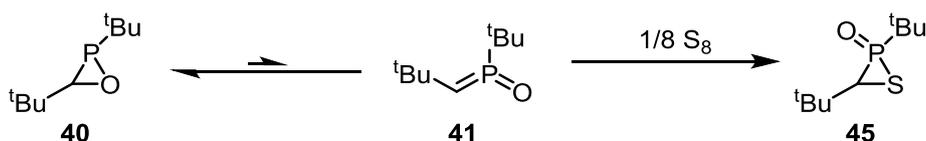
Tabelle 4.18: Vergleich der NMR-Daten von **45** mit **40**, **44**, **3b** und **CXXXIII**.

| | 40 | 44 | 3b | 45 | CXXXIV ^[88] |
|---|----------------|----------------|----------------|----------------|-------------------------------|
| $\delta^{31}\text{P}\{\text{H}\}/\text{ppm}$ | -23.6 | 61.7 | 44.9 | 21.5 | -86 |
| $\delta^1\text{H}$ (PC(CH ₃) ₃)/ppm ($ ^3J_{\text{P,H}} /\text{Hz}$) | 0.80 (11.8) | 1.13 (15.1) | 0.85 (15.5) | 1.06 (21.4) | 0.76 (12.6) |
| $\delta^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ (PC(CH ₃) ₃)/ppm ($ ^2J_{\text{P,C}} /\text{Hz}$) | 25.6 (19.1) | 24.1 (-) | 26.0 (8.7) | 28.9 (5.8) | 26.5 (26.5) |
| $\delta^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ (PC(CH ₃) ₃)/ppm ($ ^1J_{\text{P,C}} /\text{Hz}$) | 29.8 (43.9) | 33.1 (88.8) | 37.9 (4.8) | 40.9 (47.5) | 28.2 (44.9) |
| $\delta^1\text{H}$ (P(O)C(H)C(CH ₃) ₃)/ppm ($ ^{4/5}J_{\text{P,H}} /\text{Hz}$) | 0.94 (0.8) | 1.21 (-) | 1.02 (-) | 1.18 (0.9) | 0.87 (0.9) |
| $\delta^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ (P(O)C(H)C(CH ₃) ₃)/ppm ($ ^{3/4}J_{\text{P,C}} /\text{Hz}$) | 27.0 (5.2) | 26.8 (4.9) | 27.8 (3.9) | 26.2 (2.6) | 29.0 (4.9) |
| $\delta^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ (P(O)C(H)C(CH ₃) ₃)/ppm ($ ^{2/3}J_{\text{P,C}} /\text{Hz}$) | 32.3 (5.7) | 36.3 (-) | 32.4 (0.6) | 33.8 (3.6) | 32.6 (6.8) |
| $\delta^1\text{H}$ (P(O)C(H)C(CH ₃) ₃)/ppm ($ ^{2/3}J_{\text{P,H}} /\text{Hz}$) | 2.73 (-) | 3.56 (0.6) | 2.76 (-) | 2.67 (1.8) | 2.54 (4.5) |
| $\delta^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ (P(O)C(H)C(CH ₃) ₃)/ppm ($ ^{1/2}J_{\text{P,C}} /\text{Hz}$) | 63.5 (14.2) | 73.1 (88.0) | 64.8 (19.1) | 42.8 (20.0) | 47.5 (49.8) |


 Abbildung 4.33: Lewisformel von *Nieckes* Thiaphosphiran **CXXXIV**.^[88]

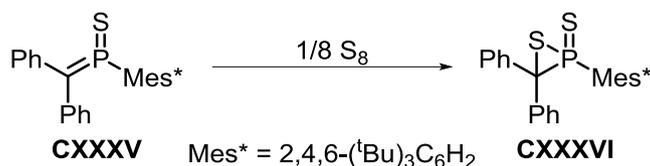
Auch in diesem Falle ähneln sich die spektroskopischen Daten der Verbindungen **40**, **44** und **45** in den ¹H- und ¹³C{¹H}-NMR-Spektren sehr stark. Auffällig war jedoch das Resonanzsignal des endozyklischen C-Atoms von **45**, welches im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum eine chemische Verschiebung (42.8 ppm) bei deutlich höherem Feld zeigt als die Resonanzsignale der endozyklischen C-Atome in **40**, **44** und **3b**, welche chemische Verschiebungen von mehr als 60 ppm aufweisen. Das endozyklische C-Atom von *Nieckes* Thiaphosphiran **CXXXIV** hingegen zeigt ein Resonanzsignal bei einer sehr ähnlichen chemischen Verschiebung (47.5 ppm). Auch die chemische Verschiebung des Resonanzsignals des direkt an den Ring gebundenen H-Atoms von **45** im ¹H-NMR-Spektrum (2.67 ppm) liegt in einem ähnlichen Bereich wie bei **3b** (2.76 ppm), **40** (2.73 ppm) und **CXXXIV** (2.54 ppm), zeigt jedoch eine deutliche

Abweichung zu dem bei **44** beobachteten (3.56 ppm). Dies legt den Schluss nahe, dass es sich bei **45** nicht um ein Oxaphosphiran-P-sulfid, dessen Daten eine größere Ähnlichkeit zu **44** aufweisen sollten, sondern eher um ein Thiaphosphiran-P-oxid handelt. Der genaue Bildungsmechanismus von **45** ist noch nicht bekannt, allerdings könnte die Bildung ein Hinweis darauf sein, dass in der Lösung von **40** doch ein Gleichgewicht zwischen **40** und **41** vorliegt. Hierbei würde **45** durch die Oxidation der Doppelbindung von **41** durch den Schwefel gebildet (Schema 4.25).



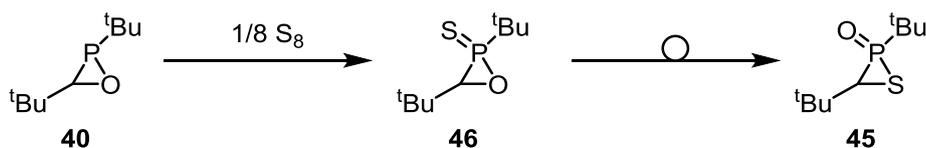
Schema 4.25: Postulierter Mechanismus für die Bildung von **45** aus **40**.

Die Bildung von **41** verliefte zwar, wie oben erwähnt, über eine relativ hohe Aktivierungsbarriere, allerdings würde es, auch wenn es nur in sehr geringer Konzentration vorliegt, dem Gleichgewicht entzogen, was für einen Fortgang der Reaktion sorgt. Eine analoge Reaktion wurde bereits 1994 von *Yoshifuji* und Mitarbeitern bei der Umsetzung des Methylene(thio)phosphorans **CXXXV** mit Schwefel gefunden (Schema 4.26).^[89]



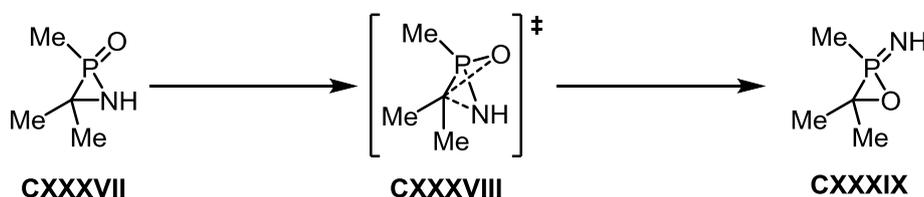
Schema 4.26: Umsetzung von **CXXXV** mit Schwefel nach *Yoshifuji*.^[89]

Auch eine direkte Oxidation des P-Zentrums mit anschließender Umlagerung eines intermediär gebildeten Oxaphosphiran-P-sulfids **46** (Schema 4.27) kann an dieser Stelle nicht ausgeschlossen werden.



Schema 4.27: Alternativer Mechanismus für die Bildung von **45** aus **40**.

Eine analoge Reaktivität wurde bereits 2011 für die Umlagerung des Azaphosphiridin-*P*-oxids **CXXXVII** zum Oxaphosphiran-*P*-imid **CXXXIX** (Schema 4.28) mit Hilfe quantenchemischer Berechnungen untersucht.^[90]



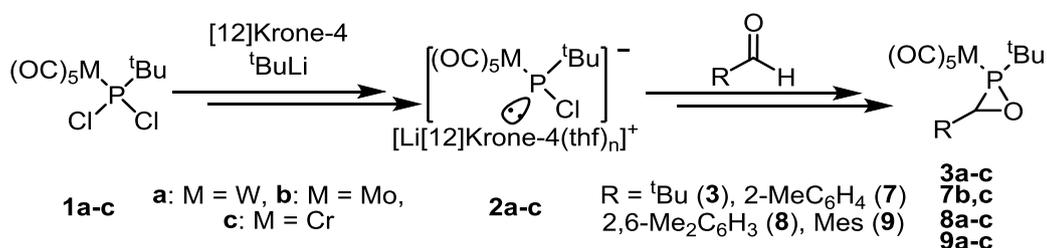
Schema 4.28: Umlagerung/Ringöffnung von **CXXXVII**d.^[90]

Die Berechnungen zeigten jedoch, dass diese Umlagerung endergonisch wäre, was auf den „Verlust“ der sehr stabilen, formalen P=O Doppelbindung zugunsten einer weniger stabilen formalen P=N Doppelbindung zurückzuführen wäre. Im Gegensatz dazu zeigen bisher unveröffentlichte Ergebnisse quantenchemischer Untersuchungen (COSMO_{Toluol}/CCSD(T)/def2-TZVPP//COSMO_{Toluol}/B3LYP-D3/def2-TZVP-Niveau) der in Schema 4.27 vorgeschlagenen Umlagerung von **46** zu **45** durch *Espinosa Ferao* (aus Gründen der Recheneffizienz wurde ein Modellsystem, welches Methylsubstituenten anstelle der ^tBu-Substituenten trägt, verwendet), dass diese exergonisch ($\Delta E = -13.81$ kcal/mol) über eine Aktivierungsbarriere von 28.40 kcal/mol verlaufen würde.^[74]

5 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit sollten *P-tert*-Butyl-substituierte Li/Cl-Phosphinidenoidkomplexe als Edukte für neue, reaktive Oxaphosphirankomplexe etabliert sowie die Reaktivität dieser im Vergleich zu bekannten Komplexen mit sterisch anspruchsvolleren P-Substituenten erforscht werden.

Zunächst konnte gezeigt werden (Kapitel 3.1), dass die Li/Cl-Phosphinidenoidkomplexe **2a-c** aus den entsprechenden Dichlor(*tert*-butyl)phosphankomplexen **1a-c** schon bei sehr tiefen Temperaturen (unter $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$) selektiv durch Li/Cl-Austausch mit $t\text{BuLi}$ in Gegenwart von [12]Krone-4 erzeugt werden können (Schema 5.1).



Schema 5.1: Erzeugung von Li/Cl-Phosphinidenoidkomplexen und anschließende Darstellung von Oxaphosphirankomplexen.

Besonders auffällig war die (vergleichsweise) hohe thermische Stabilität von **2c** (M = Cr) (Kapitel 3.1), welches noch bei Raumtemperatur beobachtet werden konnte. Dies stellte einen deutlichen Gegensatz zum analogen Wolframderivat **2a** dar, welches bereits oberhalb einer Temperatur von $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ unselektiv zerfiel.

Die Synthese von Oxaphosphirankomplexen gelang diastereoselektiv durch Umsetzung von **2a-c** mit entsprechend substituierten Aldehyden. So konnten aus der Umsetzung von **2a-c** mit Pivalaldehyd die Komplexe **3a-c** in sehr guten Ausbeuten erhalten werden (Kapitel 3.2.1). Auch wenn **3a** schon in der Literatur beschrieben war, so konnte die Verbindung das erste Mal in reiner Form erhalten und auch strukturell charakterisiert werden; in Abbildung 5.1 ist die Molekülstruktur von **3a** im Festkörper gezeigt. Diese Struktur zeigte, genau wie eine

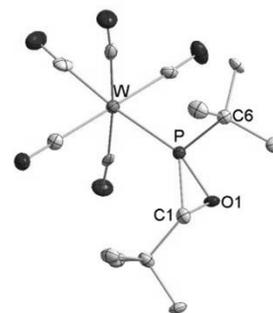


Abbildung 5.1: Molekülstruktur von **3a** im Festkörper.

^1H , ^1H -NOESY-NMR-spektroskopische Untersuchung von **3b**, dass die *tert*-Butyl Substituenten in Bezug auf die Ringebene sowohl in Lösung als auch im Festkörper *trans* zueinander angeordnet sind.

Erste Unterschiede der Reaktivität der Komplexe **2a-c** im Vergleich zu den bislang bekannten Verbindungen aus der Klasse der Li/Cl-Phosphinidenoidkomplexe zeigten sich bei systematischen Untersuchungen zur Synthese von Oxaphosphirankomplexen mit aromatischen C-Substituenten. Nach der Beobachtung, dass der Oxaphosphirankomplex **6a** in der Reaktion von **2a** mit Benzaldehyd nur bei tiefen Temperaturen beobachtet, aber nicht isoliert werden konnte, zeigte es sich, dass mindestens eine *ortho*-ständige Methylgruppe zur kinetischen Stabilisierung der Oxaphosphirankomplexe notwendig war (Kapitel 3.2.4). Die Stabilisierung durch eine oder zwei *ortho*-ständige Methylgruppe(n) lieferte einen Satz an isolierbaren Oxaphosphirankomplexen, welche durch multinukleare NMR-Spektroskopie, IR-, MS- und EA-Messungen und vor allem kristallographisch charakterisiert wurden.

Auffällig war, dass alle im Rahmen der Arbeit synthetisierten Oxaphosphirankomplexe diastereoselektiv mit *trans*-Konfiguration der organischen Substituenten am P- und C-Atom des Rings gebildet wurden, so dass in allen Fällen nur ein Resonanzsignal im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum erhalten wurde.

Unerwartet war die Bildung der isomeren Dioxaphospholankomplexe **10a^{cis}** und **10a^{trans}** (Abbildung 5.2, Kapitel 3.2.5) in der Reaktion des Li/Cl-Phosphinidenoidkomplexes **2a** mit Pentafluorbenzaldehyd (Schema 5.2).

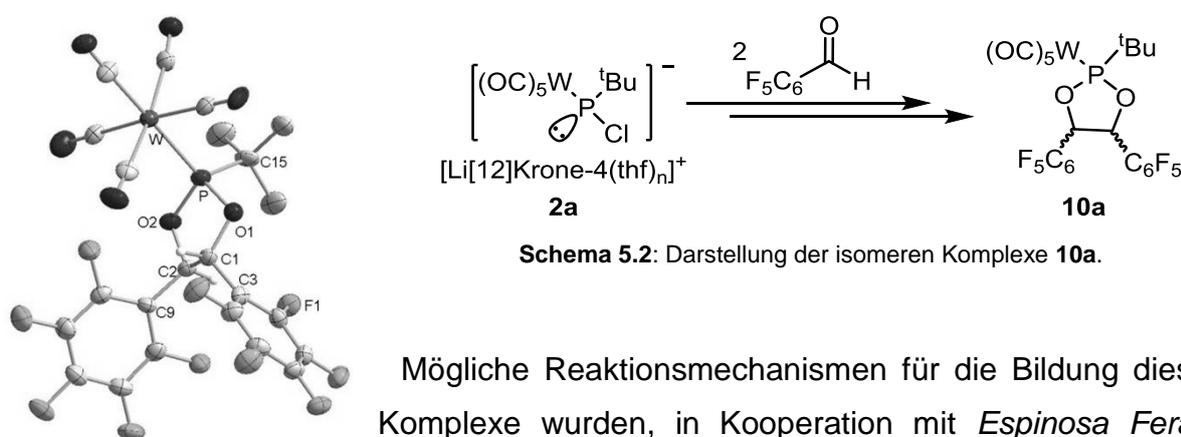
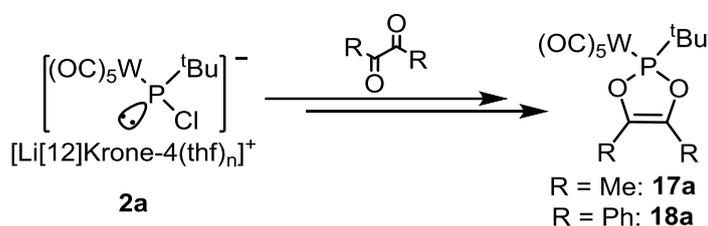


Abbildung 5.2: Molekülstruktur von **10a^{trans}** im Festkörper.

Mögliche Reaktionsmechanismen für die Bildung dieser Komplexe wurden, in Kooperation mit *Espinosa Ferao*, durch quantenchemische Untersuchungen erforscht und evaluiert. Es konnte eine Redoxreaktion zwischen dem Li/Cl-Phosphinidenoidkomplex **2a** und dem eingesetzten Pentafluorbenzaldehyd als

erstem Reaktionsschritt ausgeschlossen werden; letztere würde dem Mechanismus einer Pinakolkupplung ähneln. Stattdessen läuft die Reaktion wahrscheinlich über einen intermediär gebildeten Oxaphosphirankomplex und den nachfolgenden Bruch einer der endozyklischen Bindungen. Allerdings konnte solch ein postulierter Oxaphosphirankomplex NMR-spektroskopisch selbst bei tiefen Temperaturen (-70 °C) nicht nachgewiesen werden.

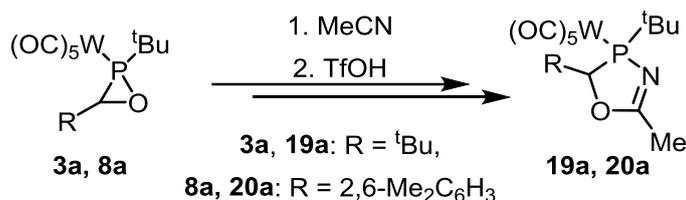
Ein weiterer Beleg für die höhere Reaktivität des neuen Li/Cl-Phosphinidenoidkomplexes **2a** war die Synthese der 1,3,2-Dioxaphosphol-4-enkomplexe **17a** und **18a** durch Umsetzung von **2a** mit 1,2-Diketonen (Schema 5.3).



Schema 5.3: Reaktionen von **2a** mit 1,2-Diketonen.

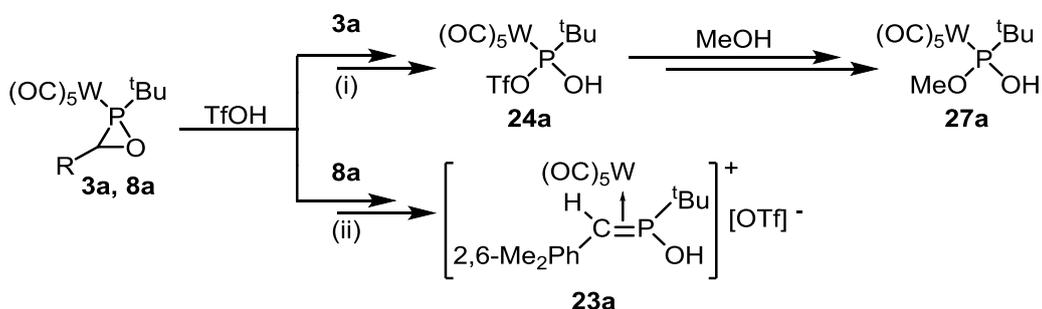
Bei diesen Reaktionen wurden, auch mittels $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-spektroskopischem Reaktionsmonitoring, keine Hinweise auf die intermediäre Bildung eines acylsubstituierten Oxaphosphirankomplexes gefunden. Dieser Befund stellt einen deutlichen Unterschied zur Chemie der $P-CH(SiMe_3)_2$ -substituierten Li/Cl-Phosphinidenoidkomplexe dar, aus welchen in analogen Reaktionen zunächst die Oxaphosphirankomplexe als Primärprodukte erhalten wurden; letztere lagern erst in Gegenwart von Säuren um.

Im weiteren Verlauf der Arbeit wurde die Reaktivität der P -*tert*-Butyl-substituierten Oxaphosphirankomplexe im Vergleich zu vorher bekannten, sterisch sehr anspruchsvoll substituierten Derivaten untersucht. Erste Untersuchungen zu intermolekularen Ringerweiterungsreaktionen der Komplexe **3a** und **8a** mit Acetonitril (Schema 5.4) deuteten auf eine analoge Reaktivität zu bereits bekannten Oxaphosphirankomplexen (Kapitel 4.1.1) hin.



Schema 5.4: Säureinduzierte Ringerweiterungen von **3a** und **8a**.

19a konnte als eines der synthetisierten Derivate auch strukturell bestätigt werden. Weitere Untersuchungen dieser Reaktion weckten dann jedoch Zweifel, ob der in 2009 von *Streubel* und Mitarbeitern für die analogen Ringerweiterungen der *P*-CH(SiMe₃)₂-substituierten Oxaphosphorinankomplexen vorgeschlagene und mittels quantenchemischer Untersuchungen gestützten Mechanismus der initialen Protonierung des Ringsauerstoffatoms auch auf diese Reaktion so übertragen werden kann. Basierend auf neuen experimentellen Befunden, wurde daher ein alternativer Mechanismus entwickelt, dessen erster Schritt die Protonierung des N-Atoms des Nitrils darstellt. Durch das Ändern der Reaktionsreihenfolge mit Zugabe des Nitrils nach Zugabe der Triflatsäure konnte keine Ringerweiterung erreicht werden. Im Zuge der anschließenden Untersuchungen zur Reaktion der neuen Oxaphosphorinankomplexe (nur) mit Triflatsäure, wurde eine duale Reaktivität gefunden, d.h. bei einer Zugabe von Triflatsäure zu einer Lösung von **3a** (i) – ohne vorherige Zugabe von Acetonitril! – wurde eine bisher beispiellose Zersetzung des Oxaphosphorinans (von **3a**) gefunden (Schema 5.5). Das Primärprodukt **24a** wurde NMR-spektroskopisch sowie durch eine Abfangreaktion mit Methanol, welche **27a** ergab, chemisch nachgewiesen (Kapitel 4.1.2).

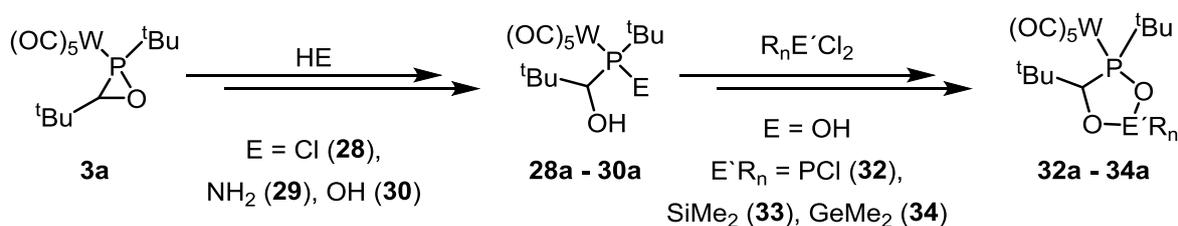


Schema 5.5: Reaktionen von **3a** (i) bzw. **8a** (ii) mit Triflatsäure.

Im Gegensatz dazu steht die O-Protonierung des C-2,6-Dimethylphenyl-substituierten Derivats **8a**, welche zu einer Ringöffnung des Oxaphosphorinans und haptotropen Verschiebung des W(CO)₅-Fragmentes führte (ii). Über diese Reaktivität wurde auch

schon im Fall eines $P\text{-CH}(\text{SiMe}_3)_2$ -substituierten Oxaphosphiran-Derivates berichtet. Das Auftreten von **23a**, d.h. nur einem Isomer in diesem Fall, könnte sterisch begründet sein.

Einen weiteren Beleg für die erhöhte Reaktivität der Oxaphosphirankomplexe **3a-c** gegenüber denen mit sterisch anspruchsvolleren P -Substituenten ergaben Untersuchungen zu Ringöffnungsreaktionen durch einfache kleine, protische Moleküle (HCl , NH_3 , H_2O ; Schema 5.6), welche vorher so nicht beobachtet worden waren.



Schema 5.6: Ringöffnungsreaktionen von **3a** sowie Zykl Kondensationen von **30a**.

Die Untersuchungen zur Ringöffnung (Kapitel 4.2) zeigten, dass diese Reaktionen bei milden Bedingungen in guten Ausbeuten mit hoher Regioselektivität sowie, im Falle von **28a** und **30a**, diastereoselektiv unter Inversion der stereochemischen

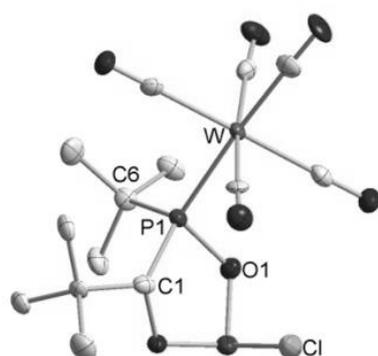


Abbildung 5.3: Molekülstruktur von **32a** im Festkörper.

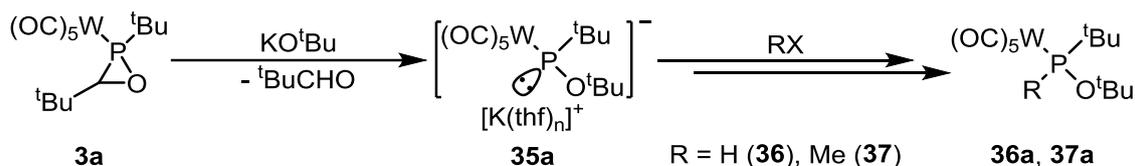
Konfiguration am C -Atom abliefen. In Kooperation mit *Espinosa Ferao* wurde der Mechanismus der Hydrolyse von **3a** zu **30a** auch quantenchemisch untersucht, wodurch die gefundene Regio- und Diastereoselektivität erklärt werden konnten. Anschließende Studien zu Zykl kondensationsreaktionen von **30a** mit Dichloriden der Gruppe 14 ($\text{Me}_2\text{E}'\text{Cl}_2$, $\text{E}' = \text{Si}$, Ge) und einem Trichlorid der Gruppe 15 (PCl_3), erlaubten die Synthesen neuartiger heterozyklischer Liganden (**32a – 34a**, Kapitel 4.2.1,

Schema 5.6). Hiervon dürfte insbesondere **32a** (Abbildung 5.3) aufgrund seiner $P\text{-Cl}$ -Funktion für weitere Untersuchungen und Modifizierungen interessant sein. Auch **30a** bietet noch mehr Möglichkeiten für zukünftige, weitergehende Untersuchungen.

Auch eine bisher unbekannte Reaktivität von Oxaphosphirankomplexen gegenüber Nukleophilen konnte beobachtet werden. Die Umsetzung von **3a** mit Kalium-*tert*-butanolat, welche unter Freisetzung von Pivalaldehyd verlief, lieferte einen neuartigen Zugang zu einem K/OR -Phosphinidenoidkomplex (**35a**, Schema 5.7). Diese

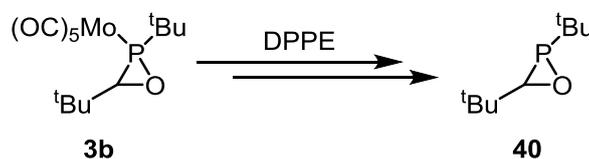
Abspaltung des Aldehyds zeigt einen unerwartet deutlichen Reaktivitätsunterschied zwischen Oxiranen und Oxaphosphirankomplexen.

35a wurde spektroskopisch analysiert und zeigte für diese Substanzklasse typische NMR-Daten. Zusätzlich erfolgte ein chemischer Nachweis durch Protonierung und Alkylierung des Phosphinidenoidkomplexes (Schema 5.7 rechts). Ein mechanistischer Vorschlag für die Bildung von **35a** wurde diskutiert.



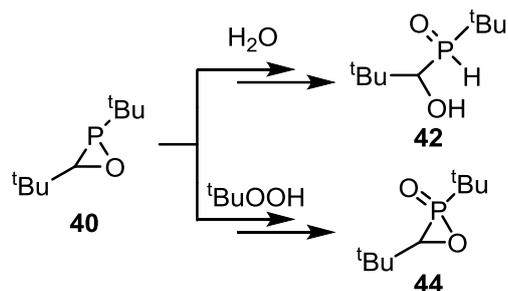
Schema 5.7: Reaktion von **3a** mit KO^tBu .

Ein besonders wichtiges Ergebnis stellt die Freisetzung des Oxaphosphiranliganden **40** durch Dekomplexierung aus **3b** dar, welche durch Erhitzen einer toluolischen Lösung von **3b** mit DPPE gelang (Schema 5.8).



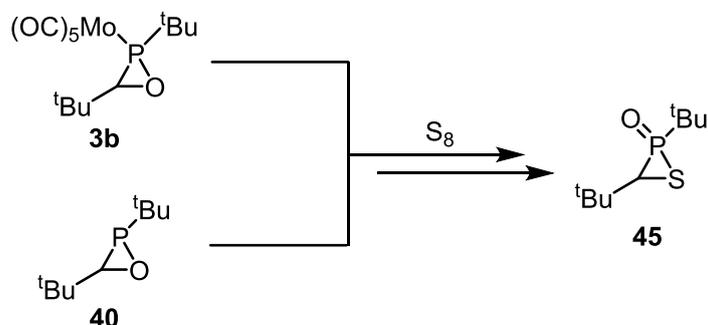
Schema 5.8: Freisetzung von **40** aus **3b**.

Das Oxaphosphiran **40** konnte im Vakuum von den Nebenprodukten entfernt und als toluolische Lösung erhalten und spektroskopisch eindeutig identifiziert werden. Dieses Ergebnis wurde vor dem Hintergrund aktueller quantenchemischer Untersuchungen von *Espinosa Ferao* und *Streubel* (Kapitel 1.3) diskutiert und ist in Einklang mit den berechneten Energien der Valenzisomere sowie der Aktivierungsbarriere der (denkbaren) Valenzisomerisierung zu einem Methylen(oxo)phosphoran (38.43 kcal/mol). Erste experimentelle Reaktivitätsstudien belegen ebenfalls, dass **40** als Heterozyklus vorliegt, d.h. es konnten erste Folgereaktionen von **40** wie die selektive Hydrolyse zu **42** und die selektive Oxidation zu **44** durchgeführt werden (Schema 5.9); die Produkte **42** und **44** wurden NMR-spektroskopisch eindeutig nachgewiesen.



Schema 5.9: Hydrolyse und Oxidation von **40**.

Eine alternative zur Freisetzung von **40** war die thermische Reaktion von **3b** mit elementarem Schwefel (Schema 5.10), an welche sich jedoch eine Weiterreaktion unter Bildung von **45** anschloß.



Schema 5.10: oxidative Dekomplexierung von **3b** und Umsetzung von **40** mit Schwefel.

Das gebildete Produkt **45** war auch bereits bei der Oxidation von **40** durch Schwefel bei Raumtemperatur erhalten worden. NMR-spektroskopische Daten ergaben hier starke Hinweise darauf, dass es sich bei **45** um ein Thiaphosphiran-P-oxid und nicht um das erwartete Oxaphosphiran-P-sulfid handelt, für die Bildung von **45** aus **40** wurden zwei verschiedene mechanistische Vorschläge diskutiert.

6 Experimenteller Teil

6.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Alle Synthesen wurden, wenn nicht anders beschrieben, unter Schutzgas nach der Schlenktechnik durchgeführt, was einen weitgehenden Ausschluss von Luftsauerstoff und Luftfeuchtigkeit bedeutet. Zur Fettung der Schriffe und Hähne wurde Silikonfett OKS[®] 1112 verwendet. Die eingesetzten Glasgeräte wurden evakuiert (ca. $2 \cdot 10^{-2}$ mbar), mit einer Heißluftpistole auf ca. 500 °C erhitzt und nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur mit Argon befüllt. Es wurde zur Erzeugung des Unterdrucks eine Drehschiebervakuumpumpe RZ6 von Vacuubrand verwendet, die im vorliegenden System aus Pumpe, Zwischenverteiler und dem Vakuum-Argon-Verteilerrechen einen minimalen Druck von $2 \cdot 10^{-3}$ mbar erreichen konnte. Es wurde Argon aus Gasflaschen von Air Liquide der Marke ARCAL Prime benutzt, welches eine Reinheit von $\geq 99.996\%$ besitzt.

Zur Entfernung von Restsauerstoff wurde das Argongas bei 110 °C durch einen mit BTS-Katalysator^[91] - auf einem inerten Trägermaterial aufgebrachtes hochdisperses Kupfer - der Firma BASF SE gefüllten Glasturm geleitet. Diesem Turm sind zwei weitere Glastürme, einer gefüllt mit Silikagel und der andere mit SICAPENT[®] von Merck sowie Kalziumchlorid, zur Entfernung von Restfeuchtigkeit, vorgeschaltet.

Für inertes Arbeiten unter einer Argonatmosphäre standen auch zwei Gloveboxen UNILab LMF von MBraun zur Verfügung, bei denen der Anteil von O₂ und H₂O in der Gloveboxatmosphäre unter 0.1 ppm liegt. Hier sorgt ein Katalysatortopf mit BTS-Katalysator und Molsieb X13, und ein mit Aktivkohle gefüllter Metalltopf (Entfernung von Lösungsmitteldämpfen) für die Reinheit der Atmosphäre. Die Glovebox ist an eine Drehschiebervakuumpumpe RV12 von Edwards angeschlossen, mit der die Vakuumschleusen evakuiert werden können. Alle BTS-Katalysatoren werden in regelmäßigen Abständen durch den Einsatz von NOXAL 4P ($(7.50 \pm 0.75)\%$ H₂ in Ar) der Firma Air Liquide regeneriert.

Um die Reaktionslösungen gut zu durchmischen, wurde ein Magnetrührkern in das jeweilige Reaktionsgefäß gegeben, der von einem externen Magnetrührer in Bewegung versetzt wurde. Für Reaktionen bei erhöhter Temperatur – also bei Temperaturen über Raumtemperatur – wurde ein beheizbares Paraffinölbad mit Temperaturkontrolle benutzt. Für tiefe Temperaturen unter 0 °C wurde ein mit flüssigem Stick-

stoff gekühltes Ethanolbad verwendet, mit dem Temperaturen von bis zu -110 °C erreicht werden konnten.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden absolutiert,^[92] was bedeutet, dass sie unter Argonatmosphäre mit einem Trocknungsmittel versetzt und dann destilliert wurden. Anschließend wurden diese Lösungsmittel in Braunglasflaschen unter Schutzgas zur Lagerung abgefüllt oder frisch destilliert genutzt. Als Trocknungsmittel für Diethylether, Kohlenwasserstoffe, Triethylamin, THF und Toluol wird Draht aus elementarem Natrium verwendet. Im Fall der Ether wird noch Benzophenon zugesetzt, welches vom Natrium zum Radikalanion reduziert wird und durch seine intensiv blaue Farbe die Wasserfreiheit der Lösung anzeigt.^[66] Weitere Reduktion des Radikalanions durch Natrium führt zum tief violetten Benzophenondianion,^[93] welches ebenfalls eine wasserfreie Lösung anzeigt.^[94] Alkylhalogenide wurden über Kalziumhydrid getrocknet. Lösungsmittel für sehr sensible Reaktionen wurden separat getrocknet, entweder über Kalziumhydrid oder über Kalium, im Anschluss entgast und innerhalb eines geschlossenen Systems rekondensiert. Die Lagerung erfolgte entweder in einem Young-Gefäß oder in einem dicht schließenden Gefäß in einer Glovebox.

Der Transfer von Lösungen bzw. Lösungsmitteln erfolgte über Stahlkanülen, welche vorher für einige Zeit bei 75 °C in einem Ofen gelagert wurden. Vor dem Transfer wurde die, durch ein Silikonseptum am Vorlagegefäß gestochene, Kanüle mittels Argonüberdruck zur Entfernung des Luftvolumens für einige Sekunden gespült. Der Transfer selbst wurde durch Anlegen eines Argonüberdrucks am Vorlagegefäß bei gleichzeitigem Druckausgleich am Empfangsgefäß durchgeführt. Filtrationen erfolgten ebenso, mit dem Unterschied, dass eine Luer-Kanüle mit einem Filterpapier oder einem Whatman-Glasfilter unter Zuhilfenahme von Teflonband verschlossen wurde. Die so vorbereitete Kanüle wurde ebenfalls bis kurz vor der Benutzung bei 75 °C in einem Ofen erhitzt. Nach Benutzung wurden die Kanülen, wenn nötig, erst mit verdünnter Salzsäure, anschließend mit Wasser und dann mit Aceton gespült und anschließend außen mit einem Papiertuch gesäubert und im Ofen getrocknet.

Die säulenchromatografischen Reinigungen wurden, wenn nicht anders angegeben, bei -20 °C (zum Ausfrieren von Restwasser sowie zur Reaktionsverlangsamung) durchgeführt, wobei die gewünschte Temperatur über den Kühlmantel der Säule durch Verwendung eines Kryostaten mit Ethanol sichergestellt wird. Ein Vakuummantel verhindert die Bildung von Reif an der Säulenaußenseite. Als stationäre Pha-

se der Säule fand Silikagel 60 (Korngröße 0.063 mm bis 0.2 mm, pH-Wert 6.5 bis 7.5) Verwendung.

Zur Entfernung der Lösungsmittel unter vermindertem Druck (ca. 10^{-2} mbar) wurde zwischen die Vakuumanlage und das Reaktionsgefäß eine, in ein mit flüssigem Stickstoff gefülltes Dewargefäß getauchte, externe Kühlfalle aus Glas geschaltet, in der das Lösungsmittel kondensiert sowie folgend ausgefroren und damit zurückgehalten wurde.

Die Reinigung der Glasgeräte erfolgte in einem Isopropanol/Kaliumhydroxid-Bad, welches das Schliff Fett entfernt. Hierzu wurden die Glasgeräte mindestens einen Tag im Bad gelagert und hinterher für einige Stunden in ein warmes Wasser/Spülmittel-Bad – unter Zugabe von einigen Millilitern konzentrierter Salzsäure – gelegt. Die Säure diente der Reprotonierung von OH-Gruppen im Glas, um der Glasalterung entgegenzuwirken. Den letzten Schritt stellte das ausgiebige Abspülen der Glasgeräte mit warmem Leitungswasser gefolgt von Abspülen mit deionisiertem Wasser und anschließendem Trocknen bei 120 °C im Ofen dar.

6.2 Messmethoden und verwendete Geräte

6.2.1 Schmelzpunktbestimmung

Die Schmelzpunktbestimmung erfolgte an einem Büchi 535 Schmelzpunktgerät. Die angegebenen Werte wurden nicht korrigiert.

6.2.2 Kernspinresonanzspektroskopie

Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte an einem Bruker Avance DMX 300 bzw. DPX 300 (^1H = 300.1 MHz, ^7Li = 116.6 MHz, ^{13}C = 75.5 MHz, ^{19}F = 282.4 MHz, ^{29}Si = 59.6 MHz, ^{31}P = 121.5 MHz), einem Bruker Avance DPX 400 (^1H = 400.1 MHz, ^{13}C = 100.6 MHz, ^{31}P = 161.9 MHz) oder einem Bruker Avance III HD Ascend 500MHz Prodigy (^1H = 500.1 MHz, ^{13}C = 125.8 MHz, ^{29}Si = 59.6 MHz, ^{31}P = 202.5 MHz) Spektrometer bei 25 °C (wenn nicht anders angegeben). Das Signal der Restprotonen des jeweiligen Lösungsmittels (^1H) bzw. das der Kohlenstoffatome des deuterierten Lösungsmittels (^{13}C) wurde als interner Standard verwendet.^[95] Für die Messungen wurden deuterierte Lösungsmittel (C_6D_6 , CDCl_3 , $\text{THF-}d_8$, $\text{Toluol-}d_8$) verwendet. Die chemischen Verschiebungen sind relativ zu Tetramethylsilan (^1H , ^{13}C , ^{29}Si), Trichlorfluormethan (^{19}F), 85%ige Phosphorsäure (^{31}P) oder LiCl in D_2O (^7Li) angegeben.

Die ^{13}C -, ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Spektren sind i.d.R. protonenbreitbandenkoppelt aufgenommen worden ($^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR, $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren). Die Verschiebungen werden in ppm angegeben, wobei Hochfeldverschiebungen gegenüber dem Standard durch negative und Tieffeldverschiebungen durch positive Vorzeichen gekennzeichnet werden.

Die Signale werden durch folgende Abkürzungen charakterisiert: s = Singulett, d = Dublett, t = triplett, q = Quartett, m = Multipllett, br = breites Signal.

6.2.3 Massenspektrometrie

Alle Massenspektren wurden durch die Massenspektrometrie-Abteilung der Zentralanalytik der Chemischen Institute aufgenommen. Es wurden zwei verschiedene Ionisierungsmethoden gewählt (jeweils angegeben):

EI (Elektronenstoß-Ionisations)-Massenspektren wurden an Spektrometern des Typs MAT 95 XL oder (seltener) MAT 90 der Firma Thermo Finnigan aufgenommen, die Ionisation erfolgte bei einer Energie von 70 eV.

LIFDI^[84]-Massenspektren wurden an einem MAT 90 Sektorfeldgerät von Thermo Finnigan gemessen, das hierfür mit einer LIFDI-Ionenquelle von Linden CMS ausgestattet ist.

Die angegebenen Werte stellen nur eine Auswahl der detektierten Ionen dar und beziehen sich auf das Isotopomer mit der größten relativen Häufigkeit. Die Angabe erfolgt als Masse-zu-Ladung-Verhältnis (m/z) in Verbindung mit der relativen Intensität. Die Zuordnung der Peaks zu Molekülfragmenten erfolgte durch plausible Fragmentierungen unter einbeziehung des Isotopenmusters des jeweiligen Peaks.

6.2.4 Infrarotspektroskopie

Die Infrarotspektren wurden von den reinen Substanzen (Feststoff oder Öl) entweder an einem Spektrometer des Typs Nicolet 380 mit SMART iTR diamond ATR-Einheit der Firma Thermo (luftunempfindliche Substanzen) oder in einer Glovebox an einem Bruker Alpha Diamond ATR FTIR Spektrometer (luftempfindliche Substanzen) aufgenommen. Angegeben werden eine Auswahl der gemessenen Absorptionsbanden als Wellenzahl $\tilde{\nu}$ in cm^{-1} , die Intensitäten werden durch die folgenden Abkürzungen charakterisiert: vs = very strong (sehr stark), s = strong (stark), m = medium (mittel), w = weak (schwach).

6.2.5 Elementaranalyse

Die Elementaranalysen wurden durch das MikroanalySELabor der Chemischen Institute Bonn mit einem Gaschromatographen der Firma Elementa (Typ Vario EL) durchgeführt.

6.2.6 Röntgeneinkristallstrukturanalyse

Die Messungen der Einkristalle, die Strukturlösungen und -verfeinerungen der Daten wurden durch die Röntgenstrukturanalyse-Abteilung der Zentralanalytik der Chemischen Institute durchgeführt. Zur Vermessung der Kristallproben durch Einkristallröntgenbeugung wurden Diffraktometer der Typen X8-KappaApexII oder D8-Venture der Firma Bruker AXS, IPDS-2T der Firma STOE oder KappaCCD der Firma Nonius verwendet. Für alle Messungen wurde durch Graphit oder eine HELIOS Multischichtoptik monochromatisierte Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) oder Kupfer-K α -Strahlung ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$) verwendet und die Kristalle bei Temperaturen von 100K bis 123K vermessen, was durch ein Kryoflex Kühlaggregat von Bruker oder Cryostream Kühlaggregate der 600er-, 700er- oder 800er-Serie von Oxford Cryosystems gewährleistet wurde. Die Kristalle wurden zum Schutz vor Luft und Feuchtigkeit mit Fomblin[®] H-VAC, einem Perfluorpolyether, benetzt. Die Strukturlösungen und -verfeinerungen wurden mit ShelxS-97, ShelxL-97, ShelxS-2014, ShelxL-2014 und ShelxT-2014 durchgeführt.^[96] Alle Atome bis auf Wasserstoff wurden anisotrop verfeinert, wobei die Wasserstoffatome isotrop als feste oder reitende Gruppen berücksichtigt wurden. Absorptionskorrekturen wurden semi-empirisch über Symmetrieäquivalente Reflexe durchgeführt. Zusätzlich wurden einige Bindungslängen und Bindungswinkel durch Berechnungen mit dem Programm Ortep32 erhalten.^[97] Die Erstellung der Bilder erfolgte mit dem Programm Diamond 3.0.^[98] In den Darstellungen der Strukturen sind Ellipsoide mit einer 50%igen Aufenthaltswahrscheinlichkeit angegeben und alle nicht strukturelevanten Wasserstoffatome der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt.

6.3 Quantenchemische Untersuchungen

Die quantenchemischen Dichtefunktionaltheorie (DFT)-Berechnungen zu den Reaktionsmechanismen wurden von *Espinosa Ferao* am Servicio de Cálculo Científico (SCC – wissenschaftliches Rechenzentrum) der Universität Murcia (Spanien) durchgeführt. Für die Geometrieoptimierungen der Gasphasenstrukturen wurde das Programmpaket ORCA^[99] unter Verwendung strenger Konvergenzkriterien, des

B3LYP-Funktional^[100] in Verbindung mit dem def2-TZVP-Basissatz^[101] sowie unter Einbeziehung der von *Grimme* entwickelten, semiempirischen London Dispersionskorrektur (DFT-D3)^[102] benutzt. Zur Beschreibung der Wolframatome wurde das Pseudopotential (ECP = effective core potential) [SD(60,MWB)]^[103] verwendet. Lösemitteleffekte (THF bzw. Wasser) wurden durch das COSMO^[104,105] Solvatisierungsmodell berücksichtigt. Um Grund- und Übergangszustände zu verifizieren wurden harmonische Frequenzberechnungen durchgeführt, für die Grundzustände wurde keine und für die Übergangszustände nur eine imaginäre Schwingungsfrequenz gefunden. Die so erhaltenen Geometrien wurden zusätzlich noch durch Einzelpunktrechnungen unter Verwendung des stärker polarisierten def2-TZVPP^[106] Basissatzes optimiert. Die Energiewerte wurden auf dem Niveau der Optimierung durch den Vibrationsterm am Nullpunkt („Nullpunktsenergie“) korrigiert und mithilfe der kürzlich entwickelten DLPNO („domain-based local pair natural orbital“)^[107] Methode durch Coupled-Cluster-Rechnungen mit Einfach- und Zweifachanregung sowie nicht-iterativer Näherung für Dreifachanregungen (CCSD(T))^[108] berechnet. Die in Kapitel 3.2.5 angegebenen elektrischen Ladungen wurden aus einer Populationsanalyse nach *Löwdin*^[109] erhalten, Abbildung 4.8 wurde mit der VMD (Visual Molecular Dynamics) Software^[110] erstellt. Die kartesischen Koordinaten aller berechneten Spezies finden sich in Anhang C.

6.4 Verwendete Chemikalien

Folgende verwendete Chemikalien wurden käuflich erworben und, sofern möglich, vor der Verwendung durch Destillation und Lagerung über Molsieb oder Sublimation gereinigt:

- Acetaldehyd (Riedel-de Haën)
- Aceton (Alfa Aesar)
- Acetonitril (VWR)
- Acetophenon (Aldrich)
- Ammoniak (0.5 M Lsg in THF, Acros)
- Benzaldehyd (Riedel-de Haën)
- Benzil (Acros Organics)
- Benzol-*d*₆ (Deutero)
- 2,3-Butandion (Acros Organics)
- *tert*-Butylhydroperoxid (5 – 6 M in Decan, Aldrich)
- *tert*-Butyllithium (1.7 M Lsg in *n*-Pentan, Aldrich)
- 2-Chlor-2-methylpropan (Merck)
- Chloroform-*d*₁ (Deutero)
- Chlorwasserstoff-Lsg (2M in Et₂O, Alfa Aesar)
- Chromhexacarbonyl (Aldrich)
- Cyclohexylcarbaldehyd (Alfa Aesar)
- Dichlordimethylgerman (Acros Organics)
- Dichlordimethylsilan (Alfa Aesar)

-
- Dichlormethan (Julius Hoesch/Sigma)
 - Dichlormethan- d_2 (Deutero)
 - Diethylether (Prolabo)
 - 2,6-Dimethylbenzaldehyd (Aldrich)
 - 2,4-Dimethyl-3-pentanon (Aldrich)
 - 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan (ABCR)
 - Hexafluoracetone (ABCR)
 - Iodmethan (Merck)
 - Kalium-*tert*-butanolat (Alfa Aesar)
 - [12]Krone-4 (Acros Organics)
 - [18]Krone-6 (Fluorochem)
 - Magnesiumspäne (Roth)
 - Mesitaldehyd (ABCR)
 - 2-Methylbenzaldehyd (Aldrich)
 - 2-Methyl-1-phenyl-1-propanon (Aldrich)
 - Molybdänhexacarbonyl (Aldrich)
 - Pentafluorbenzaldehyd (Alfa Aesar)
 - *N*-Pentan (Honeywell)
 - 3-Pentanon (Acros Organics)
 - Petrolether 40/65 (Julius Hoesch)
 - Phosphortrichlorid (Acros Organics)
 - Pivalaldehyd (TCI)
 - Silicagel Merck 60 (0.063-0.2 mm, pH = 6.5-7.5, Merck)
 - Schwefel (KMF)
 - Tetrahydrofuran (VWR)
 - Tetrahydrofuran- d_8 (Deutero)
 - Toluol (VWR)
 - Triethylamin (Sigma)
 - Trifluormethylsulfonsäure (Acros Organics)
 - Trimethylamin-*N*-oxid·2H₂O (Alfa Aesar)
 - Wolframhexacarbonyl (Aldrich)

Folgende Chemikalien wurden nach Literaturvorschriften hergestellt:

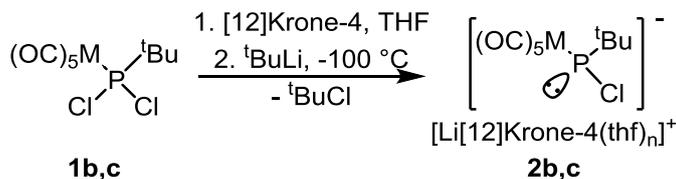
- {(Acetonitril)pentacarbonylchrom(0)}^[111]
- {(Acetonitril)pentacarbonylmolybdän(0)}^[111]
- {(Acetonitril)pentacarbonylwolfram(0)} (**CXXXIIa**)^[111]
- Dichlor(2-methyl-2-propyl)phosphan^[112]
- [{Dichlor(2-methyl-2-propyl)phosphan-κP}pentacarbonylwolfram(0)] (**1a**)^[53]
- [{Dichlor(2-methyl-2-propyl)phosphan-κP}pentacarbonylmolybdän(0)] (**1b**)^[53]
- [{Dichlor(2-methyl-2-propyl)phosphan-κP}pentacarbonylchrom(0)] (**1c**)^[48]

6.5 Entsorgung

Die Entsorgung der genutzten Chemikalien und Verbrauchsmaterialien erfolgte rechtmäßig nach der Chemikalienverordnung. Organische Lösungsmittel, mit Chemikalien verunreinigte wässrige Lösungen, feste Rückstände (Filterkuchen, Säulenmaterialien etc.) sowie verunreinigte Spritzen und Wischtücher wurden jeweils separat in geeigneten und entsprechend beschrifteten Behältnissen gesammelt. Reaktive

Substanzen wie Alkalimetalle, Lithiumorganyle oder Dichlorphosphane wurden vorher durch geeignete Reagenzien, zum Beispiel Isopropanol, in unreaktive Formen überführt. Benutzte Kanülen wurden in speziellen, durchstichsicheren Behältnissen gesammelt. Anschließend wurden die fest verschlossenen Behältnisse der Abteilung 4.2, Arbeits- und Umweltschutz, der Universität Bonn zur endgültigen Entsorgung übergeben.

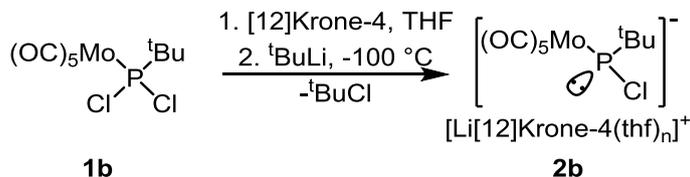
6.6 Charakterisierung der Li/Cl-Phosphinidenoidkomplexe 2b,c mittels multinuklearer NMR-Spektroskopie bei tiefer Temperatur



In einem Schlenkrohr wurde eine Lösung des entsprechenden Dichlor(organo)phosphankomplexes **1b,c** in THF- d_8 (1 ml) mit [12]Krone-4 versetzt. Die Reaktionslösung wurde auf $-100\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und tropfenweise mit tBuLi (1.7 M Lösung in *n*-Pentan) versetzt. Nach 5-minütigem Rühren bei $-100\text{ }^\circ\text{C}$, wurde die Reaktionsmischung mit Hilfe einer beidseitig geschliffenen Stahlkanüle (im folgenden als „Umdrückkanüle“ bezeichnet) in ein auf $-100\text{ }^\circ\text{C}$ gekühltes NMR-Rohr überführt. Dieses wurde daraufhin in ein auf $-70\text{ }^\circ\text{C}$ vorgekühltes NMR-Spektrometer überführt. Bei dieser Temperatur wurden dann die NMR-Spektren aufgenommen. Des Weiteren wurde im Anschluß beim Auftauen der Lösungen auf Raumtemperatur alle $10\text{ }^\circ\text{C}$ ein $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum aufgenommen.

Im Folgenden sind die eingesetzten Stoffmengen und Lösemittelvolumina in Tabellenform angegeben.

6.6.1 {Lithium([12]Krone-4)}[{chlor(2-methyl-2-propyl)phosphanid- κP]penta-carbonylmolybdän(0)] (2b)



Eingesetzte Stoffmengen:

| | m bzw. V | n/mmol |
|---|----------|--------|
| 1b | 41.9 mg | 0.11 |
| [12]Krone-4 | 0.033 ml | 0.22 |
| tBuLi-Lösung | 0.06 ml | 0.11 |
| THF-d_8 | 0.7 ml | |

^1H -NMR ($-70\text{ }^\circ\text{C}$, 300.1 MHz, THF- d_8 , δ in ppm): $\delta = 3.75$ (s, 12-crown-4).

Experimenteller Teil

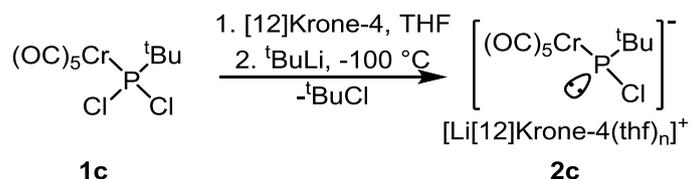
Das Signal für die Protonen des P - t Bu-Substituenten konnte nicht aufgefunden werden, höchstwahrscheinlich werden sie durch ein Multipllett bei ca. 1.27 ppm, was auf das ebenfalls in der Reaktionslösung vorhandene n -Pentan zurückgeführt werden kann, überdeckt.^[50]

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, THF- d_8 , δ in ppm): δ = 24.2 (d, $|^2J_{\text{P,C}}|$ = 6.9 Hz, PC(CH₃)₃), 35.9 (d, $|^1J_{\text{P,C}}|$ = 49.3 Hz, PC(CH₃)₃), 67.0 (s, [12]Krone-4), 212.5 (d, $|^2J_{\text{P,C}}|$ = 4.3 Hz, *cis*-CO), 218.1 (d, $|^2J_{\text{P,C}}|$ = 11.8 Hz, *trans*-CO).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, THF- d_8 , δ in ppm): δ = 280.1 (s).

Spektrenchiffre: 24m3mTT1.16

6.6.2 {Lithium([12]Krone-4)}[{chlor(2-methyl-2-propyl)phosphanid- κ P}penta-carbonylchrom(0)] (2c)



Eingesetzte Stoffmengen:

| | m bzw. V | n/mmol |
|----------------------------------|----------|--------|
| 1c | 39.0 mg | 0.11 |
| [12]Krone-4 | 0.033 ml | 0.22 |
| tBuLi-Lösung | 0.06 ml | 0.11 |
| THF-d_8 | 0.8 ml | |

^1H -NMR (-70 °C, 300.1 MHz, THF- d_8 , δ in ppm): δ = 3.77 (s, [12]Krone-4).

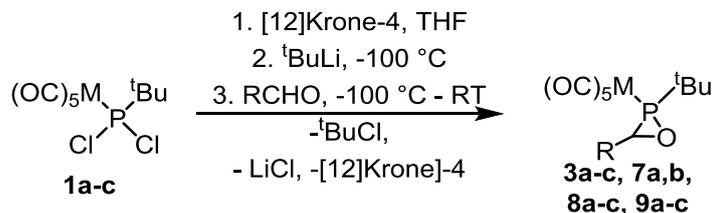
Das Signal für die Protonen des P - t Bu Substituenten konnte nicht aufgefunden werden, höchstwahrscheinlich werden sie durch ein Multipllett bei ca. 1.28 ppm, was auf das ebenfalls in der Reaktionslösung vorhandene n -Pentan zurückgeführt werden kann, überdeckt.^[50] Auch ein Zweidimensionales $^{31}\text{P}/^1\text{H}$ -HMBC ("Heteronuclear Multiple Bond Correlation"; Heteronukleare Mehrbindungskorrelations)-NMR-Experiment unterstützte diese Zuordnung.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, THF- d_8 , δ in ppm): δ = 24.3 (d, $|^2J_{\text{P,C}}|$ = 6.8 Hz, PC(CH₃)₃), 37.1 (d, $|^1J_{\text{P,C}}|$ = 54.2 Hz, PC(CH₃)₃), 66.6 (s, [12]Krone-4), 223.9 (d, $|^2J_{\text{P,C}}|$ = 4.1 Hz, *cis*-CO), 229.4 (s, *trans*-CO).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, THF- d_8 , δ in ppm): δ = 300.6 (s).

Spektrenchiffre: 27m3mTT1.15

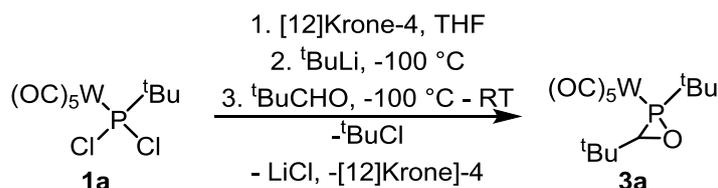
6.7 Allgemeine Syntheseroute für die Oxaphosphirankomplexe 3a-c, 7a,b, 8 – 9a-c



In einem Schlenkgefäß wurde eine Lösung des jeweiligen Dichlor(organo)phosphankomplexes (**1a-c**) in THF mit [12]Krone-4 (1 Äquivalent) versetzt. Die Reaktionslösung wurde auf -100 °C gekühlt und tropfenweise mit ^tBuLi (1.7 M Lösung in *n*-Pentan, 1 Äquivalent) versetzt. Nach fünfminütigem Rühren bei -100 °C wurde der entsprechende Aldehyd (1 Äquivalent) tropfenweise zugegeben und die Reaktionsmischung wurde über mehrere Stunden unter Rühren auf Raumtemperatur aufwärmen gelassen. Die flüchtigen Bestandteile der Reaktionsmischung wurden unter vermindertem Druck ($2 \cdot 10^{-2}$ mbar) abkondensiert und das Produkt wurde mehrfach mit *n*-Pentan aus dem Rückstand extrahiert. Abziehen des Lösemittels vom Extrakt ($2 \cdot 10^{-2}$ mbar, Raumtemperatur) lieferte die entsprechenden Oxaphosphirankomplexe in reiner Form. Einkristalle der Verbindungen **3a**, **8a**, **9a-c** konnten durch Verdunstung einer konzentrierten Lösung des jeweiligen Oxaphosphirankomplexes in *n*-Pentan bei 8 °C erhalten werden.

Im Folgenden sind die eingesetzten Stoffmengen und Lösemittelvolumina in Tabellenform angegeben.

6.7.1 [{2-(2-Methyl-2-propyl)-3-(2-methyl-2-propyl)oxaphosphiran-κP}pentacarbonylwolfram(0)] (3a)



Eingesetzte Stoffmengen:

| | m bzw. V | n/mmol | Aufwärmzeit/h | Extraktionsvolumina |
|--------------------------------|----------|--------|---------------|---------------------|
| 1a | 1.08 g | 2.23 | | |
| [12]Krone-4 | 0.35 ml | 2.23 | | |
| ^tBuLi-Lösung | 1.31 ml | 2.23 | 12 | 4•15 ml |
| Pivalaldehyd | 0.27 ml | 2.23 | | |
| THF | 35 ml | | | |

| | |
|----------------------|---|
| Aussehen: | farblose Plättchen |
| Summenformel: | C ₁₄ H ₁₉ O ₆ PW |
| Molmasse: | 498.11 g/mol |
| Ausbeute: | 856.0 mg (1.72 mmol, 77 %) |
| Schmelzpunkt: | 72 – 74 °C |

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆, δ in ppm): δ = 0.80 (9H, d, |³J_{P,H}| = 16.0 Hz (H₃C)₃CP); 1.02 (9H, s, P(O)CHC(CH₃)₃); 2.77 (1H, s, P(O)CH(^tBu)).

¹³C{¹H}-NMR (75.5 MHz, C₆D₆, δ in ppm): δ = 26.2 (d, |²J_{P,C}| = 7.8 Hz (H₃C)₃CP); 27.9 (d, |³J_{P,C}| = 3.9 Hz, PCC(CH₃)₃); 32.4 (s, PCCH(CH₃)₃); 39.2 (d, |¹J_{P,C}| = 1.3 Hz, (H₃C)₃CP); 65.5 (d, |¹J_{P,C}| = 23.9 Hz, P(O)CH(^tBu)); 196.1 (d_{sat}, |¹J_{W,C}| = 125.4 Hz, |²J_{P,C}| = 8.4 Hz, *cis*-CO); 196.2 (d, |²J_{P,C}| = 33.6 Hz, *trans*-CO).

³¹P{¹H}-NMR (121.5 MHz, C₆D₆, δ in ppm): δ = 25.6 (s_{sat}, |¹J_{W,P}| = 284.6 Hz).

Spektrenchiffre: 49m3c040.15

MS (EI, 70 eV, ¹⁸⁴W, ausgewählte Daten): m/z (%): 498.0 (4, [M]⁺); 412.0 (38, [M-^tBuCHO]⁺); 384.0 (100, [M-^tBuCHO-CO]⁺); 356.0 (24, [M-^tBuCHO-2CO]⁺); 326.9 (98, [M-^tBuCHO-CO-C₄H₉]⁺); 298.9 (32, [M-^tBuCHO-2CO-C₄H₉]⁺); 57.1 (87, [C₄H₉]⁺).

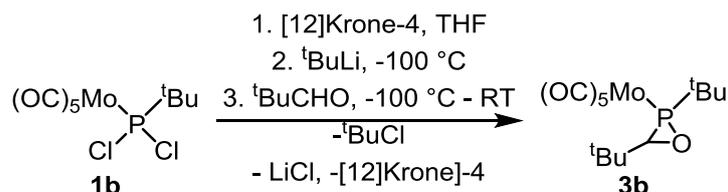
IR (ATR Diamant; $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹, ausgewählte Daten): 1897 (vs, ν (CO)), 1993 (m, ν (CO)), 2076 (s, ν (CO)).

Elementaranalyse:

| | | | | |
|------------|---|-------|---|------|
| berechnet: | C | 33.76 | H | 3.84 |
| gefunden: | C | 33.73 | H | 3.92 |

Einkristallmessung: GSTR445, JF-185a // GXraywin5

6.7.2 [(2-(2-Methyl-2-propyl)-3-(2-methyl-2-propyl)oxaphosphiran-κP}pentacarbonylmolybdän(0)] (3b)



Allgemeine Syntheseroute für die Oxaphosphirankomplexe 3a-c, 7a,b, 8 – 9a-c

Eingesetzte Stoffmengen:

| | m bzw. V | n/mmol | Aufwärmzeit/h | Extraktionsvolumina |
|--------------------------|----------|--------|---------------|---------------------|
| 1b | 207.2 mg | 0.52 | | |
| [12]Krone-4 | 0.083 ml | 0.52 | | |
| ^t BuLi-Lösung | 0.31 ml | 0.52 | 3 | 4•5 ml |
| Pivalaldehyd | 0.063 ml | 0.52 | | |
| THF | 9 ml | | | |

Aussehen: blassbraunes Pulver

Summenformel: C₁₄H₁₉O₆PMo

Molmasse: 410.23 g/mol

Ausbeute: 188.1 mg (0.46 mmol, 87 %)

Schmelzpunkt: 66 – 68 °C

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆, δ in ppm): δ = 0.80 (9H, d, |³J_{P,H}| = 15.5 Hz (H₃C)₃CP); 1.02 (9H, s, P(O)CHC(CH₃)₃); 2.76 (1H, s, P(O)CH(^tBu)).

¹³C{¹H}-NMR (75.5 MHz, C₆D₆, δ in ppm): δ = 26.0 (d, |²J_{P,C}| = 8.7 Hz (H₃C)₃CP); 27.8 (d, |³J_{P,C}| = 3.9 Hz, PCC(CH₃)₃); 32.4 (d, |²J_{P,C}| = 0.6 Hz, PCCH(CH₃)₃); 37.9 (d, |¹J_{P,C}| = 4.8 Hz, (H₃C)₃CP); 64.8 (d, |¹J_{P,C}| = 19.1 Hz, P(O)CH(^tBu)); 205.2 (d, |²J_{P,C}| = 10.0 Hz, *cis*-CO); 207.7 (d, |²J_{P,C}| = 34.3 Hz, *trans*-CO).

³¹P{¹H}-NMR (121.5 MHz, C₆D₆, δ in ppm): δ = 44.9 (s).

Spektrenchiffre: 49m3c038.15; 31m3a001.18 (¹H, ¹H-NOESY)

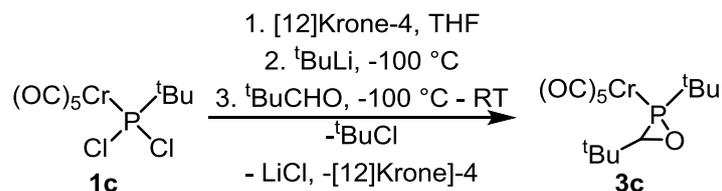
MS (EI, 70 eV, ¹⁸⁴W, ausgewählte Daten): m/z (%): 412.0 (4, [M]⁺⁺); 384.0 (1, [M-CO]⁺); 356.0 (1, [M-2CO]⁺); 325.9 (18, [M-^tBuCHO]⁺); 297.9 (33, [M-^tBuCHO-CO]⁺); 269.9 (30, [M-^tBuCHO-2CO]⁺); 241.9 (28, [M-^tBuCHO-3CO]⁺); 57.1 (100, [C₄H₉)⁺).

IR (ATR Diamant; $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹, ausgewählte Daten): 1904 (vs, ν (CO)), 1996 (m, ν (CO)), 2076 (s, ν (CO)).

Elementaranalyse:

| | | | | |
|------------|---|-------|---|------|
| berechnet: | C | 40.99 | H | 4.67 |
| gefunden: | C | 40.96 | H | 4.91 |

6.7.3 [{2-(2-Methyl-2-propyl)-3-(2-methyl-2-propyl)oxaphosphiran-κP}pentacarbonylchrom(0)] (3c)



Eingesetzte Stoffmengen:

| | m bzw. V | n/mmol | Aufwärmzeit/h | Extraktionsvolumina |
|---------------------|----------|--------|---------------|---------------------|
| 1c | 60.0 mg | 0.17 | | |
| [12]Krone-4 | 0.027 ml | 0.17 | | |
| tBuLi-Lösung | 0.1 ml | 0.17 | 3 | 3•3 ml |
| Pivalaldehyd | 0.019 ml | 0.17 | | |
| THF | 3 ml | | | |

Aussehen: blassgelbes Pulver

Summenformel: C₁₄H₁₉O₆PCr

Molmasse: 366.27 g/mol

Ausbeute: 52.9 mg (0.14 mmol, 85 %)

Schmelzpunkt: 59 – 61 °C

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆, δ in ppm): δ = 0.81 (9H, d, ³J_{P,H} = 15.4 Hz (H₃C)₃CP); 1.03 (9H, s, P(O)CHC(CH₃)₃); 2.75 (1H, s, P(O)CH(tBu)).

¹³C{¹H}-NMR (75.5 MHz, C₆D₆, δ in ppm): δ = 26.1 (d, ²J_{P,C} = 7.4 Hz (H₃C)₃CP); 27.7 (d, ³J_{P,C} = 3.6 Hz, PCC(CH₃)₃); 32.5 (s, PCCH(CH₃)₃); 40.3 (d, ¹J_{P,C} = 4.5 Hz, (H₃C)₃CP); 65.0 (d, ¹J_{P,C} = 20.4 Hz, P(O)CH(tBu)); 216.2 (d, ²J_{P,C} = 14.6 Hz, *cis*-CO); 219.2 (d, ²J_{P,C} = 3.2 Hz, *trans*-CO).

³¹P{¹H}-NMR (121.5 MHz, C₆D₆, δ in ppm): δ = 74.2 (s).

Spektrenchiffre: 48x3c020.15

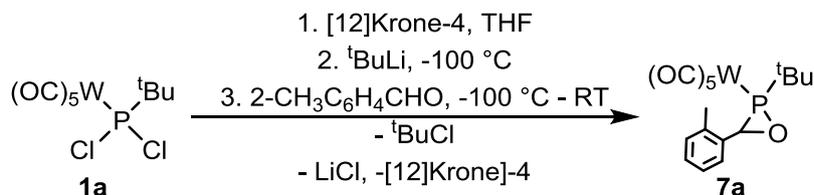
MS (EI, 70 eV, ¹⁸⁴W, ausgewählte Daten): m/z (%): 366.0 (5, [M]⁺); 279.9 (8, [M-tBuCHO]⁺); 251.9 (16, [M-tBuCHO-CO]⁺); 195.9 (6, [M-tBuCHO-3CO]⁺); 139.9 (20, [M-tBuCHO-5CO]⁺); 57.1 (100, [C₄H₉]⁺).

IR (ATR Diamant; $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹, ausgewählte Daten): 1922 (vs, ν(CO)), 1995 (m, ν(CO)), 2068 (s, ν(CO)).

Elementaranalyse:

| | | | | |
|------------|---|-------|---|------|
| berechnet: | C | 45.91 | H | 5.23 |
| gefunden: | C | 45.51 | H | 5.68 |

6.7.4 [(2-(2-Methyl-2-propyl)-3-(2-methylphenyl)oxaphosphiran-κP}pentacarbonylwolfram(0)] (7a)

**Eingesetzte Stoffmengen:**

| | m bzw. V | n/mmol | Aufwärmzeit/h | Extraktionsvolumina |
|--------------------------|----------|--------|---------------|---------------------|
| 1a | 200.4 mg | 0.42 | | |
| [12]Krone-4 | 0.066 ml | 0.42 | | |
| ^t BuLi-Lösung | 0.22 ml | 0.42 | 4 | 5•3 ml |
| o-Tolylaldehyd | 0.048 ml | 0.42 | | |
| THF | 5 ml | | | |

Aussehen: gelbes Öl

Summenformel: C₁₇H₁₇O₆PW

Molmasse: 532.04 g/mol

Ausbeute: 82.7 mg (0.16 mmol, 37 %)

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆, δ in ppm): δ = 0.87 (9H, d, |³J_{P,H}| = 16.3 Hz (H₃C)₃CP); 2.02 (3H, s, (Ph-CH₃, *ortho*); 4.01 (1H, d, |^{2/3}J_{P,H}| = 1.7 Hz; P(O)CH); 6.93 – 6.95 (m, 1H, Ph-H, *meta*); 7.07 – 7.11 (m, 2H, Ph-H, *meta/para*); 7.51 – 7.54 (m, 1H, Ph-H, *ortho*).

¹³C{¹H}-NMR (75.5 MHz, C₆D₆, δ in ppm): δ = 17.9 (s, Ph-CH₃, *ortho*); 24.9 (d, |²J_{P,C}| = 7.8 Hz (H₃C)₃CP); 38.2 (s, (H₃C)₃CP); 57.2 (d, |¹J_{P,C}| = 20.4 Hz, P(O)CH(MePh)); 125.3 (d, |³J_{P,C}| = 4.5 Hz, Ph-CH, *ortho*); 125.6 (d, |^{4/5}J_{P,C}| = 1.9 Hz, Ph-CH, *meta/para*); 127.6 (d, |^{4/5}J_{P,C}| = 2.9 Hz, Ph-CH, *meta/para*); 129.1 (d, |⁴J_{P,C}| = 2.6 Hz, Ph-CH, *meta* (neben o-CH₃)); 132.5 (s, Ph-C, *ipso*-C); 134.4 (d, |³J_{P,C}| = 2.3 Hz, Ph-CCH₃, *ortho*); 193.7 (d, |²J_{P,C}| = 8.1 Hz, *cis*-CO); 194.8 (d, |²J_{P,C}| = 34.6 Hz, *trans*-CO).

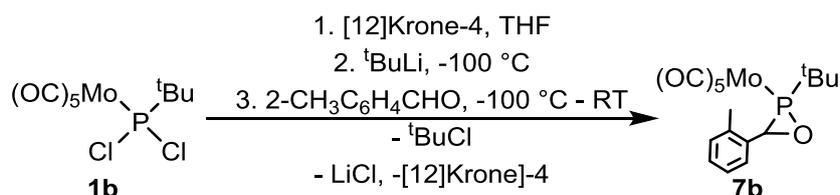
³¹P{¹H}-NMR (121.5 MHz, C₆D₆, δ in ppm): δ = 45.8 (s_{sat}, |¹J_{W,P}| = 293.6 Hz).

Spektrenchiffre:

48x3b022.15; 48x3c010.15

MS (EI, 70 eV, ^{184}W , ausgewählte Daten): m/z (%): 532.0 (8, $[\text{M}]^{+\bullet}$); 504.0 (11, $[\text{M}-\text{CO}]^+$); 476.0 (5, $[\text{M}-2\text{CO}]^+$); 411.9 (30, $[\text{M}-(2\text{-MePhCHO})]^+$); 383.9 (100, $[\text{M}-(2\text{-MePhCHO})-\text{CO}]^+$); 326.9 (94, $[\text{M}-(2\text{-MePhCHO})-\text{CO}-\text{C}_4\text{H}_9]^+$); 57.1 (60, $[\text{C}_4\text{H}_9]^+$).

6.7.5 [{2-(2-Methyl-2-propyl)-3-(2-methylphenyl)oxaphosphiran- κP }pentacarbonylmolybdän(0)] (7b)



Eingesetzte Stoffmengen:

| | m bzw. V | n/mmol | Aufwärmzeit/h | Extraktionsvolumina |
|--|----------|--------|---------------|---------------------|
| 1b | 141.3 mg | 0.36 | | |
| [12]Krone-4 | 0.057 ml | 0.36 | | |
| $^t\text{BuLi}$-Lösung | 0.21 ml | 0.36 | 4 | 5•3 ml |
| o-Tolylaldehyd | 0.041 ml | 0.36 | | |
| THF | 5 ml | | | |

Aussehen:

braunes Öl

Summenformel:

$\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{O}_6\text{PMo}$

Molmasse:

444.25 g/mol

Ausbeute:

68.8 mg (0.15 mmol, 43 %)

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, C_6D_6 , δ in ppm): δ = 0.87 (9H, d, $^3J_{\text{P,H}}$ = 16.0 Hz (H_3C) $_3\text{CP}$); 2.04 (3H, s, (Ph-CH_3 , *ortho*)); 4.01 (1H, d, $^2/3J_{\text{P,H}}$ = 1.3 Hz; $\text{P}(\text{O})\text{CH}$); 6.93 – 6.96 (m, 1H, Ph-H , *meta*); 7.06 – 7.10 (m, 2H, Ph-H , *meta/para*); 7.49 – 7.51 (m, 1H, Ph-H , *ortho*).

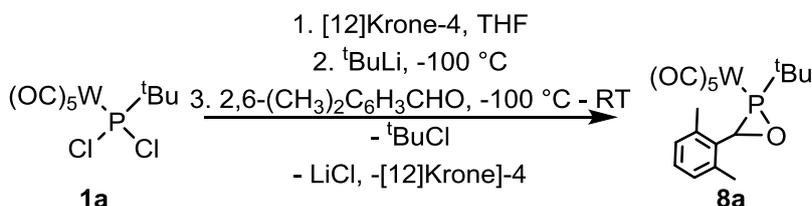
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, C_6D_6 , δ in ppm): δ = 18.9 (s, Ph-CH_3 , *ortho*); 25.7 (d, $^2J_{\text{P,C}}$ = 8.4 Hz (H_3C) $_3\text{CP}$); 38.2 (d, $^1J_{\text{P,C}}$ = 6.5 Hz, (H_3C) $_3\text{CP}$); 56.9 (d, $^1J_{\text{P,C}}$ = 16.2 Hz, $\text{P}(\text{O})\text{CH}(\text{MePh})$); 126.2 (d, $^3/4J_{\text{P,C}}$ = 4.2 Hz, Ph-CH , *ortho*); 126.5 (d, $^4/5J_{\text{P,C}}$ = 1.9 Hz, Ph-CH , *meta/para*); 128.5 (d, $^4/5J_{\text{P,C}}$ = 2.3 Hz, Ph-CH , *meta/para*); 130.0 (d, $^4/5J_{\text{P,C}}$ = 1.9 Hz, Ph-CH , *meta* (neben *o-CH}_3)); 133.8 (s, Ph-C , *ipso-C*); 135.4 (d, $^3/4J_{\text{P,C}}$ = 1.9 Hz, Ph-CCH_3 , *ortho*); 204.3 (d, $^2J_{\text{P,C}}$ = 10.3 Hz, *cis-CO*); 206.9 (d, $^2J_{\text{P,C}}$ = 35.2 Hz, *trans-CO*).*

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, C_6D_6 , δ in ppm): $\delta = 65.9$ (s).

Spektrenchiffre: 48x3c008.15

MS (EI, 70 eV, ^{184}W , ausgewählte Daten): m/z (%): 445.9 (5, $[\text{M}]^{+\cdot}$), 417.9 (6, $[\text{M}-\text{CO}]^+$), 390.0 (32, $[\text{M}-2\text{CO}]^+$), 361.9 (15, $[\text{M}-3\text{CO}]^+$), 334.0 (21, $[\text{M}-4\text{CO}]^+$); 297.9 (100, $[\text{M}-(2\text{-MePhCHO})-\text{CO}]^+$), 269.9 (63, $[\text{M}-(2\text{-MePhCHO})-2\text{CO}]^+$); 241.9 (91, $[\text{M}-(2\text{-MePhCHO})-3\text{CO}]^+$); 57.1 (60, $[\text{C}_4\text{H}_9]^+$).

6.7.6 [{3-(2,6-Dimethylphenyl)-2-(2-methyl-2-propyl)oxaphosphiran- κP }penta-carbonylwolfram(0)] (8a)



Eingesetzte Stoffmengen:

| | m bzw. V | n/mmol | Aufwärmzeit/h | Extraktionsvolumina |
|-------------------------|----------|--------|---------------|---------------------|
| 1a | 2.086 g | 4.32 | | |
| [12]Krone-4 | 0.68 ml | 4.32 | | |
| $t\text{BuLi}$ -Lösung | 2.54 ml | 4.32 | 14 | 4•20 ml |
| 2,6-Dimethylbenzaldehyd | 0.58 ml | 4.32 | | |
| THF | 50 ml | | | |

Aussehen: braunes Pulver

Summenformel: $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{O}_6\text{PW}$

Molmasse: 546.15 g/mol

Ausbeute: 1.583 g (2.90 mmol, 67 %)

Schmelzpunkt: 115 – 118 $^\circ\text{C}$

^1H -NMR (400.1 MHz, $\text{THF}-d_6$, δ in ppm): $\delta = 1.31$ (9H, d, $|^3J_{\text{P,H}}| = 16.3$ Hz (H_3C) $_3\text{CP}$); 2.41 (3H, s, (Ph- CH_3 , *ortho*); 2.45 (3H, s, (Ph- CH_3 , *ortho*); 4.71 (1H, d, $|^{2/3}J_{\text{P,H}}| = 2.6$ Hz; $\text{P}(\text{O})\text{CH}(\text{Ar})$); 6.94 (d, 1H, $|^3J_{\text{H,H}}| = 7.8$ Hz, Ph-**H**, *meta*); 6.99 (d, 1H, $|^3J_{\text{H,H}}| = 7.4$ Hz, Ph-**H**, *meta*) 7.09 (dd, 1H, $|^3J_{\text{H,H}}| = 7.4$ Hz, $|^3J_{\text{H,H}}| = 7.8$ Hz, Ph-**H**, *para*).

Experimenteller Teil

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, THF- d_6 , δ in ppm): δ = 20.8 (s, Ph-CH₃, *ortho*); 26.0 (d, $|^2J_{\text{P,C}}| = 7.6$ Hz (H₃C)₃CP); 39.4 (s_{sat}, $|^2J_{\text{W,C}}| = 6.5$ Hz, (H₃C)₃CP); 59.5 (d, $|^{1/2}J_{\text{P,C}}| = 20.7$ Hz, P(O)CH(Me₂Ph)); 126.6 (s, *ipso-C*); 128.4 (d, $|^{4/5}J_{\text{P,C}}| = 2.2$ Hz, Ph-CH, *meta*); 128.7 (d, $|^{4/5}J_{\text{P,C}}| = 2.0$ Hz, Ph-CH, *para*); 130.4 (s, Ph-CH, *meta*); 136.6 (d, $|^{3/4}J_{\text{P,C}}| = 2.6$ Hz, Ph-C, *ortho*); 138.8 (d, $|^{3/4}J_{\text{P,C}}| = 5.4$ Hz, Ph-C, *ortho*); 195.1 (d_{sat}, $|^1J_{\text{W,C}}| = 125.2$ Hz, $^2J_{\text{P,C}} = 8.1$ Hz, *cis-CO*); 196.5 (d, $|^2J_{\text{P,C}}| = 34.0$ Hz, *trans-CO*).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161.9 MHz, THF- d_6 , δ in ppm): δ = 38.9 (s_{sat}, $|^1J_{\text{W,P}}| = 291.2$ Hz).

Spektrenchiffre: 33x4a059.15

MS (EI, 70 eV, ^{184}W , ausgewählte Daten): m/z (%): 546.0 (10, [M]⁺); 490.0 (10, [M-2CO]⁺); 412.0 (29, [M-Me₂PhCHO]⁺); 384.0 (100, [M-Me₂PhCHO-CO]⁺); 326.9 (78, [M-Me₂PhCHO-CO-Me₃C]⁺).

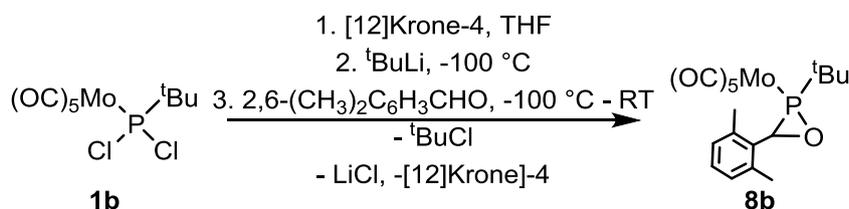
IR (ATR Diamant; $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$, ausgewählte Daten): 1925 (vs, $\nu(\text{CO})$), 1994 (m, $\nu(\text{CO})$), 2075 (s, $\nu(\text{CO})$).

Elementaranalyse:

| | | | | |
|------------|---|-------|---|------|
| berechnet: | C | 39.58 | H | 3.51 |
| gefunden: | C | 40.96 | H | 3.86 |

Einkristallmessung: GSTR439, JF-163 // GXray4216

6.7.7 [{3-(2,6-Dimethylphenyl)-2-(2-methyl-2-propyl)oxaphosphiran- κP }penta-carbonylmolybdän(0)] (8b)



Eingesetzte Stoffmengen:

| | m bzw. V | n/mmol | Aufwärmzeit/h | Extraktionsvolumina |
|--------------------------------|----------|--------|---------------|---------------------|
| 1b | 142.1 mg | 0.36 | | |
| [12]Krone-4 | 0.057 ml | 0.36 | | |
| ^tBuLi-Lösung | 0.21 ml | 0.36 | 3 | 4*3 ml |
| 2,6-Dimethylbenzaldehyd | 0.048 ml | 0.36 | | |
| THF | 5 ml | | | |

Aussehen: braunes Pulver

Allgemeine Syntheseroute für die Oxaphosphirankomplexe 3a-c, 7a,b, 8 – 9a-c

Summenformel: C₁₈H₁₉O₆PMo

Molmasse: 458.27 g/mol

Ausbeute: 97.8 mg (0.21 mmol, 59 %)

Schmelzpunkt: 115 – 117 °C

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆, δ in ppm): δ = 0.87 (9H, d, |³J_{P,H}| = 15.8 Hz (H₃C)₃CP); 2.13 (3H, s, (Ph-CH₃, *ortho*); 2.54 (3H, s, (Ph-CH₃, *ortho*); 3.95 (1H, d, |^{2/3}J_{P,H}| = 2.2 Hz; P(O)CH(Ar)); 6.87 (d, 2H, |³J_{H,H}| = 7.5 Hz, Ph-H, *meta*); 7.01 (t, 1H, |³J_{H,H}| = 7.5 Hz, Ph-H, *para*).

¹³C{¹H}-NMR (75.5 MHz, C₆D₆, δ in ppm): δ = 20.6 (s, Ph-CH₃, *ortho*); 20.9 (s, Ph-CH₃, *ortho*); 25.6 (d, |²J_{P,C}| = 8.4 Hz (H₃C)₃CP); 37.6 (d, |¹J_{P,C}| = 6.5 Hz, (H₃C)₃CP); 57.9 (d, |^{1/2}J_{P,C}| = 15.8 Hz, P(O)CH(Me₂Ph)); 128.0 (d, |^{4/5}J_{P,C}| = 18.8 Hz, Ph-CH, *meta*), 128.5 (d, |^{5/6}J_{P,C}| = 1.9 Hz, Ph-CH, *para*), 130.3 (s, Ph-CH, *meta*), 131.4 (s, *ipso*-C); 135.9 (d, |^{3/4}J_{P,C}| = 3.6 Hz, Ph-C, *ortho*); 138.5 (d, |^{3/4}J_{P,C}| = 3.9 Hz, Ph-C, *ortho*); 204.3 (d, ²J_{P,C} = 10.3 Hz, *cis*-CO); 207.2 (d, |²J_{P,C}| = 34.9 Hz, *trans*-CO).

³¹P{¹H}-NMR (121.5 MHz, C₆D₆, δ in ppm): δ = 58.1 (s).

Spektrenchiffre: 48x3a009.15

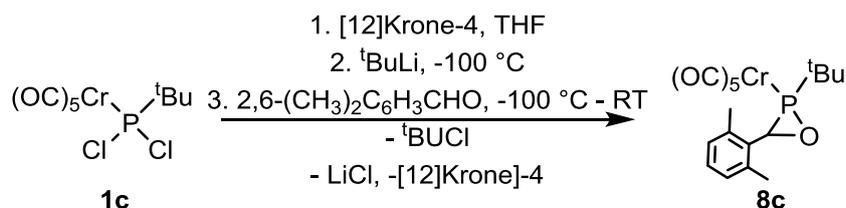
MS (EI, 70 eV, ¹⁸⁴W, ausgewählte Daten): m/z (%): 460.0 (52, [M]⁺), 404.0 (35, [M-2CO]⁺), 376.0 (20, [M-3CO]⁺), 348.0 (20, [M-4CO]⁺), 318.9 (78, [M-3CO-C₄H₉]⁺), 297.9 (100, [M-Me₂PhCHO-CO]⁺), 57.1 (58, [C₄H₉]⁺).

IR (ATR Diamant; $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹, ausgewählte Daten): 1927 (vs, ν (CO)), 2001 (m, ν (CO)), 2076 (s, ν (CO)).

Elementaranalyse:

| | | | | |
|------------|---|-------|---|------|
| berechnet: | C | 47.18 | H | 4.18 |
| gefunden: | C | 47.00 | H | 4.22 |

6.7.8 [{3-(2,6-Dimethylphenyl)-2-(2-methyl-2-propyl)oxaphosphiran-κP}penta-carbonylchrom(0)] (8c)



Eingesetzte Stoffmengen:

| | m bzw. V | n/mmol | Aufwärmzeit/h | Extraktionsvolumina |
|--------------------------|----------|--------|---------------|---------------------|
| 1c | 1.483 g | 4.22 | | |
| [12]Krone-4 | 0.67 ml | 4.22 | | |
| ^t BuLi-Lösung | 2.48 ml | 4.22 | 14 | 4•20 ml |
| 2,6-Dimethylbenzaldehyd | 0.57 ml | 4.22 | | |
| THF | 50 ml | | | |

Aussehen: gelbliches Pulver

Summenformel: C₁₈H₁₉O₆PCr

Molmasse: 414.31 g/mol

Ausbeute: 997.0 mg (2.41 mmol, 57 %)

Schmelzpunkt: 111 – 113 °C

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆, δ in ppm): δ = 0.88 (9H, d, |³J_{P,H}| = 15.8 Hz (H₃C)₃CP); 2.15 (3H, s, (Ph-CH₃, *ortho*); 2.54 (3H, s, (Ph-CH₃, *ortho*); 4.00 (1H, d, |^{2/3}J_{P,H}| = 1.5 Hz; P(O)CH(Ar)); 6.87 (d, 2H, |³J_{H,H}| = 7.6 Hz, Ph-H, *meta*); 6.99 – 7.04 (m, 1H, Ph-H, *para*).

¹³C{¹H}-NMR (75.5 MHz, C₆D₆, δ in ppm): δ = 20.6 (s, Ph-CH₃, *ortho*); 20.9 (s, Ph-CH₃, *ortho*); 25.7 (d, |²J_{P,C}| = 7.1 Hz (H₃C)₃CP); 39.8 (d, |¹J_{P,C}| = 5.8 Hz, (H₃C)₃CP); 58.3 (d, |^{1/2}J_{P,C}| = 16.7 Hz, P(O)CH(Me₂Ph)); 127.9 (d, |^{4/5}J_{P,C}| = 16.7 Hz, Ph-CH, *meta*), 128.5 (d, |^{5/6}J_{P,C}| = 1.1 Hz, Ph-CH, *para*), 130.3 (d, |^{4/5}J_{P,C}| = 1.0 Hz, Ph-CH, *meta*), 136.0 (d, |^{3/4}J_{P,C}| = 2.4 Hz, Ph-C, *ortho*), 138.3 (d, |^{2/3}J_{P,C}| = 2.4 Hz, *ipso*-C); 138.6 (d, |^{3/4}J_{P,C}| = 5.1 Hz, Ph-C, *ortho*); 215.2 (d, ²J_{P,C} = 15.0 Hz, *cis*-CO); 218.9 (d, |²J_{P,C}| = 2.5 Hz, *trans*-CO).

³¹P{¹H}-NMR (121.5 MHz, C₆D₆, δ in ppm): δ = 81.6 (s).

Spektrenchiffre: 38m3b009.15

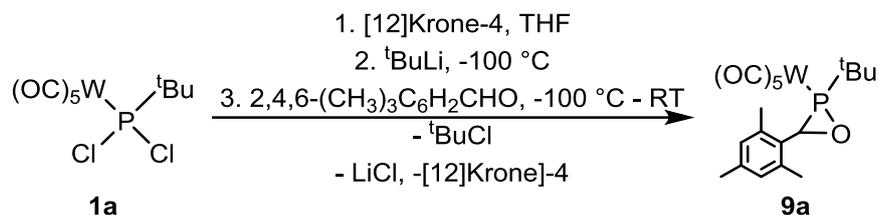
MS (EI, 70 eV, ¹⁸⁴W, ausgewählte Daten): m/z (%): 414.0 (8, [M]⁺), 386.0 (5, [M-CO]⁺), 358.0 (15, [M-2CO]⁺), 330.0 (21, [M-3CO]⁺), 302.1 (35, [M-4CO]⁺), 274.1 (70, [M-5CO]⁺), 218.0 (100, [M-5CO-C₄H₉]⁺), 57.1 (3, [C₄H₉]⁺).

IR (ATR Diamant; $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹, ausgewählte Daten): 1918 (vs, ν (CO)), 1995 (m, ν (CO)), 2067 (s, ν (CO)).

Elementaranalyse:

| | | | | |
|------------|---|-------|---|------|
| berechnet: | C | 52.18 | H | 4.62 |
| gefunden: | C | 52.47 | H | 4.76 |

6.7.9 [{2-(2-Methyl-2-propyl)-3-(2,4,6-trimethylphenyl)oxaphosphiran-κP}penta-carbonylwolfram(0)] (9a)

Eingesetzte Stoffmengen:

| | m bzw. V | n/mmol | Aufwärmzeit/h | Extraktionsvolumina |
|--------------|----------|--------|---------------|---------------------|
| 1a | 253.2 mg | 0.52 | | |
| [12]Krone-4 | 0.083 ml | 0.52 | | |
| tBuLi-Lösung | 0.31 ml | 0.52 | 3 | 4•5 ml |
| Mesitaldehyd | 0.078 ml | 0.52 | | |
| THF | 10 ml | | | |

Aussehen: braunes PulverSummenformel: C₁₉H₂₁O₆PWMolmasse: 560.18 g/molAusbeute: 139.8 mg (0.25 mmol, 48 %)Schmelzpunkt: 108 – 110 °C

¹H-NMR (300.1 MHz, CDCl₃, δ in ppm): δ = 1.29 (9H, d, |³J_{P,H}| = 16.2 Hz (H₃C)₃CP); 2.25 (3H, s, (Ph-CH₃, *para*); 2.34 (3H, s, (Ph-CH₃, *ortho*); 2.42 (3H, s, (Ph-CH₃, *ortho*); 4.46 (1H, d, |^{2/3}J_{P,H}| = 1.2 Hz; P(O)CH(Mes)); 6.80 (s, 1H, *meta*-H); 6.82 (s, 1H, *meta*-H).

¹³C{¹H}-NMR (75.5 MHz, CDCl₃, δ in ppm): δ = 20.7 (s, Ph-CH₃, *ortho*); 21.1 (s, Ph-CH₃, *para*); 26.2 (d, |²J_{P,C}| = 7.6 Hz (H₃C)₃CP); 38.9 (s_{sat}, |²J_{W,C}| = 6.8 Hz, (H₃C)₃CP); 59.1 (d, |^{1/2}J_{P,C}| = 20.2 Hz, P(O)CH(Mes)); 127.8 (s, *ipso*-C); 128.7 (d, |^{4/5}J_{P,C}| = 1.5 Hz, *meta*-CH); 130.8 (s, *meta*-CH); 135.7 (d, |^{3/4}J_{P,C}| = 1.5 Hz, *ortho*-C); 138.0 (d, |^{5/6}J_{P,C}| = 2.2 Hz, *para*-C); 138.4 (d, |^{3/4}J_{P,C}| = 5.1 Hz, *ortho*-C); 194.5 (d_{sat}, |²J_{P,C}| = 8.1 Hz, |¹J_{W,C}| = 125.1 Hz, *cis*-CO); 195.9 (d, |²J_{P,C}| = 34.6 Hz, *trans*-CO).

³¹P{¹H}-NMR (121.5 MHz, CDCl₃, δ in ppm): δ = 39.4 (s_{sat}, |¹J_{W,P}| = 293.3 Hz).

Spektrenchiffre: 29m3b040.15

MS (EI, 70 eV, ¹⁸⁴W, ausgewählte Daten): m/z (%): 560.0 (13, [M]⁺), 504.0 (21, [M-2CO]⁺), 383.9 (100, [M-MesCHO-CO]⁺), 326.9 (65, [M-MesCHO-CO-C₄H₉]⁺), 57.2 (32, [C₄H₉]⁺).

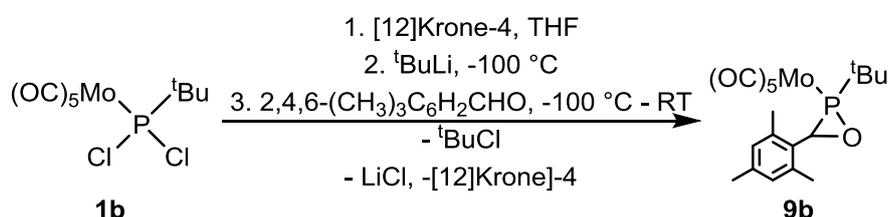
IR (ATR Diamant; $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$, ausgewählte Daten): 1908 (vs, $\nu(\text{CO})$), 1993 (m, $\nu(\text{CO})$), 2075 (s, $\nu(\text{CO})$).

Elementaranalyse:

| | | | | |
|------------|---|-------|---|------|
| berechnet: | C | 40.74 | H | 3.78 |
| gefunden: | C | 40.97 | H | 3.87 |

Einkristallmessung: GSTR432, JF-152 // GXray4189

6.7.10 [{2-(2-Methyl-2-propyl)-3-(2,4,6-trimethylphenyl)oxaphosphiran- κP }penta-carbonylmolybdän(0)] (9b)



Eingesetzte Stoffmengen:

| | m bzw. V | n/mmol | Aufwärmzeit/h | Extraktionsvolumina |
|--------------------------|----------|--------|---------------|---------------------|
| 1b | 100.8 mg | 0.26 | | |
| [12]Krone-4 | 0.041 ml | 0.26 | | |
| ^t BuLi-Lösung | 0.15 ml | 0.26 | 3 | 4•3 ml |
| Mesitaldehyd | 0.038 ml | 0.26 | | |
| THF | 4 ml | | | |

Aussehen: farblose Plättchen

Summenformel: C₁₉H₂₁O₆PMo

Molmasse: 472.30 g/mol

Ausbeute: 73.5 mg (0.16 mmol, 60 %)

Schmelzpunkt: 104 – 106 °C

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆, δ in ppm): δ = 0.88 (9H, d, $|^3J_{\text{P,H}}|$ = 15.8 Hz (H₃C)₃CP); 2.12 (3H, s, (Ph-CH₃, *para*); 2.14 (3H, s, (Ph-CH₃, *ortho*); 2.55 (3H, s, (Ph-CH₃, *ortho*); 3.99 (1H, s, P(O)CH(Mes)); 6.72 (s, 2H, *meta*-H).

Allgemeine Syntheseroute für die Oxaphosphirankomplexe 3a-c, 7a,b, 8 – 9a-c

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, C_6D_6 , δ in ppm): δ = 20.6 (s, Ph-CH₃, *ortho*); 20.8 (s, Ph-CH₃, *ortho*); 21.0 (s, Ph-CH₃, *para*); 25.6 (d, $|^2J_{\text{P,C}}| = 8.4$ Hz (H₃C)₃CP); 37.5 (d, $|^1J_{\text{P,C}}| = 6.1$ Hz, (H₃C)₃CP); 57.9 (d, $|^{1/2}J_{\text{P,C}}| = 16.1$ Hz, P(O)CH(Mes)); 128.3 (s, *ipso-C*); 128.8 (s, *meta-CH*); 131.0 (s, *meta-CH*); 135.8 (s, *ortho-C*); 138.0 (d, $|^{5/6}J_{\text{P,C}}| = 2.1$ Hz, *para-C*); 138.4 (s, *ortho-C*); 204.4 (d, $|^2J_{\text{P,C}}| = 10.3$ Hz, *cis-CO*); 207.3 (d, $|^2J_{\text{P,C}}| = 34.9$ Hz, *trans-CO*).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, C_6D_6 , δ in ppm): δ = 57.9 (s).

Spektrenchiffre: 47x3b003.15

MS (EI, 70 eV, ^{184}W , ausgewählte Daten): m/z (%): 474.0 (13, [M]⁺), 418.0 (45, [M-2CO]⁺), 390.0 (32, [M-3CO]⁺), 362.0 (21, [M-4CO]⁺), 333.0 (88, [M-3CO-C₄H₉]⁺), 325.9 (8, [M-MesCHO]⁺), 297.9 (100, [M-MesCHO-CO]⁺), 269.9 (80, [M-MesCHO-2CO]⁺), 241.9 (61, [M-MesCHO-3CO]⁺).

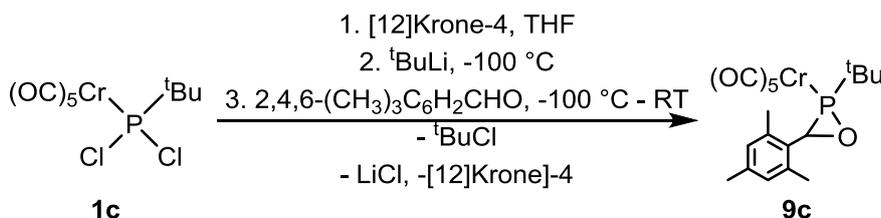
IR (ATR Diamant; $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$, ausgewählte Daten): 1921 (vs, $\nu(\text{CO})$), 2000 (m, $\nu(\text{CO})$), 2075 (s, $\nu(\text{CO})$).

Elementaranalyse:

| | | | | |
|------------|---|-------|---|------|
| berechnet: | C | 48.32 | H | 4.48 |
| gefunden: | C | 49.57 | H | 4.86 |

Einkristallmessung: GSTR451, JF-196 // GXraycu_4400f

6.7.11 [{2-(2-Methyl-2-propyl)-3-(2,4,6-trimethylphenyl)oxaphosphiran- κP }penta-carbonylchrom(0)] (9c)



Eingesetzte Stoffmengen:

| | m bzw. V | n/mmol | Aufwärmzeit/h | Extraktionsvolumina |
|--------------------------|----------|--------|---------------|---------------------|
| 1c | 175.4 mg | 0.5 | | |
| [12]Krone-4 | 0.079 ml | 0.5 | | |
| ^t BuLi-Lösung | 0.29 ml | 0.5 | 3 | 4•5 ml |
| Mesitaldehyd | 0.074 ml | 0.5 | | |
| THF | 6 ml | | | |

Aussehen: farblose Plättchen

| | |
|----------------------|--|
| Summenformel: | C ₁₉ H ₂₁ O ₆ PCr |
| Molmasse: | 428.24 g/mol |
| Ausbeute: | 130.6 mg (0.3 mmol, 60 %) |
| Schmelzpunkt: | 91 – 93 °C |

¹H-NMR (300.1 MHz, THF-d₈, δ in ppm): δ = 1.30 (9H, d, |³J_{P,H}| = 15.8 Hz (H₃C)₃CP); 2.22 (3H, s, (Ph-CH₃, *para*); 2.40 (6H, s, (Ph-CH₃, *ortho*); 4.67 (1H, br. s, P(O)CH(Mes)); 6.77 (s, 1H, *meta*-H); 6.83 (s, 1H, *meta*-H).

¹³C{¹H}-NMR (75.5 MHz, THF-d₈, δ in ppm): δ = 20.6 (s, Ph-CH₃, *ortho*); 20.8 (s, Ph-CH₃, *para*); 26.0 (d, |²J_{P,C}| = 7.1 Hz (H₃C)₃CP); 40.5 (d, |¹J_{P,C}| = 5.8 Hz, (H₃C)₃CP); 58.7 (d, |^{1/2}J_{P,C}| = 17.0 Hz, P(O)CH(Mes)); 128.5 (s, *ipso*-C); 129.0 (d, |^{4/5}J_{P,C}| = 2.0 Hz, *meta*-CH); 131.0 (d, |^{4/5}J_{P,C}| = 1.0 Hz, *meta*-CH); 136.7 (d, |^{3/4}J_{P,C}| = 2.6 Hz, *ortho*-C); 138.2 (d, |^{5/6}J_{P,C}| = 2.1 Hz, *para*-C); 138.6 (d, |^{3/4}J_{P,C}| = 5.1 Hz, *ortho*-C); 215.6 (d, |²J_{P,C}| = 15.0 Hz, *cis*-CO); 219.6 (d, |²J_{P,C}| = 2.6 Hz, *trans*-CO).

³¹P{¹H}-NMR (121.5 MHz, THF-d₈, δ in ppm): δ = 81.1 (s).

Spektrenchiffre: 32x3a011.15

MS (EI, 70 eV, ¹⁸⁴W, ausgewählte Daten): m/z (%): 428.0 (7, [M]⁺), 400.0 (1, [M-CO]⁺), 372.1 (10, [M-2CO]⁺), 344.1 (18, [M-3CO]⁺), 316.1 (35, [M-4CO]⁺), 288.1 (85, [M-5CO]⁺), 232.0 (100, [M-5CO-C₄H₉]⁺), 57.1 (5, [C₄H₉]⁺).

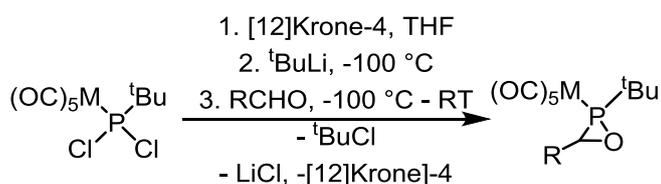
IR (ATR Diamant; $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹, ausgewählte Daten): 1931 (vs, ν (CO)), 1993 (m, ν (CO)), 2069 (s, ν (CO)).

Elementaranalyse:

| | | | | |
|------------|---|-------|---|------|
| berechnet: | C | 53.28 | H | 4.94 |
| gefunden: | C | 53.62 | H | 5.39 |

Einkristallmessung: GSTR444, JF-179 // GXray4319

6.8 Allgemeine Vorschrift für die untersuchten Oxaphosphirankomplexsynthesen von 4a und 7c sowie die Umsetzung von 2a mit Acetaldehyd

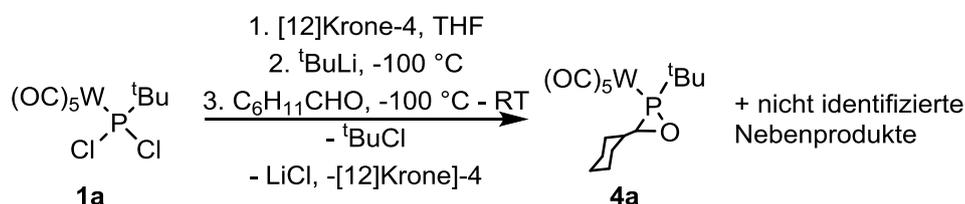


Allgemeine Vorschrift für die untersuchten Oxaphosphirankomplexsynthesen von 4a und 7c sowie die Umsetzung von 2a mit Acetaldehyd

In einem Schlenkgefäß wurde eine Lösung des Dichlor(organo)phosphankomplexes (**1a**, **1c**) in THF mit [12]Krone-4 (1 oder 2 Äquivalente) versetzt. Die Reaktionslösung wurde auf -100 °C gekühlt und tropfenweise mit ^tBuLi (1.7 M Lösung in *n*-Pentan, 1 Äquivalent) versetzt. Nach fünfminütigem Rühren bei -100 °C wurde der entsprechende Aldehyd (1 Äquivalent) tropfenweise zugegeben und die Reaktionsmischung wurde über mehrere Stunden unter Rühren auf Raumtemperatur aufwärmen gelassen. Anschließend wurden die erhaltenen Reaktionslösungen mittels ³¹P{¹H}-NMR Spektroskopie untersucht.

Im Folgenden sind die eingesetzten Stoffmengen und Lösemittelvolumina sowie die beobachteten Hauptprodukte jeweils in Tabellenform angegeben.

6.8.1 Versuchte Darstellung von [(3-(Cyclohexyl)-2-(2-methyl-2-propyl)oxaphosphiran-κP}pentacarbonylwolfram(0)] (4a)



Eingesetzte Stoffmengen:

| | m bzw. V | n/mmol | Aufwärmzeit/h |
|--------------------------------|----------|--------|---------------|
| 1a | 107.1 mg | 0.22 | |
| [12]Krone-4 | 0.035 ml | 0.22 | |
| ^tBuLi-Lösung | 0.12 ml | 0.22 | 3 |
| Cyclohexylaldehyd | 0.027 ml | 0.22 | |
| THF | 3 ml | | |

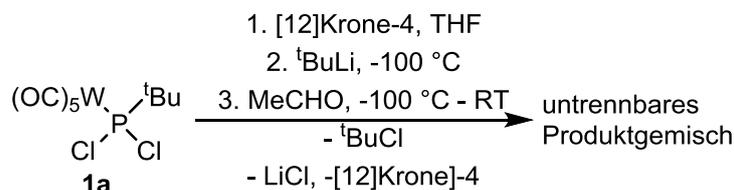
Erhaltenes Produktgemisch (Reaktionsmischung); Spektrenchiffre: 44m3a053.15:

| $\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) / \text{ppm}$ | $ ^1J_{\text{W,P}} / \text{Hz}$ | $ J_{\text{P,P}} / \text{Hz}$ | Prozentualer Anteil* | Verbindung |
|--|----------------------------------|--------------------------------|----------------------|------------|
| 36.1 / 180.3 | ** | 41.0 | 7 | |
| 38.3 | 283.3 | - | 75 | 4a |
| 119.2 | 253.1 | - | 11.1 | |

* = nach ³¹P{¹H}-NMR Integration; ** = nicht bestimmbar.

Nach dem Entfernen aller flüchtigen Bestandteile der Reaktionsmischung bei vermindertem Druck ($2 \cdot 10^{-2}$ mbar) gefolgt von Extraktion mit *n*-Pentan (4•3 ml) wurde dann ein Gemisch von **4a** (15%) und **5a** (85%, $\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = 147.1$ ppm, $^1J_{\text{W,P}} = 263.9$ Hz) erhalten (Spektrenchiffre 46x3b058.15). Weitere Trennversuche zwecks Isolierung von **5a** wurden nicht unternommen.

6.8.2 Umsetzung von 2a mit Acetaldehyd



Eingesetzte Stoffmengen:

| | m bzw. V | n/mmol | Aufwärmzeit/h |
|--------------------------------|----------|------------|---------------|
| 1a | 55.6 mg | 0.12 | |
| [12]Krone-4 | 0.04 ml | 0.24 | |
| ^tBuLi-Lösung | 0.07 ml | 0.12 | 3 |
| Cyclohexylaldehyd | 0.2 ml | Überschuss | |
| THF | 1 ml | | |

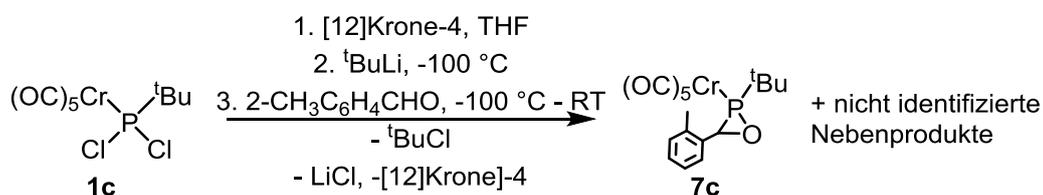
Erhaltenes Produktgemisch (Reaktionsmischung); Spektrenchiffre: 13m3c003.15:

| $\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) / \text{ppm}$ | $ ^1J_{\text{W,P}} / \text{Hz}$ | Prozentualer Anteil* |
|--|----------------------------------|----------------------|
| 116.6 | ** | 2.1 |
| 125.8 | ** | 1.9 |
| 135.9 | 267.2 | 60.5 |
| 138.2 | 268.6 | 24.9 |
| 141.9 | ** | 6.6 |
| 142.2 | ** | 4.1 |

* = nach $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Integration; ** = nicht bestimmbar.

Eine Isolierung eines oder mehrerer Bestandteile der Reaktionsmischung ist nicht gelungen.

6.8.3 Versuchte Darstellung von [(2-(2-Methyl-2-propyl)-3-(2-methylphenyl)oxaphosphiran- κP })pentacarbonylchrom(0)] (7c)



Allgemeine Vorschrift für die untersuchten Oxaphosphirankomplexsynthesen von
4a und 7c sowie die Umsetzung von 2a mit Acetaldehyd

Eingesetzte Stoffmengen:

| | m bzw. V | n/mmol | Aufwärmzeit/h | Extraktionsvolumina |
|--------------------------------|-----------------|---------------|----------------------|----------------------------|
| 1c | 62.8 mg | 0.18 | | |
| [12]Krone-4 | 0.028 ml | 0.18 | | |
| ^tBuLi-Lösung | 0.09 ml | 0.18 | 3 | 4•3 ml |
| o-Tolylaldehyd | 0.021 ml | 0.18 | | |
| THF | 3 ml | | | |

Erhaltenes Produktgemisch (Reaktionsmischung); Spektrenchiffre: 44m3a053.15:

| $\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) / \text{ppm}$ | Prozentualer Anteil* | Verbindung |
|--|-----------------------------|-------------------|
| 1.2 | 2.9 | |
| 53.7 | 2.8 | |
| 55.8 | 2.9 | |
| 89.6 | 53.0 | 7c |
| 213.9 (br) | 29.8 | |

* = nach $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Integration.

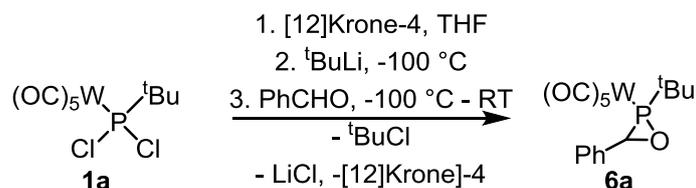
Nach dem Entfernen aller flüchtigen Bestandteile der Reaktionsmischung bei vermindertem Druck ($2 \cdot 10^{-2}$ mbar) gefolgt von Extraktion mit *n*-Pentan (4•3 ml) wurde dann das folgende Produktgemisch erhalten (Spektrenchiffre 46x3b058.15).

| $\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) / \text{ppm}$ | Prozentualer Anteil* |
|--|-----------------------------|
| 55.8 (br) | 24.0 |
| 57.6 | 34.3 |
| 60.4 | 13.9 |
| 69.1 | 7.9 |
| 174.1 | 5.7 |

* = nach $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Integration.

Eine Isolierung eines oder mehrerer Bestandteile der Reaktionsmischung ist nicht gelungen.

6.9 Reaktionsverfolgung der versuchten Synthese von 6a mittels $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektroskopie



In einem Schlenkgefäß wurde eine Lösung des Dichlor(organo)phosphankomplexes **1a** (49.7 mg, 0.1 mmol) in THF (1 ml) mit [12]Krone-4 (0.033 ml, 0.2 mmol) versetzt. Die Reaktionslösung wurde auf $-100\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und tropfenweise mit $^t\text{BuLi}$ (0.06 ml einer 1.7 M Lösung in *n*-Pentan, 0.1 mmol) versetzt. Nach fünfminütigem Rühren bei $-100\text{ }^\circ\text{C}$ wurde Benzaldehyd (0.021 ml, 0.2 mmol) tropfenweise zugegeben und die Reaktionsmischung wurde mithilfe einer Umdrückkanüle in ein auf $-100\text{ }^\circ\text{C}$ gekühltes NMR-Rohr überführt. Dieses wurde daraufhin in ein auf $-70\text{ }^\circ\text{C}$ vorgekühltes NMR-Spektrometer überführt. Beim Aufwärmen auf Raumtemperatur im Spektrometer wurde alle $10\text{ }^\circ\text{C}$ ein $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum aufgenommen.

Spektrenchiffre: 14m3mTT1.15

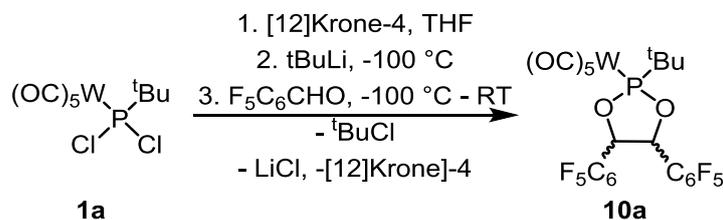
Erhaltenes Produktgemisch (Reaktionsmischung, Auswahl):

| T / K | $\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) / \text{ppm}$ | $ ^1J_{\text{W,P}} / \text{Hz}$ | Prozentualer Anteil* | Verbindung |
|-------|--|----------------------------------|----------------------|----------------|
| 203 | 49.6 | 292.1 | 21 | 6a |
| | 89.4 | 229.1 | 52 | LXXIIIa |
| 243 | 90.0 | 229.1 | 60 | LXXIIIa |
| | 103.0 | ** | 7 | - |
| | 175.3 | ** | 8 | - |
| 273 | 90.4 | 229.1 | 57 | LXXIIIa |
| | 103.3 | ** | 6 | - |
| | 175.7 | 282.3 | 9 | - |
| 298 | 91.0 | 229.1 | 51 | LXXIIIa |
| | 103.4 | ** | 6 | - |
| | 176.0 | 282.3 | 8 | - |
| | 212.4 | ** | 6 | - |

* = nach $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Integration; ** = nicht bestimmbar.

Des Weiteren zeigte sich in den Spektren eine Vielzahl von kleinen (Integrale jeweils $<5\%$) Resonanzsignalen, welche jedoch keinen Produkten zugeordnet werden konnten.

6.10 Synthese von *cis*-/*trans*- [(4,5-Bispentafluorphenyl-2-(2-methyl-2-propyl)-1,3,2-dioxaphospholan-κP}pentacarbonylwolfram(0)] (10a)



In einem Schlenkgefäß wurde eine Lösung des Dichlor(organo)phosphankomplexes **1a** (132.6 mg, 0.27 mmol) in THF (5 ml) mit [12]Krone-4 (0.068 ml, 0.27 mmol) versetzt. Die Reaktionslösung wurde auf -100 °C gekühlt und tropfenweise mit ^tBuLi (0.16 ml einer 1.7 M Lösung in *n*-Pentan, 0.27 mmol) versetzt. Nach 5-minütigem Rühren bei -100 °C wurde Pentafluorbenzaldehyd (0.068 ml, 0.54 mmol) tropfenweise zugegeben und die Reaktionsmischung wurde über mehrere Stunden unter Rühren auf Raumtemperatur aufwärmen gelassen. Die flüchtigen Bestandteile der Reaktionsmischung wurden unter vermindertem Druck ($2 \cdot 10^{-2}$ mbar) entfernt und der Rückstand wurde mehrfach mit *n*-Pentan extrahiert. Entfernen des Lösemittels vom Extrakt ($2 \cdot 10^{-2}$ mbar, Raumtemperatur) liefert ein Gemisch von **10a^{cis}** und **10a^{trans}** (Verhältnis 20:80 nach ³¹P{¹H}-NMR Integration) als gelboranges Öl. Einkristalle von **10a^{trans}** konnten durch Verdunstung einer konzentrierten *n*-Pentan Lösung bei Raumtemperatur erhalten werden.

Aussehen: Gemisch: gelboranges Öl; **10a^{trans}**: orange Nadeln

Summenformel: C₂₃H₁₁F₁₀O₇PW

Molmasse: 804.13 g/mol

Ausbeute: 65.1 mg (0.08 mmol, 30 %)

Schmelzpunkt: 134 – 137 °C

10a^{cis} (bestimmt aus einer Mischung beider Isomere):

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃, δ in ppm): δ = 1.36 (9H, d, |³J_{P,H}| = 16.2 Hz (H₃C)₃CP); 6.11 (1H, d, |³J_{P,H}| = 4.2 Hz, POCH); 6.18 (1H, s, POCH).

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, CDCl₃, δ in ppm): δ = 24.8 (d, ²J_{P,C} = 7.1 Hz, PC(CH₃)₃); 39.7 (d, ¹J_{P,C} = 11.4 Hz, PC(CH₃)₃); 72.7 (br. s., POC); 74.2 (br. s., POC); 108.3 – 108.7 (m, *ipso*-C); 108.8 – 109.3 (m, *ipso*-C); 144.8 (dm, ¹J_{C,F} = 252.0 Hz, *ortho*-C); 194.7 (d, ²J_{P,C} = 7.4 Hz, *cis*-CO); 197.6 (d, ²J_{P,C} = 33.8 Hz, *trans*-CO). (Die weiteren C-Atome konnten aufgrund einer Verbreiterung durch multiple Kopplungen nicht gefunden werden.)

³¹P{¹H}-NMR (202.5 MHz, CDCl₃, δ in ppm): δ = 227.3 (s_{Sat}, ¹J_{W,P} = 312.1 Hz).

Spektrenchiffre: 34p5b010.16

10a^{trans}:

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃, δ in ppm): δ = 1.31 (9H, d, |³J_{P,H}| = 16.3 Hz (H₃C)₃CP); 5.97 (1H, d, |³J_{H,H}| = 9.9 Hz, POCH); 6.05 (1H, d, |³J_{H,H}| = 9.9 Hz, POCH).

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, CDCl₃, δ in ppm): δ = 24.2 (d, ²J_{P,C} = 8.2 Hz, PC(CH₃)₃); 44.4 (d, ¹J_{P,C} = 9.5 Hz, PC(CH₃)₃); 71.5 (br. s., POC); 71.9 (br. s., POC); 105.5 – 105.9 (m, ipso-C); 106.5 – 106.8 (m, ipso-C); 137.9 (dm, ¹J_{C,F} = 249.0 Hz, meta-C); 142.6 (dm, ¹J_{C,F} = 259.1 Hz, para-C); 145.8 (dm, ¹J_{C,F} = 252.9 Hz, ortho-C); 146.2 (dm, ¹J_{C,F} = 253.4 Hz, ortho-C); 195.5 (d_{sat}, ¹J_{W,C} = 125.3 Hz, ²J_{P,C} = 8.2 Hz, cis-CO); 197.1 (d, ²J_{P,C} = 33.8 Hz, trans-CO).

³¹P{¹H}-NMR (202.5 MHz, CDCl₃, δ in ppm): δ = 226.6 (s_{sat}, ¹J_{W,P} = 321.6 Hz).

Spektrenchiffre: 34p5b010.16, 12x3a016.15, 12m5a026.15, 12x3b001.15

¹⁹F{¹H}-NMR (282.4 MHz, CDCl₃): δ = -159.8 bis -159.5 (m, 4F); -149.3 (tt, ³J_{F,F} = 21.0 Hz; ⁵J_{F,F} = 3.5 Hz, 1F, para-F); -149.0 (tt, ³J_{F,F} = 21.0 Hz; ⁵J_{F,F} = 3.7 Hz, 1F, para-F); -140.2 bis -140.0 (m, 2F); -139.3 bis -139.1 (m, 2F).

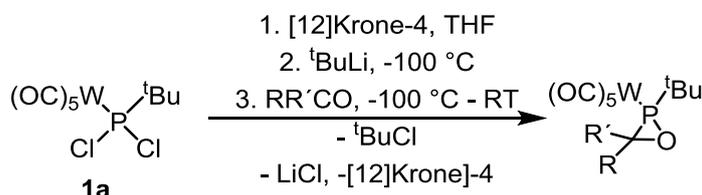
Spektrenchiffre: 12x3a015.15.

MS (EI, 70 eV, ¹⁸⁴W, ausgewählte Daten): m/z (%): 804.0 (56, [M]⁺), 776.0 (38, [M-CO]⁺), 720.0 (99, [M-3CO]⁺), 718.0 (100, [M-3CO-H₂]⁺), 691.0 (7, [M-2CO-C₄H₉]⁺), 664.0 (10, [M-5CO]⁺).

IR (ATR Diamant; $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹, ausgewählte Daten): 1921 (vs, ν (CO)), 1984 (m, ν (CO)), 2078 (s, ν (CO)).

Einkristallmessung: GSTR403, JF-85 // GXray3979

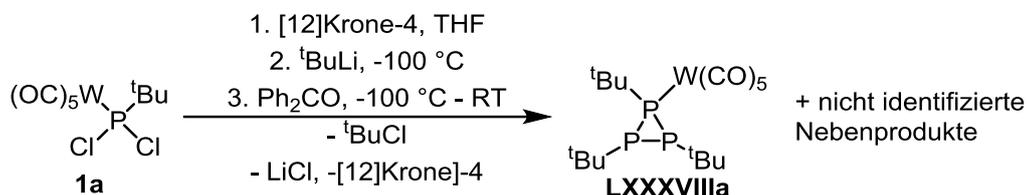
6.11 Allgemeine Vorschrift für die untersuchten Umsetzungen von 2a mit Ketonen



In einem Schlenkgefäß wurde eine Lösung des Dichlor(organo)phosphankomplexes (**1a**) in THF mit [12]Krone-4 (1 oder 2 Äquivalente) versetzt. Die Reaktionslösung wurde auf -100 °C gekühlt und tropfenweise mit ^tBuLi (1.7 M Lösung in *n*-Pentan, 1 Äquivalent) versetzt. Nach fünfminütigem Rühren bei -100 °C wurde das entsprechende Keton (1 Äquivalent) tropfenweise bzw. als Lösung in THF (0.5 ml) zugegeben und die Reaktionsmischung wurde über mehrere Stunden unter Rühren auf Raumtemperatur aufwärmen gelassen. Anschließend wurden die erhaltenen Reaktionslösungen mittels ³¹P{¹H}-NMR-Spektroskopie untersucht.

Im Folgenden sind die eingesetzten Stoffmengen und Lösemittelvolumina sowie die beobachteten Hauptprodukte ($\geq 5\%$ nach $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Integration) jeweils in Tabellenform angegeben.

6.11.1 Umsetzung von 2a mit Benzophenon



Eingesetzte Stoffmengen:

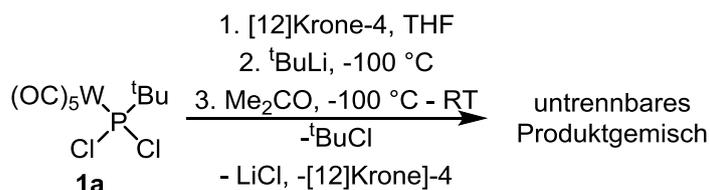
| | m bzw. V | n/mmol | Aufwärmzeit/h |
|--------------------------------|------------|--------|---------------|
| 1a | 94.2 mg | 0.2 | |
| [12]Krone-4 | 0.062 ml | 0.4 | |
| ^tBuLi-Lösung | 0.12 ml | 0.2 | 3 |
| Benzophenon | 40.2 mg | 0.22 | |
| THF | 2 + 0.5 ml | | |

Erhaltenes Produktgemisch (Reaktionsmischung, Auswahl); Spektrenchiffre: 12m3d002.15:

| $\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) / \text{ppm}$ | $ J_{\text{W,P}} / \text{Hz}$ | $ J_{\text{P,P}} / \text{Hz}$ | Prozentualer Anteil* | Verbindung |
|--|--------------------------------|--------------------------------|----------------------|----------------------------------|
| -81.9/-55.3/-27.2 | -220.0/19.9 | 253.3/179.3/253.4 | 18 | LXXXVIIIa ^[67] |
| 90.8 | 235.1 | - | 5 | |
| 128.2 (br) | ** | - | 17 | |
| 138.6 | 260.7 | - | 14 | |
| 138.6 – 138.9 (m) | ** | ** | 12 | |
| 198.5 | ** | - | 12 | |

* = nach $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Integration; ** = nicht bestimmbar.

6.11.2 Umsetzung von 2a mit Aceton



Eingesetzte Stoffmengen:

| | m bzw. V | n/mmol | Aufwärmzeit/h |
|--------------------------------|----------|--------|---------------|
| 1a | 65.9 mg | 0.14 | |
| [12]Krone-4 | 0.043 ml | 0.27 | |
| ^tBuLi-Lösung | 0.08 ml | 0.14 | 3 |
| Aceton | 0.02 ml | 0.27 | |
| THF | 1.5 ml | | |

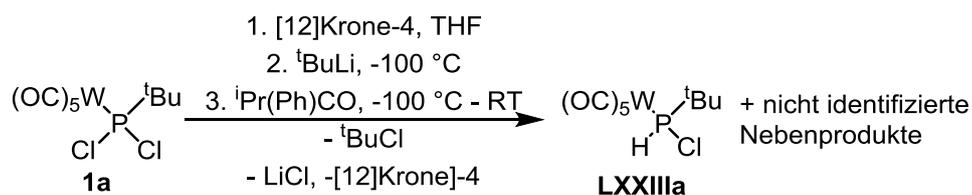
Erhaltenes Produktgemisch (Reaktionsmischung, Auswahl); Spektrenchiffre: 15m3b025.15:

| $\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) / \text{ppm}$ | $ ^1J_{\text{W,P}} /\text{Hz}$ ($ ^1J_{\text{P,H}} /\text{Hz}$) | $ J_{\text{P,P}} / \text{Hz}$ | Prozentualer Anteil* | Verbindung |
|--|---|--------------------------------|----------------------|------------|
| -31.2 | ** | - | 5 | |
| -30.5 | 207.9 (332.7) | - | 15 | |
| -3.2 / 53.5 | 216.8 (297.6) / 200.0 | 213.2 | 26 | |
| 29.0 / 62.1 | **(319.0) / 211.4 | 154.0 | 32 | |
| 138.6 | ** | ** | 6 | |

* = nach $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Integration; ** = nicht bestimmbar.

Eine Isolierung oder Identifizierung eines oder mehrerer der beobachteten Produkte ist nicht gelungen.

6.11.3 Umsetzung von 2a mit Isobutyrophenon

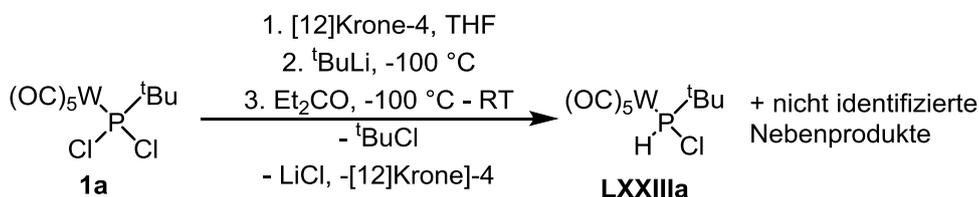


Eingesetzte Stoffmengen:

| | m bzw. V | n/mmol | Aufwärmzeit/h |
|--------------------------------|----------|--------|---------------|
| 1a | 58.0 mg | 0.12 | |
| [12]Krone-4 | 0.038 ml | 0.24 | |
| ^tBuLi-Lösung | 0.07 ml | 0.12 | 3 |
| Acetophenon | 0.019 ml | 0.12 | |
| THF | 2.5 ml | | |

Erhaltenes Produktgemisch (Reaktionsmischung, Auswahl); Spektrenchiffre: 26m3b005.15:

| $\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) / \text{ppm}$ | $ ^1J_{\text{W,P}} /\text{Hz}$ ($ ^1J_{\text{P,H}} /\text{Hz}$) | Prozentualer Anteil* | Verbindung |
|--|---|----------------------|----------------|
| 9.5 | - | 6 | |
| 11.2 | 207.9 (332.7) | 5 | |
| 91.3 | 229.1 (294.3) | 50 | LXXIIIa |

* = nach $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Integration.**6.11.4 Umsetzung von 2a mit 3-Pentanon**Eingesetzte Stoffmengen:

| | m bzw. V | n/mmol | Aufwärmzeit/h |
|--------------------------------|----------|--------|---------------|
| 1a | 41.5 mg | 0.09 | |
| [12]Krone-4 | 0.014 ml | 0.09 | |
| ^tBuLi-Lösung | 0.05 ml | 0.09 | 3 |
| 3-Pentanon | 0.01 ml | 0.10 | |
| THF | 2 ml | | |

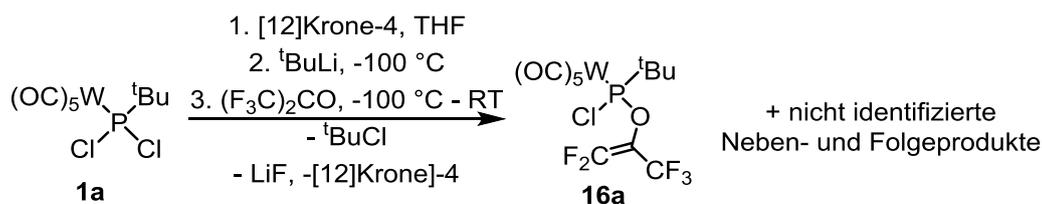
Erhaltenes Produktgemisch (Reaktionsmischung, Auswahl); Spektrenchiffre: 30m3b015.15:

| $\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) / \text{ppm}$ | $ ^1J_{\text{W,P}} /\text{Hz}$ ($ ^1J_{\text{P,H}} /\text{Hz}$) | $ J_{\text{P,P}} / \text{Hz}$ | Prozentualer Anteil* | Verbindung |
|--|---|--------------------------------|----------------------|----------------|
| -185.2/-32.1 | -(325.8)/172.4 | 435.7 | 25 | |
| 38.9 | 291.2 | | 6 | |
| 91.3 | 229.1 (294.3) | | 28 | LXXIIIa |
| 129.0 (br) | ** | ** | 27 | |
| 256.3 | 71.2 | - | 12 | 2a |

* = nach $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Integration; ** = nicht bestimmbar.

Bei dem beobachteten Produkt mit einer chemischen Verschiebung von 38.9 ppm könnte es sich um den gewünschten Oxaphosphirankomplex handeln, allerdings wurden aufgrund des geringen Anteils dieses Produkts an der Reaktionsmischung keine weiteren Isolierungsversuche unternommen.

6.11.5 Umsetzung von 2a mit Hexafluoraceton



In einem Schlenkgefäß wurde eine Lösung des Dichlor(organo)phosphankomplexes **1a** (62.5 mg, 0.13 mmol) in THF (2.5 ml) mit [12]Krone-4 (0.041 ml, 0.26 mmol) versetzt. Die Reaktionslösung wurde auf -100 °C gekühlt und tropfenweise mit $^t\text{BuLi}$ (0.08 ml einer 1.7 M Lösung in *n*-Pentan, 0.13 mmol) versetzt. Nach fünfminütigem Rühren bei -100 °C wurde (gasförmiges) Hexafluoraceton durch die Lösung gespült für eine Sekunde; überschüssiges Hexafluoraceton wurde in einer Waschflasche mit wässriger Ammoniaklösung aufgefangen. Die Reaktionsmischung wurde über mehrere Stunden unter Rühren auf Raumtemperatur aufwärmen gelassen und anschließend mittels $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie untersucht. Dies zeigte, dass **16a** (mit ungefähr 83% nach $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Integration) als Hauptprodukt gebildet wurde, die erhaltenen NMR-Daten sind im folgenden gegeben:

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (282.4 MHz, THF, δ in ppm): $\delta = -91.9$ (dq, 1F, $|^2J_{\text{F,F}}| = 30.8$ Hz, $|^4J_{\text{F,F}}| = 23.3$ Hz, $|^4J_{\text{P,F}}| = 7.5$ Hz, CF_2); -81.4 (dq, 1F, $|^2J_{\text{F,F}}| = 30.8$ Hz, $|^4J_{\text{F,F}}| = 8.9$ Hz, $|^4J_{\text{P,F}}| = 6.5$ Hz, CF_2); -65.0 (dd, 3F, $|^4J_{\text{F,F}}| = 23.3$ Hz, $|^4J_{\text{F,F}}| = 8.9$ Hz, CF_3).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, THF, δ in ppm): $\delta = 215.1$ (dd_{sat}, $|^4J_{\text{P,F}}| = 7.5$ Hz, $|^4J_{\text{P,F}}| = 6.5$ Hz, $|^1J_{\text{W,P}}| = 325.9$ Hz).

Spektrenchiffre: 27m3a010.15

Entfernen des Lösemittels bei vermindertem Druck ($2 \cdot 10^{-2}$ mbar, RT) gefolgt von Extraktion des Rückstands mit *n*-Pentan (5•3 ml) führte jedoch zu Zersetzung des gebildeten **16a**, die daraufhin mit-

tels $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie beobachteten Hauptprodukte ($\geq 5\%$ nach $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Integration) sind in der folgenden Tabelle angegeben.

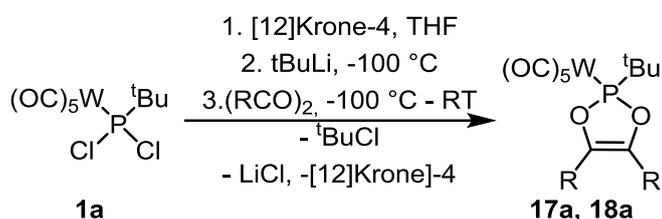
Erhaltenes Produktgemisch (nach Extraktion mit *n*-Pentan, in CDCl_3 , Auswahl); Spektrenchiffre: 27x3b033.15:

| $\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) / \text{ppm}$ | $ ^1J_{\text{W,P}} /\text{Hz}$ ($ J_{\text{P,F}} /\text{Hz}$) | Prozentualer Anteil* | Verbindung |
|--|---|----------------------|------------|
| 213.4 (br) | ** (**) | 6 | |
| 213.7 (d) | ** (7.2) | 17 | |
| 214.0 (d) | ** (8.0) | 9 | |
| 214.7 (dd) | ** (7.0/7.0) | 38 | 16a |

* = nach $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Integration; ** = nicht bestimmbar.

Eine Separierung dieses Gemischs oder eine Isolierung von **16a** auf anderem Wege (Kristallisation oder Fällung aus der Reaktionsmischung) ist nicht gelungen.

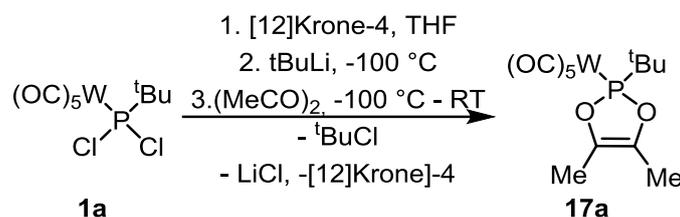
6.12 Allgemeine Syntheseroute für die 1,3,2-Dioxaphospholenkomplexe 17a, 18a



In einem Schlenkgefäß wurde eine Lösung des Dichlor(organo)phosphankomplexes **1a** in THF mit [12]Krone-4 (1 Äquivalent) versetzt. Die Reaktionslösung wurde auf $-100\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und tropfenweise mit $^t\text{BuLi}$ (1.7 M Lösung in *n*-Pentan, 1 Äquivalent) versetzt. Nach fünfminütigem Rühren bei $-100\text{ }^\circ\text{C}$ wurde das entsprechende 1,2-Diketon (1 Äquivalent) tropfenweise (2,3-Butandion) bzw. fest (Benzil) zugegeben und die Reaktionsmischung wurde über mehrere Stunden unter Rühren auf Raumtemperatur aufwärmen gelassen. Die flüchtigen Bestandteile der Reaktionsmischung wurden unter vermindertem Druck ($2 \cdot 10^{-2}$ mbar) abkondensiert und der Rückstand wurde mehrfach mit *n*-Pentan extrahiert. Abkondensation des Lösemittels vom Extrakt ($2 \cdot 10^{-2}$ mbar, Raumtemperatur) lieferte die entsprechenden 1,3,2-Dioxaphospholenkomplexe in analysenreiner Form.

Im Folgenden sind die eingesetzten Stoffmengen und Lösemittelvolumina in Tabellenform angegeben.

6.12.1 [{4,5-Dimethyl-2-(2-methyl-2-propyl)-1,3,2-dioxaphospholen-κP}penta-carbonylwolfram(0)] (17a)



Eingesetzte Stoffmengen:

| | m bzw. V | n/mmol | Aufwärmzeit/h | Extraktionsvolumina |
|----------------------|----------|--------|---------------|---------------------|
| 1a | 233 mg | 0.48 | | |
| [12]Krone-4 | 0.076 ml | 0.48 | | |
| tBuLi-Lösung | 0.25 ml | 0.48 | 4 | 5•3 ml |
| 2,3-Butandion | 0.042 ml | 0.48 | | |
| THF | 5 ml | | | |

| | |
|-----------------------------|---|
| <u>Aussehen:</u> | gelbes Öl |
| <u>Summenformel:</u> | C ₁₃ H ₁₅ O ₇ PW |
| <u>Molmasse:</u> | 498.07 g/mol |
| <u>Ausbeute:</u> | 85.3 mg (0.17 mmol, 36 %) |
| <u>Schmelzpunkt:</u> | < 25 °C |

¹H-NMR (300.1 MHz, CDCl₃, δ in ppm): δ = 1.12 (d, |³J_{P,H}| = 16.1 Hz, 9H, C(CH₃)₃); 1.88 (s, 6H, POCCH₃).

¹³C{¹H}-NMR (75.5 MHz, CDCl₃, δ in ppm): δ = 10.9 (d, |^{3/4}J_{P,C}| = 5.5 Hz, P(OCCH₃)₂); 22.8 (d, |²J_{P,C}| = 8.4 Hz, PC(CH₃)₃); 44.2 (d, |¹J_{P,C}| = 8.1 Hz, PC(CH₃)₃); 134.0 (d, |^{2/3}J_{P,C}| = 5.8 Hz, POC); 195.5 (d_{sat}, |¹J_{W,C}| = 125.4 Hz; |²J_{P,C}| = 8.7 Hz, *cis*-CO); 198.6 (d, |²J_{P,C}| = 32.7 Hz, *trans*-CO).

³¹P{¹H}-NMR (121.5 MHz, CDCl₃, δ in ppm): δ = 218.0 (s_{sat}, |¹J_{W,P}| = 313.0 Hz).

Spektrenchiffre: 48x3a016.15

MS (EI, 70 eV, ¹⁸⁴W, ausgewählte Daten): m/z (%): 498.0 (40, [M]⁺); 440.9 (11, [M-C₄H₉]⁺); 413.9 (43, [M-4CO]⁺); 411.9 (45, [M-C₄H₆O₂]⁺); 388.9 (11, [M-5CO]⁺); 383.9 (14, [M-C₄H₆O₂-CO]⁺); 299.9 (30, [M-C₄H₆O₂-4CO]⁺), 57.1 (100, [C₄H₉]⁺).

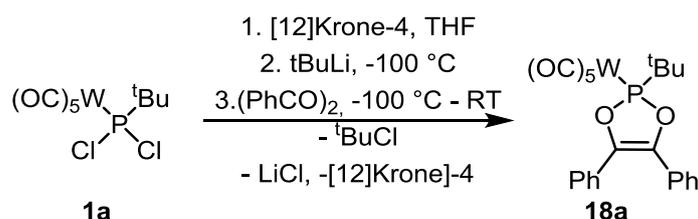
[[4,5-Diphenyl-2-(2-methyl-2-propyl)-1,3,2-dioxaphospholen-
P}pentacarbonylwolfram(0)] (18a)

IR (ATR Diamant; $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$, ausgewählte Daten): 1915 (vs, $\nu(\text{CO})$), 1990 (m, $\nu(\text{CO})$), 2077 (s, $\nu(\text{CO})$).

Elementaranalyse:

| | | | | |
|------------|---|-------|---|------|
| berechnet: | C | 31.35 | H | 3.04 |
| gefunden: | C | 30.80 | H | 3.10 |

**6.12.2 [[4,5-Diphenyl-2-(2-methyl-2-propyl)-1,3,2-dioxaphospholen- κ P}penta-
carbonylwolfram(0)] (18a)**



Eingesetzte Stoffmengen:

| | m bzw. V | n/mmol | Auftauzeit/h | Extraktionsvolumina |
|---------------------|----------|--------|--------------|---------------------|
| 1a | 233 mg | 0.48 | | |
| [12]Krone-4 | 0.076 ml | 0.48 | | |
| tBuLi-Lösung | 0.25 ml | 0.48 | 4 | 5•3 ml |
| Benzil | 101.4 mg | 0.48 | | |
| THF | 5 ml | | | |

Aussehen: braunes Öl

Summenformel: $\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{O}_7\text{PW}$

Molmasse: 622.21 g/mol

Ausbeute: 129.1 mg (0.21 mmol, 43 %)

Schmelzpunkt: < 25 °C

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3 , δ in ppm): δ = 1.22 (d, $|^3J_{\text{P,H}}|$ = 16.4 Hz, 9H, C(CH₃)₃); 7.25 – 7.32 (m, 6H, *meta-H*, *para-H*); 7.37 – 7.44 (m, 4H, *ortho-H*)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, CDCl_3 , δ in ppm): δ = 23.0 (d, $|^2J_{\text{P,C}}|$ = 8.3 Hz, PC(CH₃)₃); 45.1 (d, $|^1J_{\text{P,C}}|$ = 7.4 Hz, PC(CH₃)₃); 127.2 (s, *ortho-C*); 128.8 (s, *meta-C*); 129.0 (d, $|^{2/3}J_{\text{P,C}}|$ = 5.9 Hz, O(Ph)C=C(Ph)O); 129.1 (s, *para-C*); 137.9 (d, $|^{3/4}J_{\text{P,C}}|$ = 6.1 Hz, *ipso-C*); 195.2 (d_{sat}, $|^1J_{\text{W,C}}|$ = 125.3 Hz; $|^2J_{\text{P,C}}|$ = 8.9 Hz, *cis-CO*); 198.1 (d, $|^2J_{\text{P,C}}|$ = 33.3 Hz, *trans-CO*).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, CDCl_3 , δ in ppm): $\delta = 221.9$ (s_{sat} , $|^1J_{\text{W,P}}| = 316.9$ Hz).

Spektrenchiffre: 13x3a009.15

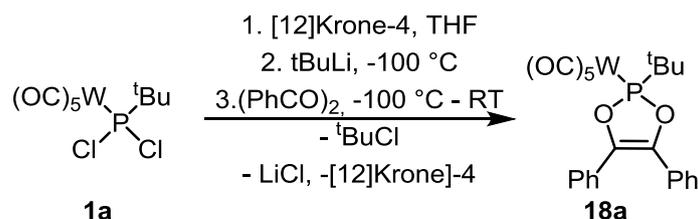
MS (EI, 70 eV, ^{184}W , ausgewählte Daten): m/z (%): 622.0 (70, $[\text{M}]^+$); 566.0 (100, $[\text{M}-2\text{CO}]^+$); 536.9 (26, $[\text{M}-\text{CO}-\text{C}_4\text{H}_9]^+$); 510.0 (20, $[\text{M}-4\text{CO}]^+$); 482.0 (60, $[\text{M}-5\text{CO}]^+$); 453.0 (50, $[\text{M}-4\text{CO}-\text{C}_4\text{H}_9]^+$); 424.9 (50, $[\text{M}-5\text{CO}-\text{C}_4\text{H}_9]^+$), 57.1 (25, $[\text{C}_4\text{H}_9]^+$).

IR (ATR Diamant; $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$, ausgewählte Daten): 1917 (vs, $\nu(\text{CO})$), 1990 (m, $\nu(\text{CO})$), 2078 (s, $\nu(\text{CO})$).

Elementaranalyse:

| | | | | |
|------------|---|-------|---|------|
| berechnet: | C | 44.40 | H | 3.08 |
| gefunden: | C | 44.31 | H | 3.33 |

6.12.3 Verfolgung der Reaktion von 2a mit Benzil mittels $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie bei variablen Temperaturen



In einem Schlenkgefäß wurde eine Lösung des Dichlor(organo)phosphankomplexes **1a** (55.3 mg, 0.11 mmol) in THF (0.8 ml) mit [12]Krone-4 (0.018 ml, 0.11 mmol) versetzt. Die Reaktionslösung wurde auf $-100\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und tropfenweise mit tBuLi (0.07 ml einer 1.7 M Lösung in *n*-Pentan, 0.12 mmol) versetzt. Nach fünfminütigem Rühren bei $-100\text{ }^\circ\text{C}$ wurde eine vorgekühlte Lösung von Benzil (25.4 mg, 0.12 mmol) in THF (0.3 ml) zugegeben und, nach einer weiteren Minute Rühren, ca. 0.6 ml der Reaktionsmischung mit Hilfe einer Umdrückkanüle in ein auf $-100\text{ }^\circ\text{C}$ gekühltes NMR-Rohr überführt. Dieses wurde daraufhin in ein auf $-70\text{ }^\circ\text{C}$ vorgekühltes NMR-Spektrometer überführt. Bei dieser Temperatur wurde ein erstes $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren aufgenommen. Danach wurde die Probe im Spektrometer auf Raumtemperatur erwärmt und dabei alle $10\text{ }^\circ\text{C}$ ein $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum aufgenommen.

Spektrenchiffre: 18m3mTT1.15

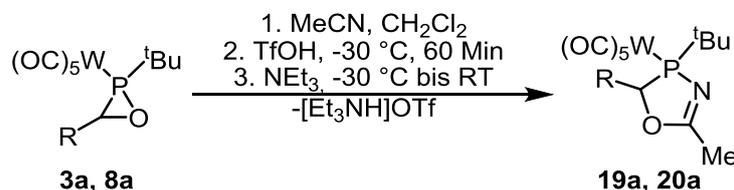
Erhaltenes Produktgemisch (Reaktionsmischung, Auswahl):

| T / K | $\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) / \text{ppm}$ | $ ^1J_{\text{W,P}} / \text{Hz}$ | Prozentualer Anteil* | Verbindung |
|-------|--|----------------------------------|----------------------|------------|
| 203 | 220.2 | 312.8 | 28 | 18a |
| | 250.6 | ** | 60 | 2a |
| 243 | 220.8 | 315.2 | 29 | 18a |
| | 253.2 | 69.6 | 53 | 2a |
| 273 | 221.3 | 315.8 | 33 | 18a |
| | 255.0 | 70.3 | 34 | 2a |
| 298 | 221.7 | 316.1 | 36 | 18a |
| | 256.4 | 70.8 | 14 | 2a |

* = nach $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Integration; ** = nicht bestimmbar.

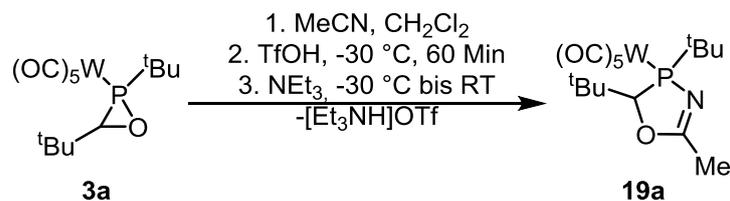
Des Weiteren zeigte sich in den Spektren eine Vielzahl von kleinen (Integrale jeweils <5%) Resonanzsignalen, welche jedoch keinen Produkten zugeordnet werden konnten. Dies stellt einen Unterschied zu der Reaktionsführung im Schlenkkolben dar, welcher auf die weniger effektive Durchmischung der Reaktionsmischung im NMR-Rohr zurückgeführt werden kann.

6.13 Allgemeine Syntheseroute für die 4,5-Dihydro-1,3,4-oxazaphospholkomplexe 19a, 20a



In einem Schlenkgefäß wurde eine Lösung des Oxaphosphirankomplexes (**3a** bzw. **8a**) in Dichlormethan mit Acetonitril (1.1 Äquivalente) versetzt. Die Reaktionslösung wurde auf -30 °C gekühlt und tropfenweise mit Triflatsäure (1 Äquivalent) versetzt. Nach 60-minütigem Rühren bei -30 °C wurde Triethylamin im Überschuß tropfenweise zugegeben und die Reaktionsmischung wurde über 45 Minuten unter Rühren auf Raumtemperatur aufwärmen gelassen. Die flüchtigen Bestandteile der Reaktionsmischung wurden unter vermindertem Druck ($2 \cdot 10^{-2}$ mbar) abgezogen und der Rückstand wurde mehrfach mit *n*-Pentan extrahiert. Abziehen des Lösemittels vom Extrakt ($2 \cdot 10^{-2}$ mbar, Raumtemperatur) lieferte die entsprechenden 4,5-Dihydro-1,3,4-oxazaphospholkomplexe in reiner Form. Kristalle von **19a** konnten aus einer konzentrierten Lösung in *n*-Pentan durch Verdampfen bei Raumtemperatur erhalten werden.

Im Folgenden sind die eingesetzten Stoffmengen und Lösemittelvolumina in Tabellenform angegeben.

6.13.1 [{4,5-Bis(2-methyl-2-propyl)-4,5-dihydro-2-methyl-1,3,4-oxazaphosphol- κ P}pentacarbonylwolfram(0)] (19a)

Eingesetzte Stoffmengen:

| | m bzw. V | n/mmol | Extraktionsvolumina |
|-------------------------------------|----------|-----------|---------------------|
| 3a | 191 mg | 0.38 | |
| Acetonitril | 0.022 ml | 0.42 | |
| Triflatsäure | 0.033 ml | 0.38 | 5•3 ml |
| NEt₃ | 0.1 ml | Überschuß | |
| CH₂Cl₂ | 5 ml | | |

Aussehen: farblose Plättchen

Summenformel: C₁₆H₂₂NO₆PW

Molmasse: 539.17 g/mol

Ausbeute: 195.8 mg (0.36 mmol, 95 %)

Schmelzpunkt: 83 – 86 °C

¹H-NMR (300.1 MHz, CDCl₃, δ in ppm): δ = 1.07 (d, |³J_{P,H}| = 14.8 Hz, 9H, PC(CH₃)₃); 1.14 (s, 9H, PCC(CH₃)₃); 2.07 (s, 3H, PNCHCH₃); 4.53 (d, |²J_{P,H}| = 9.7 Hz, PCH).

¹³C{¹H}-NMR (75.5 MHz, CDCl₃, δ in ppm): δ = 17.2 (d, |²J_{P,C}| = 8.6 Hz, PNCNCH₃); 26.7 (d, |²J_{P,C}| = 6.3 Hz, PC(CH₃)₃); 29.4 (d, |³J_{P,C}| = 2.9 Hz, PCC(CH₃)₃); 34.4 (d, |²J_{P,C}| = 4.6 Hz, PCC(CH₃)₃); 38.4 (d, |¹J_{P,C}| = 6.3 Hz, PC(CH₃)₃); 102.0 (d, |¹J_{P,C}| = 11.5 Hz, PCC(CH₃)₃); 169.2 (d, |²J_{P,C}| = 13.8 Hz, PNC(CH₃)₃); 197.2 (d, |²J_{P,C}| = 7.5 Hz, *cis*-CO); 198.7 (d, |²J_{P,C}| = 25.5 Hz, *trans*-CO).

³¹P{¹H}-NMR (121.5 MHz, CDCl₃, δ in ppm): δ = 115.6 (s_{sat}, |¹J_{W,P}| = 263.0 Hz)

MS (EI, 70 eV, ¹⁸⁴W, ausgewählte Daten): m/z (%): 539.1 (100, [M]⁺); 511.1 (18, [M-CO]⁺); 483.0 (52, [M-2CO]⁺); 482.0 (45, [M-C₄H₉]⁺); 454.0 (24, [M-C₄H₉-CO]⁺); 427.0 (42, [M-4CO]⁺); 398.0 (24, [M-C₄H₉-3CO]⁺); 57.1 (83, [C₄H₉]⁺).

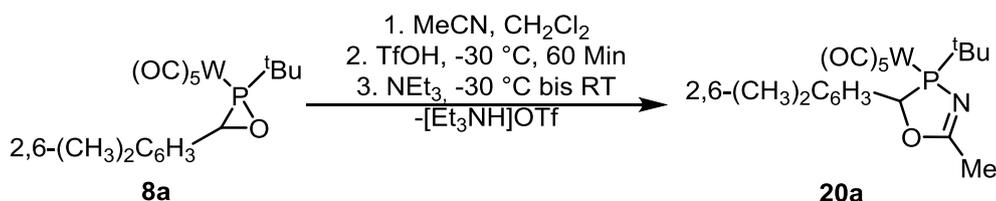
IR (ATR Diamant; $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹, ausgewählte Daten): 1911 (vs, ν (CO)), 1948 (m, ν (CO)), 2071 (s, ν (CO)).

[[{4,5-Dihydro-5-(2,6-dimethylphenyl)-2-methyl-4-(2-methyl-2-propyl)-1,3,4-oxazaphosphol-P}pentacarbonylwolfram(0)] (20a)

Elementaranalyse:

| | | | | | | |
|------------|---|-------|---|------|----|------|
| berechnet: | C | 35.64 | H | 4.11 | N: | 2.60 |
| gefunden: | C | 35.60 | H | 4.09 | N: | 2.54 |

6.13.2 [{4,5-Dihydro-5-(2,6-dimethylphenyl)-2-methyl-4-(2-methyl-2-propyl)-1,3,4-oxazaphosphol-κP}pentacarbonylwolfram(0)] (20a)



Eingesetzte Stoffmengen:

| | m bzw. V | n/mmol | Extraktionsvolumina |
|-------------------------------------|----------|-----------|---------------------|
| 8a | 119 mg | 0.22 | |
| Acetonitril | 0.013 ml | 0.24 | |
| Triflatsäure | 0.019 ml | 0.22 | 4•3 ml |
| NEt₃ | 0.1 ml | Überschuß | |
| CH₂Cl₂ | 5 ml | | |

Summenformel: C₁₆H₂₂NO₆PW

Molmasse: 587.21 g/mol

Ausbeute: 65.2 mg (0.11 mmol, 50 %)

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃, δ in ppm): 1.25 (d, ³J_{P,H} = 14.4 Hz, 9H, PC(CH₃)₃); 2.27 (s, 3H, Ph-CH₃); 2.30 (s, 3H, PNCHCH₃); 2.36 (s, 3H, Ph-CH₃); 6.07 (d, ²J_{P,H} = 2.9 Hz, 1H, PCH); 7.02 (d, ³J_{H,H} = 7.4 Hz 2H, *meta*-Ph-H); 7.14 (dd, ³J_{H,H} = 7.4 Hz, ⁶J_{P,H} = 1.2 Hz, 1H, *para*-Ph-H).

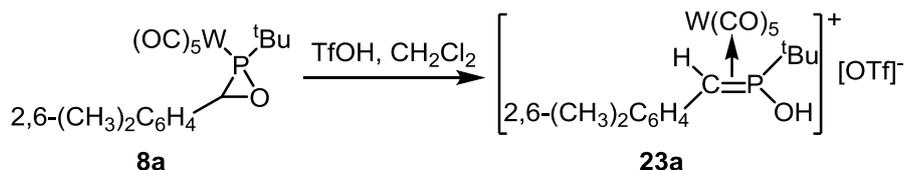
¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, CDCl₃, δ in ppm): δ = 17.4 (d, ²J_{P,C} = 8.7 Hz, PNCCH₃); 22.7 (d, ⁴J_{P,C} = 10.1 Hz, Ph-CH₃); 25.5 (d, ⁴J_{P,C} = 5.5 Hz, PC(CH₃)₃); 39.2 (d, ¹J_{P,C} = 14.7 Hz, PC(CH₃)₃); 79.3 (d, ^{1/4}J_{P,C} = 5.2 Hz, PCH); 128.6 (d, ⁵J_{P,C} = 2.2 Hz, *para*-C); 129.6 (d, ⁴J_{P,C} = 1.4 Hz, *meta*-C); 131.5 (d, ⁴J_{P,C} = 1.9 Hz, *meta*-C); 133.5 (d, ³J_{P,C} = 5.5 Hz, *ortho*-C); 135.9 (d, ³J_{P,C} = 3.5 Hz, *ortho*-C); 136.7 (d, ²J_{P,C} = 2.5 Hz, *ipso*-C); 170.6 (d, ^{2/3}J_{P,C} = 14.2 Hz, PNCCH₃); 195.9 (d, ²J_{P,C} = 7.4 Hz, *cis*-CO); 197.6 (d, ²J_{P,C} = 27.8 Hz, *trans*-CO).

³¹P{¹H}-NMR (202.5 MHz, CDCl₃, δ in ppm): δ = 131.5 (s_{sat}, ¹J_{W,P} = 270.8 Hz)

Spektrenchiffre: 18p5a015.18

MS (EI, 70 eV, ^{184}W , ausgewählte Daten): m/z (%): 587.1 (25, $[\text{M}]^+$); 559.1 (5, $[\text{M}-\text{CO}]^+$); 530.0 (6, $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9]^+$); 503.1 (14, $[\text{M}-3\text{CO}]^+$); 462.1 (39, $[\text{M}-3\text{CO}-\text{MeCN}]^+$); 405.0 (100, $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9-3\text{CO}-\text{MeCN}]^+$); 57.1 (60, $[\text{C}_4\text{H}_9]^+$).

6.14 Umsetzung von **8a** mit Triflatsäure – spektroskopischer Nachweis von $[\eta^2\text{-}\{2,6\text{-dimethylphenylmethyl(hydroxy(2-methyl-2-propyl)phosphonium)\}\text{pentacarbonylwolfram(0)}]$ (**23a**)



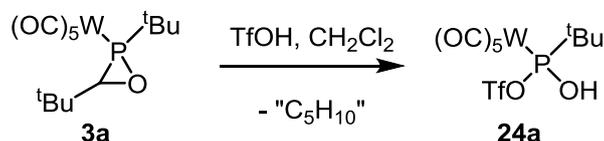
In einem Schlenkgefäß wurde eine Lösung des Oxaphosphirankomplexes **8a** (32 mg, 0.06 mmol) in Dichlormethan (1.5 ml) bei Raumtemperatur mit Triflatsäure (0.006 ml, 0.07 mmol) versetzt, was zu einer intensiv Rot gefärbten Reaktionsmischung führte. Nach 60-minütigem Rühren wurde die Reaktionsmischung filtriert und die flüchtigen Bestandteile der Reaktionsmischung wurden unter vermindertem Druck ($2 \cdot 10^{-2}$ mbar) abgezogen, woraus ein rotes Öl resultierte. Dieses wurde in CDCl_3 gelöst und anschließend NMR-spektroskopisch untersucht. Eine weiter gehende Charakterisierung ist aufgrund von Zersetzung des Produkts bei Kristallisationsversuchen sowie waschen mit *n*-Pentan oder Diethylether nicht gelungen.

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3 , δ in ppm): δ = 1.60 (d, $^3J_{\text{P,H}} = 21.9$ Hz, 9H, $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$); 2.40 (s, 6H, Ph-CH_3); 4.19 (d, $^2J_{\text{P,H}} = 18.5$ Hz, P=CH); 7.14 – 7.23 (m, Ph-H). Das Proton der OH-Funktion konnte nicht gefunden werden.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3 , δ in ppm): δ = 20.9 (d, $^1J_{\text{P,C}} = 15.5$ Hz, P=C); 23.4 (br. s, Ph-CH_3); 28.1 (s, $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$); 43.7 (d, $^1J_{\text{P,C}} = 46.0$ Hz, $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$); 118.8 (q, $^1J_{\text{F,C}} = 317.3$ Hz, F_3CSO_3^-); 129.0 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 12.6$ Hz, *ipso-C*); 130.0 (s, *para-C*); 131.0 (br. s, *meta-C*); 139.1 (br.s., *ortho-C*); 190.6 (d, $^2/3J_{\text{P,C}} = 10.2$ Hz, *cis-CO*); 193.8 (d, $^2/3J_{\text{P,C}} = 3.4$ Hz, *trans-CO*).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (121.5 MHz, CDCl_3 , δ in ppm): δ = 92.8 (S_{sat} , $^{1/2}J_{\text{W,P}} = 126.2$ Hz)

6.15 Umsetzung von **3a** mit Triflatsäure – spektroskopischer Nachweis von [{Hydroxy(2-methyl-2-propyl)trifluorsulfonylphosphan-κP}pentacarbonylwolfram(0)] (**24a**)



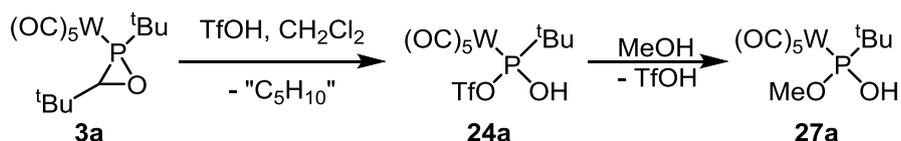
In einem Schlenkgefäß wurde eine Lösung des Oxaphosphirankomplexes **3a** (56 mg, 0.11 mmol) in Dichlormethan- d_2 (0.75 ml) bei Raumtemperatur mit Triflatsäure (0.011 ml, 0.12 mmol) versetzt, was zu einer intensiv rot gefärbten Reaktionsmischung führte. Nach 5-minütigem Rühren wurde die Reaktionsmischung in ein NMR-Rohr überführt, wobei ein roter, gelartiger Rückstand zurückblieb und anschließend NMR-spektroskopisch untersucht. Eine weiter gehende Charakterisierung war aufgrund von Zersetzung des Produkts beim abziehen aller flüchtigen Bestandteile der Reaktionsmischung nicht gelungen, auch eine Auflösung und Charakterisierung des Rückstands gelang nicht.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CD_2Cl_2 , δ in ppm): $\delta = 1.30$ (d, $|^3J_{\text{P,H}}| = 18.1$ Hz, 9H, $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$). Das Proton der OH-Funktion konnte nicht gefunden werden. Des Weiteren wurde ein sehr breites Multipllett bei 0.6 – 1.0 ppm gefunden, dies könnte auf ein durch kationische Polymerisation des formal freigesetzten 2-Methyl-2-buten entstandenes Polymer zurückzuführen sein.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, CD_2Cl_2 , δ in ppm): $\delta = 23.0$ (d, $|^2J_{\text{P,C}}| = 7.7$ Hz, $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$); 43.0 (d, $|^1J_{\text{P,C}}| = 27.6$ Hz, $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$); 194.4 (d, $|^2J_{\text{P,C}}| = 7.7$ Hz, *cis*-CO); 195.9 (d, $|^2J_{\text{P,C}}| = 39.1$ Hz, *trans*-CO). Das C-Atom des Triflatsubstituenten konnte nicht eindeutig gefunden werden, allerdings zeigten sich bei ca. 110 – 120 ppm mehrere sehr breite Signale, bei welchen es sich um ein, durch die Kopplungen zu den Fluoratomen hervorgerufenes, Quartett handeln könnten.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, CD_2Cl_2 , δ in ppm): $\delta = 214.0$ (br. s_{sat} , $|^1J_{\text{W,P}}| = 332.7$ Hz)

6.16 Darstellung von [{Hydroxy(methoxy)(2-methyl-2-propyl)phosphan-κP}pentacarbonylwolfram(0)] (**27a**)



In einem Schlenkgefäß wurde eine Lösung des Oxaphosphirankomplexes **3a** (165 mg, 0.33 mmol) in Dichlormethan (5 ml) bei Raumtemperatur mit Triflatsäure (0.032 ml, 0.36 mmol) versetzt, was zu einer intensiv rot gefärbten Reaktionsmischung führte. Nach 5-minütigem Rühren wurde die Reaktionsmischung mit einem Tropfen (Überschuß) Methanol versetzt, was zu einer Entfärbung

fürte. Nach weiteren 30 Minuten Rühren wurden alle flüchtigen Bestandteile der Reaktionsmischung abgezogen. Extraktion des Rückstands mit *n*-Pentan (3•5 ml) gefolgt von abziehen aller flüchtigen Bestandteile des Extrakts bei $2 \cdot 10^{-2}$ mbar lieferte **27a** als gelbes Öl.

Summenformel: C₁₀H₁₃O₇PW

Molmasse: 460.02 g/mol

Ausbeute: 111.3 mg (0.24 mmol, 73 %)

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃, δ in ppm): 1.15 (9H, d, $|^3J_{P,H}| = 16.1$ Hz, PC(CH₃)₃), 3.70 (3H, d, $|^3J_{P,H}| = 12.1$ Hz, POCH₃), 3.84 (1H, d, $|^2J_{P,H}| = 11.6$ Hz, POH).

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, CDCl₃, δ in ppm): δ = 23.6 (d, $|^2J_{P,C}| = 7.1$ Hz, PC(CH₃)₃), 39.5 (d, $|^1J_{P,C}| = 37.8$ Hz, PC(CH₃)₃), 54.2 (d, $|^2J_{P,C}| = 3.9$ Hz, POCH₃), 196.5 (d, $|^2J_{P,C}| = 8.4$ Hz, *cis*-CO), 198.2 (d, $|^2J_{P,C}| = 28.8$ Hz, *trans*-CO).

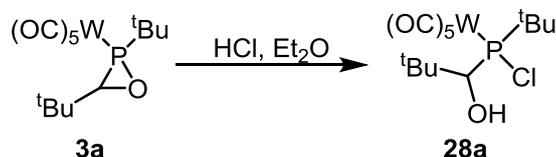
³¹P{¹H}-NMR (202.5 MHz, CDCl₃, δ in ppm): δ = 171.7 (s_{sat}, $|^1J_{W,P}| = 298.5$ Hz)

Spektrenchiffre: 17p5a033.18

MS (EI, 70 eV, ¹⁸⁴W, ausgewählte Daten): m/z (%): 460(30, [M]⁺); 432 (18, [M-CO]⁺); 404 (28, [M-2 CO]⁺); 376 (90, [M-3 CO]⁺); 346 (6, [M-4 CO]⁺); 318 (5, [M-5 CO]⁺); 57 (100, [C₄H₉)⁺).

IR (ATR Diamant; $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$, ausgewählte Daten): 1896 (vs, $\nu(\text{CO})$), 1982 (m, $\nu(\text{CO})$), 2071 (s, $\nu(\text{CO})$); 3543 (br s, $\nu(\text{OH})$).

6.17 Darstellung von [{Chlor(1-hydroxy-2,2-dimethyl)propyl(2-methyl-2-propyl)phosphan-κP}pentacarbonylwolfram(0)] (**28a**)



In einem Schlenkgefäß wurde eine Lösung des Oxaphosphirankomplexes **3a** (101.8 mg, 0.20 mmol) in Diethylether (3 ml) bei Raumtemperatur mit 1 ml einer Lösung von HCl in Diethylether (1M Lösung, 1 mmol) versetzt. Nach zweistündigem Rühren bei Raumtemperatur wurden alle flüchtigen Bestandteile der Reaktionsmischung abgezogen. Waschen des Rückstands mit *n*-Pentan (2•3 ml) lieferte **28a** als farblosen Feststoff. Einkristalle von **28a** konnten durch Verdampfung bei 8 °C aus einer gesättigten Lösung in Et₂O gewonnen werden.

Summenformel: C₁₄H₂₀ClO₆PW

Molmasse: 534.57 g/mol

Darstellung von [{Amino(1-hydroxy-2,2-dimethyl)propyl(2-methyl-2-propyl)phosphan-P}pentacarbonylwolfram(0)] (29a)

Ausbeute: 72.6 mg (0.14 mmol, 68 %)

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3 , δ in ppm): 1.26 (9H, s, $\text{PCC}(\text{CH}_3)_3$), 1.37 (9H, d, $^3J_{\text{P,H}} = 15.4$ Hz, $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$), 2.14 (1H, br. s, PCOH), 4.09 (1H, d, $^2J_{\text{P,H}} = 3.6$ Hz, PCHOH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3 , δ in ppm): $\delta = 26.4$ (d, $^2J_{\text{P,C}} = 6.1$ Hz, $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$), 27.7 (d, $^3J_{\text{P,C}} = 2.9$ Hz, $\text{PCC}(\text{CH}_3)_3$), 37.9 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 3.2$ Hz, $\text{PCC}(\text{CH}_3)_3$), 40.9 (d, $^1J_{\text{P,C}} = 5.5$ Hz, $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$), 79.1 (d, $^1J_{\text{P,C}} = 11.0$ Hz, $\text{PCC}(\text{CH}_3)_3$), 197.2 (d_{sat} , $^2J_{\text{P,C}} = 6.8$ Hz, $^1J_{\text{W,C}} = 126.7$ Hz, *cis*-CO), 197.8 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 32.0$ Hz, *trans*-CO).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (121.5 MHz, CDCl_3 , δ in ppm): $\delta = 128.9$ (s_{sat} , $^1J_{\text{W,P}} = 264.5$ Hz)

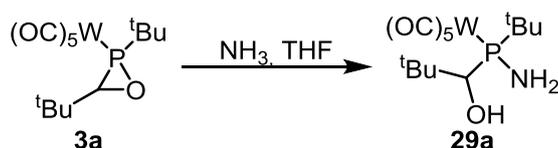
Spektrenchiffre: 42l3b021.16

MS (EI, 70 eV, ^{184}W , ausgewählte Daten): m/z (%): 536.0 (1.2, $[\text{M}]^{+}$); 516.0 (3, $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}]^{+}$); 505.9 (4.9, $[\text{M}-\text{CO}]^{+}$); 488.0 (23, $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}]^{+}$); 460.0 (23, $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}-2\text{CO}]^{+}$); 432.0 (5, $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}-3\text{CO}]^{+}$); 404.0 (39, $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}-4\text{CO}]^{+}$); 69.0 (9, $[\text{C}_5\text{H}_9]^{+}$); 57.0 (100, $[\text{C}_4\text{H}_9]^{+}$).

IR (ATR Diamant; $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$, ausgewählte Daten): 1895 (vs, $\nu(\text{CO})$), 1987 (m, $\nu(\text{CO})$), 2073 (s, $\nu(\text{CO})$); 3350 (br s, $\nu(\text{OH})$).

Einkristallmessung: GSTR525, JF-287 // GXray4901f

6.18 Darstellung von [{Amino(1-hydroxy-2,2-dimethyl)propyl(2-methyl-2-propyl)phosphan- κP }pentacarbonylwolfram(0)] (29a)



In einem Schlenkgefäß wurde eine Lösung des Oxaphosphirankomplexes **3a** (36.4 mg, 0.07 mmol) in THF (1 ml) bei Raumtemperatur mit 0.15 ml einer Lösung von Ammoniak in THF (0.5 M Lösung, 0.07 mmol) versetzt. Nach einstündigem Rühren bei Raumtemperatur wurden alle flüchtigen Bestandteile der Reaktionsmischung abgezogen. Waschen des Rückstands mit *n*-Pentan (3·2 ml) lieferte **29a** als farblosen Feststoff. Einkristalle von **29a** konnten durch Verdampfung bei 8 °C aus einer gesättigten Lösung in Et_2O gewonnen werden.

Summenformel: $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{NPW}$

Molmasse: 515.14 g/mol

Ausbeute: 30.6 mg (0.06 mmol, 85 %)

Schmelzpunkt: 121 – 123 °C

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, THF- d_8 , δ in ppm): 1.15 (9H, s, PCHC(CH₃)₃); 1.23 (9H, d, $|^3J_{\text{P,H}}| = 13.4$ Hz (H₃C)₃CP); 2.95 (2H, br. s, NH₂); 3.69 (1H, dd, $|^2J_{\text{P,H}}| = 5.9$ Hz, $|^3J_{\text{H,H}}| = 6.1$ Hz POH); 4.56 (1H, dd, $|^2J_{\text{P,H}}| = 24.1$ Hz, $|^3J_{\text{H,H}}| = 6.1$ Hz PCHOH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, THF- d_8 , δ in ppm): $\delta = 26.5$ (d, $|^2J_{\text{P,C}}| = 5.2$ Hz, PC(CH₃)₃), 27.9 (d, $|^3J_{\text{P,C}}| = 2.7$ Hz, PCC(CH₃)₃), 36.3 (d, $|^2J_{\text{P,C}}| = 24.5$ Hz, PC(CH₃)₃), 37.9 (d, $|^1J_{\text{P,C}}| = 4.1$ Hz, PCC(CH₃)₃), 75.6 (d, $|^1J_{\text{P,C}}| = 35.4$ Hz, PC(H)(NH₂)C(CH₃)₃), 199.4 (d_{sat}, $|^2J_{\text{P,C}}| = 7.4$ Hz, $|^1J_{\text{W,C}}| = 125.9$ Hz, *cis*-CO), 200.0 (d, $|^2J_{\text{P,C}}| = 23.4$ Hz, *trans*-CO).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.5 MHz, THF- d_8 , δ in ppm): $\delta = 80.9$ (s_{sat}, $|^1J_{\text{W,P}}| = 258.5$ Hz)

Spektrenchiffre: 02p5a010.18

MS (EI, 70 eV, ^{184}W , ausgewählte Daten): m/z (%): 516.0 (3, [M+H]⁺), 487.0 (30, [M-CO]⁺), 460.0 (30, [M-2CO+H]⁺), 430.9 (13, [M-3CO]⁺), 402.0 (43, [M-2CO-tBu]⁺), 57.0 (100, [tBu]⁺).

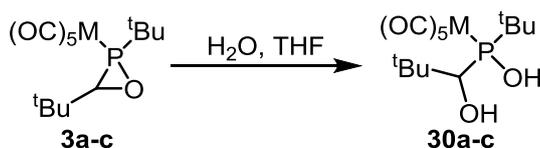
IR (ATR Diamant; $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$, ausgewählte Daten): 1898 (vs, $\nu(\text{CO})$), 1986 (m, $\nu(\text{CO})$), 2074 (s, $\nu(\text{CO})$); 3140 (br s, $\nu(\text{NH})$); 3343 (br s, $\nu(\text{OH})$).

Elementaranalyse:

| | | | | | | |
|------------|---|-------|---|------|----|------|
| berechnet: | C | 32.64 | H | 4.30 | N: | 2.72 |
| gefunden: | C | 31.98 | H | 4.25 | N: | 2.35 |

Einkristallmessung: GSTR536, JF-304 // GXraymo_4970f

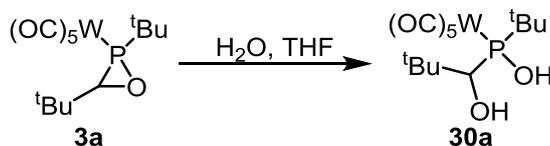
6.19 Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der [Hydroxy(1-hydroxy-2,2-dimethyl)propyl(2-methyl-2-propyl)phosphan] Komplexe 30a-c



In einem Schlenkgefäß wurde eine Lösung des entsprechenden Oxaphosphirankomplexes (**3a-c**) in THF bei Raumtemperatur mit wenigen Tropfen Wasser versetzt. Nach zweistündigem Rühren bei Raumtemperatur wurden alle flüchtigen Bestandteile der Reaktionsmischung abgezogen. Mehrfaches Waschen des Rückstands mit *n*-Pentan lieferte **30a-c** als farblose Feststoffe. Einkristalle von **30a** konnten durch Verdampfung bei RT aus einer gesättigten Lösung in Chloroform gewonnen werden.

Im Folgenden sind die eingesetzten Stoffmengen und Lösemittelvolumina in Tabellenform angegeben.

6.19.1 Darstellung von [{Hydroxy(1-hydroxy-2,2-dimethylpropyl)(2-methyl-2-propyl)phosphan-κP}pentacarbonylwolfram(0)] (30a)



Eingesetzte Stoffmengen:

| | m bzw. V | n/mmol |
|-----------------|----------|-----------|
| 3a | 112.2 mg | 0.23 |
| Wasser | 0.1 ml | Überschuß |
| THF | 3 ml | |
| n-Pentan | 5•3 ml | |

Summenformel: C₁₄H₂₁O₇PW

Molmasse: 516.13 g/mol

Ausbeute: 116.3 mg (0.23 mmol, quant.)

Schmelzpunkt: 143 – 145 °C

¹H-NMR (300.1 MHz, CDCl₃, δ in ppm): 1.17 (9H, s, PCC(CH₃)₃), 1.24 (9H, d, ³J_{P,H} = 14.1 Hz, PC(CH₃)₃), 1.78 (1H, dd, ³J_{P,H} = 16.3 Hz, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, PCOH), 2.60 (1H, br. s, POH), 3.80 (1H, dd, ²J_{P,H} = 4.9 Hz, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, PCHOH)

¹³C{¹H}-NMR (75.5 MHz, CDCl₃, δ in ppm): δ = 25.6 (d, ²J_{P,C} = 5.8 Hz, PC(CH₃)₃), 27.4 (d, ³J_{P,C} = 2.9 Hz, PCC(CH₃)₃), 37.1 (d, ²J_{P,C} = 2.6 Hz, PCC(CH₃)₃), 38.2 (d, ¹J_{P,C} = 21.7 Hz, PC(CH₃)₃), 76.0 (d, ¹J_{P,C} = 28.1 Hz, PC(H)(OH)C(CH₃)₃), 197.3 (d_{sat}, ²J_{P,C} = 7.3 Hz, ¹J_{W,C} = 125.3 Hz, *cis*-CO), 197.8 (d, ²J_{P,C} = 26.5 Hz, *trans*-CO).

³¹P{¹H}-NMR (121.5 MHz, CDCl₃, δ in ppm): δ = 153.1 (s_{sat}, ¹J_{W,P} = 266.5 Hz)

Spektrenchiffre: 02m3b018.16; 04m3a034.16

MS (EI, 70 eV, ¹⁸⁴W, ausgewählte Daten): m/z (%): 516.0 (7, [M]⁺), 487.9 (100, [M-CO]⁺), 459.9 (17, [M-2CO]⁺), 431.9 (8, [M-3CO]⁺), 403.9 (32, [M-4CO]⁺).

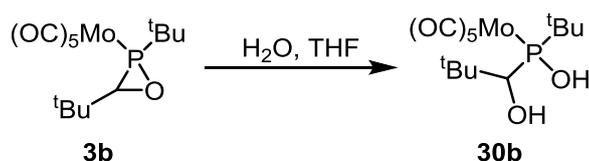
IR (ATR Diamant; $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹, ausgewählte Daten): 1902 (vs, ν (CO)), 1986 (m, ν (CO)), 2075 (s, ν (CO)); 3304 (br s, ν (OH)).

Elementaranalyse:

| | | | | |
|------------|---|-------|---|------|
| berechnet: | C | 32.58 | H | 4.10 |
| gefunden: | C | 32.89 | H | 4.35 |

Einkristallmessung: GSTR458, JF-217 // GXraymo_4475f

6.19.2 Darstellung von [(Hydroxy(1-hydroxy-2,2-dimethylpropyl)(2-methyl-2-propyl)phosphan-κP}pentacarbonylmolybdän(0)] (30b)



Eingesetzte Stoffmengen:

| | m bzw. V | n/mmol |
|-----------------|----------|-----------|
| 3b | 104.7 mg | 0.26 |
| Wasser | 0.1 ml | Überschuß |
| THF | 3 ml | |
| n-Pentan | 4•3 ml | |

Summenformel: C₁₄H₂₁O₇PMo

Molmasse: 428.25 g/mol

Ausbeute: 101.6 mg (0.24 mmol, 93%)

Schmelzpunkt: 107 – 109 °C

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃, δ in ppm): 1.16 (9H, s, PCC(CH₃)₃), 1.22 (9H, d, |³J_{P,H}| = 13.9 Hz, PC(CH₃)₃), 1.76 (1H, br. s, OH), 2.80 (1H, br. s, POH), 3.77 (1H, d, |²J_{P,H}| = 4.7 Hz, PCHOH).

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, CDCl₃, δ in ppm): δ = 25.4 (d, |²J_{P,C}| = 6.3 Hz, PC(CH₃)₃), 27.3 (d, |³J_{P,C}| = 2.6 Hz, PCC(CH₃)₃), 37.1 (d, |²J_{P,C}| = 2.7 Hz, PCC(CH₃)₃), 37.3 (d, |¹J_{P,C}| = 17.0 Hz, PC(CH₃)₃), 75.7 (d, |¹J_{P,C}| = 22.2 Hz, PCC(CH₃)₃), 206.1 (d, |²J_{P,C}| = 9.1 Hz, *cis*-CO), 209.2 (d, |²J_{P,C}| = 27.2 Hz, *trans*-CO).

³¹P{¹H}-NMR (202.5 MHz, CDCl₃, δ in ppm): δ = 171.9 (s)

Spektrenchiffre: 03p5a038.16

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der [Hydroxy(1-hydroxy-2,2-dimethyl)propyl(2-methyl-2-propyl)phosphan] Komplexe 30a-c

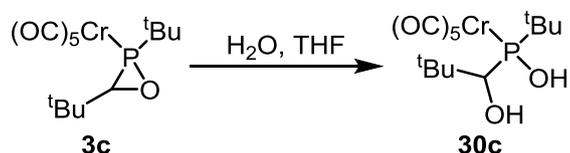
MS (EI, 70 eV, ^{184}W , ausgewählte Daten): m/z (%): 430.0 [M^+ , 11], 402.0 ($[\text{M}-\text{CO}]^+$, 93), 374.0 ($[\text{M}-2\text{CO}]^+$, 100), 346.0 ($[\text{M}-3\text{CO}]^+$, 25), 328.0 ($[\text{M}-3\text{CO}-\text{H}_2\text{O}]^+$, 78), 318.0 ($[\text{M}-4\text{CO}]^+$, 25), 300.0 ($[\text{M}-4\text{CO}-\text{H}_2\text{O}]^+$, 53).

IR (ATR Diamant; $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$, ausgewählte Daten): 1907 (vs, $\nu(\text{CO})$), 1994 (m, $\nu(\text{CO})$), 2076 (s, $\nu(\text{CO})$); 3304 (br s, $\nu(\text{OH})$).

Elementaranalyse:

| | | | | |
|------------|---|-------|---|------|
| berechnet: | C | 39.27 | H | 4.94 |
| gefunden: | C | 38.02 | H | 5.02 |

6.19.3 Darstellung von [{Hydroxy(1-hydroxy-2,2-dimethylpropyl)(2-methyl-2-propyl)phosphan- κP }pentacarbonylchrom(0)] (30c)



Eingesetzte Stoffmengen:

| | m bzw. V | n/mmol |
|-----------------|----------|-----------|
| 3c | 188.1 mg | 0.51 |
| Wasser | 0.1 ml | Überschuß |
| THF | 5 ml | |
| n-Pentan | 4•5 ml | |

Summenformel: $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{O}_7\text{PCr}$

Molmasse: 384.28 g/mol

Ausbeute: 189.5 mg (0.49 mmol, 96%)

Schmelzpunkt: 144 – 146 °C

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3 , δ in ppm): 1.18 (9H, s, $\text{PCC}(\text{CH}_3)_3$), 1.26 (9H, d, $^3J_{\text{P,H}} = 13.5$ Hz, $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$), 1.80 (1H, dd, $^3J_{\text{P,H}} = 17.9$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 6.1$ Hz, PCOH), 2.70 (1H, br. s, POH), 3.92 (1H, dd, $^2J_{\text{P,H}} = 5.8$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 6.0$ Hz, PCHOH)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3 , δ in ppm): $\delta = 25.6$ (d, $^2J_{\text{P,C}} = 5.2$ Hz, $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$), 27.4 (d, $^3J_{\text{P,C}} = 2.6$ Hz, $\text{PCC}(\text{CH}_3)_3$), 37.2 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 2.9$ Hz, $\text{PCC}(\text{CH}_3)_3$), 39.1 (d, $^1J_{\text{P,C}} = 16.2$ Hz, $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$), 77.3 (d, $^1J_{\text{P,C}} = 24.6$ Hz, $\text{PC}(\text{H})(\text{OH})\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 217.2 (d_{sat} , $^2J_{\text{P,C}} = 13.3$ Hz, *cis*-CO), 220.5 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 4.5$ Hz, *trans*-CO).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, CDCl_3 , δ in ppm): $\delta = 189.4$ (s)

Spektrenchiffre: 33m3a029.17

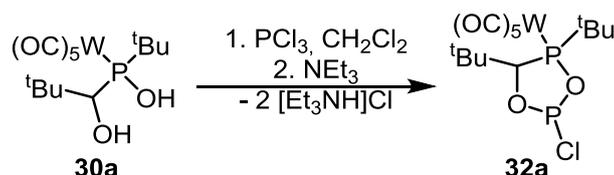
MS (EI, 70 eV, ^{184}W , ausgewählte Daten): m/z (%): 384.0 (12, $[\text{M}]^+$); 356.0 (63, $[\text{M}-\text{CO}]^+$); 328.0 (16, $[\text{M}-2\text{CO}]^+$); 300.0 (21, $[\text{M}-3\text{CO}]^+$); 272.0 (17, $[\text{M}-4\text{CO}]^+$); 244.0 (100, $[\text{M}-5\text{CO}]^+$); 57.1 (75, $[\text{tBu}]^+$).

IR (ATR Diamant; $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$, ausgewählte Daten): 1901.3 (vs, $\nu(\text{CO})$), 1984.1 (m, $\nu(\text{CO})$), 2064.9 (s, $\nu(\text{CO})$); 3273.3 (br s, $\nu(\text{OH})$).

Elementaranalyse:

| | | | | |
|------------|---|-------|---|------|
| berechnet: | C | 43.76 | H | 5.51 |
| gefunden: | C | 41.21 | H | 5.24 |

6.20 Darstellung von $[\{4,5\text{-Bis}(2\text{-methyl-2-propyl})\text{-2-chlor-1,3,2,4-dioxadiphospholan-}\kappa\text{P}^4\}\text{pentacarbonylwolfram}(0)]$ (32a**).**



In einem Schlenkgefäß wurde eine Lösung von Komplex **30a** (157.7 mg, 0.31 mmol) in Dichlormethan (5 ml) bei Raumtemperatur mit PCl_3 (0.03 ml, 0.34 mmol) versetzt. Nach einstündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde Triethylamin (0.2 ml, Überschuß) hinzugegeben, was zu einer sofortigen Bildung eines farblosen Niederschlags führte und die Reaktionsmischung wurde eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile der Reaktionsmischung abgezogen ($2 \cdot 10^{-2}$ mbar). Extraktion des Rückstands mit *n*-Pentan (5·3 ml) gefolgt von Trocknen des Extrakts bei $2 \cdot 10^{-2}$ mbar lieferte **32a** als gelbliches Öl, welches mit der Zeit langsam fest wurde. Einkristalle von **32a** konnten durch Verdampfung bei 8 °C aus einer gesättigten Lösung in *n*-Pentan gewonnen werden.

Summenformel: $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{ClO}_7\text{P}_2\text{W}$

Molmasse: 580.54 g/mol

Ausbeute: 131.4 mg (0.23 mmol, 73 %)

Schmelzpunkt: 74 – 76 °C

^1H -NMR (500.1 MHz, C_6D_6 , δ in ppm): 0.84 (d, $|\text{}^3J_{\text{P,H}}| = 15.8$ Hz, 9H, $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$); 1.04 (s, 9H, $\text{PCC}(\text{CH}_3)_3$); 5.19 (dd, $|\text{}^3J_{\text{P,H}}| = 5.4$ Hz, $|\text{}^3J_{\text{P,H}}| = 5.4$ Hz, 1H, PCH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, C_6D_6 , δ in ppm): $\delta = 25.7$ (d, $|\text{}^2J_{\text{P,C}}| = 7.6$ Hz, $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$); 29.4 (d, $|\text{}^3J_{\text{P,C}}| = 4.1$ Hz, $\text{PCC}(\text{CH}_3)_3$); 34.8 (dd, $|\text{}^2J_{\text{P,C}}| = 4.5$ Hz, $|\text{}^3J_{\text{P,C}}| = 0.9$ Hz, $\text{PCC}(\text{CH}_3)_3$); 40.0 (d, $|\text{}^1J_{\text{P,C}}| = 5.2$ Hz,

Darstellung von [{4,5-Bis(2-methyl-2-propyl)-2,2-dimethyl-1,3,2,4-dioxasilaphospholan-P}pentacarbonylwolfram(0)] (33a)

$\text{PC}(\text{CH}_3)_3$; 99.9 (dd, $|^1J_{\text{P,C}}| = 8.3 \text{ Hz}$, $|^2J_{\text{P,C}}| = 8.3 \text{ Hz}$ $\text{PCC}(\text{CH}_3)_3$); 196.6 (d_{sat} , $|^2J_{\text{P,C}}| = 7.1 \text{ Hz}$, $|^1J_{\text{W,C}}| = 125.6 \text{ Hz}$, *cis*-CO); 197.0 (d_{sat} , $|^2J_{\text{P,C}}| = 29.4 \text{ Hz}$, $|^1J_{\text{W,C}}| = 138.1 \text{ Hz}$, *trans*-CO).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.5 MHz, C_6D_6 , δ in ppm): $\delta = 162.7$ (d_{sat} , $|^2J_{\text{P,P}}| = 12.1 \text{ Hz}$; $|^1J_{\text{W,P}}| = 275.0 \text{ Hz}$; P-^tBu); 161.5 (d, $|^2J_{\text{P,P}}| = 12.1 \text{ Hz}$; P-Cl)

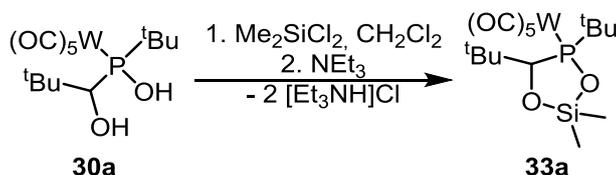
Spektrenchiffre: 19p5a037.17

MS (EI, 70 eV, ^{184}W , ausgewählte Daten): m/z (%): 580.0 (18, $[\text{M}]^{++}$), 496.0 (3, $[\text{M}-3\text{CO}]^+$), 468.0 (3, $[\text{M}-4\text{CO}]^+$), 440.0 (20, $[\text{M}-5\text{CO}]^+$), 411.9 (5, $[\text{M}-4\text{CO}-\text{C}_4\text{H}_8]^+$), 383.9 (28, $[\text{M}-5\text{CO}-\text{C}_4\text{H}_8]^+$), 221.1 (15, $[\text{M}-\text{W}(\text{CO})_5-\text{Cl}]^+$), 165.0 (14, $[\text{M}-\text{W}(\text{CO})_5-\text{Cl}-\text{C}_4\text{H}_8]^+$), 57.1 (100, $[\text{tBu}]^+$).

IR (ATR Diamant; $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$, ausgewählte Daten): 1914 (vs, $\nu(\text{CO})$), 1994 (m, $\nu(\text{CO})$), 2075 (s, $\nu(\text{CO})$).

Einkristallmessung: GSTR568, JF-326 // GXraymo_5166f

6.21 Darstellung von [{4,5-Bis(2-methyl-2-propyl)-2,2-dimethyl-1,3,2,4-dioxasilaphospholan- κP }pentacarbonylwolfram(0)] (33a)



In einem Schlenkgefäß wurde eine Lösung von Komplex **30a** (30.5 mg, 0.06 mmol) in Dichlormethan (2 ml) bei Raumtemperatur mit Me_2SiCl_2 (0.008 ml, 0.07 mmol) versetzt. Nach zwanzigminütigem Rühren bei Raumtemperatur wurde Triethylamin (0.1 ml, Überschuß) hinzugegeben, was zu einer sofortigen Bildung eines farblosen Niederschlags führt und die Reaktionsmischung wurde eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile der Reaktionsmischung abgezogen ($2 \cdot 10^{-2}$ mbar). Extraktion des Rückstands mit *n*-Pentan (4•3 ml) gefolgt von Trocknen des Extrakts bei $2 \cdot 10^{-2}$ mbar lieferte **33a** als gelbliches Öl, welches mit der Zeit langsam fest wird. Kristalle von **33a** konnten durch Verdampfung bei Raumtemperatur aus einer gesättigten Lösung in *n*-Pentan gewonnen werden.

Summenformel: $\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{SiO}_7\text{PW}$

Molmasse: 572.27 g/mol

Ausbeute: 27.4 mg (0.05 mmol, 80 %)

Schmelzpunkt: 84 – 86 °C

^1H -NMR (500.1 MHz, CDCl_3 , δ in ppm): $\delta = 0.31$ (s, 3H, SiCH_3); 0.48 (s, 3H, SiCH_3); 1.25 (s, 9H, $\text{PCC}(\text{CH}_3)_3$); 1.27 (d, $|^3J_{\text{P,H}}| = 14.8 \text{ Hz}$, 9H, $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$); 4.55 (d, $|^3J_{\text{P,H}}| = 8.8 \text{ Hz}$, 1H, PCH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, CDCl_3 , δ in ppm): $\delta = -1.7$ (s, SiCH_3); -1.5 (s, SiCH_3); 26.7 (d, $|^2J_{\text{P,C}}| = 8.7$ Hz, $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$); 29.2 (d, $|^3J_{\text{P,C}}| = 4.1$ Hz, $\text{PCC}(\text{CH}_3)_3$); 36.2 (s, $\text{PCC}(\text{CH}_3)_3$); 39.7 (d, $|^1J_{\text{P,C}}| = 5.4$ Hz, $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$); 97.9 (d, $|^1J_{\text{P,C}}| = 2.2$ Hz, $\text{PCC}(\text{CH}_3)_3$); 197.6 (d_{sat} , $|^2J_{\text{P,C}}| = 7.2$ Hz, $|^1J_{\text{W,C}}| = 125.8$ Hz, *cis*-CO); 198.6 (d, $|^2J_{\text{P,C}}| = 26.4$ Hz, *trans*-CO).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -dept20-NMR (59.6 MHz, CDCl_3 , δ in ppm): $\delta = 19.5$ (s, $|^2J_{\text{P,Si}}| = 11.5$ Hz)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.5 MHz, CDCl_3 , δ in ppm): $\delta = 155.6$ (s_{sat} , $|^1J_{\text{W,P}}| = 270.2$ Hz)

Spektrenchiffre: 33p5a033.17; 33m3a045.17(^{29}Si)

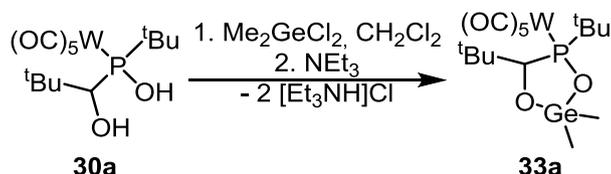
MS (EI, 70 eV, ^{184}W , ausgewählte Daten): m/z (%): 572.0 (30, $[\text{M}]^{++}$), 544.0 (23, $[\text{M-CO}]^+$), 516.0 (38, $[\text{M-2CO}]^+$), 486.0 (20, $[\text{M-C}_5\text{H}_{10}\text{O}]^+$), 460.0 (100, $[\text{M-4CO}]^+$), 430.0 (60, $[\text{M-C}_5\text{H}_{10}\text{O-2CO}]^+$), 402.0 (40, $[\text{M-C}_5\text{H}_{10}\text{O-3CO}]^+$), 374.0 (35, $[\text{M-C}_5\text{H}_{10}\text{O-4CO}]^+$), 57.0 (46, $[\text{C}_4\text{H}_9]^+$).

IR (ATR Diamant; $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}]$, ausgewählte Daten): 1919 (vs, $\nu(\text{CO})$), 1978 (m, $\nu(\text{CO})$), 2067 (s, $\nu(\text{CO})$).

Elementaranalyse:

| | | | | |
|------------|---|-------|---|------|
| berechnet: | C | 33.58 | H | 4.40 |
| gefunden: | C | 33.94 | H | 4.43 |

6.22 Darstellung von [{4,5-Bis(2-methyl-2-propyl)-2,2-dimethyl-1,3,2,4-dioxagermaphospholan- κP]pentacarbonylwolfram(0)] (34a)



In einem Schlenkgefäß wurde eine Lösung von Komplex **30a** (94.6 mg, 0.18 mmol) in Dichlormethan (3 ml) bei Raumtemperatur mit Me_2GeCl_2 (0.023 ml, 0.2 mmol) versetzt. Nach einstündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde Triethylamin (0.1 ml, Überschuß) hinzugegeben, was zu einer sofortigen Bildung eines farblosen Niederschlags führte und die Reaktionsmischung wurde eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile der Reaktionsmischung abgezogen ($2 \cdot 10^{-2}$ mbar). Extraktion des Rückstands mit *n*-Pentan (4•3 ml) gefolgt von Trocknen des Extrakts bei $2 \cdot 10^{-2}$ mbar lieferte **33a** als farblosen Feststoff. Einkristalle von **33a** konnten durch Verdampfung bei 8 °C aus einer gesättigten Lösung in *n*-Pentan gewonnen werden.

Summenformel: $\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{GeO}_7\text{PW}$

Molmasse: 616.81 g/mol

Ausbeute: 64.4 mg (0.1 mmol, 58 %)

Spektroskopischer Nachweis von Kalium[{2-methyl-2-propyloxy(2-methyl-2-propyl)phosphanid-P}pentacarbonylwolfram(0)] (35a)

Schmelzpunkt: 103 – 105 °C

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃, δ in ppm): δ = 0.75 (s, 3H, GeCH₃); 0.95 (s, 3H, GeCH₃); 1.23 (d, ³J_{P,H} = 14.6 Hz, 9H, PC(CH₃)₃); 1.28 (s, 9H, PCC(CH₃)₃); 4.34 (d, ³J_{P,H} = 8.5 Hz, 1H, PCH).

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, CDCl₃, δ in ppm): δ = 1.5 (s, GeCH₃); 2.5 (s, GeCH₃); 26.7 (d, ²J_{P,C} = 7.4 Hz, PC(CH₃)₃); 29.6 (d, ³J_{P,C} = 4.1 Hz, PCC(CH₃)₃); 36.7 (s, PCC(CH₃)₃); 39.7 (d, ¹J_{P,C} = 5.4 Hz, PC(CH₃)₃); 98.9 (d, ¹J_{P,C} = 4.6 Hz, PCC(CH₃)₃); 198.2 (d_{sat}, ²J_{P,C} = 7.4 Hz, ¹J_{W,C} = 125.9 Hz, *cis*-CO); 199.2 (d, ²J_{P,C} = 25.3 Hz, *trans*-CO).

³¹P{¹H}-NMR (202.5 MHz, CDCl₃, δ in ppm): δ = 141.9 (s_{sat}, ¹J_{W,P} = 265.4 Hz)

Spektrenchiffre: 33p5a038.17

MS (EI, 70 eV, ¹⁸⁴W, ausgewählte Daten): m/z (%): 616.0 (20, [M]⁺); 588.0 (4, [M-CO]⁺); 530.0 (11, [M-C₅H₁₀O]⁺); 502.0 (100, [M-CO-C₅H₁₀O]⁺); 474.0 (15, [M-2CO-C₅H₁₀O]⁺); 446.0 (72, [M-3CO-C₅H₁₀O]⁺); 418.0 (45, [M-4CO-C₅H₁₀O]⁺); 390.0 (15, [M-5CO-C₅H₁₀O]⁺); 57.2 (55, [C₄H₉)⁺).

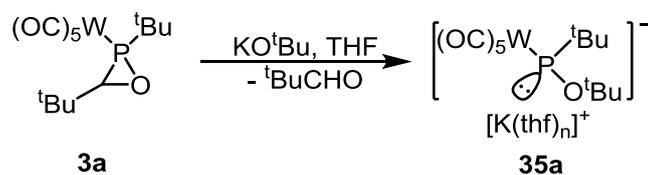
IR (ATR Diamant; $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹, ausgewählte Daten): 1892 (vs, ν (CO)), 1981 (m, ν (CO)), 2066 (s, ν (CO)).

Elementaranalyse:

| | | | | |
|------------|---|-------|---|------|
| berechnet: | C | 31.16 | H | 4.09 |
| gefunden: | C | 31.94 | H | 4.33 |

Einkristallmessung: GSTR597, JF-370A // GXray5334

6.23 Spektroskopischer Nachweis von Kalium[{2-methyl-2-propyloxy(2-methyl-2-propyl)phosphanid-κP}pentacarbonylwolfram(0)] (35a)



Oxaphosphirankomplex **3a** (34.3 mg, 0.07 mmol) und Kalium-*tert*-butanolat (7.8 mg, 0.07 mmol) wurden in einem *Young*-NMR-Rohr in THF-*d*₆ (0.6 ml) gelöst, was zu einer intensiv Rot gefärbten Reaktionsmischung führte. Diese Lösung wurde anschließend NMR-spektroskopisch untersucht. Eine weiter gehende Charakterisierung war aufgrund von Zersetzung des Produkts beim abziehen aller flüchtigen Bestandteile der Reaktionsmischung nicht gelungen, allerdings konnte durch Auffangen der flüchtigen Bestandteile in einem weiteren Schlenkkolben und Untersuchung selbiger mittels ¹H- und ¹³C{¹H}-NMR-Spektroskopie die Freisetzung von Pivalaldehyd nachgewiesen werden.

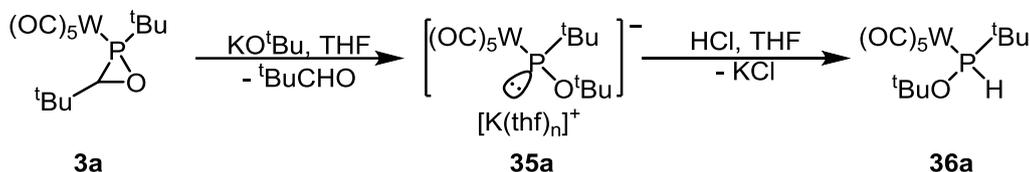
$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, THF- d_8 , δ in ppm): δ = 1.13 (d, $|^3J_{\text{P,H}}|$ = 10.8 Hz, 9H, $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$); 1.18 (s, 9H, $\text{POC}(\text{CH}_3)_3$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, THF- d_8 , δ in ppm): δ = 30.0 (d, $|^3J_{\text{P,C}}|$ = 19.6 Hz, $\text{POC}(\text{CH}_3)_3$); 30.1 (d, $|^2J_{\text{P,C}}|$ = 10.1 Hz, $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$); 35.2 (d, $|^1J_{\text{P,C}}|$ = 36.0 Hz, $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$); 71.9 (d, $|^2J_{\text{P,C}}|$ = 10.4 Hz, $\text{POC}(\text{CH}_3)_3$); 208.6 (d, $|^2J_{\text{P,C}}|$ = 4.9 Hz, *cis*-CO); 212.2 (d, $|^2J_{\text{P,C}}|$ = 12.0 Hz, *trans*-CO).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.5 MHz, THF- d_8 , δ in ppm): δ = 198.8 (s_{Sat} , $|^1J_{\text{W,P}}|$ = 76.8 Hz)

Spektrenchiffre: 18p5a009.18

6.24 Darstellung von **[{2-Methyl-2-propyloxy(2-methyl-2-propyl)phosphan- κ P}pentacarbonylwolfram(0)] (36a)**



Zu einer Lösung von Oxaphosphorinankomplex **3a** (94.6 mg, 0.19 mmol) in THF (4 ml) in einem Schlenkgefäß wurde festes Kalium-*tert*-butanolat (23.1 mg, 0.21 mmol) hinzugegeben und die Reaktionsmischung für 2 Stunden gerührt. Anschließend wurde eine Lösung von HCl (1M in Diethylether; 0.5 ml, 0.5 mmol) hinzugegeben und für weitere 30 Minuten gerührt. Abziehen des Lösemittels ($2 \cdot 10^{-2}$ mbar) gefolgt von Extraktion des Rückstands mit *n*-Pentan (4•3 ml) lieferte nach Trocknung des Extrakts bei $2 \cdot 10^{-2}$ mbar **36a** als braunes Öl.

Summenformel: $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{O}_6\text{PW}$

Molmasse: 486.10 g/mol

Ausbeute: 80.1 mg (0.16 mmol, 87 %)

Schmelzpunkt: < 25 °C

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3 , δ in ppm): δ = 1.20 (9H, d, $|^3J_{\text{P,H}}|$ = 16.6 Hz, $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$), 1.43 (9H, s, $\text{POC}(\text{CH}_3)_3$), 7.65 (1H, d, $|^1J_{\text{P,H}}|$ = 308.8 Hz, PH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, CDCl_3 , δ in ppm): δ = 26.3 (d, $|^2J_{\text{P,C}}|$ = 6.3 Hz, $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$), 29.6 (d, $|^3J_{\text{P,C}}|$ = 4.0 Hz, $\text{POC}(\text{CH}_3)_3$), 36.3 (d, $|^1J_{\text{P,C}}|$ = 28.2 Hz, $\text{PCC}(\text{CH}_3)_3$), 80.1 (d, $|^2J_{\text{P,C}}|$ = 13.2 Hz, $\text{POC}(\text{CH}_3)_3$), 197.4 (d_{sat} , $|^1J_{\text{W,C}}|$ = 125.6 Hz, $|^2J_{\text{P,C}}|$ = 7.8 Hz, *cis*-CO), 199.1 (d, $|^2J_{\text{P,C}}|$ = 25.3 Hz, *trans*-CO).

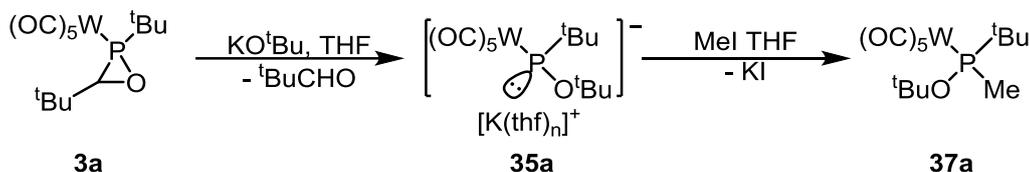
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, CDCl_3 , δ in ppm): δ = 104.3 (s_{Sat} , $|^1J_{\text{W,P}}|$ = 268.7 Hz).

Darstellung von [(Methyl(2-Methyl-2-propyloxy)(2-methyl-2-propyl)phosphan-P}pentacarbonylwolfram(0)] (37a)

MS (EI, 70 eV, ^{184}W , ausgewählte Daten): m/z (%):486.0 (25, $[\text{M}]^+$), 429.9 (18, $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_8]^+$), 401.9 (56, $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_8-\text{CO}]^+$), 373.9 (29, $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_8-2\text{CO}]^+$), 346.0 (82, $[\text{M}-5\text{CO}]^+$), 343.9 (86, $[\text{M}-2\text{ tBu}-\text{CO}]^+$), 57.1 (100, $[\text{tBu}]^+$).

IR (ATR Diamant; $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$, ausgewählte Daten): 1906 (vs, $\nu(\text{CO})$), 1980 (m, $\nu(\text{CO})$), 2071 (s, $\nu(\text{CO})$).

6.25 Darstellung von [(Methyl(2-Methyl-2-propyloxy)(2-methyl-2-propyl)phosphan- κP)pentacarbonylwolfram(0)] (37a)



Zu einer Lösung von Oxaphosphorinankomplex **3a** (106.5 mg, 0.21 mmol) in THF (5 ml) in einem Schlenkgefäß wurde festes Kalium-*tert*-butanolat (26.5 mg, 0.24 mmol) hinzugegeben und die Reaktionsmischung für 2 Stunden gerührt. Anschließend wurde Iodmethan (1 Tropfen, Überschuß) hinzugegeben und für weitere 30 Minuten gerührt. Abziehen des Lösemittels ($2 \cdot 10^{-2}$ mbar) gefolgt von Extraktion des Rückstands mit *n*-Pentan (4•4 ml) lieferte nach Trocknung des Extrakts bei $2 \cdot 10^{-2}$ mbar **37a** als gelbes Öl.

| | |
|----------------------|---|
| Summenformel: | $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{PW}$ |
| Molmasse: | 500.13 g/mol |
| Ausbeute: | 60.0 mg (0.12 mmol, 57 %) |
| Schmelzpunkt: | < 25 °C |

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, C_6D_6 , δ in ppm): δ = 0.90 (9H, d, $^3J_{\text{P,H}} = 15.2$ Hz, $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$), 1.10 (9H, d, $^4J_{\text{P,H}} = 0.5$ Hz, $\text{POC}(\text{CH}_3)_3$), 1.45 (3H, d, $^2J_{\text{P,H}} = 4.2$ Hz, PCH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, C_6D_6 , δ in ppm): δ = 22.0 (d, $^1J_{\text{P,C}} = 11.3$ Hz, PCH_3), 24.4 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 6.5$ Hz, $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$), 30.9 (d, $^3J_{\text{P,C}} = 3.2$ Hz, $\text{POC}(\text{CH}_3)_3$), 37.3 (d, $^1J_{\text{P,C}} = 31.4$ Hz, $\text{PCC}(\text{CH}_3)_3$), 80.1 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 12.6$ Hz, $\text{POC}(\text{CH}_3)_3$), 198.9 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 7.8$ Hz, *cis*-CO), 199.6 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 24.2$ Hz, *trans*-CO).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, C_6D_6 , δ in ppm): δ = 128.6 (s_{sat} , $^1J_{\text{W,P}} = 270.8$ Hz).

Spektrenchiffre: 14m3a016.17

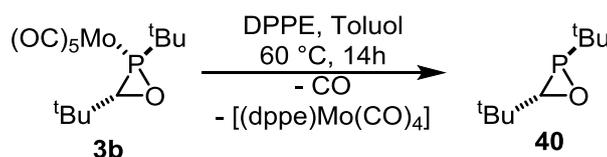
MS (EI, 70 eV, ^{184}W , ausgewählte Daten): m/z (%):500.0 (24, $[\text{M}]^+$), 443.9 (16, $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_8]^+$), 416.0 (40, $[\text{M}-3\text{CO}]^+$), 388.0 (29, $[\text{M}-4\text{CO}]^+$), 386.0 (30, $[\text{M}-2\text{ tBu}]^+$), 360.0 (88, $[\text{M}-5\text{CO}]^+$), 358.0 (96, $[\text{M}-2\text{ tBu}-\text{CO}]^+$), 57.1 (100, $[\text{tBu}]^+$).

IR (ATR Diamant; $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$, ausgewählte Daten): 1901 (vs, $\nu(\text{CO})$), 1975 (m, $\nu(\text{CO})$), 2068 (s, $\nu(\text{CO})$).

Elementaranalyse:

| | | | | |
|------------|---|-------|---|------|
| berechnet: | C | 33.62 | H | 4.23 |
| gefunden: | C | 33.35 | H | 4.42 |

6.26 Darstellung und spektroskopischer Nachweis von *trans*-2,3-Bis(2-methyl-2-propyl)-oxaphosphiran (40)



In einem Schlenkgefäß wurde Oxaphosphirankomplex **3b** (143.4 mg, 0.35 mmol) in Toluol (5 ml) gelöst und mit DPPE (153.0 mg, 0.38 mmol) versetzt. Diese Mischung wurde daraufhin in einem Schlenkcolben mit Teflonhahn für 14 Stunden bei 60 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden alle flüchtigen Bestandteile der Reaktionsmischung durch Anlegen von Unterdruck ($2 \cdot 10^{-2}$ mbar) in einem weiteren Schlenkcolben kondensiert. Die so erhaltene Lösung enthielt neben dem Lösemittel nur reines *trans*-**40**. Für die NMR-spektroskopische Charakterisierung wurde die Reaktion in analoger Weise in Toluol- d_8 durchgeführt. **40** konnte weder durch Kristallisation noch durch fraktionierte Kondensation als Reinsubstanz erhalten werden, da **40** mit Toluol ein Azeotrop bildete.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, Toluol- d_8 , δ in ppm): δ = 0.80 (9H, d, $|^3J_{\text{P,H}}|$ = 11.8 Hz, $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$); 0.94 (9H, d, $|^{4/5}J_{\text{P,H}}|$ = 0.8 Hz, $\text{PCC}(\text{CH}_3)_3$); 2.73 (1H, s, $\text{P}(\text{O})\text{CH}(\text{tBu})$).

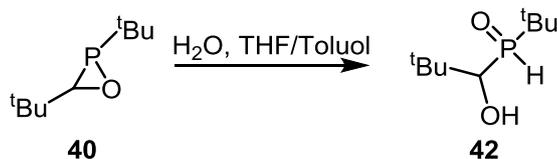
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, Toluol- d_8 , δ in ppm): δ = 25.6 (d, $|^2J_{\text{P,C}}|$ = 19.1 Hz (H_3C) $_3\text{CP}$); 27.0 (d, $|^{3/4}J_{\text{P,C}}|$ = 5.2 Hz, $\text{PCC}(\text{CH}_3)_3$); 29.8 (d, $|^1J_{\text{P,C}}|$ = 43.9 Hz, (H_3C) $_3\text{CP}$); 32.3 (d, $|^{2/3}J_{\text{P,C}}|$ = 5.7 Hz, $\text{PCC}(\text{CH}_3)_3$); 63.5 (d, $|^{1/2}J_{\text{P,C}}|$ = 14.2 Hz, $\text{P}(\text{O})\text{CH}(\text{tBu})$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.5 MHz, Toluol- d_8 , δ in ppm): δ = -23.7 (s).

Spektrenchiffre: 34p5a025.17; 03p5a036.18.

MS (LIFDI): m/z (%): 174.1 (2, $[\text{M}]^+$); 92.1 (100, $[\text{Toluol}]^+$).

6.27 Darstellung und spektroskopischer Nachweis von (2,2-Dimethyl-1-hydroxypropyl)(2-methyl-2-propyl)phosphanoxid (42)



Eine nach der oben beschriebenen Methode hergestellte Lösung des Oxaphosphirans **40** in Toluol (ca. 4 ml, ausgehend von 0.19 mmol **3b**) wurde bei Raumtemperatur mit 1 ml THF und einem Tropfen deionisiertem und entgastem Wasser versetzt. Nach einer Stunde Rühren bei Raumtemperatur wurden alle flüchtigen Bestandteile der Reaktionsmischung abgezogen ($2 \cdot 10^{-2}$ mbar). Waschen mit *n*-Pentan ($2 \cdot 1$ ml) und anschließendes Trocknen bei vermindertem Druck ($2 \cdot 10^{-2}$ mbar) lieferte **42** als farblosen Feststoff.

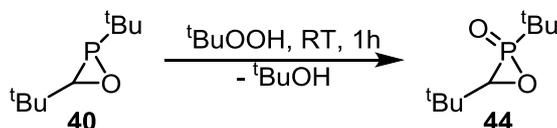
$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CDCl_3 , δ in ppm): $\delta = 1.17$ (9H, s, $\text{PCC}(\text{CH}_3)_3$), 1.25 (9H, d, $|^3J_{\text{P,H}}| = 15.3$ Hz, $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$), 3.70 (1H, dd, $|^2J_{\text{P,H}}| = 2.3$ Hz, $|^3J_{\text{H,H}}| = 6.0$ Hz, PCHOH), 6.39 (1H, dd, $|^1J_{\text{P,H}}| = 449.4$ Hz, $|^3J_{\text{H,H}}| = 6.0$ Hz, PH); Das Proton der OH -Funktion konnte, wahrscheinlich aufgrund eines H/D-Austauschs mit dem als Lösemittel verwendeten CDCl_3 , nicht gefunden werden.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, CDCl_3 , δ in ppm): $\delta = 24.7$ (d, $|^2J_{\text{P,C}}| = 1.1$ Hz, $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$), 26.0 (d, $|^3J_{\text{P,C}}| = 4.4$ Hz, $\text{PCC}(\text{CH}_3)_3$), 31.5 (d, $|^1J_{\text{P,C}}| = 62.4$ Hz, $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$), 36.0 (d, $|^2J_{\text{P,C}}| = 0.6$ Hz $\text{PCC}(\text{CH}_3)_3$), 74.8 (d, $|^1J_{\text{P,C}}| = 72.7$ Hz, $\text{PCC}(\text{CH}_3)_3$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.5 MHz, CDCl_3 , δ in ppm): $\delta = 55.2$ (s).

Spektrenchiffre: 15p5a002.18.

6.28 Darstellung und spektroskopischer Nachweis von 2,3-Bis(2-methyl-2-propyl)-oxaphosphiran-P-oxid (44)



Eine nach der oben beschriebenen Methode hergestellte Lösung des Oxaphosphirans **40** in Toluol (ca. 8 ml; ausgehend von 0.36 mmol **3b**) wurde bei Raumtemperatur mit 0.1 ml einer Lösung von *tert*-Butylhydroperoxid (5 – 6 M in Decan) versetzt. Nach einstündigem Rühren bei Raumtemperatur wurden alle flüchtigen Bestandteile der Reaktionsmischung abgezogen ($2 \cdot 10^{-2}$ mbar). Waschen mit *n*-Pentan ($5 \cdot 1$ ml) und anschließendes Trocknen bei vermindertem Druck ($2 \cdot 10^{-2}$ mbar) lieferte **44** als farblosen Feststoff.

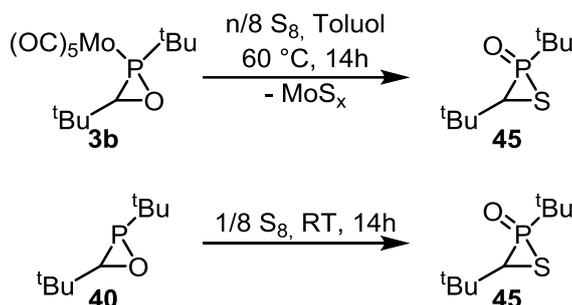
$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6 , δ in ppm): $\delta = 1.13$ (9H, d, $|^3J_{\text{P,H}}| = 15.1$ Hz, $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$); 1.21 (9H, s, $\text{PCC}(\text{CH}_3)_3$); 3.56 (1H, d, $|^{2/3}J_{\text{P,H}}| = 0.6$ Hz, $\text{PCH}(\text{tBu})$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, C_6D_6 , δ in ppm): δ = 24.1 (s, $(\text{H}_3\text{C})_3\text{CP}$); 26.8 (d, $|^{3/4}J_{\text{P,C}}| = 4.9$ Hz, $\text{PCC}(\text{CH}_3)_3$); 33.1 (d, $|^1J_{\text{P,C}}| = 88.8$ Hz, $(\text{H}_3\text{C})_3\text{CP}$); 36.3 (s, $\text{PCC}(\text{CH}_3)_3$); 73.1 (d, $|^{1/2}J_{\text{P,C}}| = 88.0$ Hz, $\text{PCH}(\text{tBu})$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.5 MHz, C_6D_6 , δ in ppm): δ = 61.7 (s).

Spektrenchiffre: 21p5a006.18.

6.29 Darstellung und spektroskopischer Nachweis von 2,3-Bis(2-methyl-2-propyl)-thiaphosphiran-P-oxid (45)



Method A: In einem Schlenkgefäß wurde Oxaphosphirankomplex **3b** (180.3 mg, 0.44 mmol) in Toluol (5 ml) gelöst und mit Schwefel (49.1 mg, 1.5 mmol) versetzt. Diese Mischung wurde daraufhin in einem Schlenkcolben mit Teflonhahn für 14 Stunden bei 60°C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden alle flüchtigen Bestandteile der Reaktionsmischung abgezogen ($2 \cdot 10^{-2}$ mbar) und der Rückstand wurde mit *n*-Pentan (3·4 ml) extrahiert. Trocknen des Rückstands lieferte **45** als gelblichen Feststoff.

Method B: Eine nach der oben beschriebenen Methode hergestellte Lösung des Oxaphosphirans **40** in Toluol (ca. 3 ml, ausgehend von 0.15 mmol **3b**) wurde bei Raumtemperatur mit 1 ml THF und eine Spatelspitze Schwefel versetzt. Nach 24 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wurden alle flüchtigen Bestandteile der Reaktionsmischung abgezogen ($2 \cdot 10^{-2}$ mbar). Extraktion des Rückstands mit *n*-Pentan (3·2 ml) und anschließendes Trocknen bei vermindertem Druck ($2 \cdot 10^{-2}$ mbar) lieferte **45** als gelblichen Feststoff.

^1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6 , δ in ppm): δ = 1.06 (9H, d, $|^3J_{\text{P,H}}| = 21.4$ Hz, $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$); 1.18 (9H, d, $|^{4/5}J_{\text{P,H}}| = 0.9$ Hz, $\text{PCC}(\text{CH}_3)_3$); 2.67 (1H, d, $|^{2/3}J_{\text{P,H}}| = 1.8$ Hz, $\text{PCH}(\text{tBu})$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, C_6D_6 , δ in ppm): δ = 26.2 (d, $|^{3/4}J_{\text{P,C}}| = 2.6$ Hz, $\text{PCC}(\text{CH}_3)_3$); 28.9 (d, $|^2J_{\text{P,C}}| = 5.8$ Hz, $(\text{H}_3\text{C})_3\text{CP}$); 33.8 (d, $|^{2/3}J_{\text{P,C}}| = 3.6$ Hz, $\text{PCC}(\text{CH}_3)_3$); 40.9 (d, $|^1J_{\text{P,C}}| = 47.5$ Hz, $(\text{H}_3\text{C})_3\text{CP}$); 42.8 (d, $|^{1/2}J_{\text{P,C}}| = 20.0$ Hz, $\text{PCH}(\text{tBu})$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, C_6D_6 , δ in ppm): δ = 21.5 (s).

Spektrenchiffre: 34m3b043.17.

7 Literatur

- [1] F. Krafft, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 660–671.
- [2] E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie*, 7. Aufl., de Gruyter, Berlin, **2007**, S. 463 - 465.
- [3] A. Carvalho, M. Wang, X. Zhu, A. S. Rodin, H. Su, A. H. Castro Neto, *Nat. Rev. Mater.* **2016**, *1*, 16061.
- [4] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 91. Aufl., de Gruyter, Berlin, **1985**, S. 618ff.
- [5] N. Gilbert, *Nature* **2009**, *461*, 716–718.
- [6] M. Peruzzini, L. Gonsalvi (Hrsg.) *Catalysis by metal complexes*, Vol. 37, Springer, Dordrecht, **2011**.
- [7] a) S. Bourbigot, S. Duquesne, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 2283–2300; b) S. Bourbigot, G. Fontaine, *Polym. Chem.* **2010**, *1*, 1413–1422.
- [8] L. D. Quin, *A guide to organophosphorus chemistry*, Wiley, New York, **2000**.
- [9] K. Diemert, A. Hinz, W. Kuchen, D. Lorenzen, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *393*, 379–387.
- [10] K. B. Dillon, F. Mathey, J. F. Nixon, *Phosphorus: The carbon copy, From organophosphorus to phospho-organic chemistry*, Wiley, Chichester, **1998**.
- [11] J. A. Bull, R. A. Croft, O. A. Davis, R. Doran, K. F. Morgan, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 12150–12233.
- [12] J. B. Sweeney, *Chem. Soc. Rev.* **2002**, *31*, 247–258.
- [13] A. H. Romero, *Struct. Chem.* **2018**, doi: 10.1007/s11224-018-1139-8.
- [14] A. Espinosa, R. Streubel, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 3166–3178.
- [15] a) V. I. Minkin, *Pure and Applied Chemistry* **1999**, *71*, 1919–1981; b) S. E. Wheeler, K. N. Houk, P. v. R. Schleyer, W. D. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2547–2560.
- [16] J. Herzberger, K. Niederer, H. Pohlitz, J. Seiwert, M. Worm, F. R. Wurm, H. Frey, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 2170–2243.
- [17] H. Yue, Y. Zhao, X. Ma, J. Gong, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 4218–4244.
- [18] T. Eicher, S. Hauptmann, *Chemie der Heterocyclen, Struktur, Reaktionen und Synthesen*, Thieme, Stuttgart, **1994**.
- [19] R. Hoffmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 711–724.
- [20] A. Espinosa, E. de las Heras, R. Streubel, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 6132–6140.

-
- [21] W. W. Schöllner in *Multiple bonds and low coordination in phosphorus chemistry*, M. Regitz, O. J. Scherer, R. Appel (Hrsg.), Thieme, Stuttgart, **1990**, S. 23.
- [22] A. Espinosa Ferao, R. Streubel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, 2707–2712.
- [23] E. Niecke, W. Flick, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, *12*, 585–586.
- [24] G.-V. Rösenthaller, K. Sauerbrey, R. Schmutzler, *Chem. Ber.* **1978**, *111*, 3105–3111.
- [25] S. Bauer, A. Marinetti, L. Ricard, F. Mathey, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1166–1167.
- [26] R. Streubel, A. Kusenberg, J. Jeske, P. G. Jones, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2427–2428.
- [27] Y. Inubushi, N. H. Tran Huy, L. Ricard, F. Mathey, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *533*, 83–86.
- [28] R. Streubel, A. Ostrowski, H. Wilkens, F. Ruthe, J. Jeske, P. G. Jones, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 378–381.
- [29] A. Özbolat, G. von Frantzius, J. M. Pérez, M. Nieger, R. Streubel, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2007**, *46*, 9327–9330.
- [30] J. Marinas Pérez, *Synthesis, structures and reactivity studies of P-bis(trimethylsilyl)methyl-substituted sigma-3-lambda-3-oxaphosphirane complexes*, Dissertation, Universität Bonn, **2010**.
- [31] C. Albrecht, M. Bode, J. M. Pérez, J. Daniels, G. Schnakenburg, R. Streubel, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 2654–2665.
- [32] M. Bode, G. Schnakenburg, P. G. Jones, R. Streubel, *Organometallics* **2008**, *27*, 2664–2667.
- [33] V. Nesterov, G. Schnakenburg, A. Espinosa, R. Streubel, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 12343–12349.
- [34] C. Murcia García, A. Espinosa Ferao, G. Schnakenburg, R. Streubel, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 2378–2385.
- [35] M. Bode, J. Daniels, R. Streubel, *Organometallics* **2009**, *28*, 4636–4638.
- [36] R. Streubel, A. Özbolat-Schön, G. von Frantzius, H. Lee, G. Schnakenburg, D. Gudat, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 3313–3325.
- [37] M. Klein, *Untersuchungen zu Synthese und Reaktivität von Donor-substituierten sigma3lambda3-Oxaphosphiran-Komplexen*, Dissertation, Universität Bonn, **2015**.
- [38] U. Kunze, S. B. Sastrawan, *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 3149–3158.

-
- [39] R. Streubel, A. Schmer, A. W. Kyri, G. Schnakenburg, *Organometallics* **2017**, *36*, 1488–1495.
- [40] A. W. Kyri, V. Nesterov, G. Schnakenburg, R. Streubel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 10809–10812.
- [41] J. Marinas Pérez, M. Klein, A. W. Kyri, G. Schnakenburg, R. Streubel, *Organometallics* **2011**, *30*, 5636–5640.
- [42] C. Murcia-García, A. Bauzá, G. Schnakenburg, A. Frontera, R. Streubel, *CrystEngComm* **2015**, *17*, 1769–1772.
- [43] R. Streubel, M. Klein, G. Schnakenburg, *Organometallics* **2012**, *31*, 4711–4715.
- [44] L. Abdrakhmanova, G. Schnakenburg, A. Espinosa, R. Streubel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 1727–1734.
- [45] M. Klein, C. Albrecht, G. Schnakenburg, R. Streubel, *Organometallics* **2013**, *32*, 4938–4943.
- [46] L. Abdrakhmanova, A. Espinosa, R. Streubel, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 10510–10514.
- [47] C. Murcia Garcia, *Investigations on the synthesis and reactivity of $\delta\lambda^3$ -oxaphosphirane complexes with fluorinated C-substituents*, Dissertation, Universität Bonn, **2017**.
- [48] H. Lang, G. Mohr, O. Scheidsteger, G. Huttner, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 574–596.
- [49] J. Faßbender, N. Künemund, A. Espinosa Ferao, G. Schnakenburg, R. Streubel, *Organometallics* **2018**, *37*, 1331–1336.
- [50] J. Fassbender, G. Schnakenburg, A. Espinosa Ferao, R. Streubel, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 9347–9354.
- [51] R. Streubel, A. W. Kyri, L. Duan, G. Schnakenburg, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 2088–2097.
- [52] N. Künemund, *Untersuchung zur Erzeugung und Reaktivität von Li/Cl- und M/OR-Phosphinidenoidkomplexen mit sterisch wenig anspruchsvollen P-Substituenten*, Diplomarbeit, Universität Bonn, **2014**.
- [53] A. Marinetti, S. Bauer, L. Ricard, F. Mathey, *Organometallics* **1990**, *9*, 793–798.
- [54] M. Bode, *Beiträge zur Chemie übergangsmetallkoordinierter P-Cp* substituierter Heterocyklen und P,C-Käfigverbindungen*, Dissertaion, Universität Bonn, **2009**.
-

-
- [55] A. Özolat-Schön, *Darstellung, Eigenschaften und Reaktionen von Li/X-Phosphinidenoidkomplexen*, Dissertation, Universität Bonn, **2011**.
- [56] R. Streubel, M. Bode, J. Marinas Pérez, G. Schnakenburg, J. Daniels, M. Nieger, P. G. Jones, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, 635, 1163–1171.
- [57] M. Schröder, *Oxaphosphiranes, Synthesis, Structures and Reactivity*, Dissertation, Universität Kaiserslautern, **1999**.
- [58] H. Friebolin, *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie, Eine Einführung*, 2. Aufl., VCH, Weinheim, **1992**.
- [59] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, Teubner Verlag, Stuttgart, **1994**, S. 208ff.
- [60] *CRC Handbook of Chemistry and Physics, Internet Version 2005*, <<http://www.hbcnpnetbase.com>>, D. R. Lide (Hrsg.), CRC Press, Boca Raton, FL, **2005**.
- [61] P. Junker, R. Streubel, *unveröffentlichte Ergebnisse*.
- [62] A. Marinetti, F. Mathey, *Organometallics* **1987**, 6, 2189–2191.
- [63] a) K. Hirao, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, 190, 374–380; b) K. Hirao, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, 196, 397–403.
- [64] B. Wang, C. H. Lake, K. Lammertsma, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 1690–1695.
- [65] C. Murcia García, A. Bauzá, G. Schnakenburg, A. Frontera, R. Streubel, *Chem. Commun.* **2017**, 53, 933–936.
- [66] R. Brückner, *Reaktionsmechanismen, Organische Reaktionen, Stereochemie, moderne Synthesemethoden*, 3. Aufl., Springer Spektrum, Berlin, Heidelberg, **2015**.
- [67] M. Baudler, F. Salzer, J. Hahn, *Z. Naturforsch.* **1982**, 37B, 1529–1533.
- [68] P. Junker, *Synthese von Oxaphosphiran- und 1,3,2-Dioxaphosphol-4-en-Komplexen basierend auf Reaktionen von Li/Cl-Phosphinidenoid-Metall(0)-Komplexen mit Diketonen*, Bachelorarbeit, Universität Bonn, **2014**.
- [69] H. Helten, J. Marinas Pérez, J. Daniels, R. Streubel, *Organometallics* **2009**, 28, 1221–1226.
- [70] B. L. Booth, K. O. Jibodu, M. F. J. R. P. Proença, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1983**, 1067–1073.
- [71] J. Marinas Pérez, H. Helten, B. Donnadieu, C. A. Reed, R. Streubel, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2010**, 49, 2615–2618.
-

-
- [72] R. L. Keiter, J. G. Verkade, *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 2115–2120.
- [73] F. Mercier, F. Mathey, C. Afiong-Akpan, J. F. Nixon, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *348*, 361–367.
- [74] A. Espinosa Ferao, R. Streubel, *unveröffentlichte Ergebnisse*.
- [75] A. W. Kyri, F. Gleim, A. García Alcaraz, G. Schnakenburg, A. Espinosa Ferao, R. Streubel, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 7123–7126.
- [76] Y. Hao, C. Zhang, Y. Mei, R. Tian, Z. Duan, F. Mathey, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 8284–8290.
- [77] H. D. Flack, G. Bernardinelli, *Chirality* **2008**, *20*, 681–690.
- [78] L. Duan, G. Schnakenburg, J. Daniels, R. Streubel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *2012*, 3490–3499.
- [79] M. Klein, G. Schnakenburg, A. Espinosa Ferao, N. Tokitoh, R. Streubel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, *2016*, 685–690.
- [80] A. Espinosa Ferao, B. Deschamps, F. Mathey, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1993**, *130*, 695–699.
- [81] T. Korenaga, K. Abe, A. Ko, R. Maenishi, T. Sakai, *Organometallics* **2010**, *29*, 4025–4035.
- [82] G. Kim-Suan, K. L. Hian, T. S. Andy Hor, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *460*, 197–202.
- [83] R. L. Keiter, S. L. Kaiser, N. P. Hansen, J. W. Brodack, L. W. Cary, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 283–284.
- [84] H. B. Linden, *Eur. J. Mass Spectrom.* **2004**, *10*, 459–468.
- [85] R. Appel, F. Knock, H. Kunze, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 159.
- [86] T. A. van der Knaap, F. Bickelhaupt, *Phosphorus and Sulfur* **1983**, *18*, 47–50.
- [87] C. C. Santini, J. Fischer, F. Mathey, A. Mitschler, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5809–5815.
- [88] E. Niecke, E. Symalla, *Chimia* **1985**, *39*, 320–322.
- [89] K. Toyota, K. Shimura, H. Takahashi, M. Yoshifuji, *Chem. Lett.* **1994**, *23*, 1927–1930.
- [90] A. Espinosa, R. Streubel, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 3166–3178.
- [91] I. D. Eubanks, F. J. Abbott, *Anal. Chem.* **1969**, *41*, 1708–1709.
- [92] W. L. F. Armarego, C. L. L. Chai, *Purification of laboratory chemicals*, 6. Aufl., Elsevier/BH, Oxford, **2009**.
-

-
- [93] W. Schlenk, J. Appenrodt, A. Michael, A. Thal, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1914**, 47, 473–490.
- [94] J. Geier, H. Rügger, H. Grützmacher, *Dalton Trans.* **2006**, 129–136.
- [95] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, 29, 2176–2179.
- [96] a) G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2008**, A64, 112–122; b) G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2015**, A71, 3–8; c) G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2015**, C71, 3–8.
- [97] L. J. Farrugia, *J Appl Crystallogr* **2012**, 45, 849–854.
- [98] *Diamond - Crystal and Molecular Structure Visualization*, Crystal Impact - Dr. H. Putz & Dr. K. Brandenburg GbR, Kreuzherrenstr. 102, 53227 Bonn, Germany, <http://www.crystalimpact.com/diamond>.
- [99] ORCA, *An ab initio, DFT and semiempirical SCF-MO package*. Written by F. Neese, Max Planck Institute for Bioinorganic Chemistry, D-45470 Mülheim/Ruhr, 2012. Version 3.0.3. Web page: <http://www.cec.mpg.de/forum/portal.php>. F. Neese, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2012**, 2, 73–78.
- [100] a) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785–789; b) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648–5652.
- [101] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Physical chemistry chemical physics : PCCP* **2005**, 7, 3297–3305.
- [102] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, 132, 154104.
- [103] D. Andrae, U. Huermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preu, *Theoret. Chim. Acta* **1990**, 77, 123–141.
- [104] A. Klamt, G. Schüürmann, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1993**, 799–805.
- [105] A. Klamt, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 2224–2235.
- [106] A. Bergner, M. Dolg, W. Küchle, H. Stoll, H. Preuß, *Molecular Physics* **1993**, 80, 1431–1441.
- [107] C. Riplinger, B. Sandhoefer, A. Hansen, F. Neese, *J. Chem. Phys.* **2013**, 139, 134101.
- [108] J. A. Pople, M. Head-Gordon, K. Raghavachari, *J. Chem. Phys.* **1987**, 87, 5968–5975.
- [109] a) P.-O. Löwdin, *J. Chem. Phys.* **1950**, 18, 365–375; b) P.-O. Löwdin, *Adv. Quantum Chem.* **1970**, 5, 185–199; c) A. Szabo, N. S. Ostlund, *Modern*

-
- Quantum Chemistry, Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Dover Publications, Newburyport, **2012**.
- [110] William Humphrey, Andrew Dalke, Klaus Schulten, *J. Mol. Graphics* **1996**, *14*, 33–38.
- [111] U. Koelle, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *133*, 53–58.
- [112] Hermann, W. A.; Brauer, G. *Synthetic Methods of organometallic and inorganic Chemistry, Vol. 3: Phosphorus, arsenic, antimony, and bismuth*, H. H. Karsch (Hrsg.), Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1996**, S. 55.
- [113] J. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 146401.

Anhang

Anhang A: Abkürzungsverzeichnis

| | | | |
|-------------------------------|---|-------------------|---|
| Å | Ångström ($1 \cdot 10^{-10}$ m) | E | Heteroelement (O, N, S, P, Si, Ge) |
| ATR | Attenuated Total Reflection | ΔE | Energiedifferenz / Reaktionsenergie |
| au | atomic unit | $\Delta E^\#$ | Aktivierungsenergie |
| Äq. | Äquivalent | EA | Elementaranalyse |
| BDE | Bindungsdissoziationsenergie | ECP | effective core potential |
| ber. | berechnet | EI | Elektronenstoß-Ionisation |
| br | breites Signal | Et ₂ O | Diethylether |
| bzw. | beziehungsweise | eV | Elektronenvolt |
| °C | Grad Celcius | evtl. | eventuell |
| CCSD(T) | coupled cluster single double (Triple) | gef. | Gefunden |
| CDCl ₃ | deutერიertes Chloroform | GIAO | gauge invariant atomic orbitals |
| CEPA | coupled electron-pair approximation | h | Höhe / Stunden |
| C ₆ D ₆ | deutერიertes Benzol | ΔH | Bindungsenergie |
| COSMO | conductor-like screening model | HMBC | Heteronuclear Multiple Bond Correlation |
| Cp | Cyclopentadienyl | HMQC | Heteronuclear Multiple-Quantum Correlation |
| Cp* | 1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadienyl | HOMO | höchstes besetztes Orbital |
| CSD | Cambridge Structural Database (Kristallstrukturdatenbank) | HT-NMR | Hochtemperatur-NMR |
| δ | chemische Verschiebung in ppm | Hz | Hertz |
| Δ | thermische Reaktion | i.d.R. | in der Regel |
| d | Tage / Dublett | <i>i</i> Pr | <i>iso</i> -Propyl- |
| DEPT | Distortionless Enhancement by Polarization | IR | Infrarot |
| DFT | Dichtefunktionaltheorie | $^n J_{X,Y}$ | Kopplungskonstante (von Element X mit Element Y über n Bindungen) in Hz |
| DLPNO | domain-based local pair natural orbital | K | Kelvin |
| | | kcal | Kilokalorien |
| | | L | Ligand |

| | | | |
|-----------------|--|----------------------------|---------------------------------------|
| λ | Wellenlänge in nm | | quadratische Abweichung) |
| LDA | Lithiumdiisopropylamid | | |
| LM | Lösungsmittel | RT | Raumtemperatur |
| LPNO | local pair natural orbital | s. | siehe |
| Lsg. | Lösung | s | Singulett / strong |
| LUMO | niedrigstes unbesetztes Orbital | SET | Single-electron-transfer |
| | | sh | shoulder |
| m | Multipllett / medium | T | Temperatur |
| M | Metall / Molare Masse [g/mol] | t | Triplett / Zeit |
| | | ^t Bu | <i>tert</i> -Butyl- |
| [M] | Übergangsmetallpenta-carbonylfragment | THF | Tetrahydrofuran |
| <i>m</i> -CPBA | <i>meta</i> -Chlorperoxybenzoesäure | THF- <i>d</i> ₈ | deuteriertes Tetrahydrofuran |
| <i>m</i> -CBA | <i>meta</i> -Chlorbenzoesäure | Trt | Triphenylmethyl (CPh ₃) |
| Me | Methyl- | ÜZ | Übergangszustand |
| Mes | 1,3,5-trimethylphenyl- | X | Halogen / Abgangsgruppe |
| min | Minuten | $\tilde{\nu}$ | Wellenzahl [cm ⁻¹] |
| ML _n | Übergangsmetall-fragment | ν | Valenzschwingung |
| MS | Massenspektrometrie | vgl. | vergleiche |
| m/z | Masse-Ladungs-Quotient | vs | very strong |
| | | w | weak |
| NBO | Natürlichen Bindungorbitalanalyse | WBI | Wiberg-Bindungs-Indizes |
| NHC | N-heterocyclisches Carben | q ^N | natürliche Ladung |
| | | ZPE | Zero-point energy (Nullpunktsenergie) |
| NMR | Magnetische Kernresonanz Spektroskopie | | |
| % | Prozent | | |
| PE | Petrolether | | |
| Ph | Phenyl- | | |
| ppm | parts per million | | |
| q | Quartett | | |
| R | organischer Rest | | |
| $\rho(r)$ | Elektronendichteverteilung | | |
| rmsd | root-mean-square deviation (mittlere | | |

Anhang B: Kristallographische Daten

B.1 [{Dichlor(2-methyl-2-propyl)phosphan-κP}pentacarbonylwolfram(0)] (1a)

Einkristalle wurden aus einer gesättigten Lösung von **1a** in *n*-Pentan bei -20 °C gewonnen.

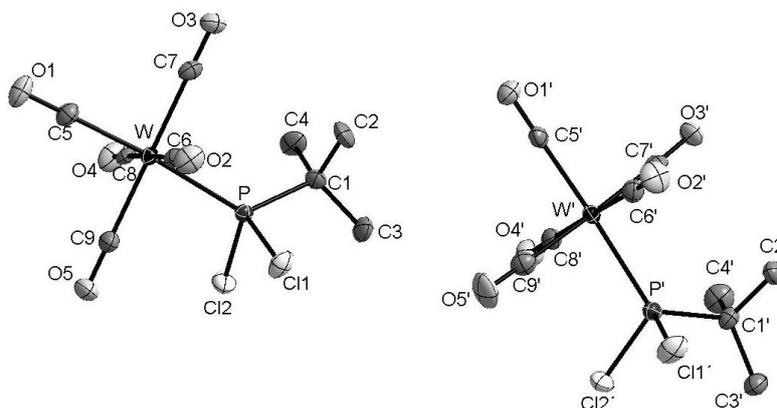


Abbildung B.1: Molekülstruktur von **1a** im Einkristall.

Tabelle B.1: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von **1a**

| | | |
|---|--|----------------------|
| Identifikationscode | GSTR420, JF-80 // GXray4002 | |
| Grätetyp | STOE IPDS-2T | |
| Summenformel | C ₉ H ₉ Cl ₂ O ₅ PW | |
| Molare Masse /g•mol ⁻¹ | 482.88 | |
| Temperatur/K | 123 | |
| Kristallsystem | Triklin | |
| Raumgruppe | P $\bar{1}$ | |
| Elementarzelle | a 9.0465(5) Å | α 113.520(4)° |
| | b 13.1603(7) Å | β 100.515(4)° |
| | c 13.7027(7) Å | γ 90.169(4)° |
| Elementarzellenvolumen/Å ³ | 1465.51(14) | |
| Z, berechnete Dichte/g•cm ⁻³ | 4, 2.189 | |
| Absorptionskoeffizient/mm ⁻¹ | 8.362 | |
| F(000) | 904.0 | |
| Kristallgröße/mm ³ | 0.21 • 0.2 • 0.06 | |
| Absorptionskorrektur | Integrativ | |
| min. und max. Transmission | 0.0542; 0.2269 | |
| Strahlungsquelle (Wellenlänge) | MoK α (0.71073 Å) | |
| Gemessener 2 Θ Bereich/° | 5.476 bis 51.998° | |
| Vollständigkeit für $\Theta = 51.998$ | 97.6 % | |
| Indexgrößen | -11 \leq h \leq 11, -16 \leq k \leq 16, -16 \leq l \leq 16 | |
| Reflexe gemessen/unabhängig | 10453 / 5627 [R _{int} = 0.0342, R _{sigma} = 0.0467] | |
| Daten / Restraints / Parameter | 5627/0/331 | |
| Goodness-of-fit an F ² | 0.874 | |
| Endgültige R-Werte (I \geq 2 σ (I)) | R ₁ = 0.0219, wR ₂ = 0.0446 | |
| R-Werte (alle Daten) | R ₁ = 0.0326, wR ₂ = 0.0458 | |
| Größtes Maximum / Minimum / e•Å ⁻³ | 1.27/-1.45 | |

Tabelle B.2: Bindungslängen von 1a.

| Atom | Atom | Bindungslänge /Å | Atom | Atom | Bindungslänge /Å |
|------|------|------------------|------|------|------------------|
| W | P | 2.4425(12) | W' | P' | 2.4576(12) |
| W | C5 | 2.027(5) | W' | C5' | 2.012(5) |
| W | C6 | 2.064(5) | W' | C6' | 2.065(5) |
| W | C7 | 2.048(5) | W' | C7' | 2.036(5) |
| W | C8 | 2.038(5) | W' | C8' | 2.048(5) |
| W | C9 | 2.055(5) | W' | C9' | 2.050(5) |
| Cl1 | P | 2.0449(15) | Cl1' | P' | 2.0483(16) |
| Cl2 | P | 2.0475(17) | Cl2' | P' | 2.0442(19) |
| P | C1 | 1.858(5) | P' | C1' | 1.861(5) |
| O1 | C5 | 1.139(6) | O1' | C5' | 1.148(6) |
| O2 | C6 | 1.137(6) | O2' | C6' | 1.127(6) |
| O3 | C7 | 1.139(6) | O3' | C7' | 1.135(6) |
| O4 | C8 | 1.142(6) | O4' | C8' | 1.130(6) |
| O5 | C9 | 1.144(6) | O5' | C9' | 1.137(6) |
| C1 | C2 | 1.530(7) | C1' | C2' | 1.545(7) |
| C1 | C3 | 1.528(7) | C1' | C3' | 1.534(6) |
| C1 | C4 | 1.549(6) | C1' | C4' | 1.521(7) |

Tabelle B.3: Bindungswinkel von 1a.

| Atom | Atom | Atom | Bindungswinkel/° | Atom | Atom | Atom | Bindungswinkel/° |
|------|------|------|------------------|------|------|------|------------------|
| C5 | W | P | 175.32(15) | C5' | W' | P' | 177.54(14) |
| C5 | W | C6 | 91.05(19) | C5' | W' | C6' | 90.93(19) |
| C5 | W | C7 | 90.1(2) | C5' | W' | C7' | 87.16(18) |
| C5 | W | C8 | 90.38(19) | C5' | W' | C8' | 90.19(19) |
| C5 | W | C9 | 90.2(2) | C5' | W' | C9' | 91.0(2) |
| C6 | W | P | 90.98(14) | C6' | W' | P' | 91.17(14) |
| C7 | W | P | 94.10(14) | C7' | W' | P' | 94.12(13) |
| C7 | W | C6 | 91.52(18) | C7' | W' | C6' | 90.00(19) |
| C7 | W | C9 | 178.94(19) | C7' | W' | C8' | 89.82(19) |
| C8 | W | P | 87.54(13) | C7' | W' | C9' | 178.01(19) |
| C8 | W | C6 | 178.36(18) | C8' | W' | P' | 87.72(13) |
| C8 | W | C7 | 89.28(18) | C8' | W' | C6' | 178.86(19) |
| C8 | W | C9 | 89.69(19) | C8' | W' | C9' | 89.4(2) |
| C9 | W | P | 85.61(14) | C9' | W' | P' | 87.66(15) |
| C9 | W | C6 | 89.51(19) | C9' | W' | C6' | 90.8(2) |
| Cl1 | P | W | 113.48(6) | Cl1' | P' | W' | 114.03(7) |
| Cl1 | P | Cl2 | 100.22(7) | Cl2' | P' | W' | 111.88(7) |
| Cl2 | P | W | 111.19(6) | Cl2' | P' | Cl1' | 100.30(8) |
| C1 | P | W | 126.02(15) | C1' | P' | W' | 123.98(15) |
| C1 | P | Cl1 | 101.56(15) | C1' | P' | Cl1' | 101.83(15) |
| C1 | P | Cl2 | 100.82(17) | C1' | P' | Cl2' | 101.64(17) |
| C2 | C1 | P | 107.1(3) | C2' | C1' | P' | 106.1(3) |
| C2 | C1 | C4 | 110.7(4) | C3' | C1' | P' | 112.9(3) |

Anhang B: Kristallographische Daten

| | | | | | | | |
|----|----|----|----------|-----|-----|-----|----------|
| C3 | C1 | P | 112.0(3) | C3' | C1' | C2' | 109.5(4) |
| C3 | C1 | C2 | 110.9(4) | C4' | C1' | P' | 107.8(4) |
| C3 | C1 | C4 | 110.2(4) | C4' | C1' | C2' | 110.2(4) |
| C4 | C1 | P | 105.8(3) | C4' | C1' | C3' | 110.3(4) |
| O1 | C5 | W | 178.3(5) | O1' | C5' | W' | 179.0(4) |
| O2 | C6 | W | 179.4(4) | O2' | C6' | W' | 178.6(5) |
| O3 | C7 | W | 177.9(4) | O3' | C7' | W' | 177.5(4) |
| O4 | C8 | W | 179.2(4) | O4' | C8' | W' | 179.3(4) |
| O5 | C9 | W | 178.2(4) | O5' | C9' | W' | 179.1(5) |

Tabelle B.4: Torsionswinkel von **1a**.

| A | B | C | D | Torsionswinkel/° | A | B | C | D | Torsionswinkel/° |
|-----|---|----|----|------------------|------|----|-----|-----|------------------|
| W | P | C1 | C2 | 64.3(4) | W' | P' | C1' | C2' | 61.4(3) |
| W | P | C1 | C3 | -173.9(3) | W' | P' | C1' | C3' | -178.6(3) |
| W | P | C1 | C4 | -53.8(4) | W' | P' | C1' | C4' | -56.6(4) |
| Cl1 | P | C1 | C2 | -66.4(3) | Cl1' | P' | C1' | C2' | -68.6(3) |
| Cl1 | P | C1 | C3 | 55.5(4) | Cl1' | P' | C1' | C3' | 51.3(4) |
| Cl1 | P | C1 | C4 | 175.5(3) | Cl1' | P' | C1' | C4' | 173.4(3) |
| Cl2 | P | C1 | C2 | -169.3(3) | Cl2' | P' | C1' | C2' | -171.9(3) |
| Cl2 | P | C1 | C3 | -47.4(4) | Cl2' | P' | C1' | C3' | -51.9(4) |
| Cl2 | P | C1 | C4 | 72.6(3) | Cl2' | P' | C1' | C4' | 70.1(3) |

B.2 [{2-(2-Methyl-2-propyl)-3-(2-methyl-2-propyl)oxaphosphiran-κP}pentacarbonylwolfram(0)] (3a)

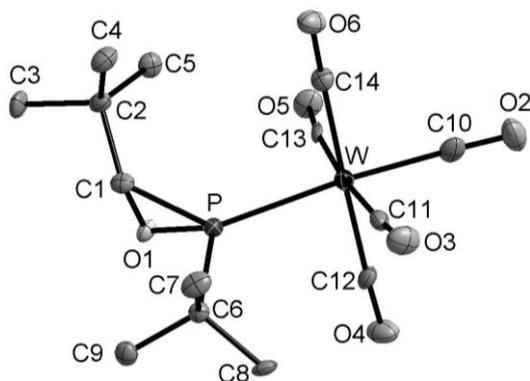


Abbildung B.2: Molekülstruktur von **3a** im Einkristall.

Tabelle B.5: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von **3a**

| | |
|-----------------------------------|---|
| Identifikationscode | GSTR445, JF-185a // GXraytwin5 |
| Grätetyp | Bruker APEX-II CCD |
| Summenformel | C ₁₄ H ₁₉ O ₆ PW |
| Molare Masse /g•mol ⁻¹ | 498.11 |
| Temperatur/K | 100 |

B.2 [{2-(2-Methyl-2-propyl)-3-(2-methyl-2-propyl)oxaphosphiran-P}pentacarbonylwolfram(0)] (3a)

| | | |
|---|--|---------------|
| Kristallsystem | Triklin | |
| Raumgruppe | P $\bar{1}$ | |
| Elementarzelle | a | 8.7298(8) Å |
| | b | 10.0136(9) Å |
| | c | 11.2943(10) Å |
| | α | 107.893(4)° |
| | β | 106.059(4)° |
| | γ | 98.161(4)° |
| Elementarzellenvolumen/Å ³ | 874.65(14) | |
| Z, berechnete Dichte/g•cm ⁻³ | 2, 1.891 | |
| Absorptionskoeffizient/mm ⁻¹ | 6.718 | |
| F(000) | 480.0 | |
| Kristallgröße/mm ³ | 0.24 • 0.1 • 0.06 | |
| Absorptionskorrektur | Empirisch | |
| min. und max. Transmission | 0.2955; 0.6887 | |
| Strahlungsquelle (Wellenlänge) | MoK α (0.71073 Å) | |
| Gemessener 2 Θ Bereich/° | 4.77 bis 55.996° | |
| Vollständigkeit für $\Theta = 55.996$ | 99.8 % | |
| Indexgrößen | -11 \leq h \leq 10, -13 \leq k \leq 12, 0 \leq l \leq 14 | |
| Reflexe gemessen/unabhängig | 7097 / 7097 [R _{int} = 0.0733, R _{sigma} = 0.0639] | |
| Daten / Restraints / Parameter | 7097/0/206 | |
| Goodness-of-fit an F ² | 1.094 | |
| Endgültige R-Werte (I \geq 2 σ (I)) | R ₁ = 0.0545, wR ₂ = 0.1291 | |
| R-Werte (alle Daten) | R ₁ = 0.0669, wR ₂ = 0.1409 | |
| Größtes Maximum / Minimum / e•Å ⁻³ | 2.86/-3.56 | |

Tabelle B.6: Bindungslängen von **3a**.

| Atom | Atom | Bindungslänge /Å | Atom | Atom | Bindungslänge /Å |
|------|------|------------------|------|------|------------------|
| W | P | 2.500(3) | O3 | C11 | 1.170(16) |
| W | C10 | 2.016(12) | O4 | C12 | 1.148(15) |
| W | C11 | 2.020(13) | O5 | C13 | 1.151(15) |
| W | C12 | 2.043(12) | O6 | C14 | 1.139(15) |
| W | C13 | 2.037(12) | C1 | C2 | 1.524(15) |
| W | C14 | 2.049(12) | C2 | C3 | 1.532(16) |
| P | O1 | 1.668(8) | C2 | C4 | 1.540(16) |
| P | C1 | 1.795(12) | C2 | C5 | 1.532(15) |
| P | C6 | 1.870(11) | C6 | C7 | 1.539(14) |
| O1 | C1 | 1.485(13) | C6 | C8 | 1.540(15) |
| O2 | C10 | 1.142(15) | C6 | C9 | 1.522(16) |

Tabelle B.7: Bindungswinkel von **3a**.

| Atom | Atom | Atom | Bindungswinkel /° | Atom | Atom | Atom | Bindungswinkel /° |
|------|------|------|-------------------|------|------|------|-------------------|
| C10 | W | P | 175.4(3) | C1 | O1 | P | 69.1(6) |
| C10 | W | C11 | 86.1(5) | O1 | C1 | P | 60.3(5) |
| C10 | W | C12 | 87.9(5) | O1 | C1 | C2 | 117.4(9) |
| C10 | W | C13 | 89.0(4) | C2 | C1 | P | 130.6(9) |
| C10 | W | C14 | 90.7(5) | C1 | C2 | C3 | 106.7(10) |
| C11 | W | P | 91.1(3) | C1 | C2 | C4 | 106.4(10) |
| C11 | W | C12 | 93.2(5) | C1 | C2 | C5 | 113.5(9) |

Anhang B: Kristallographische Daten

| | | | | | | | |
|-----|---|-----|----------|----|-----|----|-----------|
| C11 | W | C13 | 174.5(5) | C3 | C2 | C4 | 109.8(9) |
| C11 | W | C14 | 88.6(5) | C3 | C2 | C5 | 109.1(10) |
| C12 | W | P | 88.7(3) | C5 | C2 | C4 | 111.1(10) |
| C12 | W | C14 | 177.7(5) | C7 | C6 | P | 106.7(8) |
| C13 | W | P | 94.0(3) | C7 | C6 | C8 | 110.0(9) |
| C13 | W | C12 | 89.0(4) | C8 | C6 | P | 110.6(7) |
| C13 | W | C14 | 89.2(5) | C9 | C6 | P | 111.8(8) |
| C14 | W | P | 92.9(3) | C9 | C6 | C7 | 110.5(9) |
| O1 | P | W | 123.7(3) | C9 | C6 | C8 | 107.3(9) |
| O1 | P | C1 | 50.6(4) | O2 | C10 | W | 177.1(12) |
| O1 | P | C6 | 105.9(5) | O3 | C11 | W | 176.1(10) |
| C1 | P | W | 132.7(4) | O4 | C12 | W | 177.7(10) |
| C1 | P | C6 | 104.0(5) | O5 | C13 | W | 174.1(9) |
| C6 | P | W | 119.8(4) | O6 | C14 | W | 177.7(10) |

Tabelle B.8: Torsionswinkel von **3a**.

| A | B | C | D | Torsionswinkel/° | A | B | C | D | Torsionswinkel/° |
|----|----|----|----|------------------|----|----|----|----|------------------|
| W | P | O1 | C1 | -120.4(5) | O1 | P | C6 | C8 | 111.9(8) |
| W | P | C1 | O1 | 102.7(6) | O1 | P | C6 | C9 | -7.6(9) |
| W | P | C1 | C2 | 0.6(14) | O1 | C1 | C2 | C3 | 81.3(12) |
| W | P | C6 | C7 | 85.5(7) | O1 | C1 | C2 | C4 | -161.5(9) |
| W | P | C6 | C8 | -34.1(9) | O1 | C1 | C2 | C5 | -39.0(15) |
| W | P | C6 | C9 | -153.6(6) | C1 | P | C6 | C7 | -76.0(8) |
| P | O1 | C1 | C2 | 123.3(10) | C1 | P | C6 | C8 | 164.4(8) |
| P | C1 | C2 | C3 | 154.4(9) | C1 | P | C6 | C9 | 44.9(9) |
| P | C1 | C2 | C4 | -88.4(12) | C6 | P | O1 | C1 | 95.3(6) |
| P | C1 | C2 | C5 | 34.1(16) | C6 | P | C1 | O1 | -99.2(6) |
| O1 | P | C1 | C2 | -102.1(12) | C6 | P | C1 | C2 | 158.7(11) |
| O1 | P | C6 | C7 | -128.5(7) | | | | | |

B.3 [{3-(2,6-Dimethylphenyl)-2-(2-methyl-2-propyl)oxaphosphiran-κP}pentacarbonylwolfram(0)] (8a)

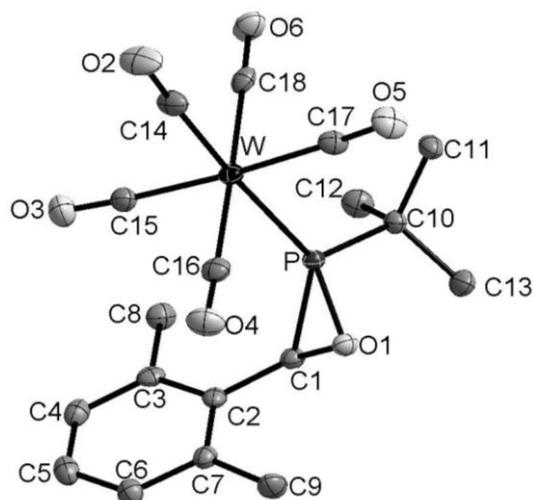


Abbildung B.3: Molekülstruktur von **8a** im Einkristall.

Tabelle B.9: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von **8a**.

| | | |
|---|--|------------------------|
| Identifikationscode | GSTR439, JF-163 // GXray4216 | |
| Grätetyp | Nonius KappaCCD | |
| Summenformel | C ₁₈ H ₁₉ O ₆ PW | |
| Molare Masse /g•mol ⁻¹ | 546.15 | |
| Temperatur/K | 123 | |
| Kristallsystem | Triklin | |
| Raumgruppe | P $\bar{1}$ | |
| Elementarzelle | a 9.7589(3) Å | α 101.9656(17)° |
| | b 10.0633(2) Å | β 90.9652(17)° |
| | c 10.9128(4) Å | γ 111.4234(17)° |
| Elementarzellenvolumen/Å ³ | 970.93(5) | |
| Z, berechnete Dichte/g•cm ⁻³ | 2, 1.868 | |
| Absorptionskoeffizient/mm ⁻¹ | 6.061 | |
| F(000) | 528.0 | |
| Kristallgröße/mm ³ | 0.2 • 0.08 • 0.06 | |
| Absorptionskorrektur | Multi-scan | |
| min. und max. Transmission | 0.3528; 0.8158 | |
| Strahlungsquelle (Wellenlänge) | MoK α (0.71073 Å) | |
| Gemessener 2 Θ Bereich/° | 5.614 bis 55.996° | |
| Vollständigkeit für $\Theta = 55.996$ | 99.7 % | |
| Indexgrößen | -12 \leq h \leq 12, -13 \leq k \leq 11, -13 \leq l \leq 14 | |
| Reflexe gemessen/unabhängig | 13184 / 4684 [R _{int} = 0.0420, R _{sigma} = 0.0355] | |
| Daten / Restraints / Parameter | 4684/0/240 | |
| Goodness-of-fit an F ² | 1.038 | |
| Endgültige R-Werte ($I \geq 2\sigma$ (I)) | R ₁ = 0.0233, wR ₂ = 0.0540 | |
| R-Werte (alle Daten) | R ₁ = 0.0250, wR ₂ = 0.0548 | |
| Größtes Maximum / Minimum / e•Å ⁻³ | 1.34/-1.63 | |

Tabelle B.10: Bindungslängen von **8a**.

| Atom | Atom | Bindungslänge/Å | Atom | Atom | Bindungslänge/Å |
|------|------|-----------------|------|------|-----------------|
| W | P | 2.4768(8) | O6 | C18 | 1.138(4) |
| W | C14 | 2.009(3) | C1 | C2 | 1.493(4) |
| W | C15 | 2.057(3) | C2 | C3 | 1.406(4) |
| W | C16 | 2.065(3) | C2 | C7 | 1.407(4) |
| W | C17 | 2.040(3) | C3 | C4 | 1.393(5) |
| W | C18 | 2.040(3) | C3 | C8 | 1.510(4) |
| P | O1 | 1.664(2) | C4 | C5 | 1.392(5) |
| P | C1 | 1.788(3) | C5 | C6 | 1.384(5) |
| P | C10 | 1.861(3) | C6 | C7 | 1.400(5) |
| O1 | C1 | 1.481(4) | C7 | C9 | 1.508(4) |
| O2 | C14 | 1.147(4) | C10 | C11 | 1.537(4) |
| O3 | C15 | 1.140(4) | C10 | C12 | 1.541(4) |
| O4 | C16 | 1.133(4) | C10 | C13 | 1.536(4) |
| O5 | C17 | 1.148(4) | | | |

Tabelle B.11: Bindungswinkel von **8a**.

| Atom | Atom | Atom | Bindungswinkel/° | Atom | Atom | Atom | Bindungswinkel/° |
|------|------|------|------------------|------|------|------|------------------|
| C14 | W | P | 175.07(11) | C2 | C1 | P | 123.2(2) |
| C14 | W | C15 | 88.24(14) | C3 | C2 | C1 | 117.6(3) |
| C14 | W | C16 | 91.57(12) | C3 | C2 | C7 | 120.5(3) |
| C14 | W | C17 | 87.29(14) | C7 | C2 | C1 | 121.8(3) |
| C14 | W | C18 | 88.52(12) | C2 | C3 | C8 | 121.2(3) |
| C15 | W | P | 96.66(9) | C4 | C3 | C2 | 119.4(3) |
| C15 | W | C16 | 89.14(13) | C4 | C3 | C8 | 119.4(3) |
| C16 | W | P | 87.89(9) | C5 | C4 | C3 | 120.7(3) |
| C17 | W | P | 87.82(9) | C6 | C5 | C4 | 119.5(3) |
| C17 | W | C15 | 175.51(12) | C5 | C6 | C7 | 121.6(3) |
| C17 | W | C16 | 91.23(13) | C2 | C7 | C9 | 123.2(3) |
| C18 | W | P | 92.15(9) | C6 | C7 | C2 | 118.3(3) |
| C18 | W | C15 | 89.37(13) | C6 | C7 | C9 | 118.5(3) |
| C18 | W | C16 | 178.50(12) | C11 | C10 | P | 109.3(2) |
| C18 | W | C17 | 90.26(13) | C11 | C10 | C12 | 110.5(2) |
| O1 | P | W | 117.27(8) | C12 | C10 | P | 107.0(2) |
| O1 | P | C1 | 50.65(12) | C13 | C10 | P | 111.2(2) |
| O1 | P | C10 | 106.91(13) | C13 | C10 | C11 | 108.1(3) |
| C1 | P | W | 127.58(11) | C13 | C10 | C12 | 110.8(3) |
| C1 | P | C10 | 106.95(14) | O2 | C14 | W | 177.8(3) |
| C10 | P | W | 123.69(10) | O3 | C15 | W | 176.2(3) |
| C1 | O1 | P | 69.01(14) | O4 | C16 | W | 178.4(3) |
| O1 | C1 | P | 60.34(13) | O5 | C17 | W | 177.6(3) |
| O1 | C1 | C2 | 118.0(2) | O6 | C18 | W | 178.1(3) |

Tabelle B.12: Torsionswinkel von **8a**.

| A | B | C | D | Torsionswinkel/° | A | B | C | D | Torsionswinkel/° |
|----|----|-----|-----|------------------|-----|----|----|----|------------------|
| W | P | O1 | C1 | 117.68(15) | C1 | C2 | C3 | C4 | 179.1(3) |
| W | P | C1 | O1 | -96.70(15) | C1 | C2 | C3 | C8 | 0.8(4) |
| W | P | C1 | C2 | 9.1(3) | C1 | C2 | C7 | C6 | -178.6(3) |
| W | P | C10 | C11 | 28.8(2) | C1 | C2 | C7 | C9 | -0.2(4) |
| W | P | C10 | C12 | -90.8(2) | C2 | C3 | C4 | C5 | -0.8(4) |
| W | P | C10 | C13 | 148.11(19) | C3 | C2 | C7 | C6 | -1.9(4) |
| P | O1 | C1 | C2 | -114.3(3) | C3 | C2 | C7 | C9 | 176.5(3) |
| P | C1 | C2 | C3 | 76.9(3) | C3 | C4 | C5 | C6 | -1.1(5) |
| P | C1 | C2 | C7 | -106.3(3) | C4 | C5 | C6 | C7 | 1.4(5) |
| O1 | P | C1 | C2 | 105.8(3) | C5 | C6 | C7 | C2 | 0.0(5) |
| O1 | P | C10 | C11 | -112.3(2) | C5 | C6 | C7 | C9 | -178.4(3) |
| O1 | P | C10 | C12 | 128.1(2) | C7 | C2 | C3 | C4 | 2.2(4) |
| O1 | P | C10 | C13 | 7.0(3) | C7 | C2 | C3 | C8 | -176.1(3) |
| O1 | C1 | C2 | C3 | 148.1(3) | C8 | C3 | C4 | C5 | 177.6(3) |
| O1 | C1 | C2 | C7 | -35.1(4) | C10 | P | O1 | C1 | -98.32(18) |
| C1 | P | C10 | C11 | -165.4(2) | C10 | P | C1 | O1 | 98.24(16) |
| C1 | P | C10 | C12 | 75.0(2) | C10 | P | C1 | C2 | -155.9(2) |
| C1 | P | C10 | C13 | -46.1(3) | | | | | |

B.4 [{2-(2-Methyl-2-propyl)-3-(2,4,6-trimethylphenyl)oxaphosphiran-κP}penta-carbonylwolfram(0)] (**9a**)

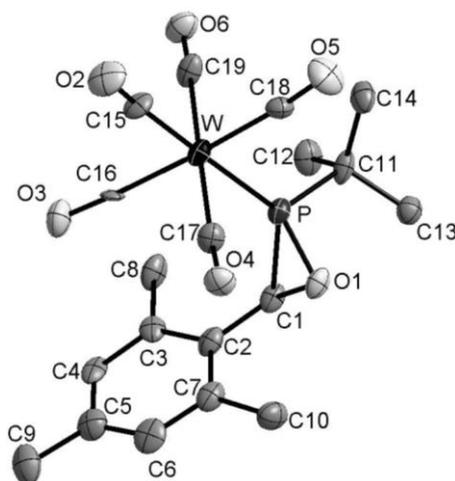


Abbildung B.4: Molekülstruktur von **9a** im Einkristall.

Tabelle B.13: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von **9a**.

| | |
|-----------------------------------|---|
| Identifikationscode | GSTR432, JF-152 // GXray4189 |
| Grätetyp | Nonius KappaCCD |
| Summenformel | C ₁₉ H ₂₁ O ₆ PW |
| Molare Masse /g•mol ⁻¹ | 560.18 |
| Temperatur/K | 123 |

Anhang B: Kristallographische Daten

| | | |
|---|--|-----------------------|
| Kristallsystem | Triklin | |
| Raumgruppe | $P\bar{1}$ | |
| Elementarzelle | a 9.9897(4) Å | α 87.4885(19)° |
| | b 10.2207(4) Å | β 74.0260(19)° |
| | c 11.3156(3) Å | γ 68.0590(16)° |
| Elementarzellenvolumen/Å ³ | 1028.02(6) | |
| Z, berechnete Dichte/g•cm ⁻³ | 2, 1.810 | |
| Absorptionskoeffizient/mm ⁻¹ | 5.727 | |
| F(000) | 544.0 | |
| Kristallgröße/mm ³ | 0.24 • 0.22 • 0.1 | |
| Absorptionskorrektur | Multi-scan | |
| min. und max. Transmission | 0.3541; 0.6211 | |
| Strahlungsquelle (Wellenlänge) | MoK α (0.71073 Å) | |
| Gemessener 2 Θ Bereich/° | 4.578 bis 55.986° | |
| Vollständigkeit für $\Theta = 55.986$ | 99.9 % | |
| Indexgrößen | -13 \leq h \leq 13, -13 \leq k \leq 12, -13 \leq l \leq 14 | |
| Reflexe gemessen/unabhängig | 12583 / 4962 [$R_{\text{int}} = 0.3852$, $R_{\text{sigma}} = 0.1889$] | |
| Daten / Restraints / Parameter | 4962/96/250 | |
| Goodness-of-fit an F^2 | 1.094 | |
| Endgültige R-Werte ($I \geq 2\sigma$) | $R_1 = 0.0784$, $wR_2 = 0.2054$ | |
| R-Werte (alle Daten) | $R_1 = 0.1007$, $wR_2 = 0.2206$ | |
| Größtes Maximum / Minimum / e•Å ⁻³ | 5.41/-6.31 | |

Tabelle B.14: Bindungslängen von **9a**.

| Atom | Atom | Bindungslänge/Å | Atom | Atom | Bindungslänge/Å |
|------|------|-----------------|------|------|-----------------|
| W | P | 2.464(2) | O6 | C19 | 1.110(16) |
| W | C15 | 2.048(9) | C1 | C2 | 1.483(14) |
| W | C16 | 2.009(9) | C2 | C3 | 1.411(13) |
| W | C17 | 2.099(12) | C2 | C7 | 1.405(17) |
| W | C18 | 1.971(11) | C3 | C4 | 1.394(15) |
| W | C19 | 2.075(12) | C3 | C8 | 1.529(16) |
| P | O1 | 1.673(7) | C4 | C5 | 1.417(17) |
| P | C1 | 1.803(10) | C5 | C6 | 1.356(16) |
| P | C11 | 1.879(11) | C5 | C9 | 1.499(17) |
| O1 | C1 | 1.479(10) | C6 | C7 | 1.406(18) |
| O2 | C15 | 1.114(12) | C7 | C10 | 1.522(14) |
| O3 | C16 | 1.190(13) | C11 | C12 | 1.532(13) |
| O4 | C17 | 1.106(15) | C11 | C13 | 1.528(12) |
| O5 | C18 | 1.224(14) | C11 | C14 | 1.525(15) |

B.4 [{2-(2-Methyl-2-propyl)-3-(2,4,6-trimethylphenyl)oxaphosphiran-P}pentacarbonylwolfram(0)] (9a)

Tabelle B.15: Bindungswinkel von 9a.

| Atom | Atom | Atom | Bindungswinkel/° | Atom | Atom | Atom | Bindungswinkel /° |
|------|------|------|------------------|------|------|------|-------------------|
| C15 | W | P | 175.8(3) | C3 | C2 | C1 | 117.5(9) |
| C15 | W | C17 | 90.1(4) | C7 | C2 | C1 | 122.2(9) |
| C15 | W | C19 | 91.6(4) | C7 | C2 | C3 | 120.2(10) |
| C16 | W | P | 96.4(2) | C2 | C3 | C8 | 120.5(9) |
| C16 | W | C15 | 86.5(4) | C4 | C3 | C2 | 118.7(10) |
| C16 | W | C17 | 88.7(4) | C4 | C3 | C8 | 120.8(9) |
| C16 | W | C19 | 91.0(4) | C3 | C4 | C5 | 122.0(9) |
| C17 | W | P | 87.0(3) | C4 | C5 | C9 | 119.4(10) |
| C18 | W | P | 88.7(3) | C6 | C5 | C4 | 117.3(11) |
| C18 | W | C15 | 88.3(4) | C6 | C5 | C9 | 123.3(12) |
| C18 | W | C16 | 174.8(3) | C5 | C6 | C7 | 123.6(12) |
| C18 | W | C17 | 90.5(5) | C2 | C7 | C6 | 118.2(9) |
| C18 | W | C19 | 89.9(5) | C2 | C7 | C10 | 123.6(11) |
| C19 | W | P | 91.2(3) | C6 | C7 | C10 | 118.2(11) |
| C19 | W | C17 | 178.2(3) | C12 | C11 | P | 105.9(7) |
| O1 | P | W | 117.7(3) | C13 | C11 | P | 110.3(8) |
| O1 | P | C1 | 50.2(3) | C13 | C11 | C12 | 111.4(8) |
| O1 | P | C11 | 106.1(4) | C14 | C11 | P | 109.8(6) |
| C1 | P | W | 127.1(3) | C14 | C11 | C12 | 110.5(10) |
| C1 | P | C11 | 106.0(4) | C14 | C11 | C13 | 109.0(8) |
| C11 | P | W | 125.0(3) | O2 | C15 | W | 177.3(10) |
| C1 | O1 | P | 69.5(5) | O3 | C16 | W | 176.2(8) |
| O1 | C1 | P | 60.4(4) | O4 | C17 | W | 176.7(10) |
| O1 | C1 | C2 | 118.2(8) | O5 | C18 | W | 174.6(10) |
| C2 | C1 | P | 122.9(6) | O6 | C19 | W | 177.3(11) |

Tabelle B.16: Torsionswinkel von 9a.

| A | B | C | D | Torsionswinkel° | A | B | C | D | Torsionswinkel /° |
|----|----|-----|-----|-----------------|-----|----|----|-----|-------------------|
| W | P | O1 | C1 | 116.7(4) | C1 | C2 | C3 | C8 | -0.1(12) |
| W | P | C1 | O1 | -97.4(5) | C1 | C2 | C7 | C6 | -178.6(8) |
| W | P | C1 | C2 | 8.9(9) | C1 | C2 | C7 | C10 | 1.2(14) |
| W | P | C11 | C12 | -94.2(7) | C2 | C3 | C4 | C5 | -0.8(13) |
| W | P | C11 | C13 | 145.1(5) | C3 | C2 | C7 | C6 | -2.7(13) |
| W | P | C11 | C14 | 25.0(8) | C3 | C2 | C7 | C10 | 177.1(9) |
| P | O1 | C1 | C2 | -113.8(7) | C3 | C4 | C5 | C6 | -0.6(13) |
| P | C1 | C2 | C3 | 77.8(10) | C3 | C4 | C5 | C9 | 176.5(9) |
| P | C1 | C2 | C7 | -106.2(9) | C4 | C5 | C6 | C7 | 0.3(14) |
| O1 | P | C1 | C2 | 106.3(9) | C5 | C6 | C7 | C2 | 1.4(14) |
| O1 | P | C11 | C12 | 123.3(7) | C5 | C6 | C7 | C10 | -178.5(9) |
| O1 | P | C11 | C13 | 2.6(7) | C7 | C2 | C3 | C4 | 2.4(13) |
| O1 | P | C11 | C14 | -117.5(7) | C7 | C2 | C3 | C8 | -176.2(8) |
| O1 | C1 | C2 | C3 | 149.1(8) | C8 | C3 | C4 | C5 | 177.9(8) |
| O1 | C1 | C2 | C7 | -34.9(12) | C9 | C5 | C6 | C7 | -176.7(10) |
| C1 | P | C11 | C12 | 70.9(8) | C11 | P | O1 | C1 | -97.6(5) |

| | | | | | | | | | |
|----|----|-----|-----|-----------|-----|---|----|----|-----------|
| C1 | P | C11 | C13 | -49.8(7) | C11 | P | C1 | O1 | 97.9(5) |
| C1 | P | C11 | C14 | -169.8(7) | C11 | P | C1 | C2 | -155.8(7) |
| C1 | C2 | C3 | C4 | 178.5(7) | | | | | |

B.5 **[{2-(2-Methyl-2-propyl)-3-(2,4,6-trimethylphenyl)oxaphosphiran- κ P}pentacarbonylmolybdän(0)] (9b)**

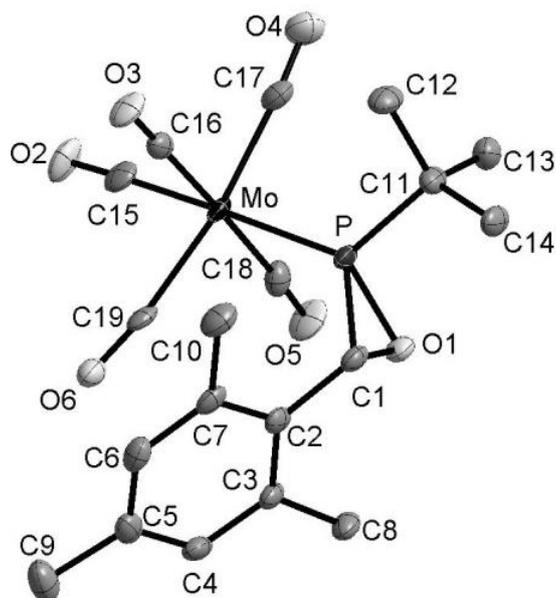


Abbildung B.5: Molekülstruktur von **9b** im Einkristall.

Tabelle B.17: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von **9b**.

| | | |
|---|--|---------------------|
| Identifikationscode | GSTR451, JF-196 // GXraycu_4400f | |
| Grätetyp | Bruker D8-Venture | |
| Summenformel | C ₁₉ H ₂₁ O ₆ PMo | |
| Molare Masse /g•mol ⁻¹ | 472.27 | |
| Temperatur/K | 100.0 | |
| Kristallsystem | Triklin | |
| Raumgruppe | P $\bar{1}$ | |
| Elementarzelle | a 10.0226(6) Å | α 77.956(3)° |
| | b 10.2662(7) Å | β 81.941(3)° |
| | c 10.3790(7) Å | γ 85.322(3)° |
| Elementarzellenvolumen/Å ³ | 1032.60(12) | |
| Z, berechnete Dichte/g•cm ⁻³ | 2, 1.519 | |
| Absorptionskoeffizient/mm ⁻¹ | 6.203 | |
| F(000) | 480.0 | |
| Kristallgröße/mm ³ | 0.25 • 0.1 • 0.08 | |
| Absorptionskorrektur | empirisch | |
| min. und max. Transmission | 0.2972; 0.7536 | |
| Strahlungsquelle (Wellenlänge) | CuK α (1.54178 Å) | |
| Gemessener 2 θ Bereich/° | 8.782 bis 135.49° | |

B.5 [{2-(2-Methyl-2-propyl)-3-(2,4,6-trimethylphenyl)oxaphosphiran-
P}pentacarbonylmolybdän(0)] (9b)

| | |
|---|---|
| Vollständigkeit für $\Theta = 135.49$ | 99.8 % |
| Indexgrößen | $-12 \leq h \leq 12, -12 \leq k \leq 12, -12 \leq l \leq 12$ |
| Reflexe gemessen/unabhängig | 26981 / 3729 [$R_{\text{int}} = 0.0723, R_{\text{sigma}} = 0.0410$] |
| Daten / Restraints / Parameter | 3729/0/250 |
| Goodness-of-fit an F^2 | 1.073 |
| Endgültige R-Werte ($I \geq 2\sigma(I)$) | $R_1 = 0.0602, wR_2 = 0.1663$ |
| R-Werte (alle Daten) | $R_1 = 0.0618, wR_2 = 0.1690$ |
| Größtes Maximum / Minimum / $e \cdot \text{Å}^{-3}$ | 1.60/-2.00 |

Tabelle B.18: Bindungslängen von 9b.

| Atom | Atom | Bindungslänge/Å | Atom | Atom | Bindungslänge /Å |
|------|------|-----------------|------|------|------------------|
| Mo | P | 2.4884(12) | O6 | C19 | 1.138(6) |
| Mo | C15 | 2.012(5) | C1 | C2 | 1.492(6) |
| Mo | C16 | 2.065(5) | C2 | C3 | 1.397(6) |
| Mo | C17 | 2.028(5) | C2 | C7 | 1.399(7) |
| Mo | C18 | 2.070(5) | C3 | C4 | 1.384(7) |
| Mo | C19 | 2.062(5) | C3 | C8 | 1.522(7) |
| P | O1 | 1.671(3) | C4 | C5 | 1.386(7) |
| P | C1 | 1.801(5) | C5 | C6 | 1.386(7) |
| P | C11 | 1.859(5) | C5 | C9 | 1.518(7) |
| O1 | C1 | 1.479(6) | C6 | C7 | 1.390(7) |
| O2 | C15 | 1.150(6) | C7 | C10 | 1.509(7) |
| O3 | C16 | 1.125(6) | C11 | C12 | 1.538(6) |
| O4 | C17 | 1.151(6) | C11 | C13 | 1.535(7) |
| O5 | C18 | 1.129(7) | C11 | C14 | 1.526(7) |

Tabelle B.19: Bindungswinkel von 9b.

| Atom | Atom | Atom | Bindungswinkel/° | Atom | Atom | Atom | Bindungswinkel /° |
|------|------|------|------------------|------|------|------|-------------------|
| C15 | Mo | P | 175.98(13) | C3 | C2 | C1 | 122.4(4) |
| C15 | Mo | C16 | 92.54(18) | C3 | C2 | C7 | 120.2(4) |
| C15 | Mo | C17 | 86.2(2) | C7 | C2 | C1 | 117.3(4) |
| C15 | Mo | C18 | 88.55(19) | C2 | C3 | C8 | 122.6(4) |
| C15 | Mo | C19 | 85.2(2) | C4 | C3 | C2 | 118.9(5) |
| C16 | Mo | P | 91.47(13) | C4 | C3 | C8 | 118.4(4) |
| C16 | Mo | C18 | 177.71(16) | C3 | C4 | C5 | 122.0(4) |
| C17 | Mo | P | 94.14(15) | C4 | C5 | C6 | 118.4(4) |
| C17 | Mo | C16 | 89.65(19) | C4 | C5 | C9 | 122.1(5) |
| C17 | Mo | C18 | 92.4(2) | C6 | C5 | C9 | 119.4(5) |
| C17 | Mo | C19 | 171.08(19) | C5 | C6 | C7 | 121.4(4) |
| C18 | Mo | P | 87.44(14) | C2 | C7 | C10 | 120.4(4) |
| C19 | Mo | P | 94.61(13) | C6 | C7 | C2 | 119.0(4) |
| C19 | Mo | C16 | 88.40(18) | C6 | C7 | C10 | 120.5(4) |
| C19 | Mo | C18 | 89.68(19) | C12 | C11 | P | 107.2(3) |
| O1 | P | Mo | 118.98(13) | C13 | C11 | P | 106.5(3) |

Anhang B: Kristallographische Daten

| | | | | | | | |
|-----|----|-----|------------|-----|-----|-----|----------|
| O1 | P | C1 | 50.25(19) | C13 | C11 | C12 | 110.4(4) |
| O1 | P | C11 | 104.55(19) | C14 | C11 | P | 113.5(3) |
| C1 | P | Mo | 126.55(15) | C14 | C11 | C12 | 110.0(4) |
| C1 | P | C11 | 108.9(2) | C14 | C11 | C13 | 109.2(4) |
| C11 | P | Mo | 123.22(16) | O2 | C15 | Mo | 177.7(4) |
| C1 | O1 | P | 69.5(2) | O3 | C16 | Mo | 178.7(4) |
| O1 | C1 | P | 60.3(2) | O4 | C17 | Mo | 175.3(5) |
| O1 | C1 | C2 | 118.4(4) | O5 | C18 | Mo | 176.5(5) |
| C2 | C1 | P | 120.7(3) | O6 | C19 | Mo | 171.0(4) |

Tabelle B.20: Torsionswinkel von **9b**.

| A | B | C | D | Torsionswinkel /° | A | B | C | D | Torsionswinkel /° |
|----------|----------|----------|----------|--------------------------|----------|----------|----------|----------|--------------------------|
| Mo | P | O1 | C1 | -115.1(2) | C1 | C2 | C3 | C8 | 5.0(7) |
| Mo | P | C1 | O1 | 99.7(2) | C1 | C2 | C7 | C6 | 177.9(4) |
| Mo | P | C1 | C2 | -7.7(5) | C1 | C2 | C7 | C10 | -1.0(6) |
| Mo | P | C11 | C12 | 49.1(4) | C2 | C3 | C4 | C5 | 0.1(7) |
| Mo | P | C11 | C13 | -69.0(4) | C3 | C2 | C7 | C6 | -3.1(7) |
| Mo | P | C11 | C14 | 170.8(3) | C3 | C2 | C7 | C10 | 178.1(4) |
| P | O1 | C1 | C2 | 111.1(4) | C3 | C4 | C5 | C6 | -2.3(7) |
| P | C1 | C2 | C3 | 101.8(5) | C3 | C4 | C5 | C9 | 174.7(5) |
| P | C1 | C2 | C7 | -79.1(5) | C4 | C5 | C6 | C7 | 1.8(7) |
| O1 | P | C1 | C2 | -107.3(4) | C5 | C6 | C7 | C2 | 0.9(7) |
| O1 | P | C11 | C12 | -170.7(3) | C5 | C6 | C7 | C10 | 179.7(4) |
| O1 | P | C11 | C13 | 71.2(4) | C7 | C2 | C3 | C4 | 2.6(7) |
| O1 | P | C11 | C14 | -49.0(4) | C7 | C2 | C3 | C8 | -174.0(4) |
| O1 | C1 | C2 | C3 | 31.4(6) | C8 | C3 | C4 | C5 | 176.9(4) |
| O1 | C1 | C2 | C7 | -149.6(4) | C9 | C5 | C6 | C7 | -175.3(4) |
| C1 | P | C11 | C12 | -118.2(4) | C11 | P | O1 | C1 | 102.6(3) |
| C1 | P | C11 | C13 | 123.6(3) | C11 | P | C1 | O1 | -93.5(3) |
| C1 | P | C11 | C14 | 3.4(4) | C11 | P | C1 | C2 | 159.2(4) |
| C1 | C2 | C3 | C4 | -178.4(4) | | | | | |

B.6 [2-(2-Methyl-2-propyl)-3-(2,4,6-trimethylphenyl)oxaphosphiran-κP}penta-carbonylchrom(0)] (9c)

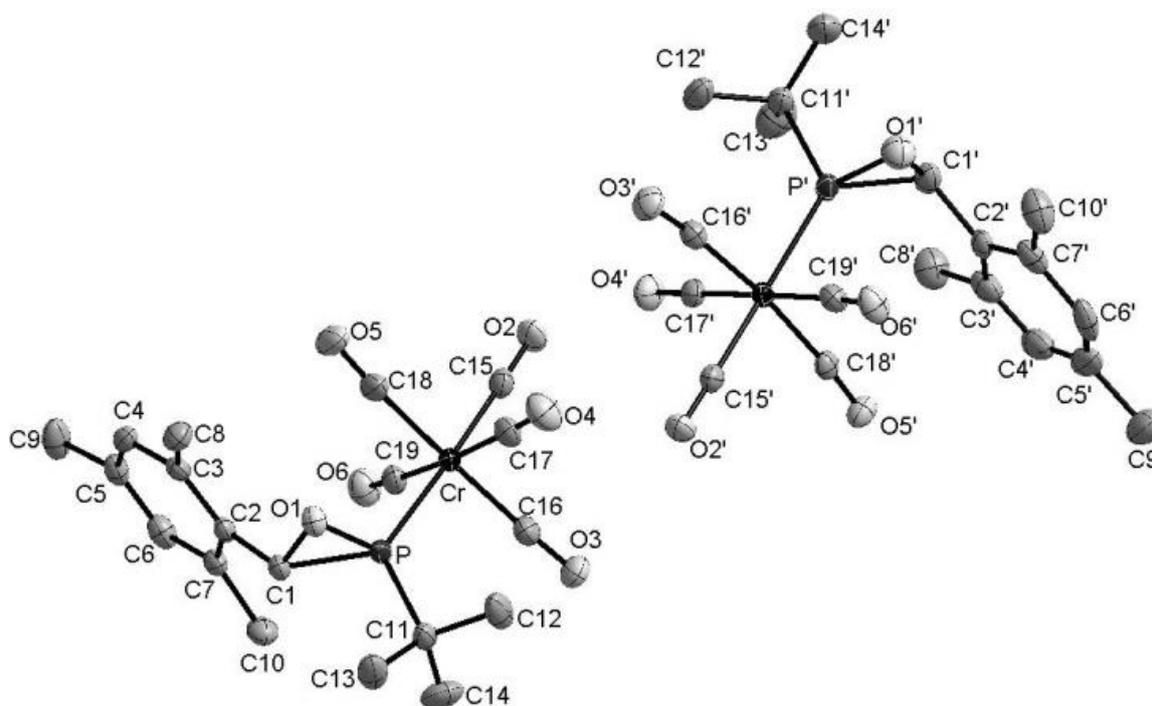


Abbildung B.6: Molekülstruktur von 9c im Einkristall.

Tabelle B.21: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von 9c.

| | | |
|---|--|----------------------|
| Identifikationscode | GSTR444, JF-179 // GXray4319 | |
| Grätetyp | Nonius KappaCCD | |
| Summenformel | C ₁₉ H ₂₁ O ₆ PCr | |
| Molare Masse /g•mol ⁻¹ | 428.33 | |
| Temperatur/K | 123.0 | |
| Kristallsystem | Triklin | |
| Raumgruppe | P $\bar{1}$ | |
| Elementarzelle | a 9.8816(4) Å | α 110.802(3)° |
| | b 15.0671(7) Å | β 95.641(3)° |
| | c 16.0872(5) Å | γ 108.864(2)° |
| Elementarzellenvolumen/Å ³ | 2056.39(15) | |
| Z, berechnete Dichte/g•cm ⁻³ | 4, 1.383 | |
| Absorptionskoeffizient/mm ⁻¹ | 0.665 | |
| F(000) | 888.0 | |
| Kristallgröße/mm ³ | 0.25 • 0.24 • 0.08 | |
| Absorptionskorrektur | Multi-scan | |
| min. und max. Transmission | 0.8525; 0.9541 | |
| Strahlungsquelle (Wellenlänge) | MoK α (0.71073 Å) | |
| Gemessener 2 Θ Bereich/° | 4.374 bis 56° | |
| Vollständigkeit für $\Theta = 56^\circ$ | 99.5 % | |
| Indexgrößen | -13 \leq h \leq 13, -19 \leq k \leq 19, -21 \leq l \leq 21 | |
| Reflexe gemessen/unabhängig | 23353 / 9836 [R _{int} = 0.0471, R _{sigma} = 0.0639] | |

Anhang B: Kristallographische Daten

| | |
|---|----------------------------------|
| Daten / Restraints / Parameter | 9836/1/499 |
| Goodness-of-fit an F^2 | 1.057 |
| Endgültige R-Werte ($I \geq 2\sigma(I)$) | $R_1 = 0.0650$, $wR_2 = 0.1587$ |
| R-Werte (alle Daten) | $R_1 = 0.0959$, $wR_2 = 0.1769$ |
| Größtes Maximum / Minimum / $e \cdot \text{Å}^{-3}$ | 1.91/-0.59 |

Tabelle B.22: Bindungslängen von **9c**.

| Atom | Atom | Bindungslänge/Å | Atom | Atom | Bindungslänge /Å |
|------|------|-----------------|------|------|------------------|
| Cr | P | 2.3465(11) | Cr' | P' | 2.3404(11) |
| Cr | C15 | 1.869(4) | Cr' | C15' | 1.874(4) |
| Cr | C16 | 1.899(4) | Cr' | C16' | 1.900(4) |
| Cr | C17 | 1.906(4) | Cr' | C17' | 1.904(4) |
| Cr | C18 | 1.908(4) | Cr' | C18' | 1.914(4) |
| Cr | C19 | 1.912(4) | Cr' | C19' | 1.905(4) |
| P | O1 | 1.666(3) | P' | O1' | 1.698(3) |
| P | C1 | 1.799(3) | P' | C1' | 1.801(4) |
| P | C11 | 1.868(4) | P' | C11' | 1.858(4) |
| O1 | C1 | 1.478(4) | O1' | C1' | 1.517(5) |
| O2 | C15 | 1.149(5) | O2' | C15' | 1.143(5) |
| O3 | C16 | 1.145(5) | O3' | C16' | 1.144(5) |
| O4 | C17 | 1.142(5) | O4' | C17' | 1.147(4) |
| O5 | C18 | 1.133(5) | O5' | C18' | 1.136(4) |
| O6 | C19 | 1.141(5) | O6' | C19' | 1.143(4) |
| C1 | C2 | 1.491(5) | C1' | C2' | 1.499(5) |
| C2 | C3 | 1.401(5) | C2' | C3' | 1.386(6) |
| C2 | C7 | 1.415(5) | C2' | C7' | 1.403(5) |
| C3 | C4 | 1.405(5) | C3' | C4' | 1.355(6) |
| C3 | C8 | 1.508(5) | C3' | C8' | 1.542(6) |
| C4 | C5 | 1.386(6) | C4' | C5' | 1.344(7) |
| C5 | C6 | 1.386(6) | C5' | C6' | 1.396(7) |
| C5 | C9 | 1.512(5) | C5' | C9' | 1.540(6) |
| C6 | C7 | 1.385(5) | C6' | C7' | 1.456(7) |
| C7 | C10 | 1.507(5) | C7' | C10' | 1.479(6) |
| C11 | C12 | 1.527(5) | C11' | C12' | 1.503(6) |
| C11 | C13 | 1.520(6) | C11' | C13' | 1.587(7) |
| C11 | C14 | 1.530(7) | C11' | C14' | 1.485(6) |

Tabelle B.23: Bindungswinkel von **9c**.

| Atom | Atom | Atom | Bindungswinkel/° | Atom | Atom | Atom | Bindungswinkel /° |
|------|------|------|------------------|------|------|------|-------------------|
| C15 | Cr | P | 177.18(13) | C15' | Cr' | P' | 176.63(12) |
| C15 | Cr | C16 | 89.80(17) | C15' | Cr' | C16' | 85.11(16) |
| C15 | Cr | C17 | 87.36(17) | C15' | Cr' | C17' | 90.91(16) |
| C15 | Cr | C18 | 89.35(17) | C15' | Cr' | C18' | 88.25(16) |
| C15 | Cr | C19 | 87.53(17) | C15' | Cr' | C19' | 88.41(16) |
| C16 | Cr | P | 92.85(12) | C16' | Cr' | P' | 92.63(12) |
| C16 | Cr | C17 | 90.02(17) | C16' | Cr' | C17' | 89.60(15) |
| C16 | Cr | C18 | 178.31(18) | C16' | Cr' | C18' | 173.35(16) |

B.6 [{2-(2-Methyl-2-propyl)-3-(2,4,6-trimethylphenyl)oxaphosphiran-P}pentacarbonylchrom(0)] (9c)

| | | | | | | | |
|-----|-----|-----|------------|------|------|------|------------|
| C16 | Cr | C19 | 91.00(17) | C16' | Cr' | C19' | 91.26(16) |
| C17 | Cr | P | 91.68(12) | C17' | Cr' | P' | 91.57(12) |
| C17 | Cr | C18 | 88.48(19) | C17' | Cr' | C18' | 90.13(15) |
| C17 | Cr | C19 | 174.79(17) | C17' | Cr' | C19' | 178.86(16) |
| C18 | Cr | P | 87.98(13) | C18' | Cr' | P' | 94.02(11) |
| C18 | Cr | C19 | 90.43(18) | C19' | Cr' | P' | 89.14(12) |
| C19 | Cr | P | 93.37(12) | C19' | Cr' | C18' | 88.93(15) |
| O1 | P | Cr | 117.98(10) | O1' | P' | Cr' | 116.16(12) |
| O1 | P | C1 | 50.31(14) | O1' | P' | C1' | 51.30(17) |
| O1 | P | C11 | 105.04(17) | O1' | P' | C11' | 104.17(18) |
| C1 | P | Cr | 127.19(12) | C1' | P' | Cr' | 127.70(14) |
| C1 | P | C11 | 106.60(17) | C1' | P' | C11' | 105.92(18) |
| C11 | P | Cr | 124.66(13) | C11' | P' | Cr' | 125.38(13) |
| C1 | O1 | P | 69.52(17) | C1' | O1' | P' | 67.86(19) |
| O1 | C1 | P | 60.16(15) | O1' | C1' | P' | 60.84(18) |
| O1 | C1 | C2 | 118.3(3) | C2' | C1' | P' | 123.6(3) |
| C2 | C1 | P | 124.3(3) | C2' | C1' | O1' | 117.2(3) |
| C3 | C2 | C1 | 122.3(3) | C3' | C2' | C1' | 117.8(4) |
| C3 | C2 | C7 | 119.9(3) | C3' | C2' | C7' | 121.2(4) |
| C7 | C2 | C1 | 117.4(3) | C7' | C2' | C1' | 120.6(4) |
| C2 | C3 | C4 | 118.4(3) | C2' | C3' | C8' | 119.1(4) |
| C2 | C3 | C8 | 123.3(3) | C4' | C3' | C2' | 121.4(4) |
| C4 | C3 | C8 | 118.2(3) | C4' | C3' | C8' | 119.5(4) |
| C5 | C4 | C3 | 122.2(3) | C5' | C4' | C3' | 120.9(5) |
| C4 | C5 | C6 | 118.1(3) | C4' | C5' | C6' | 120.6(4) |
| C4 | C5 | C9 | 120.7(4) | C4' | C5' | C9' | 121.4(5) |
| C6 | C5 | C9 | 121.2(4) | C6' | C5' | C9' | 118.0(5) |
| C7 | C6 | C5 | 122.2(4) | C5' | C6' | C7' | 120.5(4) |
| C2 | C7 | C10 | 120.1(3) | C2' | C7' | C6' | 115.4(4) |
| C6 | C7 | C2 | 119.1(3) | C2' | C7' | C10' | 126.3(4) |
| C6 | C7 | C10 | 120.8(3) | C6' | C7' | C10' | 118.2(4) |
| C12 | C11 | P | 108.1(3) | C12' | C11' | P' | 111.6(3) |
| C12 | C11 | C14 | 110.3(4) | C12' | C11' | C13' | 105.4(4) |
| C13 | C11 | P | 112.7(3) | C13' | C11' | P' | 103.9(3) |
| C13 | C11 | C12 | 108.8(4) | C14' | C11' | P' | 114.8(3) |
| C13 | C11 | C14 | 110.0(4) | C14' | C11' | C12' | 112.6(4) |
| C14 | C11 | P | 107.0(3) | C14' | C11' | C13' | 107.6(4) |
| O2 | C15 | Cr | 178.8(3) | O2' | C15' | Cr' | 178.0(4) |
| O3 | C16 | Cr | 177.7(3) | O3' | C16' | Cr' | 174.6(3) |
| O4 | C17 | Cr | 176.3(4) | O4' | C17' | Cr' | 178.1(3) |
| O5 | C18 | Cr | 175.8(4) | O5' | C18' | Cr' | 174.8(3) |
| O6 | C19 | Cr | 174.9(4) | O6' | C19' | Cr' | 176.1(3) |

Tabelle B.24: Torsionswinkel von 9c.

| A | B | C | D | Torsionswinkel /° | A | B | C | D | Torsionswinkel /° |
|----|---|----|----|-------------------|-----|----|-----|-----|-------------------|
| Cr | P | O1 | C1 | 116.65(17) | Cr' | P' | O1' | C1' | 118.65(19) |
| Cr | P | C1 | O1 | -97.80(18) | Cr' | P' | C1' | O1' | -95.4(2) |
| Cr | P | C1 | C2 | 7.8(4) | Cr' | P' | C1' | C2' | 9.6(4) |

Anhang B: Kristallographische Daten

| | | | | | | | | | |
|-----|----|-----|-----|-----------|------|-----|------|------|-----------|
| Cr | P | C11 | C12 | 42.3(4) | Cr' | P' | C11' | C12' | 20.7(4) |
| Cr | P | C11 | C13 | 162.6(3) | Cr' | P' | C11' | C13' | -92.4(3) |
| Cr | P | C11 | C14 | -76.5(3) | Cr' | P' | C11' | C14' | 150.4(3) |
| P | O1 | C1 | C2 | -115.4(3) | P' | O1' | C1' | C2' | -115.1(3) |
| P | C1 | C2 | C3 | -102.9(4) | P' | C1' | C2' | C3' | 84.0(4) |
| P | C1 | C2 | C7 | 84.0(4) | P' | C1' | C2' | C7' | -102.1(4) |
| O1 | P | C1 | C2 | 105.6(3) | O1' | P' | C1' | C2' | 105.0(4) |
| O1 | P | C11 | C12 | -98.6(3) | O1' | P' | C11' | C12' | -116.7(4) |
| O1 | P | C11 | C13 | 21.6(4) | O1' | P' | C11' | C13' | 130.1(3) |
| O1 | P | C11 | C14 | 142.6(3) | O1' | P' | C11' | C14' | 12.9(4) |
| O1 | C1 | C2 | C3 | -31.4(5) | O1' | C1' | C2' | C3' | 155.6(3) |
| O1 | C1 | C2 | C7 | 155.5(3) | O1' | C1' | C2' | C7' | -30.6(5) |
| C1 | P | C11 | C12 | -151.1(3) | C1' | P' | C11' | C12' | -170.0(4) |
| C1 | P | C11 | C13 | -30.8(4) | C1' | P' | C11' | C13' | 76.9(3) |
| C1 | P | C11 | C14 | 90.2(3) | C1' | P' | C11' | C14' | -40.3(4) |
| C1 | C2 | C3 | C4 | -176.6(3) | C1' | C2' | C3' | C4' | 175.7(4) |
| C1 | C2 | C3 | C8 | -0.1(5) | C1' | C2' | C3' | C8' | -4.1(5) |
| C1 | C2 | C7 | C6 | 175.7(3) | C1' | C2' | C7' | C6' | -176.3(3) |
| C1 | C2 | C7 | C10 | -2.8(5) | C1' | C2' | C7' | C10' | 0.4(6) |
| C2 | C3 | C4 | C5 | 3.0(5) | C2' | C3' | C4' | C5' | 0.0(7) |
| C3 | C2 | C7 | C6 | 2.5(5) | C3' | C2' | C7' | C6' | -2.7(5) |
| C3 | C2 | C7 | C10 | -176.0(3) | C3' | C2' | C7' | C10' | 174.1(4) |
| C3 | C4 | C5 | C6 | -0.9(6) | C3' | C4' | C5' | C6' | -0.9(7) |
| C3 | C4 | C5 | C9 | 176.8(4) | C3' | C4' | C5' | C9' | 180.0(4) |
| C4 | C5 | C6 | C7 | -0.4(6) | C4' | C5' | C6' | C7' | 0.0(6) |
| C5 | C6 | C7 | C2 | -0.4(6) | C5' | C6' | C7' | C2' | 1.7(6) |
| C5 | C6 | C7 | C10 | 178.1(4) | C5' | C6' | C7' | C10' | -175.3(4) |
| C7 | C2 | C3 | C4 | -3.7(5) | C7' | C2' | C3' | C4' | 1.9(6) |
| C7 | C2 | C3 | C8 | 172.8(3) | C7' | C2' | C3' | C8' | -177.9(4) |
| C8 | C3 | C4 | C5 | -173.7(4) | C8' | C3' | C4' | C5' | 179.8(4) |
| C9 | C5 | C6 | C7 | -178.0(4) | C9' | C5' | C6' | C7' | 179.2(4) |
| C11 | P | O1 | C1 | -99.3(2) | C11' | P' | O1' | C1' | -99.2(2) |
| C11 | P | C1 | O1 | 96.0(2) | C11' | P' | C1' | O1' | 95.6(2) |
| C11 | P | C1 | C2 | -158.4(3) | C11' | P' | C1' | C2' | -159.4(3) |

B.7 trans-[[2-(2-Methyl-2-propyl)-4,5-bis(pentafluorophenyl)-1,3,2-dioxaphospholan-P]pentacarbonylwolfram(0)] (10a^{trans})

B.7 trans-[[2-(2-Methyl-2-propyl)-4,5-bis(pentafluorophenyl)-1,3,2-dioxaphospholan-κP]pentacarbonylwolfram(0)] (10a^{trans})

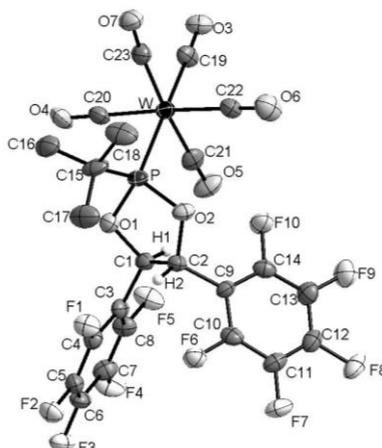


Abbildung B.7: Molekülstruktur von **10a^{trans}** im Einkristall.

Tabelle B.25: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von **10a^{trans}**.

| | | |
|---|---|---------------|
| Identifikationscode | GSTR403, JF-85 // GXray3979 | |
| Grätetyp | STOE IPDS 2T | |
| Summenformel | C ₂₃ H ₁₁ F ₁₀ O ₇ PW | |
| Molare Masse /g•mol ⁻¹ | 804.14 | |
| Temperatur/K | 123(2) | |
| Kristallsystem | Monoklin | |
| Raumgruppe | P2 ₁ /c | |
| Elementarzelle | a 11.2835(6) Å | α 90° |
| | b 13.5886(5) Å | β 108.059(4)° |
| | c 17.7347(10) Å | γ 90° |
| Elementarzellenvolumen/Å ³ | 2585.3(2) | |
| Z, berechnete Dichte/g•cm ⁻³ | 4, 2.066 | |
| Absorptionskoeffizient/mm ⁻¹ | 4.645 | |
| F(000) | 1536.0 | |
| Kristallgröße/mm ³ | 0.12 • 0.03 • 0.03 | |
| Absorptionskorrektur | Integration | |
| min. und max. Transmission | 0.5323; 0.9133 | |
| Strahlungsquelle (Wellenlänge) | MoKα (0.71073 Å) | |
| Gemessener 2θ Bereich/° | 5.686 bis 55.994° | |
| Vollständigkeit für Θ = 585.994 | 99.7 % | |
| Indexgrößen | -12 ≤ h ≤ 14, -17 ≤ k ≤ 17, -23 ≤ l ≤ 23 | |
| Reflexe gemessen/unabhängig | 22654 / 6227 [R _{int} = 0.1152, R _{sigma} = 0.1256] | |
| Daten / Restraints / Parameter | 6227/0/382 | |
| Goodness-of-fit an F ² | 0.864 | |
| Endgültige R-Werte (I ≥ 2σ (I)) | R ₁ = 0.0505, wR ₂ = 0.0909 | |
| R-Werte (alle Daten) | R ₁ = 0.1031, wR ₂ = 0.1020 | |
| Größtes Maximum / Minimum / e•Å ⁻³ | 2.34/-1.41 | |

Anhang B: Kristallographische Daten

Tabelle B.26: Bindungslängen von **10a^{trans}**.

| Atom | Atom | Bindungslänge/Å | Atom | Atom | Bindungslänge/Å |
|------|------|-----------------|------|------|-----------------|
| W | P | 2.4673(19) | O4 | C20 | 1.151(10) |
| W | C19 | 2.001(8) | O5 | C21 | 1.154(11) |
| W | C20 | 2.031(10) | O6 | C22 | 1.140(10) |
| W | C21 | 2.040(10) | O7 | C23 | 1.136(10) |
| W | C22 | 2.025(10) | C1 | C2 | 1.546(11) |
| W | C23 | 2.047(9) | C1 | C3 | 1.503(11) |
| P | O1 | 1.651(6) | C2 | C9 | 1.509(11) |
| P | O2 | 1.636(6) | C3 | C4 | 1.394(11) |
| P | C15 | 1.861(8) | C3 | C8 | 1.397(12) |
| F1 | C4 | 1.338(9) | C4 | C5 | 1.374(12) |
| F2 | C5 | 1.341(9) | C5 | C6 | 1.376(12) |
| F3 | C6 | 1.325(9) | C6 | C7 | 1.376(12) |
| F4 | C7 | 1.349(10) | C7 | C8 | 1.357(12) |
| F5 | C8 | 1.357(9) | C9 | C10 | 1.377(11) |
| F6 | C10 | 1.349(9) | C9 | C14 | 1.380(11) |
| F7 | C11 | 1.332(9) | C10 | C11 | 1.380(12) |
| F8 | C12 | 1.361(9) | C11 | C12 | 1.362(12) |
| F9 | C13 | 1.321(9) | C12 | C13 | 1.394(12) |
| F10 | C14 | 1.347(10) | C13 | C14 | 1.359(12) |
| O1 | C1 | 1.443(10) | C15 | C16 | 1.522(14) |
| O2 | C2 | 1.451(9) | C15 | C17 | 1.550(11) |
| O3 | C19 | 1.155(9) | C15 | C18 | 1.537(14) |

Tabelle B.27: Bindungswinkel von **10a^{trans}**.

| Atom | Atom | Atom | Bindungswinkel/° | Atom | Atom | Atom | Bindungswinkel/° |
|------|------|------|------------------|------|------|------|------------------|
| C19 | W | P | 178.1(3) | F3 | C6 | C5 | 120.8(7) |
| C19 | W | C20 | 91.6(3) | F3 | C6 | C7 | 120.6(7) |
| C19 | W | C21 | 88.3(3) | C7 | C6 | C5 | 118.6(8) |
| C19 | W | C22 | 91.3(3) | F4 | C7 | C6 | 119.1(8) |
| C19 | W | C23 | 84.9(3) | F4 | C7 | C8 | 120.5(7) |
| C20 | W | P | 87.4(2) | C8 | C7 | C6 | 120.5(8) |
| C20 | W | C21 | 87.9(3) | F5 | C8 | C3 | 118.0(7) |
| C20 | W | C23 | 92.7(3) | F5 | C8 | C7 | 118.9(7) |
| C21 | W | P | 90.0(2) | C7 | C8 | C3 | 123.1(7) |
| C21 | W | C23 | 173.1(3) | C10 | C9 | C2 | 119.9(7) |
| C22 | W | P | 89.6(2) | C10 | C9 | C14 | 117.1(7) |
| C22 | W | C20 | 177.0(3) | C14 | C9 | C2 | 122.9(7) |
| C22 | W | C21 | 91.3(3) | F6 | C10 | C9 | 119.4(8) |
| C22 | W | C23 | 88.5(3) | F6 | C10 | C11 | 118.1(7) |
| C23 | W | P | 96.8(2) | C9 | C10 | C11 | 122.5(7) |
| O1 | P | W | 114.7(2) | F7 | C11 | C10 | 120.1(7) |
| O1 | P | C15 | 101.2(4) | F7 | C11 | C12 | 121.8(7) |
| O2 | P | W | 113.4(2) | C12 | C11 | C10 | 118.1(7) |
| O2 | P | O1 | 95.7(3) | F8 | C12 | C11 | 118.7(8) |
| O2 | P | C15 | 106.8(4) | F8 | C12 | C13 | 119.7(8) |
| C15 | P | W | 121.5(3) | C11 | C12 | C13 | 121.5(8) |

B.7 trans-[[2-(2-Methyl-2-propyl)-4,5-bis(pentafluorophenyl)-1,3,2-dioxaphospholan-P]pentacarbonylwolfram(0)] (10a^{trans})

| | | | | | | | |
|----|----|----|----------|-----|-----|-----|----------|
| C1 | O1 | P | 108.2(5) | F9 | C13 | C12 | 119.2(8) |
| C2 | O2 | P | 111.9(5) | F9 | C13 | C14 | 122.7(8) |
| O1 | C1 | C2 | 104.5(6) | C14 | C13 | C12 | 118.2(7) |
| O1 | C1 | C3 | 111.9(7) | F10 | C14 | C9 | 121.1(8) |
| C3 | C1 | C2 | 115.4(7) | F10 | C14 | C13 | 116.3(7) |
| O2 | C2 | C1 | 103.1(6) | C13 | C14 | C9 | 122.6(8) |
| O2 | C2 | C9 | 112.2(6) | C16 | C15 | P | 107.0(6) |
| C9 | C2 | C1 | 113.3(7) | C16 | C15 | C17 | 110.6(9) |
| C4 | C3 | C1 | 125.7(7) | C16 | C15 | C18 | 114.1(7) |
| C4 | C3 | C8 | 115.1(7) | C17 | C15 | P | 110.1(5) |
| C8 | C3 | C1 | 119.2(7) | C18 | C15 | P | 107.9(7) |
| F1 | C4 | C3 | 119.6(7) | C18 | C15 | C17 | 107.1(9) |
| F1 | C4 | C5 | 118.2(7) | O3 | C19 | W | 178.2(8) |
| C5 | C4 | C3 | 122.2(7) | O4 | C20 | W | 179.3(9) |
| F2 | C5 | C4 | 119.1(7) | O5 | C21 | W | 176.7(7) |
| F2 | C5 | C6 | 120.3(7) | O6 | C22 | W | 178.5(9) |
| C4 | C5 | C6 | 120.6(7) | O7 | C23 | W | 173.6(7) |

Tabelle B.28: Torsionswinkel von 10a^{trans}.

| A | B | C | D | Torsionswinkel/° | A | B | C | D | Torsionswinkel /° |
|----|-----|-----|-----|------------------|-----|-----|-----|-----|-------------------|
| W | P | O1 | C1 | 97.3(5) | C1 | C2 | C9 | C14 | 73.4(10) |
| W | P | O2 | C2 | -124.4(4) | C1 | C3 | C4 | F1 | 1.4(13) |
| W | P | C15 | C16 | 60.2(7) | C1 | C3 | C4 | C5 | -175.4(8) |
| W | P | C15 | C17 | -179.5(6) | C1 | C3 | C8 | F5 | -3.5(12) |
| W | P | C15 | C18 | -63.0(8) | C1 | C3 | C8 | C7 | 177.0(8) |
| P | O1 | C1 | C2 | 39.1(6) | C2 | C1 | C3 | C4 | 48.3(11) |
| P | O1 | C1 | C3 | 164.6(5) | C2 | C1 | C3 | C8 | -130.0(8) |
| P | O2 | C2 | C1 | 26.5(6) | C2 | C9 | C10 | F6 | -2.0(12) |
| P | O2 | C2 | C9 | 148.8(6) | C2 | C9 | C10 | C11 | 177.3(8) |
| F1 | C4 | C5 | F2 | -0.3(12) | C2 | C9 | C14 | F10 | 2.8(13) |
| F1 | C4 | C5 | C6 | -179.2(8) | C2 | C9 | C14 | C13 | -177.4(9) |
| F2 | C5 | C6 | F3 | 1.6(13) | C3 | C1 | C2 | O2 | -163.8(6) |
| F2 | C5 | C6 | C7 | -178.8(8) | C3 | C1 | C2 | C9 | 74.7(8) |
| F3 | C6 | C7 | F4 | 1.0(13) | C3 | C4 | C5 | F2 | 176.6(8) |
| F3 | C6 | C7 | C8 | -179.2(8) | C3 | C4 | C5 | C6 | -2.3(13) |
| F4 | C7 | C8 | F5 | -0.2(13) | C4 | C3 | C8 | F5 | 178.0(7) |
| F4 | C7 | C8 | C3 | 179.3(9) | C4 | C3 | C8 | C7 | -1.5(13) |
| F6 | C10 | C11 | F7 | -0.2(13) | C4 | C5 | C6 | F3 | -179.4(8) |
| F6 | C10 | C11 | C12 | 178.8(8) | C4 | C5 | C6 | C7 | 0.1(13) |
| F7 | C11 | C12 | F8 | -1.5(13) | C5 | C6 | C7 | F4 | -178.6(8) |
| F7 | C11 | C12 | C13 | -179.9(9) | C5 | C6 | C7 | C8 | 1.3(14) |
| F8 | C12 | C13 | F9 | -0.4(13) | C6 | C7 | C8 | F5 | 180.0(8) |
| F8 | C12 | C13 | C14 | -179.8(8) | C6 | C7 | C8 | C3 | -0.6(15) |
| F9 | C13 | C14 | F10 | 1.4(14) | C8 | C3 | C4 | F1 | 179.8(8) |
| F9 | C13 | C14 | C9 | -178.4(8) | C8 | C3 | C4 | C5 | 2.9(13) |
| O1 | P | O2 | C2 | -4.4(5) | C9 | C10 | C11 | F7 | -179.5(8) |
| O1 | P | C15 | C16 | -68.1(6) | C9 | C10 | C11 | C12 | -0.5(14) |
| O1 | P | C15 | C17 | 52.1(9) | C10 | C9 | C14 | F10 | 179.9(8) |

Anhang B: Kristallographische Daten

| | | | | | | | | | |
|----|----|-----|-----|-----------|-----|-----|-----|-----|-----------|
| O1 | P | C15 | C18 | 168.7(7) | C10 | C9 | C14 | C13 | -0.3(13) |
| O1 | C1 | C2 | O2 | -40.5(7) | C10 | C11 | C12 | F8 | 179.6(8) |
| O1 | C1 | C2 | C9 | -162.0(6) | C10 | C11 | C12 | C13 | 1.2(14) |
| O1 | C1 | C3 | C4 | -71.0(10) | C11 | C12 | C13 | F9 | 178.0(9) |
| O1 | C1 | C3 | C8 | 110.7(9) | C11 | C12 | C13 | C14 | -1.4(14) |
| O2 | P | O1 | C1 | -21.6(5) | C12 | C13 | C14 | F10 | -179.3(8) |
| O2 | P | C15 | C16 | -167.6(6) | C12 | C13 | C14 | C9 | 0.9(14) |
| O2 | P | C15 | C17 | -47.4(9) | C14 | C9 | C10 | F6 | -179.2(7) |
| O2 | P | C15 | C18 | 69.1(7) | C14 | C9 | C10 | C11 | 0.1(13) |
| O2 | C2 | C9 | C10 | 140.1(8) | C15 | P | O1 | C1 | -130.0(5) |
| O2 | C2 | C9 | C14 | -42.9(11) | C15 | P | O2 | C2 | 99.2(6) |
| C1 | C2 | C9 | C10 | -103.7(9) | | | | | |

B.8 [(4,5-Bis(2-methyl-2-propyl)-4,5-dihydro-2-methyl-1,3,4-oxazaphosphol- κ P}pentacarbonylwolfram(0))] (19a)

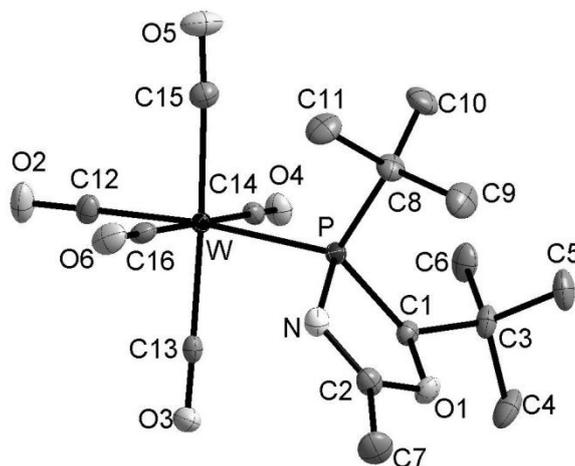


Abbildung B.8: Molekülstruktur von **19a** im Einkristall.

Tabelle B.29: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von **19a**.

| | | |
|---|--|----------------|
| Identifikationscode | GSTR614, JF-422 // GXray5566f | |
| Grätetyp | Bruker X8-KappaApexII | |
| Summenformel | C ₁₆ H ₂₂ NO ₆ PW | |
| Molare Masse /g•mol ⁻¹ | 539.16 | |
| Temperatur/K | 100 | |
| Kristallsystem | Monoklin | |
| Raumgruppe | P2 ₁ /c | |
| Elementarzelle | a 9.6668(4) Å | α 90° |
| | b 16.0328(6) Å | β 96.2700(10)° |
| | c 12.9821(5) Å | γ 90° |
| Elementarzellenvolumen/Å ³ | 2000.01(14) | |
| Z, berechnete Dichte/g•cm ⁻³ | 4, 1.791 | |
| Absorptionskoeffizient/mm ⁻¹ | 5.884 | |
| F(000) | 1048.0 | |
| Kristallgröße/mm ³ | 0.2 • 0.11 • 0.06 | |

B.8 [{4,5-Bis(2-methyl-2-propyl)-4,5-dihydro-2-methyl-1,3,4-oxazaphosphol-P}pentacarbonylwolfram(0)] (19a)

| | |
|---|---|
| Absorptionskorrektur | empirisch |
| min. und max. Transmission | 0.4464; 0.7461 |
| Strahlungsquelle (Wellenlänge) | MoK α (0.71073 Å) |
| Gemessener 2 Θ Bereich/° | 5.982 bis 55.992° |
| Vollständigkeit für $\Theta = 55.992$ | 99.7 % |
| Indexgrößen | $-8 \leq h \leq 12, -21 \leq k \leq 21, -17 \leq l \leq 17$ |
| Reflexe gemessen/unabhängig | 37519 / 4823 [$R_{\text{int}} = 0.0305, R_{\text{sigma}} = 0.0173$] |
| Daten / Restraints / Parameter | 4823/2/233 |
| Goodness-of-fit an F^2 | 1.054 |
| Endgültige R-Werte ($I \geq 2\sigma(I)$) | $R_1 = 0.0125, wR_2 = 0.0302$ |
| R-Werte (alle Daten) | $R_1 = 0.0138, wR_2 = 0.0307$ |
| Größtes Maximum / Minimum / $e \cdot \text{Å}^{-3}$ | 0.71/-0.59 |

Tabelle B. 30: Bindungslängen von **19a**.

| Atom | Atom | Bindungslänge/Å | Atom | Atom | Bindungslänge/Å |
|------|------|-----------------|------|------|-----------------|
| W | P | 2.5263(4) | O4 | C14 | 1.1433(19) |
| W | C12 | 2.0051(17) | O5 | C15 | 1.139(2) |
| W | C13 | 2.0370(16) | O6 | C16 | 1.136(2) |
| W | C14 | 2.0374(16) | N | C2 | 1.272(2) |
| W | C15 | 2.0508(17) | C1 | C3 | 1.538(2) |
| W | C16 | 2.0560(16) | C2 | C7 | 1.492(2) |
| P | N | 1.7150(14) | C3 | C4 | 1.540(2) |
| P | C1 | 1.8928(16) | C3 | C5 | 1.530(2) |
| P | C8 | 1.8720(17) | C3 | C6 | 1.531(2) |
| O1 | C1 | 1.4565(18) | C8 | C9 | 1.535(2) |
| O1 | C2 | 1.363(2) | C8 | C10 | 1.533(3) |
| O2 | C12 | 1.148(2) | C8 | C11 | 1.537(2) |
| O3 | C13 | 1.143(2) | | | |
| O3 | C13 | 1.143(2) | | | |

Tabelle B.31: Bindungswinkel von **19a**.

| Atom | Atom | Atom | Bindungswinkel /° | Atom | Atom | Atom | Bindungswinkel /° |
|------|------|------|-------------------|------|------|------|-------------------|
| C12 | W | P | 173.11(5) | O1 | C1 | P | 103.22(10) |
| C12 | W | C13 | 89.48(7) | O1 | C1 | C3 | 109.07(12) |
| C12 | W | C14 | 88.52(6) | C3 | C1 | P | 130.87(12) |
| C12 | W | C15 | 87.49(7) | O1 | C2 | C7 | 113.67(15) |
| C12 | W | C16 | 89.15(7) | N | C2 | O1 | 121.64(14) |
| C13 | W | P | 85.91(4) | N | C2 | C7 | 124.68(16) |
| C13 | W | C14 | 88.91(6) | C1 | C3 | C4 | 106.47(15) |
| C13 | W | C15 | 176.92(6) | C5 | C3 | C1 | 114.58(13) |
| C13 | W | C16 | 90.44(6) | C5 | C3 | C4 | 107.84(15) |
| C14 | W | P | 96.50(4) | C5 | C3 | C6 | 110.20(15) |
| C14 | W | C15 | 90.47(6) | C6 | C3 | C1 | 108.70(13) |
| C14 | W | C16 | 177.58(6) | C6 | C3 | C4 | 108.88(14) |
| C15 | W | P | 97.16(5) | C9 | C8 | P | 112.59(12) |
| C15 | W | C16 | 90.07(6) | C9 | C8 | C11 | 107.49(14) |
| C16 | W | P | 85.78(5) | C10 | C8 | P | 109.65(12) |

Anhang B: Kristallographische Daten

| | | | | | | | |
|----|----|----|------------|-----|-----|-----|------------|
| N | P | W | 110.11(5) | C10 | C8 | C9 | 111.75(15) |
| N | P | C1 | 89.99(7) | C10 | C8 | C11 | 109.41(15) |
| N | P | C8 | 99.87(7) | C11 | C8 | P | 105.72(12) |
| C1 | P | W | 115.44(5) | O2 | C12 | W | 178.98(15) |
| C8 | P | W | 119.97(6) | O3 | C13 | W | 178.83(14) |
| C8 | P | C1 | 115.24(7) | O4 | C14 | W | 175.81(13) |
| C2 | O1 | C1 | 109.94(12) | O5 | C15 | W | 176.64(16) |
| C2 | N | P | 110.94(12) | O6 | C16 | W | 178.30(15) |

B.9 [{Chlor(1-hydroxy-2,2-dimethyl)propyl(2-methyl-2-propyl)phosphan-κP}pentacarbonylwolfram(0)] (28a).

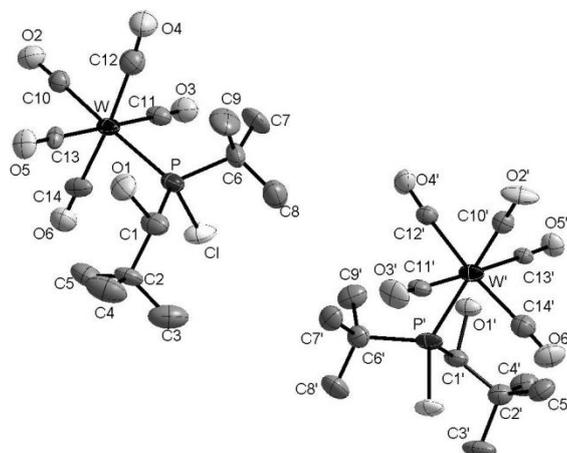


Abbildung B.9: Molekülstruktur von **28a** im Einkristall.

Tabelle B.32: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von **28a**.

| | | |
|---|---|--------------|
| Identifikationscode | GSTR525, JF-287 // GXray4901f | |
| Grätetyp | Bruker X8-KappaApexII | |
| Summenformel | C ₁₄ H ₂₀ O ₆ PClW | |
| Molare Masse /g•mol ⁻¹ | 534.57 | |
| Temperatur/K | 100 | |
| Kristallsystem | Triklin | |
| Raumgruppe | P $\bar{1}$ | |
| Elementarzelle | a 9.5122(7) Å | α 67.877(4)° |
| | b 14.4143(10) Å | β 87.647(4)° |
| | c 15.9635(13) Å | γ 70.938(4)° |
| Elementarzellenvolumen/Å ³ | 1908.0(3) | |
| Z, berechnete Dichte/g•cm ⁻³ | 4, 1.861 | |
| Absorptionskoeffizient/mm ⁻¹ | 6.301 | |
| F(000) | 1032.0 | |
| Kristallgröße/mm ³ | 0.11 • 0.03 • 0.03 | |
| Absorptionskorrektur | empirisch | |
| min. und max. Transmission | 0.4529; 0.7459 | |
| Strahlungsquelle (Wellenlänge) | MoKα (0.71073 Å) | |
| Gemessener 2θ Bereich/° | 5.1 bis 55.998° | |

B.9 [(Chlor(1-hydroxy-2,2-dimethyl)propyl(2-methyl-2-propyl)phosphan-P)pentacarbonylwolfram(0)] (28a).

| | |
|---|---|
| Vollständigkeit für $\Theta = 55.998$ | 99.8 % |
| Indexgrößen | $-12 \leq h \leq 12, -19 \leq k \leq 19, -21 \leq l \leq 21$ |
| Reflexe gemessen/unabhängig | 39102 / 9146 [$R_{\text{int}} = 0.1135, R_{\text{sigma}} = 0.1099$] |
| Daten / Restraints / Parameter | 9146/60/417 |
| Goodness-of-fit an F^2 | 1.036 |
| Endgültige R-Werte ($I \geq 2\sigma(I)$) | $R_1 = 0.0670, wR_2 = 0.1625$ |
| R-Werte (alle Daten) | $R_1 = 0.1340, wR_2 = 0.2004$ |
| Größtes Maximum / Minimum / $e \cdot \text{\AA}^{-3}$ | 4.19/-3.77 |

Tabelle B. 33: Bindungslängen von 28a.

| Atom | Atom | Bindungslänge/Å | Atom | Atom | Bindungslänge/Å |
|------|------|-----------------|------|------|-----------------|
| W | P | 2.521(3) | W' | P' | 2.524(3) |
| W | C10 | 2.010(10) | W' | C10' | 2.011(10) |
| W | C11 | 2.034(11) | W' | C11' | 2.067(11) |
| W | C12 | 2.053(13) | W' | C12' | 2.064(10) |
| W | C13 | 2.038(11) | W' | C13' | 2.050(9) |
| W | C14 | 2.065(11) | W' | C14' | 2.097(12) |
| Cl | P | 2.096(4) | Cl' | P' | 2.066(3) |
| P | C1 | 1.868(12) | P' | C1' | 1.888(10) |
| P | C6 | 1.869(12) | P' | C6' | 1.901(12) |
| O1 | C1 | 1.453(14) | O1' | C1' | 1.441(12) |
| O2 | C10 | 1.138(12) | O2' | C10' | 1.139(12) |
| O3 | C11 | 1.146(13) | O3' | C11' | 1.122(12) |
| O4 | C12 | 1.133(15) | O4' | C12' | 1.122(12) |
| O5 | C13 | 1.135(13) | O5' | C13' | 1.116(11) |
| O6 | C14 | 1.111(13) | O6' | C14' | 1.101(14) |
| C1 | C2 | 1.554(16) | C1' | C2' | 1.512(16) |
| C2 | C3 | 1.521(19) | C2' | C3' | 1.539(15) |
| C2 | C4 | 1.537(17) | C2' | C4' | 1.555(15) |
| C2 | C5 | 1.488(17) | C2' | C5' | 1.498(15) |
| C6 | C7 | 1.481(17) | C6' | C7' | 1.515(15) |
| C6 | C8 | 1.523(17) | C6' | C8' | 1.543(16) |
| C6 | C9 | 1.573(17) | C6' | C9' | 1.536(15) |

Tabelle B.34: Bindungswinkel von 28a.

| Atom | Atom | Atom | Bindungswinkel/° | Atom | Atom | Atom | Bindungswinkel /° |
|------|------|------|------------------|------|------|------|-------------------|
| C10 | W | P | 177.6(3) | C10' | W' | P' | 174.8(3) |
| C10 | W | C11 | 88.5(4) | C10' | W' | C11' | 86.9(4) |
| C10 | W | C12 | 86.1(5) | C10' | W' | C12' | 88.5(4) |
| C10 | W | C13 | 89.5(4) | C10' | W' | C13' | 90.9(4) |
| C10 | W | C14 | 88.4(4) | C10' | W' | C14' | 87.2(4) |
| C11 | W | P | 89.1(3) | C11' | W' | P' | 88.6(3) |
| C11 | W | C12 | 91.5(5) | C11' | W' | C14' | 92.0(4) |
| C11 | W | C13 | 177.3(4) | C12' | W' | P' | 94.2(3) |
| C11 | W | C14 | 88.9(4) | C12' | W' | C11' | 92.4(4) |
| C12 | W | P | 93.7(4) | C12' | W' | C14' | 173.7(4) |
| C12 | W | C14 | 174.5(5) | C13' | W' | P' | 93.6(3) |

Anhang B: Kristallographische Daten

| | | | | | | | |
|-----|-----|-----|------------|------|------|------|------------|
| C13 | W | P | 92.9(3) | C13' | W' | C11' | 177.8(4) |
| C13 | W | C12 | 90.0(5) | C13' | W' | C12' | 87.2(4) |
| C13 | W | C14 | 89.4(4) | C13' | W' | C14' | 88.2(4) |
| C14 | W | P | 91.8(3) | C14' | W' | P' | 90.4(3) |
| Cl | P | W | 106.96(14) | Cl' | P' | W' | 108.21(13) |
| C1 | P | W | 121.9(4) | C1' | P' | W' | 119.6(4) |
| C1 | P | Cl | 104.1(4) | C1' | P' | Cl' | 105.8(3) |
| C1 | P | C6 | 104.1(6) | C1' | P' | C6' | 101.8(5) |
| C6 | P | W | 119.1(4) | C6' | P' | W' | 119.5(4) |
| C6 | P | Cl | 96.8(4) | C6' | P' | Cl' | 99.4(4) |
| O1 | C1 | P | 97.6(7) | O1' | C1' | P' | 96.6(6) |
| O1 | C1 | C2 | 112.8(10) | O1' | C1' | C2' | 113.0(9) |
| C2 | C1 | P | 123.9(8) | C2' | C1' | P' | 122.3(7) |
| C3 | C2 | C1 | 109.9(11) | C1' | C2' | C3' | 108.5(10) |
| C3 | C2 | C4 | 107.0(11) | C1' | C2' | C4' | 107.5(9) |
| C4 | C2 | C1 | 106.5(9) | C3' | C2' | C4' | 106.9(9) |
| C5 | C2 | C1 | 112.1(10) | C5' | C2' | C1' | 115.7(9) |
| C5 | C2 | C3 | 112.4(10) | C5' | C2' | C3' | 110.2(9) |
| C5 | C2 | C4 | 108.7(12) | C5' | C2' | C4' | 107.6(10) |
| C7 | C6 | P | 111.9(8) | C7' | C6' | P' | 108.8(7) |
| C7 | C6 | C8 | 111.5(11) | C7' | C6' | C8' | 110.4(10) |
| C7 | C6 | C9 | 107.1(11) | C7' | C6' | C9' | 109.2(9) |
| C8 | C6 | P | 114.6(9) | C8' | C6' | P' | 113.2(8) |
| C8 | C6 | C9 | 105.6(10) | C9' | C6' | P' | 106.9(8) |
| C9 | C6 | P | 105.6(9) | C9' | C6' | C8' | 108.2(9) |
| O2 | C10 | W | 177.0(9) | O2' | C10' | W' | 175.9(9) |
| O3 | C11 | W | 175.3(10) | O3' | C11' | W' | 174.3(9) |
| O4 | C12 | W | 173.1(11) | O4' | C12' | W' | 175.4(9) |
| O5 | C13 | W | 179.0(9) | O5' | C13' | W' | 177.1(8) |
| O6 | C14 | W | 177.8(10) | O6' | C14' | W' | 177.0(10) |

Tabelle B.35: Bindungslängen (d) und Bindungswinkel der Wasserstoffbrückenbindungen von **28a**.

| D | H | A | d(D-H)/Å | d(H-A)/Å | d(D-A)/Å | D-H-A/° |
|-----|------|-----------------|----------|----------|-----------|---------|
| C9 | H9A | O1 | 0.98 | 2.60 | 3.194(18) | 119.4 |
| O1' | H1' | O5 ¹ | 0.84 | 2.32 | 3.143(9) | 168.1 |
| C7' | H7'A | Cl ² | 0.98 | 2.78 | 3.523(11) | 133.3 |
| C8' | H8'A | O2 ³ | 0.98 | 2.59 | 3.439(15) | 145.0 |
| C8' | H8'B | Cl' | 0.98 | 2.71 | 3.208(13) | 112.2 |
| C9' | H9'A | O1' | 0.98 | 2.59 | 3.120(15) | 113.9 |

¹2-X,1-Y,1-Z; ²2-X,2-Y,1-Z; ³2-X,1-Y,2-Z

Tabelle B.36: Torsionswinkel von **28a**.

| A | B | C | D | Torsionswinkel/° | A | B | C | D | Torsionswinkel /° |
|---|---|----|----|------------------|----|---|----|----|-------------------|
| W | P | C1 | O1 | -43.2(8) | C1 | P | C6 | C8 | 51.9(10) |
| W | P | C1 | C2 | 80.8(11) | C1 | P | C6 | C9 | -63.8(10) |
| W | P | C6 | C7 | -40.1(10) | C6 | P | C1 | O1 | 95.1(8) |

B.10 [{Amino(1-hydroxy-2,2-dimethyl)propyl(2-methyl-2-propyl)phosphan-P}pentacarbonylwolfram(0)] (29a).

| | | | | | | | | | |
|----|----|----|----|------------|-----|-----|-----|-----|------------|
| W | P | C6 | C8 | -168.3(7) | C6 | P | C1 | C2 | -140.8(11) |
| W | P | C6 | C9 | 76.0(9) | W' | P' | C1' | O1' | -39.8(7) |
| Cl | P | C1 | O1 | -163.9(6) | W' | P' | C1' | C2' | 82.8(9) |
| Cl | P | C1 | C2 | -39.9(11) | Cl' | P' | C1' | O1' | -162.2(5) |
| Cl | P | C6 | C7 | 73.6(9) | Cl' | P' | C1' | C2' | -39.5(10) |
| Cl | P | C6 | C8 | -54.5(9) | P' | C1' | C2' | C3' | 84.9(10) |
| Cl | P | C6 | C9 | -170.2(8) | P' | C1' | C2' | C4' | -159.8(8) |
| P | C1 | C2 | C3 | 81.8(12) | P' | C1' | C2' | C5' | -39.5(14) |
| P | C1 | C2 | C4 | -162.7(11) | O1' | C1' | C2' | C3' | -160.4(8) |
| P | C1 | C2 | C5 | -44.0(15) | O1' | C1' | C2' | C4' | -45.1(11) |
| O1 | C1 | C2 | C3 | -161.2(10) | O1' | C1' | C2' | C5' | 75.2(12) |
| O1 | C1 | C2 | C4 | -45.7(14) | C6' | P' | C1' | O1' | 94.4(7) |
| O1 | C1 | C2 | C5 | 73.0(12) | C6' | P' | C1' | C2' | -142.9(9) |
| C1 | P | C6 | C7 | -179.9(9) | | | | | |

B.10 [[Amino(1-hydroxy-2,2-dimethyl)propyl(2-methyl-2-propyl)phosphan- κ P}pentacarbonylwolfram(0)] (29a).

Splitlage (50% Besetzung) zwischen N und ^tBu-Gruppe durch transparente Atome und gestrichelte Linien dargestellt.

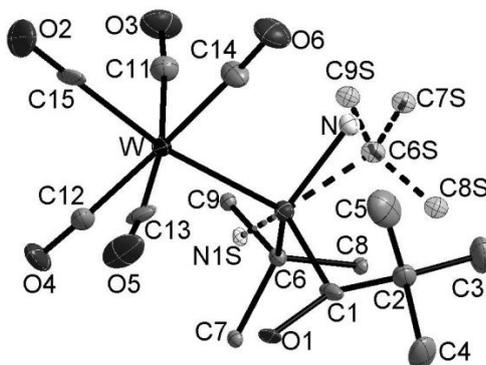


Abbildung B.10: Molekülstruktur von **29a** im Einkristall; eine gefundene Splitlage (50% Besetzung) zwischen N und ^tBu-Gruppe ist durch transparente Atome und gestrichelte Linien dargestellt.

Tabelle B.37: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von **29a**.

| | | |
|---------------------------------------|--|----------------|
| Identifikationscode | GSTR536, JF-304 // GXraymo_4970f | |
| Grätetyp | Bruker D8 Venture | |
| Summenformel | C ₁₄ H ₂₂ NO ₆ PW | |
| Molare Masse /g·mol ⁻¹ | 515.14 | |
| Temperatur/K | 99.99 | |
| Kristallsystem | Monoklin | |
| Raumgruppe | P2 ₁ /n | |
| Elementarzelle | a 10.1439(9) Å | α 90° |
| | b 16.1077(14) Å | β 111.225(3) ° |
| | c 12.0744(10) Å | γ 90° |
| Elementarzellenvolumen/Å ³ | 1839.1(3) | |

Anhang B: Kristallographische Daten

| | |
|---|--|
| Z, berechnete Dichte/g•cm ⁻³ | 4, 1.861 |
| Absorptionskoeffizient/mm ⁻¹ | 6.394 |
| F(000) | 1000.0 |
| Kristallgröße/mm ³ | 0.16 • 0.1 • 0.07 |
| Absorptionskorrektur | empirisch |
| min. und max. Transmission | 0.5719; 0.7461 |
| Strahlungsquelle (Wellenlänge) | MoK α (0.71073 Å) |
| Gemessener 2 Θ Bereich/° | 4.414 bis 55.998 ° |
| Vollständigkeit für $\Theta = 55.998$ | 99.9 % |
| Indexgrößen | -13 \leq h \leq 13, -21 \leq k \leq 21, -15 \leq l \leq 15 |
| Reflexe gemessen/unabhängig | 56018 / 4440 [R _{int} = 0.0541, R _{sigma} = 0.0223] |
| Daten / Restraints / Parameter | 4440/175/255 |
| Goodness-of-fit an F ² | 1.088 |
| Endgültige R-Werte (I \geq 2 σ (I)) | R ₁ = 0.0759, wR ₂ = 0.1737 |
| R-Werte (alle Daten) | R ₁ = 0.0847, wR ₂ = 0.1797 |
| Größtes Maximum / Minimum / e•Å ⁻³ | 10.28/-5.76 |

Tabelle B.38: Bindungslängen von **29a**.

| Atom | Atom | Bindungslänge/Å | Atom | Atom | Bindungslänge /Å |
|------|------|-----------------|------|------------------|------------------|
| W | P | 2.520(3) | O4 | C12 | 1.139(17) |
| W | C11 | 2.046(13) | O5 | C13 | 1.138(17) |
| W | C12 | 2.048(14) | O6 | C14 | 1.134(16) |
| W | C13 | 2.018(13) | C1 | C2 | 1.641(17) |
| W | C14 | 2.045(13) | C2 | C3 | 1.514(18) |
| W | C15 | 2.015(13) | C2 | C4 | 1.548(18) |
| P | N | 1.819(8) | C2 | C5 | 1.54(2) |
| P | N1S | 1.772(8) | C4 | C9S ¹ | 1.977(19) |
| P | C1 | 1.770(11) | C6 | C7 | 1.54(3) |
| P | C6 | 1.88(2) | C6 | C8 | 1.51(3) |
| P | C6S | 1.852(11) | C6 | C9 | 1.56(3) |
| O1 | C1 | 1.465(13) | C6S | C7S | 1.5004(10) |
| O2 | C15 | 1.110(17) | C6S | C8S | 1.5011(10) |
| O3 | C11 | 1.136(17) | C6S | C9S | 1.536(7) |

¹1/2+X,3/2-Y,1/2+Z

Tabelle B.39: Bindungswinkel von **29a**.

| Atom | Atom | Atom | Bindungswinkel/° | Atom | Atom | Atom | Bindungswinkel /° |
|------|------|------|------------------|------|------|------------------|-------------------|
| C11 | W | P | 86.7(4) | O1 | C1 | C2 | 105.6(9) |
| C11 | W | C12 | 90.8(5) | C2 | C1 | P | 120.9(8) |
| C12 | W | P | 94.1(4) | C3 | C2 | C1 | 110.3(10) |
| C13 | W | P | 102.9(3) | C3 | C2 | C4 | 106.2(11) |
| C13 | W | C11 | 170.3(5) | C3 | C2 | C5 | 108.9(12) |
| C13 | W | C12 | 87.6(6) | C4 | C2 | C1 | 110.5(11) |
| C13 | W | C14 | 89.8(6) | C5 | C2 | C1 | 112.2(10) |
| C14 | W | P | 89.2(4) | C5 | C2 | C4 | 108.5(12) |
| C14 | W | C11 | 91.3(5) | C2 | C4 | C9S ¹ | 119.2(11) |
| C14 | W | C12 | 176.2(5) | C7 | C6 | P | 109.7(14) |

B.10 [{Amino(1-hydroxy-2,2-dimethyl)propyl(2-methyl-2-propyl)phosphan-P}pentacarbonylwolfram(0)] (29a).

| | | | | | | | |
|-----|----|-----|----------|-----|-----|-----|-----------|
| C15 | W | P | 169.7(3) | C7 | C6 | C9 | 108.4(17) |
| C15 | W | C11 | 84.5(6) | C8 | C6 | P | 110.2(14) |
| C15 | W | C12 | 91.4(6) | C8 | C6 | C7 | 111.0(17) |
| C15 | W | C13 | 86.0(5) | C8 | C6 | C9 | 107.8(17) |
| C15 | W | C14 | 85.6(6) | C9 | C6 | P | 109.7(14) |
| N | P | W | 101.1(5) | C7S | C6S | P | 110.9(6) |
| N | P | C6 | 104.9(9) | C7S | C6S | C8S | 112.3(6) |
| N1S | P | W | 96.9(6) | C7S | C6S | C9S | 109.6(7) |
| N1S | P | C6S | 102.8(6) | C8S | C6S | P | 109.2(6) |
| C1 | P | W | 119.9(4) | C8S | C6S | C9S | 106.9(7) |
| C1 | P | N | 113.1(7) | C9S | C6S | P | 107.8(6) |
| C1 | P | N1S | 114.1(6) | O3 | C11 | W | 175.6(12) |
| C1 | P | C6 | 97.8(8) | O4 | C12 | W | 178.0(11) |
| C1 | P | C6S | 100.2(5) | O5 | C13 | W | 174.7(12) |
| C6 | P | W | 119.7(7) | O6 | C14 | W | 176.8(11) |
| C6S | P | W | 122.2(3) | O2 | C15 | W | 179.4(14) |
| O1 | C1 | P | 108.0(7) | | | | |

¹1/2+X,3/2-Y,1/2+Z

Tabelle B.40: Torsionswinkel von **29a**.

| A | B | C | D | Torsionswinkel/° | A | B | C | D | Torsionswinkel /° |
|----|----|-----|-----|------------------|-----|----|-----|------------------|-------------------|
| W | P | C1 | O1 | 30.7(9) | N1S | P | C1 | O1 | -83.5(10) |
| W | P | C1 | C2 | -90.8(9) | N1S | P | C1 | C2 | 155.0(10) |
| W | P | C6 | C7 | -76.8(15) | N1S | P | C6S | C7S | 161.6(7) |
| W | P | C6 | C8 | 160.7(11) | N1S | P | C6S | C8S | -74.2(8) |
| W | P | C6 | C9 | 42.2(16) | N1S | P | C6S | C9S | 41.6(7) |
| W | P | C6S | C7S | 54.7(6) | C1 | P | C6 | C7 | 54.3(15) |
| W | P | C6S | C8S | 179.0(5) | C1 | P | C6 | C8 | -68.2(15) |
| W | P | C6S | C9S | -65.2(6) | C1 | P | C6 | C9 | 173.3(13) |
| P | C1 | C2 | C3 | -75.4(13) | C1 | P | C6S | C7S | -80.7(6) |
| P | C1 | C2 | C4 | 167.4(10) | C1 | P | C6S | C8S | 43.6(7) |
| P | C1 | C2 | C5 | 46.2(13) | C1 | P | C6S | C9S | 159.4(6) |
| O1 | C1 | C2 | C3 | 161.9(10) | C1 | C2 | C4 | C9S ¹ | -6.6(17) |
| O1 | C1 | C2 | C4 | 44.7(13) | C3 | C2 | C4 | C9S ¹ | -126.2(13) |
| O1 | C1 | C2 | C5 | -76.5(12) | C5 | C2 | C4 | C9S ¹ | 116.8(14) |
| N | P | C1 | O1 | 149.8(8) | C6 | P | C1 | O1 | -100.2(9) |
| N | P | C1 | C2 | 28.3(11) | C6 | P | C1 | C2 | 138.3(11) |
| N | P | C6 | C7 | 170.8(13) | C6S | P | C1 | O1 | 167.4(7) |
| N | P | C6 | C8 | 48.4(16) | C6S | P | C1 | C2 | 45.9(9) |
| N | P | C6 | C9 | -70.2(15) | | | | | |

¹1/2+X,3/2-Y,1/2+Z

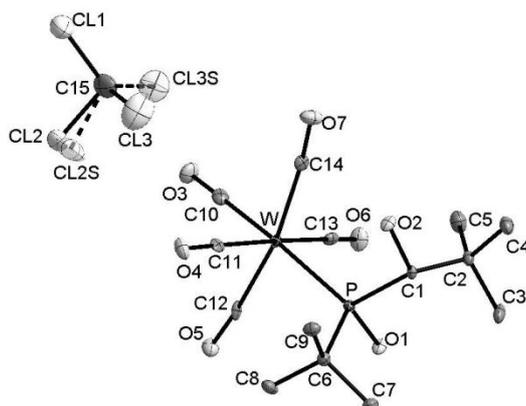
B.11 **[{Hydroxy(1-hydroxy-2,2-dimethylpropyl)(2-methyl-2-propyl)phosphan- κ P}pentacarbonylwolfram(0)] (30a).**


Abbildung B.11: Molekülstruktur von **30a** im Einkristall; eine gefundene Splitlage im kokristallisierten CHCl_3 ist durch transparente Atome und gestrichelte Linien dargestellt.

Tabelle B.41: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von **30a**

| | | |
|---|--|--------------|
| Identifikationscode | GSTR458, JF-217 // GXraymo_4475f | |
| Grätetyp | Bruker D8-Venture | |
| Summenformel | $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{O}_7\text{PW} \cdot \text{CHCl}_3$ | |
| Molare Masse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ | 635.49 | |
| Temperatur/K | 100 | |
| Kristallsystem | Orthorhombisch | |
| Raumgruppe | $\text{P2}_1\text{2}_1\text{2}_1$ | |
| Elementarzelle | a 6.4430(4) Å | α 90° |
| | b 14.2769(13) Å | β 90° |
| | c 24.0983(18) Å | γ 90° |
| Elementarzellenvolumen/Å ³ | 2216.7(3) | |
| Z, berechnete Dichte/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ | 4, 1.904 | |
| Absorptionskoeffizient/ mm^{-1} | 5.676 | |
| F(000) | 1232.0 | |
| Kristallgröße/ mm^3 | 0.3 • 0.04 • 0.03 | |
| Absorptionskorrektur | empirisch | |
| min. und max. Transmission | 0.6463; 0.7460 | |
| Strahlungsquelle (Wellenlänge) | MoK α (0.71073 Å) | |
| Gemessener 2 Θ Bereich/° | 5.706 bis 56° | |
| Vollständigkeit für $\Theta = 56^\circ$ | 97.6 % | |
| Indexgrößen | -8 \leq h \leq 8, -18 \leq k \leq 18, -31 \leq l \leq 31 | |
| Reflexe gemessen/unabhängig | 72427 / 5350 [$R_{\text{int}} = 0.0876$, $R_{\text{sigma}} = 0.0363$] | |
| Daten / Restraints / Parameter | 5350/24/275 | |
| Goodness-of-fit an F^2 | 1.079 | |
| Endgültige R-Werte ($I \geq 2\sigma$ (I)) | $R_1 = 0.0247$, $wR_2 = 0.0407$ | |
| R-Werte (alle Daten) | $R_1 = 0.0296$, $wR_2 = 0.0417$ | |
| Größtes Maximum / Minimum / $e\cdot\text{Å}^{-3}$ | 1.28/-1.31 | |
| Flack Parameter | 0.022(8) | |

B.11 [{Hydroxy(1-hydroxy-2,2-dimethylpropyl)(2-methyl-2-propyl)phosphan-P}pentacarbonylwolfram(0)] (30a).

Tabelle B.42: Bindungslängen von **30a**.

| Atom | Atom | Bindungslänge/Å | Atom | Atom | Bindungslänge/Å |
|------|------|-----------------|------|------|-----------------|
| W | P | 2.5505(14) | O7 | C14 | 1.145(5) |
| W | C10 | 2.016(6) | C1 | C2 | 1.560(7) |
| W | C11 | 2.056(6) | C2 | C3 | 1.538(7) |
| W | C12 | 2.030(5) | C2 | C4 | 1.534(7) |
| W | C13 | 2.048(6) | C2 | C5 | 1.534(8) |
| W | C14 | 2.048(5) | C6 | C7 | 1.546(7) |
| P | O1 | 1.616(4) | C6 | C8 | 1.519(7) |
| P | C1 | 1.897(5) | C6 | C9 | 1.531(7) |
| P | C6 | 1.886(5) | Cl1 | C15 | 1.735(8) |
| O2 | C1 | 1.440(6) | Cl2 | C15 | 1.854(9) |
| O3 | C10 | 1.146(7) | Cl3 | C15 | 1.649(10) |
| O4 | C11 | 1.139(6) | C15 | Cl2S | 1.700(9) |
| O5 | C12 | 1.146(6) | C15 | Cl3S | 1.892(11) |
| O6 | C13 | 1.141(7) | | | |

Tabelle B.43: Bindungswinkel von **30a**.

| Atom | Atom | Atom | Bindungswinkel/° | Atom | Atom | Atom | Bindungswinkel/° |
|------|------|------|------------------|------|------|------|------------------|
| C10 | W | P | 170.92(18) | C3 | C2 | C1 | 109.7(4) |
| C10 | W | C11 | 90.6(2) | C4 | C2 | C1 | 107.4(4) |
| C10 | W | C12 | 85.1(2) | C4 | C2 | C3 | 107.8(4) |
| C10 | W | C13 | 87.5(2) | C4 | C2 | C5 | 109.1(5) |
| C10 | W | C14 | 85.0(2) | C5 | C2 | C1 | 112.4(4) |
| C11 | W | P | 95.57(15) | C5 | C2 | C3 | 110.3(5) |
| C12 | W | P | 88.76(13) | C7 | C6 | P | 109.5(4) |
| C12 | W | C11 | 85.77(19) | C8 | C6 | P | 108.7(4) |
| C12 | W | C13 | 91.0(2) | C8 | C6 | C7 | 109.1(4) |
| C12 | W | C14 | 169.2(2) | C8 | C6 | C9 | 109.8(4) |
| C13 | W | P | 85.92(16) | C9 | C6 | P | 109.9(4) |
| C13 | W | C11 | 176.4(2) | C9 | C6 | C7 | 109.9(5) |
| C14 | W | P | 101.56(15) | O3 | C10 | W | 177.6(5) |
| C14 | W | C11 | 89.9(2) | O4 | C11 | W | 175.0(5) |
| C14 | W | C13 | 93.0(2) | O5 | C12 | W | 174.6(4) |
| O1 | P | W | 110.99(15) | O6 | C13 | W | 176.1(5) |
| O1 | P | C1 | 103.3(2) | O7 | C14 | W | 174.0(5) |
| O1 | P | C6 | 101.8(2) | Cl1 | C15 | Cl2 | 104.6(4) |
| C1 | P | W | 118.42(16) | Cl1 | C15 | Cl3S | 105.1(5) |
| C6 | P | W | 118.89(17) | Cl3 | C15 | Cl1 | 117.6(5) |
| C6 | P | C1 | 101.1(2) | Cl3 | C15 | Cl2 | 110.5(5) |
| O2 | C1 | P | 105.1(3) | Cl2S | C15 | Cl1 | 114.9(5) |
| O2 | C1 | C2 | 112.3(4) | Cl2S | C15 | Cl3S | 106.4(5) |
| C2 | C1 | P | 120.9(3) | | | | |

Tabelle B.44: Bindungslängen (d) und Bindungswinkel der Wasserstoffbrückenbindungen von **28a**.

| D | H | A | d(D-H)/Å | d(H-A)/Å | d(D-A)/Å | D-H-A/° |
|-----|-----|-------------------|----------|----------|----------|---------|
| O1 | H1 | O2 ¹ | 0.84 | 1.98 | 2.779(5) | 158.1 |
| C8 | H8B | Cl2 ² | 0.98 | 2.95 | 3.853(7) | 152.8 |
| C8 | H8B | Cl2S ² | 0.98 | 2.79 | 3.570(8) | 137.2 |
| C15 | H15 | O6 ³ | 0.92(7) | 2.61(8) | 3.324(8) | 135(6) |

¹-1+X,+Y,+Z; ²1-X,-1/2+Y,1/2-Z; ³1/2+X,1/2-Y,-Z

Tabelle B.45: Torsionswinkel von **30a**.

| A | B | C | D | Torsionswinkel/° | A | B | C | D | Torsionswinkel /° |
|----|----|----|----|------------------|----|----|----|----|-------------------|
| W | P | C1 | O2 | 38.9(4) | O1 | P | C6 | C8 | -78.7(4) |
| W | P | C1 | C2 | -89.3(4) | O1 | P | C6 | C9 | 161.1(4) |
| W | P | C6 | C7 | 162.5(3) | O2 | C1 | C2 | C3 | 165.3(4) |
| W | P | C6 | C8 | 43.4(4) | O2 | C1 | C2 | C4 | 48.4(5) |
| W | P | C6 | C9 | -76.7(4) | O2 | C1 | C2 | C5 | -71.6(5) |
| P | C1 | C2 | C3 | -69.7(5) | C1 | P | C6 | C7 | -66.0(4) |
| P | C1 | C2 | C4 | 173.4(4) | C1 | P | C6 | C8 | 174.9(4) |
| P | C1 | C2 | C5 | 53.3(6) | C1 | P | C6 | C9 | 54.8(4) |
| O1 | P | C1 | O2 | 162.1(3) | C6 | P | C1 | O2 | -92.8(3) |
| O1 | P | C1 | C2 | 33.9(4) | C6 | P | C1 | C2 | 138.9(4) |
| O1 | P | C6 | C7 | 40.3(4) | | | | | |

B.12 [{4,5-Bis(2-methyl-2-propyl)-2-chlor-1,3,2,4-dioxadiphospholan-κP⁴}penta-carbonylwolfram(0)] (**32a**)

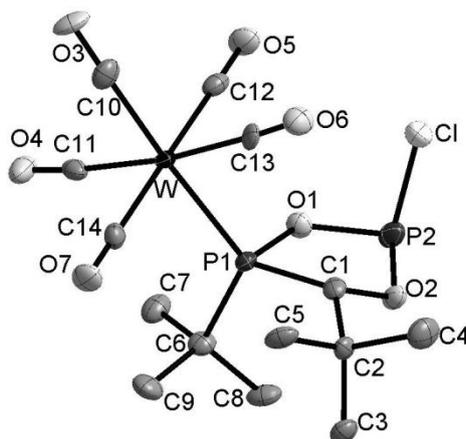


Abbildung B.12: Molekülstruktur von **32a** im Einkristall.

Tabelle B.46: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von **32a**

| | |
|-----------------------------------|---|
| Identifikationscode | GSTR568, JF-326 // GXraymo_5166f |
| Grätetyp | Bruker D8-Venture |
| Summenformel | C ₁₄ H ₁₉ O ₇ P ₂ ClW |
| Molare Masse /g·mol ⁻¹ | 580.53 |

B.12 [{4,5-Bis(2-methyl-2-propyl)-2-chlor-1,3,2,4-dioxadiphospholan-P4}pentacarbonylwolfram(0)] (32a)

| | |
|---|--|
| Temperatur/K | 100 |
| Kristallsystem | Triklin |
| Raumgruppe | $P\bar{1}$ |
| Elementarzelle | a 8.9561(11) Å α 75.998(3)° b 9.8061(13) Å β 85.646(4)° c 12.8298(18) Å γ 64.693(3)° |
| Elementarzellenvolumen/Å ³ | 987.9(2) |
| Z, berechnete Dichte/g•cm ⁻³ | 2, 1.952 |
| Absorptionskoeffizient/mm ⁻¹ | 6.174 |
| F(000) | 560.0 |
| Kristallgröße/mm ³ | 0.04 • 0.03 • 0.02 |
| Absorptionskorrektur | empirisch |
| min. und max. Transmission | 0.6101; 0.7459 |
| Strahlungsquelle (Wellenlänge) | MoK α (0.71073 Å) |
| Gemessener 2 Θ Bereich/° | 4.724 bis 55.998° |
| Vollständigkeit für $\Theta = 55.998^\circ$ | 100 % |
| Indexgrößen | -11 \leq h \leq 11, -12 \leq k \leq 12, -16 \leq l \leq 16 |
| Reflexe gemessen/unabhängig | 32379 / 4761 [$R_{\text{int}} = 0.1182$, $R_{\text{sigma}} = 0.0918$] |
| Daten / Restraints / Parameter | 4761/12/232 |
| Goodness-of-fit an F ² | 1.062 |
| Endgültige R-Werte ($I \geq 2\sigma(I)$) | $R_1 = 0.0453$, $wR_2 = 0.0671$ |
| R-Werte (alle Daten) | $R_1 = 0.0804$, $wR_2 = 0.0746$ |
| Größtes Maximum / Minimum / e•Å ⁻³ | 1.80/-2.23 |

Tabelle B.47: Bindungslängen von **32a**.

| Atom | Atom | Bindungslänge/Å | Atom | Atom | Bindungslänge /Å |
|------|------|-----------------|------|------|------------------|
| W | P1 | 2.5061(16) | O3 | C10 | 1.171(8) |
| W | C10 | 1.991(7) | O4 | C11 | 1.136(8) |
| W | C11 | 2.046(7) | O5 | C12 | 1.145(8) |
| W | C12 | 2.033(8) | O6 | C13 | 1.142(7) |
| W | C13 | 2.033(7) | O7 | C14 | 1.125(8) |
| W | C14 | 2.058(8) | C1 | C2 | 1.519(9) |
| Cl | P2 | 2.110(3) | C2 | C3 | 1.536(8) |
| P1 | O1 | 1.674(5) | C2 | C4 | 1.545(9) |
| P1 | C1 | 1.883(7) | C2 | C5 | 1.523(9) |
| P1 | C6 | 1.876(6) | C6 | C7 | 1.537(9) |
| P2 | O1 | 1.618(5) | C6 | C8 | 1.545(9) |
| P2 | O2 | 1.610(5) | C6 | C9 | 1.527(10) |
| O2 | C1 | 1.463(7) | | | |

Tabelle B.48: Bindungswinkel von **32a**.

| Atom | Atom | Atom | Bindungswinkel/° | Atom | Atom | Atom | Bindungswinkel /° |
|------|------|------|------------------|------|------|------|-------------------|
| C10 | W | P1 | 176.7(2) | O2 | P2 | O1 | 96.6(2) |
| C10 | W | C11 | 85.9(3) | P2 | O1 | P1 | 119.7(3) |
| C10 | W | C12 | 90.1(3) | C1 | O2 | P2 | 114.3(4) |
| C10 | W | C13 | 88.0(3) | O2 | C1 | P1 | 104.5(4) |
| C10 | W | C14 | 90.5(3) | O2 | C1 | C2 | 110.1(5) |

Anhang B: Kristallographische Daten

| | | | | | | | |
|-----|----|-----|------------|----|-----|----|----------|
| C11 | W | P1 | 95.43(18) | C2 | C1 | P1 | 129.7(5) |
| C11 | W | C14 | 90.8(3) | C1 | C2 | C3 | 114.4(5) |
| C12 | W | P1 | 86.93(18) | C1 | C2 | C4 | 106.8(5) |
| C12 | W | C11 | 89.1(3) | C1 | C2 | C5 | 109.3(5) |
| C12 | W | C13 | 88.5(3) | C3 | C2 | C4 | 107.6(5) |
| C12 | W | C14 | 179.4(3) | C5 | C2 | C3 | 109.8(5) |
| C13 | W | P1 | 90.54(18) | C5 | C2 | C4 | 108.8(5) |
| C13 | W | C11 | 173.5(3) | C7 | C6 | P1 | 106.5(4) |
| C13 | W | C14 | 91.6(3) | C7 | C6 | C8 | 106.7(5) |
| C14 | W | P1 | 92.49(18) | C8 | C6 | P1 | 111.4(5) |
| O1 | P1 | W | 110.91(16) | C9 | C6 | P1 | 109.4(4) |
| O1 | P1 | C1 | 91.7(3) | C9 | C6 | C7 | 110.1(6) |
| O1 | P1 | C6 | 98.5(3) | C9 | C6 | C8 | 112.5(6) |
| C1 | P1 | W | 114.57(19) | O3 | C10 | W | 178.8(6) |
| C6 | P1 | W | 121.9(2) | O4 | C11 | W | 174.1(5) |
| C6 | P1 | C1 | 113.3(3) | O5 | C12 | W | 178.4(6) |
| O1 | P2 | Cl | 98.12(18) | O6 | C13 | W | 177.3(6) |
| O2 | P2 | Cl | 101.01(19) | O7 | C14 | W | 179.7(6) |

B.13 [(4,5-Bis(2-methyl-2-propyl)-2,2-dimethyl-1,3,2,4-dioxagermaphospholan- κ P}pentacarbonylwolfram(0))] (34a)

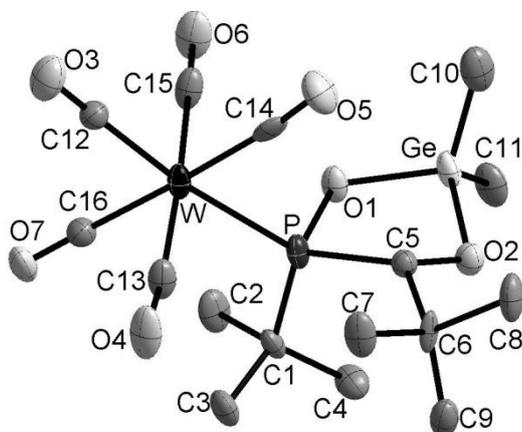


Abbildung B.13: Molekülstruktur von **34a** im Einkristall.

Tabelle B.49: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von **34a**

| | | |
|-----------------------------------|---|---------------|
| Identifikationscode | GSTR597, JF-370A // GXray5334 | |
| Grätetyp | STOE IPDS-2T | |
| Summenformel | C ₁₆ H ₂₅ GePO ₇ W | |
| Molare Masse /g·mol ⁻¹ | 616.77 | |
| Temperatur/K | 123 | |
| Kristallsystem | Monoklin | |
| Raumgruppe | P2 ₁ /n | |
| Elementarzelle | a 14.0541(8) Å | α 90° |
| | b 10.4073(4) Å | β 102.312(5)° |
| | c 14.9796(8) Å | γ 90° |

B.13 [{4,5-Bis(2-methyl-2-propyl)-2,2-dimethyl-1,3,2,4-dioxagermaphospholan-P}pentacarbonylwolfram(0)] (34a)

| | |
|---|---|
| Elementarzellenvolumen/Å ³ | 2140.60(19) |
| Z, berechnete Dichte/g•cm ⁻³ | 4, 1.914 |
| Absorptionskoeffizient/mm ⁻¹ | 6.880 |
| F(000) | 1192.0 |
| Kristallgröße/mm ³ | 0.24 • 0.22 • 0.12 |
| Absorptionskorrektur | Multi-scan |
| min. und max. Transmission | 0.6380; 1.0653 |
| Strahlungsquelle (Wellenlänge) | MoK α (0.71073 Å) |
| Gemessener 2 Θ Bereich/° | 5.324 bis 51.994° |
| Vollständigkeit für $\Theta = 51.994^\circ$ | 70.3 % |
| Indexgrößen | -9 \leq h \leq 17, -12 \leq k \leq 12, -13 \leq l \leq 18 |
| Reflexe gemessen/unabhängig | 4162 / 2973 [R _{int} = 0.0392, R _{sigma} = 0.0592] |
| Daten / Restraints / Parameter | 2973/24/244 |
| Goodness-of-fit an F ² | 0.776 |
| Endgültige R-Werte ($I \geq 2\sigma(I)$) | R ₁ = 0.0422, wR ₂ = 0.1080 |
| R-Werte (alle Daten) | R ₁ = 0.0561, wR ₂ = 0.1132 |
| Größtes Maximum / Minimum / e•Å ⁻³ | 2.02/-1.34 |

Tabelle B.50: Bindungslängen von **34a**.

| Atom | Atom | Bindungslänge/Å | Atom | Atom | Bindungslänge /Å |
|------|------|-----------------|------|------|------------------|
| W | P | 2.541(2) | O2 | C5 | 1.420(10) |
| W | C12 | 2.004(10) | O3 | C12 | 1.130(13) |
| W | C13 | 2.056(12) | O4 | C13 | 1.130(16) |
| W | C14 | 1.992(11) | O5 | C14 | 1.185(15) |
| W | C15 | 2.052(12) | O6 | C15 | 1.125(16) |
| W | C16 | 2.017(10) | O7 | C16 | 1.172(13) |
| Ge | O1 | 1.811(6) | C1 | C2 | 1.549(11) |
| Ge | O2 | 1.794(8) | C1 | C3 | 1.505(15) |
| Ge | C10 | 1.875(16) | C1 | C4 | 1.535(13) |
| Ge | C11 | 1.907(10) | C5 | C6 | 1.559(13) |
| P | O1 | 1.618(8) | C6 | C7 | 1.543(12) |
| P | C1 | 1.856(12) | C6 | C8 | 1.555(13) |
| P | C5 | 1.914(8) | C6 | C9 | 1.491(19) |

Tabelle B.51: Bindungswinkel von **34a**.

| Atom | Atom | Atom | Bindungswinkel/° | Atom | Atom | Atom | Bindungswinkel /° |
|------|------|------|------------------|------|------|------|-------------------|
| C12 | W | P | 173.6(3) | C1 | P | C5 | 112.4(5) |
| C12 | W | C13 | 87.7(4) | C5 | P | W | 116.1(3) |
| C12 | W | C15 | 92.5(4) | P | O1 | Ge | 117.2(3) |
| C12 | W | C16 | 88.4(4) | C5 | O2 | Ge | 108.5(6) |
| C13 | W | P | 96.2(3) | C2 | C1 | P | 106.5(8) |
| C13 | W | C15 | 175.6(4) | C3 | C1 | P | 109.1(7) |
| C14 | W | P | 86.7(3) | C3 | C1 | C2 | 108.6(8) |
| C14 | W | C12 | 88.0(4) | C3 | C1 | C4 | 112.3(11) |
| C14 | W | C13 | 92.3(4) | C4 | C1 | P | 113.0(7) |
| C14 | W | C15 | 92.1(4) | C4 | C1 | C2 | 107.1(7) |
| C14 | W | C16 | 176.1(4) | O2 | C5 | P | 107.2(5) |

Anhang B: Kristallographische Daten

| | | | | | | | |
|-----|----|-----|----------|----|-----|----|-----------|
| C15 | W | P | 84.1(3) | O2 | C5 | C6 | 109.1(7) |
| C16 | W | P | 97.0(3) | C6 | C5 | P | 127.5(7) |
| C16 | W | C13 | 86.3(4) | C5 | C6 | C8 | 104.7(9) |
| C16 | W | C15 | 89.4(4) | C7 | C6 | C5 | 109.5(7) |
| O1 | Ge | C10 | 109.4(4) | C7 | C6 | C8 | 107.1(8) |
| O1 | Ge | C11 | 110.8(4) | C9 | C6 | C5 | 114.6(7) |
| O2 | Ge | O1 | 93.5(3) | C9 | C6 | C7 | 110.7(11) |
| O2 | Ge | C10 | 110.1(4) | C9 | C6 | C8 | 109.8(8) |
| O2 | Ge | C11 | 112.5(5) | O3 | C12 | W | 177.8(7) |
| C10 | Ge | C11 | 117.9(6) | O4 | C13 | W | 174.3(8) |
| O1 | P | W | 108.8(3) | O5 | C14 | W | 174.6(10) |
| O1 | P | C1 | 102.0(4) | O6 | C15 | W | 177.2(12) |
| O1 | P | C5 | 94.0(4) | O7 | C16 | W | 175.7(9) |
| C1 | P | W | 119.1(3) | | | | |

Anhang C: Details zu den quantenchemischen Untersuchungen

C.1 Berechnungen der relativen Energien der Isomere von Oxaphosphirankomplex 3a durch Junker

Die quantenchemischen Dichtefunktionaltheorie (DFT)-Berechnungen der Energien wurden von *Junker* auf Servern des Mulliken-Centres der Universität Bonn durchgeführt. Für die Geometrieoptimierungen der Strukturen wurde das Programmpaket ORCA^[99] unter Verwendung strenger Konvergenzkriterien, des TPSS Funktionals^[113] in Verbindung mit dem def2-TZVP Basissatz^[101] sowie unter Einbeziehung der von *Grimme* entwickelten, semiempirischen London Dispersionskorrektur (DFT-D3)^[102] benutzt. Zur Beschreibung der Wolframatom wurde das Pseudopotential (ECP = effective core potential) [SD(60,MWB)]^[103] verwendet. Lösemittelleffekte (THF) wurden durch das COSMO^[104,105] Solvatisierungsmodell berücksichtigt. Um Grundzustände zu verifizieren wurden harmonische Frequenzberechnungen durchgeführt, für die Grundzustände wurden keine imaginären Schwingungsfrequenzen gefunden.

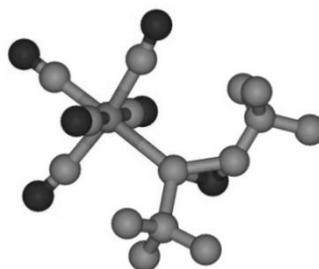


Abbildung C.1: Berechnete Struktur des *trans*-Isomers von 3a.

***trans*-3a:**

E = -1405.588354865988 au

Tabelle C.1: Berechnete kartesische Koordinaten/Å für *trans*-3a.

| | | | | | | | |
|---|------------|------------|-----------|---|------------|------------|------------|
| C | 0.8745680 | 0.5946689 | 1.2527682 | H | -1.5017844 | -2.2033931 | -0.4321483 |
| O | -0.1883369 | 1.5855399 | 1.5218328 | C | -0.6186474 | 0.2762645 | -1.3806336 |
| H | 1.2027309 | 0.6470215 | 0.2149839 | H | -1.1662756 | 0.2819241 | -2.3305762 |
| P | -0.8248431 | 0.0287167 | 1.4505240 | H | 0.1637692 | -0.4860543 | -1.4460300 |
| C | 2.0417026 | 0.5083636 | 2.2288760 | H | -0.1552435 | 1.2602479 | -1.2599591 |
| C | 3.1461319 | 1.4496258 | 1.6999220 | C | -2.7046255 | 1.0715531 | -0.2398584 |
| H | 4.0138155 | 1.4179282 | 2.3678754 | H | -3.2354313 | 1.0497379 | -1.1989814 |
| H | 2.7864796 | 2.4831937 | 1.6524519 | H | -2.2613400 | 2.0630623 | -0.1105664 |
| H | 3.4716389 | 1.1477688 | 0.6980510 | H | -3.4392188 | 0.9117359 | 0.5531722 |
| C | 2.5547060 | -0.9429821 | 2.2080265 | W | -2.0279750 | -1.0210332 | 3.4242163 |
| H | 3.4458681 | -1.0365959 | 2.8376734 | C | -3.8754520 | -0.4992950 | 2.6811163 |
| H | 2.8235533 | -1.2449132 | 1.1892045 | O | -4.9590411 | -0.2694113 | 2.3474273 |

Anhang C: Details zu den quantenchemischen Untersuchungen

| | | | | | | | |
|---|------------|------------|------------|---|------------|------------|-----------|
| H | 1.7929740 | -1.6345424 | 2.5785872 | C | -1.8579013 | 0.8153382 | 4.3577149 |
| C | 1.6543747 | 0.9491725 | 3.6451391 | O | -1.7625652 | 1.8403400 | 4.8779459 |
| H | 2.5100769 | 0.8196408 | 4.3155369 | C | -0.3456713 | -1.7494604 | 4.3675319 |
| H | 0.8218731 | 0.3628030 | 4.0378135 | O | 0.5229884 | -2.2296002 | 4.9599211 |
| H | 1.3572097 | 2.0013701 | 3.6552846 | C | -2.1360011 | -2.8499367 | 2.4828551 |
| C | -1.6167591 | -0.0215988 | -0.2524834 | O | -2.1889276 | -3.8958167 | 1.9939855 |
| C | -2.2493557 | -1.4041716 | -0.4692875 | C | -3.0513490 | -1.7643202 | 5.0021302 |
| H | -2.7203653 | -1.4252202 | -1.4587510 | O | -3.6453815 | -2.1783253 | 5.9073451 |
| H | -3.0228693 | -1.6143470 | 0.2742630 | | | | |

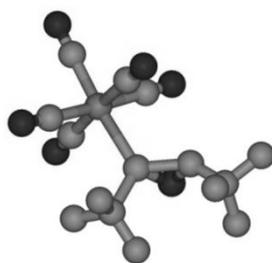


Abbildung C.2: Berechnete Struktur des *cis*-Isomers von **3a**.

***cis*-3a:**

E = -1405.578919131580 au

Tabelle C.2: Berechnete kartesische Koordinaten/Å für ***cis*-3a**.

| | | | | | | | |
|---|------------|------------|------------|---|------------|------------|------------|
| C | 0.8471666 | 0.0086737 | 0.9772245 | C | -0.1340205 | -0.0027456 | 4.2422792 |
| O | 0.1936212 | 1.3126340 | 1.2682271 | O | 0.8146845 | 0.4310968 | 4.7382625 |
| P | -0.9393867 | 0.0737164 | 1.2004917 | C | -0.8437603 | -2.5412597 | 2.9693619 |
| C | -2.0480117 | 0.3247277 | -0.2817944 | O | -0.2746923 | -3.5136017 | 2.7107145 |
| C | -2.4628825 | -1.0761367 | -0.7696880 | C | -2.3945162 | -1.4736296 | 5.2147246 |
| H | -3.2620620 | -0.9705680 | -1.5122148 | O | -2.7000201 | -1.8637906 | 6.2628343 |
| H | -2.8468679 | -1.6931469 | 0.0487557 | H | 1.2768579 | -0.3864987 | 1.9025166 |
| H | -1.6250807 | -1.6028192 | -1.2346068 | C | 1.8386838 | -0.1219496 | -0.1923312 |
| C | -1.4390036 | 1.1515087 | -1.4172686 | C | 1.4054963 | -1.2408713 | -1.1560460 |
| H | -2.2256258 | 1.3498462 | -2.1546638 | H | 2.1872844 | -1.4108718 | -1.9042206 |
| H | -0.6347062 | 0.6198176 | -1.9267442 | H | 0.4823445 | -0.9876682 | -1.6827801 |
| H | -1.0592300 | 2.1099761 | -1.0544623 | H | 1.2427844 | -2.1782488 | -0.6128787 |
| C | -3.2817338 | 1.0763957 | 0.2656867 | C | 2.0414257 | 1.2114542 | -0.9287730 |
| H | -3.9951471 | 1.2094991 | -0.5553390 | H | 2.8044097 | 1.0747558 | -1.7027305 |
| H | -3.0106077 | 2.0653803 | 0.6491300 | H | 2.3881091 | 1.9845422 | -0.2363061 |
| H | -3.7798142 | 0.5184031 | 1.0621733 | H | 1.1295002 | 1.5688382 | -1.4063859 |
| W | -1.8388977 | -0.7864609 | 3.3885754 | C | 3.1887943 | -0.5305373 | 0.4411450 |
| C | -3.5750595 | -1.5881807 | 2.6261300 | H | 3.9476204 | -0.6429805 | -0.3401660 |
| O | -4.5641454 | -2.0544250 | 2.2475337 | H | 3.0989328 | -1.4847102 | 0.9725593 |
| C | -2.8061902 | 1.0077025 | 3.7076311 | H | 3.5325615 | 0.2301177 | 1.1505470 |
| O | -3.3477149 | 2.0130152 | 3.8836963 | | | | |

C.2 Berechnete kartesische Koordinaten/Å und Energien/au zum Mechanismus der Bildung von 10a.

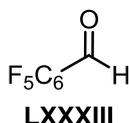


Abbildung C.3: Lewisformel von **LXXXIII**.

LXXXIII: $E = -840.605201026394$ au
 $ZPE = 0.0689791$ au

Tabelle C.3: Berechnete kartesische Koordinaten/Å für **LXXXIII**.

| | | | | | | | |
|---|-----------|-----------|-----------|---|-----------|-----------|-----------|
| C | 0.029738 | -0.077624 | -0.156336 | H | -1.342635 | -1.113591 | -4.477954 |
| O | 1.343134 | -0.542058 | -0.436824 | H | 0.366824 | -0.976181 | -2.693181 |
| P | 1.383200 | 1.165782 | -0.046454 | W | 1.692123 | 2.692481 | -2.155277 |
| H | -0.348697 | -0.406767 | 0.812044 | C | 2.099052 | 3.943832 | -3.674785 |
| C | -0.973234 | -0.170627 | -1.236218 | O | 2.336807 | 4.660067 | -4.555490 |
| C | -2.292351 | 0.219427 | -0.984305 | C | 1.018847 | 4.152312 | -0.881940 |
| C | -3.256079 | 0.142268 | -1.979890 | O | 0.622869 | 4.926417 | -0.126380 |
| C | -2.919724 | -0.334619 | -3.244973 | C | 3.612034 | 2.952877 | -1.478542 |
| C | -1.613299 | -0.738363 | -3.498305 | O | 4.690824 | 3.123572 | -1.114074 |
| C | -0.647189 | -0.658334 | -2.502324 | C | 2.267731 | 0.994335 | -3.160427 |
| H | -2.557614 | 0.593673 | -0.001813 | O | 2.588559 | 0.016947 | -3.673062 |
| H | -4.271439 | 0.457261 | -1.771646 | C | -0.237537 | 2.559747 | -2.888149 |
| H | -3.670155 | -0.390687 | -4.023627 | O | -1.289346 | 2.602243 | -3.345170 |

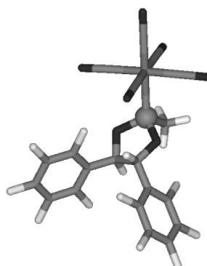


Abbildung C.4: Berechnete Struktur von **10^atrans**.

10^atrans: $E = -2694.65179460029$ au
 $ZPE = 0.22515709$ au

Tabelle C.4: Berechnete kartesische Koordinaten/Å für **10^atrans**.

| | | | | | | | |
|---|-----------|----------|-----------|---|----------|-----------|-----------|
| O | -0.197549 | 0.130960 | -0.269606 | C | 3.958581 | -1.112047 | -1.840285 |
| P | 1.515596 | 0.066182 | -0.173005 | O | 4.716496 | -1.897853 | -1.495579 |
| C | -0.974418 | 0.988370 | -0.803369 | C | 1.255621 | -1.113448 | -3.037339 |
| H | -0.557612 | 1.762707 | -1.435932 | O | 0.472844 | -1.906591 | -3.304395 |
| C | -2.372291 | 0.990082 | -0.536098 | C | 1.356915 | 1.796983 | -3.164319 |
| C | -3.152167 | 2.064681 | -1.010098 | O | 0.670691 | 2.614914 | -3.586198 |

Anhang C: Details zu den quantenchemischen Untersuchungen

| | | | | | | | |
|---|-----------|-----------|-----------|---|-----------|-----------|-----------|
| C | -4.504839 | 2.160660 | -0.755680 | C | 3.899771 | 1.784746 | -1.763348 |
| C | -5.135054 | 1.164572 | -0.017967 | O | 4.605786 | 2.591458 | -1.361641 |
| C | -4.403215 | 0.080282 | 0.453529 | C | -1.281887 | -0.252555 | 3.613731 |
| C | -3.049639 | -0.003727 | 0.199105 | H | -1.678282 | -1.121951 | 4.157986 |
| F | -2.566013 | 3.042029 | -1.701538 | O | -0.126691 | -0.207819 | 3.259608 |
| F | -5.206072 | 3.204294 | -1.190861 | C | -2.277376 | 0.816396 | 3.362067 |
| F | -6.430854 | 1.253903 | 0.249998 | C | -3.578743 | 0.677784 | 3.854730 |
| F | -5.014778 | -0.864435 | 1.167140 | C | -4.560430 | 1.625574 | 3.623103 |
| F | -2.391363 | -1.057779 | 0.677330 | C | -4.250044 | 2.753162 | 2.875647 |
| C | 1.565219 | -1.650022 | 0.463386 | C | -2.966588 | 2.926175 | 2.373860 |
| H | 2.606743 | -1.856485 | 0.717085 | C | -1.997338 | 1.969908 | 2.620797 |
| H | 0.966743 | -1.728401 | 1.370499 | F | -3.913289 | -0.397450 | 4.570676 |
| H | 1.233618 | -2.382807 | -0.273308 | F | -5.793192 | 1.461813 | 4.098450 |
| W | 2.618170 | 0.325133 | -2.475585 | F | -5.184796 | 3.660227 | 2.626712 |
| C | 3.492646 | 0.286208 | -4.298861 | F | -2.683793 | 4.000943 | 1.637100 |
| O | 3.972590 | 0.231198 | -5.343494 | F | -0.791887 | 2.175287 | 2.098894 |



Abbildung C.5: Berechnete Struktur von $10'a^{cis}$.

$10'a^{cis}$:

E = -2694.64311891723 au

ZPE = 0.22531731 au

Tabelle C.5 Berechnete kartesische Koordinaten/Å für $10'a^{cis}$.

| | | | | | | | |
|---|-----------|-----------|----------|---|-----------|-----------|-----------|
| O | 0.201364 | 1.027813 | 7.296665 | C | 1.871123 | -3.351793 | 6.603558 |
| P | 1.178991 | -0.229266 | 6.884233 | O | 2.495954 | -3.877989 | 5.802455 |
| C | -0.976761 | 0.948685 | 6.497270 | C | 2.414625 | -2.092015 | 9.191172 |
| H | -1.621669 | 0.164848 | 6.897003 | O | 3.350734 | -1.920912 | 9.826503 |
| C | -1.743403 | 2.236619 | 6.520848 | C | -0.424891 | -1.336805 | 9.382934 |
| C | -3.133349 | 2.195502 | 6.560019 | O | -1.075803 | -0.729495 | 10.101282 |
| C | -3.909741 | 3.342812 | 6.554524 | C | -0.929038 | -2.627746 | 6.834477 |
| C | -3.290222 | 4.581785 | 6.511947 | O | -1.848858 | -2.740701 | 6.160201 |
| C | -1.905932 | 4.658029 | 6.471128 | C | -0.494720 | 0.464976 | 5.074736 |
| C | -1.151016 | 3.495785 | 6.470927 | H | -1.205808 | -0.280476 | 4.722727 |
| F | -3.761724 | 1.012654 | 6.596693 | O | 0.756834 | -0.185359 | 5.290196 |
| F | -5.239439 | 3.262371 | 6.592774 | C | -0.408543 | 1.543679 | 4.022548 |
| F | -4.019643 | 5.693553 | 6.509905 | C | -1.547516 | 1.803654 | 3.264206 |
| F | -1.308612 | 5.849797 | 6.424937 | C | -1.590150 | 2.779795 | 2.284512 |
| F | 0.178079 | 3.625586 | 6.409373 | C | -0.456490 | 3.538808 | 2.036159 |
| C | 2.814674 | 0.514640 | 6.950715 | C | 0.693848 | 3.309915 | 2.773166 |
| H | 3.515381 | -0.155887 | 6.450413 | C | 0.707606 | 2.328652 | 3.755210 |
| H | 2.821912 | 1.492446 | 6.476545 | F | -2.664026 | 1.093355 | 3.494077 |

C.2 Berechnete kartesische Koordinaten/Å und Energien/au zum Mechanismus der Bildung von 10a.

| | | | | | | | |
|---|----------|-----------|----------|---|-----------|----------|----------|
| H | 3.108052 | 0.598845 | 7.997754 | F | -2.703728 | 2.994116 | 1.582542 |
| W | 0.730768 | -2.382157 | 8.028566 | F | -0.475469 | 4.481286 | 1.097190 |
| C | 0.334314 | -4.137992 | 9.002276 | F | 1.785444 | 4.041357 | 2.540919 |
| O | 0.106645 | -5.115099 | 9.556702 | F | 1.842430 | 2.181731 | 4.444721 |



Abbildung C.6: Berechnete Struktur von 11a.

11a:

E = -1853.96510471446 au

ZPE = 0.15035641 au

Tabelle C.6: Berechnete kartesische Koordinaten/Å für 11a.

| | | | | | | | |
|---|-----------|-----------|-----------|---|----------|-----------|-----------|
| O | 0.097670 | -0.188826 | -0.010453 | C | 2.223436 | -0.222448 | 1.772921 |
| P | 1.752654 | 0.022282 | 0.041107 | W | 3.201131 | -0.715618 | -1.822069 |
| C | 0.426614 | 1.227206 | 0.008317 | C | 4.410336 | -1.412653 | -3.310497 |
| H | 0.161348 | 1.717085 | 0.941088 | O | 5.089824 | -1.817744 | -4.139458 |
| C | 0.145856 | 2.004771 | -1.225298 | C | 2.842157 | -2.664931 | -1.229466 |
| C | 0.889787 | 3.156761 | -1.467767 | O | 2.649729 | -3.744025 | -0.904618 |
| C | 0.723641 | 3.923157 | -2.606573 | C | 1.568971 | -0.777297 | -3.090475 |
| C | -0.221814 | 3.541236 | -3.547783 | O | 0.672843 | -0.796486 | -3.799372 |
| C | -0.984931 | 2.404876 | -3.333284 | C | 3.557073 | 1.225470 | -2.441299 |
| C | -0.804326 | 1.654618 | -2.179223 | O | 3.758919 | 2.292096 | -2.800931 |
| F | 1.821192 | 3.528933 | -0.577162 | C | 4.815254 | -0.610177 | -0.542609 |
| F | 1.467592 | 5.012156 | -2.810522 | O | 5.706300 | -0.545088 | 0.172368 |
| F | -0.397803 | 4.268537 | -4.649838 | H | 3.167114 | 0.294923 | 1.955046 |
| F | -1.900863 | 2.040781 | -4.233794 | H | 1.456985 | 0.154533 | 2.447935 |
| F | -1.584483 | 0.583018 | -2.012690 | H | 2.376593 | -1.289245 | 1.944606 |



Abbildung C.7: Berechnete Struktur von ÜZ(11a - 12a).

ÜZ(11a – 12a):

E = -1853.90307927048 au

ZPE = 0.14863758 au

$\nu = -125.21 \text{ cm}^{-1}$

Tabelle C.7: Berechnete kartesische Koordinaten/Å für ÜZ(11a – 12a):

| | | | | | | | |
|---|-----------|-----------|-----------|---|----------|-----------|----------|
| O | 0.812523 | -1.242676 | 0.252338 | C | 2.433958 | 0.613928 | 1.572060 |
| P | 1.795342 | -0.089906 | 0.013493 | H | 2.957193 | 1.550902 | 1.373584 |
| C | 0.378085 | 1.045904 | -0.285070 | H | 1.622583 | 0.784248 | 2.280182 |
| H | -0.407199 | 0.774818 | 0.413741 | H | 3.142181 | -0.098960 | 1.997731 |

Anhang C: Details zu den quantenchemischen Untersuchungen

| | | | | | | | |
|---|-----------|----------|-----------|---|----------|-----------|-----------|
| C | -0.041185 | 1.811995 | -1.375911 | W | 3.575506 | -0.713224 | -1.725199 |
| C | 0.849482 | 2.561649 | -2.188013 | C | 5.066558 | -1.328272 | -2.943064 |
| C | 0.403523 | 3.331293 | -3.235946 | O | 5.918631 | -1.677061 | -3.633481 |
| C | -0.963656 | 3.385654 | -3.507616 | C | 2.479229 | -2.429968 | -2.113139 |
| C | -1.884266 | 2.689002 | -2.723989 | O | 1.874268 | -3.372385 | -2.338714 |
| C | -1.428148 | 1.935026 | -1.669647 | C | 2.623451 | 0.166923 | -3.317430 |
| F | 2.134195 | 2.588622 | -1.886334 | O | 2.085717 | 0.642462 | -4.213754 |
| F | 1.244477 | 4.042374 | -3.975606 | C | 4.594979 | 1.021610 | -1.294128 |
| F | -1.393534 | 4.121965 | -4.507343 | O | 5.158274 | 1.987815 | -1.042570 |
| F | -3.177667 | 2.765208 | -3.011759 | C | 4.508533 | -1.665640 | -0.146410 |
| F | -2.304416 | 1.267475 | -0.939604 | O | 5.030178 | -2.202879 | 0.719806 |



Abbildung C.8: Berechnete Struktur von **12a**.

12a: $E = -1853.97932828013$ au
 $ZPE = 0.15058505$ au

Tabelle C.8: Berechnete kartesische Koordinaten/Å für **12a**.

| | | | | | | | |
|---|-----------|-----------|-----------|---|----------|-----------|-----------|
| O | 1.261566 | -1.324977 | 1.229415 | C | 2.544821 | 1.099623 | 1.426329 |
| P | 1.744874 | -0.167258 | 0.424874 | H | 3.180374 | 1.756987 | 0.845889 |
| C | 0.841773 | 0.263958 | -0.986442 | H | 1.772800 | 1.675611 | 1.937492 |
| H | 0.116543 | -0.527920 | -1.133294 | H | 3.137038 | 0.562901 | 2.167002 |
| C | 0.388488 | 1.515977 | -1.602182 | W | 2.951675 | -0.759107 | -1.788687 |
| C | 0.978734 | 2.773133 | -1.479516 | C | 4.416304 | -1.668416 | -2.895257 |
| C | 0.496350 | 3.898967 | -2.124307 | O | 5.234151 | -2.184210 | -3.500562 |
| C | -0.627393 | 3.810153 | -2.929114 | C | 2.008662 | -2.596430 | -1.567438 |
| C | -1.253962 | 2.583041 | -3.074493 | O | 1.503869 | -3.610905 | -1.457830 |
| C | -0.745630 | 1.471621 | -2.425975 | C | 1.881123 | -0.393579 | -3.558909 |
| F | 2.072956 | 2.931336 | -0.719737 | O | 1.294895 | -0.155175 | -4.501837 |
| F | 1.115815 | 5.071651 | -1.970138 | C | 3.906933 | 1.055402 | -2.006046 |
| F | -1.098943 | 4.889174 | -3.553981 | O | 4.493267 | 2.024436 | -2.151749 |
| F | -2.341347 | 2.477196 | -3.842333 | C | 4.231519 | -1.151098 | -0.225291 |
| F | -1.383934 | 0.305227 | -2.612427 | O | 4.965473 | -1.359417 | 0.624749 |

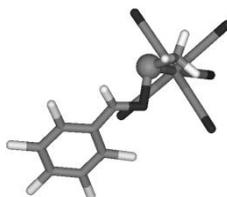


Abbildung C.9: Berechnete Struktur von **ÜZ(11a - 13a)**.

ÜZ(11a - 13a): $E = -1853.89670862388$ au
 $ZPE = 0.14859767$ au
 $\nu = -200.80$ cm⁻¹

C.2 Berechnete kartesische Koordinaten/Å und Energien/au zum Mechanismus der Bildung von 10a.

Tabelle C.9: Berechnete kartesische Koordinaten/Å für **ÜZ(11a - 13a)**.

| | | | | | | | |
|---|----------|-----------|-----------|---|-----------|-----------|-----------|
| O | 0.373695 | 0.427615 | -0.875396 | C | 0.592209 | -1.564939 | 0.950668 |
| P | 1.676682 | -0.355671 | 0.103639 | H | 1.229774 | -2.221357 | 1.546553 |
| C | 0.448420 | 1.651183 | -0.443782 | H | -0.107053 | -1.061806 | 1.620093 |
| H | 0.405108 | 1.843443 | 0.621256 | H | 0.037543 | -2.164886 | 0.225916 |
| C | 0.504343 | 2.768119 | -1.327049 | W | 3.181163 | -1.409579 | -1.701843 |
| C | 0.596956 | 4.062566 | -0.774326 | C | 4.309498 | -2.358661 | -3.077212 |
| C | 0.688298 | 5.189761 | -1.560998 | O | 4.935903 | -2.919334 | -3.865848 |
| C | 0.678737 | 5.053896 | -2.945277 | C | 4.846978 | -0.864196 | -0.615293 |
| C | 0.580074 | 3.795211 | -3.530425 | O | 5.770617 | -0.560060 | -0.008369 |
| C | 0.490653 | 2.672016 | -2.734403 | C | 3.079498 | -3.167909 | -0.630764 |
| F | 0.611541 | 4.211823 | 0.547568 | O | 3.029600 | -4.145947 | -0.035612 |
| F | 0.784724 | 6.398632 | -1.014574 | C | 1.441247 | -1.889292 | -2.703916 |
| F | 0.756353 | 6.128117 | -3.710814 | O | 0.462602 | -2.144151 | -3.240773 |
| F | 0.568256 | 3.687919 | -4.855858 | C | 3.316117 | 0.362397 | -2.749287 |
| F | 0.388118 | 1.495873 | -3.336485 | O | 3.411140 | 1.347119 | -3.329185 |



Abbildung C.10: Berechnete Struktur von **13a**.

13a:

$E = -1853.91228560274$ au

$ZPE = 0.14972613$ au

Tabelle C.10: Berechnete kartesische Koordinaten/Å für **13a**.

| | | | | | | | |
|---|-----------|-----------|-----------|---|----------|-----------|-----------|
| O | 1.121231 | 0.770645 | -0.490445 | C | 1.032414 | -1.423548 | 1.014087 |
| P | 2.325367 | -0.258863 | 0.417798 | H | 1.565576 | -2.212227 | 1.551574 |
| C | 1.315757 | 1.978169 | -0.772958 | H | 0.359770 | -0.930763 | 1.717054 |
| H | 2.196643 | 2.480056 | -0.375793 | H | 0.458120 | -1.883062 | 0.210136 |
| C | 0.424112 | 2.724445 | -1.603515 | W | 3.586218 | -1.385605 | -1.558959 |
| C | 0.675329 | 4.096028 | -1.798654 | C | 4.614684 | -2.305226 | -3.037901 |
| C | -0.124716 | 4.874487 | -2.608010 | O | 5.185686 | -2.833883 | -3.888556 |
| C | -1.210389 | 4.292364 | -3.253623 | C | 3.749285 | -3.039997 | -0.332301 |
| C | -1.488139 | 2.938847 | -3.087496 | O | 3.820579 | -3.943112 | 0.369789 |
| C | -0.683719 | 2.168559 | -2.272185 | C | 1.788294 | -2.091509 | -2.272647 |
| F | 1.709210 | 4.670823 | -1.188537 | O | 0.773348 | -2.467252 | -2.651678 |
| F | 0.130448 | 6.168443 | -2.776253 | C | 3.286961 | 0.346141 | -2.603279 |
| F | -1.984319 | 5.030354 | -4.030928 | O | 3.040970 | 1.360052 | -3.090816 |
| F | -2.524905 | 2.397812 | -3.720454 | C | 5.307223 | -0.596063 | -0.744510 |
| F | -0.970959 | 0.880411 | -2.148603 | O | 6.244530 | -0.134079 | -0.273190 |

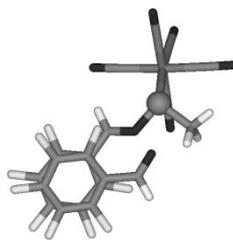


Abbildung C.11: Berechnete Struktur von **13a•LXXXIII^{Ik}**.

13a•LXXXIII^{Ik}:

E = -2694.51800748483 au

ZPE = 0.21946531 au

Tabelle C.11: Berechnete kartesische Koordinaten/Å für **13a•LXXXIII^{Ik}**.

| | | | | | | | |
|---|-----------|-----------|-----------|---|-----------|-----------|-----------|
| O | -0.197549 | 0.130960 | -0.269606 | C | 3.958581 | -1.112047 | -1.840285 |
| P | 1.515596 | 0.066182 | -0.173005 | O | 4.716496 | -1.897853 | -1.495579 |
| C | -0.974418 | 0.988370 | -0.803369 | C | 1.255621 | -1.113448 | -3.037339 |
| H | -0.557612 | 1.762707 | -1.435932 | O | 0.472844 | -1.906591 | -3.304395 |
| C | -2.372291 | 0.990082 | -0.536098 | C | 1.356915 | 1.796983 | -3.164319 |
| C | -3.152167 | 2.064681 | -1.010098 | O | 0.670691 | 2.614914 | -3.586198 |
| C | -4.504839 | 2.160660 | -0.755680 | C | 3.899771 | 1.784746 | -1.763348 |
| C | -5.135054 | 1.164572 | -0.017967 | O | 4.605786 | 2.591458 | -1.361641 |
| C | -4.403215 | 0.080282 | 0.453529 | C | -1.281887 | -0.252555 | 3.613731 |
| C | -3.049639 | -0.003727 | 0.199105 | H | -1.678282 | -1.121951 | 4.157986 |
| F | -2.566013 | 3.042029 | -1.701538 | O | -0.126691 | -0.207819 | 3.259608 |
| F | -5.206072 | 3.204294 | -1.190861 | C | -2.277376 | 0.816396 | 3.362067 |
| F | -6.430854 | 1.253903 | 0.249998 | C | -3.578743 | 0.677784 | 3.854730 |
| F | -5.014778 | -0.864435 | 1.167140 | C | -4.560430 | 1.625574 | 3.623103 |
| F | -2.391363 | -1.057779 | 0.677330 | C | -4.250044 | 2.753162 | 2.875647 |
| C | 1.565219 | -1.650022 | 0.463386 | C | -2.966588 | 2.926175 | 2.373860 |
| H | 2.606743 | -1.856485 | 0.717085 | C | -1.997338 | 1.969908 | 2.620797 |
| H | 0.966743 | -1.728401 | 1.370499 | F | -3.913289 | -0.397450 | 4.570676 |
| H | 1.233618 | -2.382807 | -0.273308 | F | -5.793192 | 1.461813 | 4.098450 |
| W | 2.618170 | 0.325133 | -2.475585 | F | -5.184796 | 3.660227 | 2.626712 |
| C | 3.492646 | 0.286208 | -4.298861 | F | -2.683793 | 4.000943 | 1.637100 |
| O | 3.972590 | 0.231198 | -5.343494 | F | -0.791887 | 2.175287 | 2.098894 |

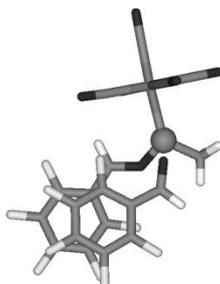


Abbildung C.12: Berechnete Struktur von **ÜZ(13a•LXXXIII^{Ik} - 14a^{Ik})**.

ÜZ(13a•LXXXIII^{Ik} - 14a^{Ik}):

E = -2694.50231327239 au

ZPE = 0.21887561 au

$\nu = -133.58 \text{ cm}^{-1}$

C.2 Berechnete kartesische Koordinaten/Å und Energien/au zum Mechanismus der Bildung von 10a.

Tabelle C.12: Berechnete kartesische Koordinaten/Å für ÜZ(13a•LXXXIII^k - 14a^k).

| | | | | | | | |
|---|-----------|-----------|-----------|---|-----------|-----------|-----------|
| O | -0.124131 | -0.832660 | -0.187764 | C | 3.287241 | -1.332138 | -2.815905 |
| P | 1.577361 | -0.884658 | -0.175686 | O | 3.630831 | -2.339156 | -3.238338 |
| C | -0.923769 | 0.126112 | -0.456833 | C | 0.940652 | 0.351037 | -3.160692 |
| H | -0.535626 | 1.020501 | -0.928095 | O | -0.015498 | 0.278232 | -3.788950 |
| C | -2.301410 | 0.052673 | -0.113614 | C | 2.029840 | 2.262101 | -1.215743 |
| C | -3.153301 | 1.113885 | -0.477413 | O | 1.691939 | 3.267220 | -0.777135 |
| C | -4.487802 | 1.139739 | -0.133379 | C | 4.389511 | 0.550525 | -0.895749 |
| C | -5.030290 | 0.086611 | 0.593612 | O | 5.346156 | 0.597257 | -0.269703 |
| C | -4.227396 | -0.987269 | 0.961339 | C | -1.418710 | 0.851547 | 3.015864 |
| C | -2.890847 | -1.002631 | 0.612757 | H | -1.723819 | 0.090058 | 3.748574 |
| F | -2.653508 | 2.152605 | -1.154084 | O | -0.333136 | 0.806989 | 2.486297 |
| F | -5.256511 | 2.174455 | -0.471724 | C | -2.440067 | 1.888568 | 2.751531 |
| F | -6.309803 | 0.111880 | 0.942445 | C | -3.709873 | 1.766167 | 3.322442 |
| F | -4.753569 | -1.995050 | 1.654082 | C | -4.707045 | 2.701519 | 3.112113 |
| F | -2.161691 | -2.044865 | 1.004227 | C | -4.444868 | 3.805114 | 2.311038 |
| C | 1.689741 | -2.708608 | -0.290167 | C | -3.194327 | 3.960794 | 1.724826 |
| H | 2.745359 | -2.962913 | -0.177623 | C | -2.212033 | 3.009645 | 1.940862 |
| H | 1.131155 | -3.175510 | 0.521098 | F | -4.003647 | 0.707238 | 4.083139 |
| H | 1.338275 | -3.087962 | -1.250386 | F | -5.908846 | 2.549062 | 3.663570 |
| W | 2.661797 | 0.470586 | -2.032982 | F | -5.391764 | 4.706351 | 2.099018 |
| C | 3.583535 | 1.450570 | -3.549828 | F | -2.953868 | 5.018121 | 0.953003 |
| O | 4.099378 | 1.996544 | -4.420842 | F | -1.039943 | 3.191333 | 1.334670 |

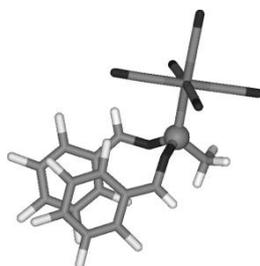


Abbildung C.13: Berechnete Struktur von 14a^k.

14a^k:

E = -2694.53546226365 au

ZPE = 0.22060557 au

Tabelle C.13: Berechnete kartesische Koordinaten/Å für 14a^k.

| | | | | | | | |
|---|-----------|-----------|-----------|---|-----------|-----------|-----------|
| O | -1.039289 | -0.837957 | -0.693507 | C | 3.172093 | 1.077244 | -0.428829 |
| P | 0.565573 | -0.731001 | -0.280170 | O | 3.703330 | 1.619152 | 0.425389 |
| C | -1.802697 | 0.143607 | -1.202354 | C | 3.329431 | -1.594244 | -1.609674 |
| H | -1.479112 | 0.600699 | -2.125986 | O | 3.963703 | -2.525926 | -1.412287 |
| C | -2.947740 | 0.571715 | -0.552744 | C | 1.122853 | -0.924390 | -3.407267 |
| C | -3.662945 | 1.702648 | -1.053282 | O | 0.520036 | -1.490792 | -4.198334 |
| C | -4.741967 | 2.243140 | -0.408396 | C | 1.056579 | 1.788671 | -2.296174 |
| C | -5.196411 | 1.684227 | 0.793831 | O | 0.458201 | 2.740444 | -2.504771 |
| C | -4.567876 | 0.553265 | 1.295254 | C | -0.304553 | 0.257913 | 2.097127 |
| C | -3.460425 | 0.031748 | 0.663599 | H | -0.188252 | -0.577406 | 2.771768 |
| F | -3.233568 | 2.278518 | -2.181445 | O | 0.493204 | 0.293801 | 1.013550 |

Anhang C: Details zu den quantenchemischen Untersuchungen

| | | | | | | | |
|---|-----------|-----------|-----------|---|-----------|----------|----------|
| F | -5.364994 | 3.316178 | -0.900373 | C | -1.239035 | 1.250531 | 2.335672 |
| F | -6.281356 | 2.176251 | 1.389119 | C | -2.100881 | 1.145495 | 3.469232 |
| F | -5.023837 | -0.008307 | 2.418058 | C | -3.096015 | 2.047001 | 3.734047 |
| F | -2.866687 | -1.026151 | 1.222131 | C | -3.320922 | 3.120893 | 2.863319 |
| C | 0.692564 | -2.374508 | 0.444110 | C | -2.495377 | 3.282600 | 1.758248 |
| H | 1.656270 | -2.459249 | 0.946191 | C | -1.504964 | 2.364777 | 1.485518 |
| H | -0.118200 | -2.553828 | 1.150300 | F | -1.945082 | 0.099691 | 4.290139 |
| H | 0.645288 | -3.112761 | -0.356686 | F | -3.879557 | 1.902625 | 4.805176 |
| W | 2.180672 | 0.086012 | -1.952578 | F | -4.255453 | 4.026730 | 3.147003 |
| C | 3.550536 | 0.741064 | -3.326232 | F | -2.692702 | 4.321172 | 0.941878 |
| O | 4.318021 | 1.110782 | -4.091842 | F | -0.782787 | 2.539541 | 0.376144 |

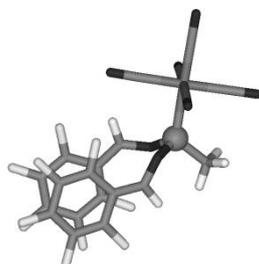


Abbildung C.14: Berechnete Struktur von $\ddot{U}Z(14a^{lk} - 10^a^{trans})$.

$\ddot{U}Z(14a^{lk} - 10^a^{trans})$:

E = -2694.53219910154 au
 ZPE = 0.21968691 au
 $\nu = -138.58 \text{ cm}^{-1}$

Tabelle C.14: Berechnete kartesische Koordinaten/Å für $\ddot{U}Z(14a^{lk} - 10^a^{trans})$.

| | | | | | | | |
|---|-----------|-----------|-----------|---|-----------|-----------|-----------|
| O | -0.973149 | -0.886092 | -0.693177 | C | 3.269585 | 1.037822 | -0.529275 |
| P | 0.654359 | -0.738435 | -0.313479 | O | 3.819694 | 1.591129 | 0.305267 |
| C | -1.711649 | 0.226381 | -0.854078 | C | 3.389624 | -1.656496 | -1.671735 |
| H | -1.301617 | 0.970537 | -1.522918 | O | 4.023887 | -2.588166 | -1.476842 |
| C | -2.972358 | 0.470574 | -0.315472 | C | 1.151734 | -0.998471 | -3.438820 |
| C | -3.609336 | 1.694158 | -0.667805 | O | 0.527960 | -1.574073 | -4.205125 |
| C | -4.789945 | 2.111780 | -0.100891 | C | 1.131818 | 1.731725 | -2.378221 |
| C | -5.413358 | 1.329069 | 0.865063 | O | 0.529572 | 2.680125 | -2.591865 |
| C | -4.832024 | 0.118758 | 1.240565 | C | -0.518184 | 0.342180 | 1.791642 |
| C | -3.648088 | -0.292343 | 0.671590 | H | -0.669459 | -0.588571 | 2.319925 |
| F | -3.035119 | 2.483188 | -1.587065 | O | 0.513389 | 0.365259 | 0.921970 |
| F | -5.334192 | 3.277211 | -0.459930 | C | -1.316005 | 1.429263 | 2.136039 |
| F | -6.568678 | 1.715176 | 1.405625 | C | -2.277478 | 1.243064 | 3.168277 |
| F | -5.410442 | -0.614351 | 2.194896 | C | -3.189945 | 2.208417 | 3.520803 |
| F | -3.073468 | -1.409803 | 1.124362 | C | -3.213025 | 3.424929 | 2.846074 |
| C | 0.835097 | -2.342582 | 0.483062 | C | -2.291013 | 3.656170 | 1.826674 |
| H | 1.819418 | -2.387717 | 0.949115 | C | -1.379389 | 2.685346 | 1.478591 |
| H | 0.056510 | -2.519281 | 1.223772 | F | -2.300955 | 0.074873 | 3.829357 |
| H | 0.777463 | -3.109875 | -0.290263 | F | -4.067332 | 1.981858 | 4.501954 |
| W | 2.245973 | 0.028040 | -2.018532 | F | -4.089030 | 4.369511 | 3.188556 |
| C | 3.610880 | 0.647062 | -3.417851 | F | -2.329333 | 4.811662 | 1.158377 |
| O | 4.375930 | 0.998341 | -4.193289 | F | -0.582653 | 2.904267 | 0.428951 |



Abbildung C.15: Berechnete Struktur von 11a•LXXXIII.

11a•LXXXIII: E = -2694.57510950182 au
ZPE = 0.22024306 au

Tabelle C.15: Berechnete kartesische Koordinaten/Å für 11a•LXXXIII.

| | | | | | | | |
|---|-----------|-----------|-----------|---|----------|-----------|-----------|
| O | -0.225218 | 0.090520 | -0.129035 | C | 2.882696 | -2.622165 | -0.578600 |
| P | 1.433282 | 0.119705 | 0.103857 | O | 2.797863 | -3.615208 | -0.016716 |
| C | 0.260459 | 1.458523 | -0.074417 | C | 1.536739 | -1.396603 | -2.860475 |
| H | -0.026123 | 1.978353 | 0.834382 | O | 0.753446 | -1.768558 | -3.603107 |
| C | 0.191937 | 2.291728 | -1.297004 | C | 3.180951 | 1.048037 | -2.446553 |
| C | 0.659992 | 3.603758 | -1.218908 | O | 3.283577 | 2.086714 | -2.917027 |
| C | 0.712922 | 4.443077 | -2.315340 | C | 4.619562 | -0.334568 | -0.326010 |
| C | 0.271245 | 3.984884 | -3.547623 | O | 5.534349 | -0.103213 | 0.322800 |
| C | -0.222593 | 2.696459 | -3.657003 | O | 3.383297 | 2.352719 | 0.642362 |
| C | -0.262220 | 1.867653 | -2.543605 | C | 4.257093 | 3.121641 | 0.309491 |
| F | 1.087297 | 4.083693 | -0.042458 | H | 4.108618 | 3.814899 | -0.531709 |
| F | 1.186879 | 5.686220 | -2.194520 | C | 5.581197 | 3.205836 | 0.951074 |
| F | 0.310251 | 4.785237 | -4.612004 | C | 5.929040 | 2.474744 | 2.093744 |
| F | -0.671435 | 2.253186 | -4.834296 | C | 7.193009 | 2.560543 | 2.648052 |
| F | -0.770700 | 0.644121 | -2.721649 | C | 8.144698 | 3.389920 | 2.068197 |
| C | 1.674972 | -0.141619 | 1.879927 | C | 7.831891 | 4.131311 | 0.937580 |
| H | 2.648998 | 0.265995 | 2.151530 | C | 6.562286 | 4.035343 | 0.398791 |
| H | 0.892175 | 0.346306 | 2.458673 | F | 5.049038 | 1.678564 | 2.692592 |
| H | 1.670228 | -1.213902 | 2.082030 | F | 7.507578 | 1.855454 | 3.734844 |
| W | 3.040238 | -0.810676 | -1.556891 | F | 9.356831 | 3.475038 | 2.599102 |
| C | 4.388927 | -1.583340 | -2.870411 | F | 8.753137 | 4.919838 | 0.385163 |
| O | 5.153240 | -2.017168 | -3.607948 | F | 6.287055 | 4.759258 | -0.690093 |

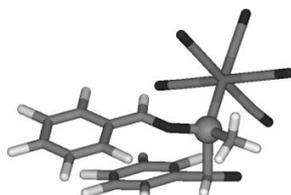


Abbildung C.16: Berechnete Struktur von ÜZ(11a•LXXXIII^{lk} - 14a^{lk}).

ÜZ(11a•LXXXIII^{lk} - 14a^{lk}): E = -2694.51583734469 au
ZPE = 0.21985563 au
 $\nu = -83.33 \text{ cm}^{-1}$

Tabelle C.16 Berechnete kartesische Koordinaten/Å für ÜZ(11a•LXXXIII^{lk} - 14a^{lk}).

| | | | | | | | |
|---|-----------|----------|-----------|---|----------|-----------|-----------|
| O | -0.299226 | 0.497411 | -0.283125 | C | 2.330743 | -3.003885 | -0.704015 |
| P | 2.255176 | 0.014689 | 0.190484 | O | 2.074093 | -3.929592 | -0.085112 |

Anhang C: Details zu den quantenchemischen Untersuchungen

| | | | | | | | |
|---|----------|-----------|-----------|---|-----------|-----------|-----------|
| C | 0.610571 | 1.290861 | 0.140013 | C | 0.806725 | -1.281516 | -2.479653 |
| H | 0.596318 | 1.587304 | 1.202876 | O | -0.253057 | -1.332301 | -2.892152 |
| C | 1.102954 | 2.459343 | -0.695089 | C | 3.209800 | 0.312884 | -3.000898 |
| C | 1.805115 | 3.499667 | -0.084636 | O | 3.447908 | 1.208489 | -3.676849 |
| C | 2.311829 | 4.582864 | -0.782920 | C | 4.737726 | -1.431828 | -1.188501 |
| C | 2.107083 | 4.666649 | -2.149861 | O | 5.821487 | -1.485880 | -0.816804 |
| C | 1.397683 | 3.662164 | -2.791652 | O | 3.556759 | 1.033696 | 0.776133 |
| C | 0.909914 | 2.581135 | -2.072156 | C | 4.341004 | 1.714026 | 0.035126 |
| F | 2.006891 | 3.480750 | 1.244659 | H | 4.453589 | 1.423664 | -1.004898 |
| F | 3.002707 | 5.535830 | -0.145587 | C | 5.048869 | 2.845644 | 0.509580 |
| F | 2.586545 | 5.700287 | -2.838718 | C | 4.996259 | 3.324275 | 1.836444 |
| F | 1.196164 | 3.736141 | -4.107837 | C | 5.649327 | 4.481754 | 2.203487 |
| F | 0.247328 | 1.654552 | -2.767011 | C | 6.389369 | 5.190269 | 1.260634 |
| C | 1.961538 | -0.818126 | 1.770441 | C | 6.482894 | 4.736853 | -0.052311 |
| H | 2.725311 | -1.570402 | 1.960932 | C | 5.822967 | 3.583667 | -0.412765 |
| H | 1.930125 | -0.096464 | 2.586363 | F | 4.315614 | 2.666189 | 2.762105 |
| H | 0.990904 | -1.308784 | 1.683521 | F | 5.581293 | 4.929279 | 3.452073 |
| W | 2.792045 | -1.329626 | -1.829407 | F | 7.013214 | 6.297554 | 1.616282 |
| C | 3.251966 | -2.549821 | -3.394707 | F | 7.198168 | 5.422084 | -0.937088 |
| O | 3.524732 | -3.248567 | -4.261475 | F | 5.900275 | 3.169072 | -1.675138 |

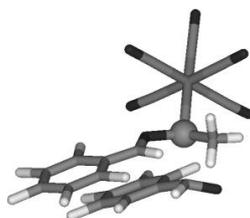


Abbildung C.17: Berechnete Struktur von $\ddot{U}Z(11a \cdot LXXXIII^{III} - 14a^{II})$.

$\ddot{U}Z(11a \cdot LXXXIII^{III} - 14a^{II})$:
 $E = -2694.51337294841$ au
 $ZPE = 0.21966410$ au
 $\nu = -38.27$ cm⁻¹

Tabelle C.17 Berechnete kartesische Koordinaten/Å für $\ddot{U}Z(11a \cdot LXXXIII^{III} - 14a^{II})$.

| | | | | | | | |
|---|-----------|----------|-----------|---|-----------|-----------|-----------|
| O | 0.156832 | 1.309382 | 0.615483 | C | 2.598897 | -3.006373 | -0.531331 |
| P | 2.508984 | 0.169988 | -0.206422 | O | 2.735165 | -3.809870 | 0.272175 |
| C | 1.217768 | 1.802663 | 0.116929 | C | 0.311994 | -1.666808 | -1.719022 |
| H | 1.939918 | 2.300955 | 0.804539 | O | -0.815065 | -1.773500 | -1.572423 |
| C | 1.148485 | 2.565671 | -1.194475 | C | 2.178740 | -0.143632 | -3.477618 |
| C | 1.956852 | 3.673517 | -1.433280 | O | 2.103603 | 0.612492 | -4.333636 |
| C | 1.902889 | 4.404593 | -2.607701 | C | 4.415439 | -1.459608 | -2.192980 |
| C | 1.007085 | 4.034581 | -3.598074 | O | 5.554089 | -1.389654 | -2.284468 |
| C | 0.174721 | 2.945970 | -3.391388 | O | 3.959759 | 1.094708 | -0.330196 |
| C | 0.251897 | 2.230851 | -2.207262 | C | 4.626178 | 1.655811 | 0.607273 |
| F | 2.831243 | 4.089342 | -0.495514 | H | 4.524046 | 1.287093 | 1.621453 |
| F | 2.697345 | 5.465071 | -2.786783 | C | 5.501601 | 2.741303 | 0.359905 |
| F | 0.950025 | 4.718448 | -4.740474 | C | 5.674034 | 3.364573 | -0.894760 |
| F | -0.682354 | 2.574622 | -4.346000 | C | 6.489363 | 4.466341 | -1.040027 |
| F | -0.550601 | 1.168443 | -2.091990 | C | 7.173945 | 4.973204 | 0.061740 |

C.2 Berechnete kartesische Koordinaten/Å und Energien/au zum Mechanismus der Bildung von 10a.

| | | | | | | | |
|---|----------|-----------|-----------|---|----------|----------|-----------|
| C | 2.559217 | -0.384390 | 1.519576 | C | 7.044270 | 4.373816 | 1.310756 |
| H | 3.424972 | -1.024785 | 1.692306 | C | 6.219951 | 3.279695 | 1.449218 |
| H | 2.548506 | 0.445414 | 2.227022 | F | 5.033821 | 2.914625 | -1.965667 |
| H | 1.653983 | -0.971585 | 1.674083 | F | 6.625299 | 5.055907 | -2.222983 |
| W | 2.367091 | -1.561997 | -1.986371 | F | 7.952035 | 6.030771 | -0.080957 |
| C | 2.254098 | -3.031999 | -3.390024 | F | 7.708294 | 4.862991 | 2.353296 |
| O | 2.194832 | -3.864904 | -4.176553 | F | 6.094634 | 2.725838 | 2.652209 |

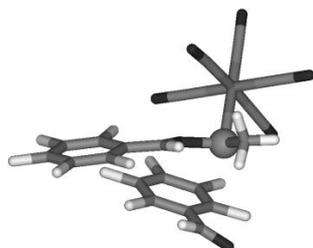


Abbildung C.18: Berechnete Struktur von 14a[‡].

14a[‡]:

E = -2694.52469478996 au

ZPE = 0.21943083 au

Tabelle C.18: Berechnete kartesische Koordinaten/Å für 14a[‡].

| | | | | | | | |
|---|-----------|-----------|-----------|---|-----------|-----------|-----------|
| O | -0.188453 | 2.632802 | 1.325462 | C | 2.099595 | -2.984155 | -0.999967 |
| P | 2.371715 | 0.106006 | -0.057439 | O | 1.824247 | -3.891391 | -0.356993 |
| C | 0.758889 | 2.940085 | 0.638672 | C | 0.591101 | -1.083161 | -2.575864 |
| H | 1.721501 | 3.221015 | 1.094032 | O | -0.523866 | -0.940180 | -2.795459 |
| C | 0.743336 | 3.015809 | -0.840588 | C | 3.066092 | 0.282653 | -3.325291 |
| C | 1.765917 | 3.692837 | -1.508153 | O | 3.325275 | 1.170739 | -4.002031 |
| C | 1.827431 | 3.766086 | -2.886740 | C | 4.560027 | -1.503558 | -1.565110 |
| C | 0.839620 | 3.145662 | -3.638348 | O | 5.637372 | -1.541745 | -1.174323 |
| C | -0.198043 | 2.470553 | -3.008665 | O | 3.687758 | 1.214293 | -0.184842 |
| C | -0.243765 | 2.415228 | -1.626328 | C | 4.589347 | 1.576923 | 0.637466 |
| F | 2.726582 | 4.307041 | -0.803001 | H | 4.670072 | 1.077060 | 1.595711 |
| F | 2.814852 | 4.420790 | -3.496033 | C | 5.463742 | 2.662360 | 0.341501 |
| F | 0.886320 | 3.196512 | -4.963320 | C | 5.567787 | 3.278784 | -0.921070 |
| F | -1.140675 | 1.881095 | -3.742330 | C | 6.397408 | 4.361572 | -1.127801 |
| F | -1.239418 | 1.734327 | -1.066521 | C | 7.160778 | 4.860841 | -0.077521 |
| C | 2.822682 | -0.738118 | 1.502085 | C | 7.102458 | 4.263092 | 1.176654 |
| H | 3.809553 | -1.207302 | 1.455004 | C | 6.272513 | 3.179765 | 1.371648 |
| H | 2.776458 | -0.063954 | 2.360129 | F | 4.880094 | 2.813809 | -1.958097 |
| H | 2.076312 | -1.520414 | 1.651270 | F | 6.478794 | 4.929515 | -2.328305 |
| W | 2.594353 | -1.346263 | -2.153257 | F | 7.945993 | 5.908839 | -0.274330 |
| C | 2.866430 | -2.548944 | -3.755005 | F | 7.834004 | 4.747293 | 2.177583 |
| O | 3.049757 | -3.232143 | -4.663361 | F | 6.216094 | 2.631702 | 2.586401 |

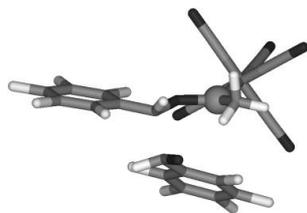


Abbildung C.19: Berechnete Struktur von $\ddot{U}Z(14a^{II} - 15a)$.

$\ddot{U}Z(14a^{II} - 15a)$:

$E = -2694.50887629688$ au
 $ZPE = 0.21920278$ au
 $\nu = -339.41$ cm^{-1}

Tabelle C.19: Berechnete kartesische Koordinaten/Å für $\ddot{U}Z(14a^{II} - 15a)$.

| | | | | | | | |
|---|-----------|-----------|-----------|---|-----------|-----------|-----------|
| O | 1.698136 | 2.803823 | 1.954013 | C | 2.362063 | -2.918726 | -1.535009 |
| P | 2.707062 | 0.002247 | -0.604223 | O | 2.073554 | -3.836755 | -0.923244 |
| C | 2.220485 | 3.148565 | 0.849981 | C | 0.879245 | -1.044093 | -3.183483 |
| H | 2.687722 | 4.146036 | 0.767180 | O | -0.204686 | -0.967017 | -3.521306 |
| C | 1.485939 | 2.842905 | -0.450207 | C | 3.387947 | 0.473613 | -3.693609 |
| C | 1.942929 | 3.380853 | -1.655155 | O | 3.678352 | 1.406095 | -4.277788 |
| C | 1.300157 | 3.192781 | -2.861904 | C | 4.896449 | -1.465379 | -2.178831 |
| C | 0.142665 | 2.422607 | -2.906275 | O | 6.002964 | -1.578086 | -1.939496 |
| C | -0.348787 | 1.871474 | -1.740517 | O | 3.718241 | 1.182382 | -0.371758 |
| C | 0.320219 | 2.074549 | -0.535070 | C | 3.849622 | 2.145063 | 0.630890 |
| F | 3.053685 | 4.132498 | -1.658777 | H | 3.818091 | 1.708564 | 1.622002 |
| F | 1.770697 | 3.745193 | -3.980479 | C | 5.035168 | 2.991150 | 0.401181 |
| F | -0.486800 | 2.224686 | -4.061926 | C | 5.750268 | 3.103075 | -0.794719 |
| F | -1.467341 | 1.143457 | -1.767037 | C | 6.839414 | 3.950828 | -0.923918 |
| F | -0.258625 | 1.535791 | 0.541383 | C | 7.247614 | 4.733791 | 0.142591 |
| C | 2.013450 | -0.434451 | 0.996890 | C | 6.555689 | 4.657305 | 1.341267 |
| H | 2.773391 | -1.001013 | 1.544744 | C | 5.477164 | 3.799118 | 1.452730 |
| H | 1.729643 | 0.452172 | 1.564466 | F | 5.425327 | 2.385183 | -1.880491 |
| H | 1.144857 | -1.071193 | 0.833537 | F | 7.501508 | 4.013181 | -2.084132 |
| W | 2.876523 | -1.233851 | -2.621581 | F | 8.294352 | 5.551639 | 0.017764 |
| C | 3.205834 | -2.428292 | -4.289312 | F | 6.935806 | 5.407403 | 2.379586 |
| O | 3.410351 | -3.084304 | -5.195685 | F | 4.841695 | 3.738888 | 2.633256 |

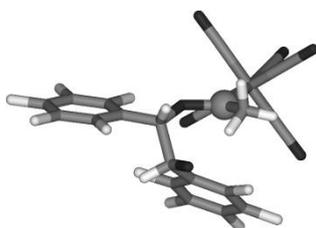


Abbildung C.20: Berechnete Struktur von 15a.

15a:

$E = -2694.52048426449$ au
 $ZPE = 0.22092516$ au

C.2 Berechnete kartesische Koordinaten/Å und Energien/au zum Mechanismus der Bildung von 10a.

Tabelle C.20: Berechnete kartesische Koordinaten/Å für **15a**.

| | | | | | | | |
|---|-----------|-----------|-----------|---|-----------|-----------|-----------|
| O | 1.758099 | 2.529318 | 1.904625 | C | 2.411524 | -2.951708 | -1.498821 |
| P | 2.797614 | -0.055703 | -0.567946 | O | 2.146483 | -3.876321 | -0.888197 |
| C | 2.369780 | 2.907732 | 0.810842 | C | 0.861044 | -1.024581 | -3.015925 |
| H | 2.654951 | 3.981251 | 0.766880 | O | -0.242750 | -0.917868 | -3.266175 |
| C | 1.574694 | 2.685300 | -0.521163 | C | 3.380489 | 0.470219 | -3.645271 |
| C | 2.018613 | 3.281046 | -1.701999 | O | 3.665780 | 1.409877 | -4.218510 |
| C | 1.319746 | 3.243344 | -2.891958 | C | 4.929280 | -1.503390 | -2.246768 |
| C | 0.100615 | 2.579703 | -2.941525 | O | 6.044415 | -1.620208 | -2.060927 |
| C | -0.391649 | 1.987967 | -1.794919 | O | 3.828169 | 1.097340 | -0.319722 |
| C | 0.337977 | 2.038293 | -0.608436 | C | 3.834829 | 2.136326 | 0.674541 |
| F | 3.178873 | 3.957764 | -1.697777 | H | 3.929700 | 1.677493 | 1.655052 |
| F | 1.793594 | 3.842508 | -3.986309 | C | 5.021590 | 3.020928 | 0.416802 |
| F | -0.587595 | 2.526003 | -4.080783 | C | 5.761720 | 3.097997 | -0.762213 |
| F | -1.574859 | 1.368023 | -1.825325 | C | 6.833807 | 3.968692 | -0.899176 |
| F | -0.242846 | 1.444003 | 0.438261 | C | 7.195990 | 4.801773 | 0.144409 |
| C | 2.014955 | -0.443299 | 0.991775 | C | 6.479459 | 4.753846 | 1.329261 |
| H | 2.746101 | -1.014564 | 1.575313 | C | 5.419612 | 3.871809 | 1.447219 |
| H | 1.748329 | 0.478248 | 1.528509 | F | 5.483902 | 2.339724 | -1.832001 |
| H | 1.140833 | -1.064919 | 0.804812 | F | 7.518233 | 4.007386 | -2.047362 |
| W | 2.888338 | -1.250384 | -2.580632 | F | 8.224206 | 5.640303 | 0.011374 |
| C | 3.100571 | -2.431367 | -4.299518 | F | 6.817559 | 5.551298 | 2.346047 |
| O | 3.235164 | -3.074607 | -5.224284 | F | 4.761098 | 3.837162 | 2.615447 |

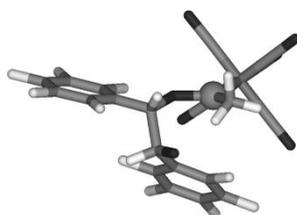


Abbildung C.21: Berechnete Struktur von **ÜZ(15a - 10'a^{cis})**.

ÜZ(15a - 10'a^{cis}):

E = -2694.5192340967 au

ZPE = 0.22052782 au

$\nu = -15.46 \text{ cm}^{-1}$

Tabelle C.21: Berechnete kartesische Koordinaten/Å für **ÜZ(15a - 10'a^{cis})**.

| | | | | | | | |
|---|-----------|-----------|-----------|---|-----------|-----------|-----------|
| O | 1.682933 | 2.528022 | 1.866341 | C | 2.707827 | -3.042482 | -1.445082 |
| P | 2.812265 | -0.100735 | -0.559755 | O | 2.611079 | -3.990216 | -0.821243 |
| C | 2.324582 | 2.943644 | 0.802532 | C | 0.812725 | -1.290357 | -2.778702 |
| H | 2.640402 | 4.008904 | 0.818744 | O | -0.317309 | -1.297254 | -2.901828 |
| C | 1.561957 | 2.790130 | -0.549967 | C | 3.114527 | 0.429132 | -3.692889 |
| C | 2.005187 | 3.465516 | -1.685716 | O | 3.274018 | 1.372398 | -4.307408 |
| C | 1.347778 | 3.436732 | -2.900443 | C | 4.965889 | -1.329786 | -2.425767 |
| C | 0.181001 | 2.695071 | -3.023467 | O | 6.099488 | -1.318589 | -2.347675 |
| C | -0.307388 | 2.021371 | -1.921132 | O | 3.758710 | 1.126816 | -0.351746 |
| C | 0.375413 | 2.070785 | -0.707120 | C | 3.776440 | 2.147887 | 0.661330 |
| F | 3.125340 | 4.206408 | -1.616608 | H | 3.857416 | 1.671524 | 1.634289 |
| F | 1.820159 | 4.106964 | -3.954293 | C | 4.980416 | 3.012264 | 0.426921 |

Anhang C: Details zu den quantenchemischen Untersuchungen

| | | | | | | | |
|---|-----------|-----------|-----------|---|----------|----------|-----------|
| F | -0.461119 | 2.642946 | -4.191009 | C | 5.701478 | 3.129386 | -0.759869 |
| F | -1.443498 | 1.323743 | -2.019308 | C | 6.804274 | 3.965197 | -0.866289 |
| F | -0.204574 | 1.400267 | 0.296592 | C | 7.211391 | 4.726624 | 0.215650 |
| C | 2.039652 | -0.477893 | 1.008076 | C | 6.509865 | 4.641770 | 1.407493 |
| H | 2.785585 | -1.007976 | 1.611871 | C | 5.420511 | 3.793327 | 1.494270 |
| H | 1.733612 | 0.447237 | 1.514999 | F | 5.371551 | 2.443445 | -1.863706 |
| H | 1.190284 | -1.136166 | 0.831451 | F | 7.475674 | 4.040331 | -2.020068 |
| W | 2.885794 | -1.304913 | -2.563162 | F | 8.267236 | 5.534278 | 0.111589 |
| C | 3.021715 | -2.483986 | -4.294541 | F | 6.889998 | 5.369445 | 2.461093 |
| O | 3.102788 | -3.127499 | -5.224792 | F | 4.774967 | 3.720048 | 2.667871 |

C.3 Berechnete kartesische Koordinaten/Å und Energien/au zum Mechanismus der Hydrolyse von 3a



Abbildung C.22: Berechnete Struktur von 3'a.

3'a: E = -1166.95663122364 au
ZPE = 0.13790283 au

Tabelle C.22: Berechnete kartesische Koordinaten/Å für 3'a.

| | | | | | | | |
|---|------------|------------|------------|---|------------|-----------|------------|
| C | 0.3036776 | 0.2007732 | -0.1227255 | W | 1.0236059 | 3.4010751 | -2.1933556 |
| O | 1.7374281 | 0.2216006 | -0.4961793 | C | 0.9692869 | 4.7853805 | -3.6811031 |
| P | 1.1319752 | 1.7631442 | -0.3154506 | O | 0.9448480 | 5.5749640 | -4.5152557 |
| H | 0.1644160 | -0.1524076 | 0.8954489 | C | 0.3059127 | 4.7951376 | -0.8538409 |
| C | -0,615572 | -0.3868345 | -1.1474621 | O | -0.0921921 | 5.5655683 | -0.1059012 |
| H | -0.4345375 | 0.0310156 | -2.1373633 | C | 2.9570729 | 3.9624602 | -1.7447271 |
| H | -1.6516217 | -0.1880950 | -0.8674269 | O | 4.0286242 | 4.2806029 | -1.4973293 |
| H | -0.4766000 | -1.4693459 | -1.1986250 | C | 1.7361830 | 1.9560771 | -3.4913393 |
| C | 1.6805925 | 2.3242174 | 1.3187599 | O | 2.1283595 | 1.1503990 | -4.2019636 |
| H | 2.6796024 | 2.7536042 | 1.2276021 | C | -0.9141161 | 2.8375210 | -2.6348467 |
| H | 1.6949709 | 1.5014125 | 2.0319558 | O | -1.9890669 | 2.5371445 | -2.8867195 |
| H | 1.0002532 | 3.1038488 | 1.6663475 | | | | |

H₂O: E = -76.34809485938 au
ZPE = 0.02094673 au

Tabelle C.23: Berechnete kartesische Koordinaten/Å für H₂O.

| | | | | | | | |
|---|------------|------------|---|---|------------|-----------|---|
| O | -0.0731143 | -0.0962035 | 0 | H | -0.3232981 | 0.8361096 | 0 |
| H | 0.8921554 | -0.0875700 | 0 | | | | |

3H₂O: E = -229.054020379156 au
ZPE = 0.06998927 au

Tabelle C.24: Berechnete kartesische Koordinaten/Å für 3H₂O.

| | | | | | | | |
|---|-----------|-----------|-----------|---|------------|-----------|-----------|
| O | 2.9404723 | 0.6505877 | 2.6436963 | H | 1.0208728 | 0.8173312 | 5.2820406 |
| H | 2.1938783 | 0.6097217 | 3.2787741 | O | -1.4379973 | 1.7131269 | 3.4566580 |
| H | 3.1304778 | 1.5896923 | 2.5351746 | H | -1.2810277 | 2.1694185 | 2.6197473 |
| O | 0.8175926 | 0.4265118 | 4.4235707 | H | -2.1396522 | 1.0763604 | 3.2672557 |
| H | 0.0199556 | 0.8971144 | 4.0972174 | | | | |

5H₂O: E = -381.767453340831 au
ZPE = 0.12011103 au

Tabelle C.25: Berechnete kartesische Koordinaten/Å für **5H₂O**.

| | | | | | | | |
|---|------------|------------|------------|---|------------|------------|-----------|
| O | -0.1727156 | 0.6748523 | 0.1846851 | H | 2.5231664 | -0.9514882 | 0.2625757 |
| H | -0.5864658 | 0.8952039 | 1.0543777 | O | 1.5473750 | -2.1647322 | 3.0871498 |
| H | -0.8938623 | 0.3779293 | -0.3836533 | H | 1.6347229 | -1.8580014 | 2.1518834 |
| O | -1.2029508 | 1.2952500 | 2.6359916 | H | 2.4311159 | -2.1014932 | 3.4697260 |
| H | -0.8620380 | 0.6424181 | 3.2946654 | O | -0.1415796 | -0.4806776 | 4.4137736 |
| H | -2.1645405 | 1.2178350 | 2.6602928 | H | 0.4539620 | -1.1102725 | 3.9391758 |
| O | 1.6619068 | -1.3193004 | 0.4956439 | H | -0.8123265 | -1.0251489 | 4.8438655 |
| H | 1.0118135 | -0.5858221 | 0.3697925 | | | | |



Abbildung C.23: Berechnete Struktur von **3^ka^k·2H₂O**.

3^ka^k·2H₂O: E = -1319.65829484528 au
ZPE = 0.18478938 au

Tabelle C.26: Berechnete kartesische Koordinaten/Å für **3^ka^k·2H₂O**.

| | | | | | | | |
|---|------------|------------|------------|---|-------------|------------|-------------|
| C | 0.4206611 | 0.1778730 | -0.2138684 | C | 0.4789715 | 4.8510159 | -0.9587382 |
| O | 1.8565323 | 0.2972311 | -0.5727322 | O | 0.1767276 | 5.65974797 | -0.2077210 |
| P | 1.1188700 | 1.7992751 | -0.3881763 | C | 3.0141143 | 3.8029066 | -1.9830930 |
| H | 0.2964834 | -0.1873585 | 0.8021832 | O | 4.1220126 | 4.0275675 | -1.8013625 |
| C | -0.4467971 | -0.4708429 | -1.2458790 | C | 1.5558207 | 1.8855690 | -3.62098475 |
| H | -0.2955298 | -0.0340128 | -2.2324769 | O | 1.85407434 | 1.0521359 | -4.34615706 |
| H | -1.4950337 | -0.3484331 | -0.9673046 | C | -0.97244487 | 2.9223228 | -2.5949669 |
| H | -0.2306665 | -1.5401284 | -1.3013819 | O | -2.0777944 | 2.6616687 | -2.7392752 |
| C | 1.6566935 | 2.3761713 | 1.2428157 | O | 3.6287666 | -0.7750191 | 1.3602700 |
| H | 2.6570000 | 2.8016751 | 1.1472343 | H | 3.0337994 | -0.4215421 | 0.6741677 |
| H | 1.6731492 | 1.5606470 | 1.9640880 | H | 3.0754556 | -1.3441543 | 1.9081077 |
| H | 0.9706500 | 3.1541038 | 1.5751435 | O | -1.4615503 | 2.8659690 | 0.7208253 |
| W | 1.0188304 | 3.3870082 | -2.3081233 | H | -2.1409846 | 3.2036176 | 0.1245997 |
| C | 0.9625667 | 4.7444172 | -3.8190282 | H | -1.8712130 | 2.0994395 | 1.1410749 |
| O | 0.9332980 | 5.5216201 | -4.6649316 | | | | |

C.3 Berechnete kartesische Koordinaten/Å und Energien/au zum Mechanismus der Hydrolyse von 3a

ÜZ(3^{ik}a^{ik}•2H₂O – 31a^{ul}•H₂O): E = -1319.62181266143 au

ZPE = 0.18388703 au

v = -309.69 cm⁻¹

Tabelle C.27: Berechnete kartesische Koordinaten/Å für ÜZ(3^{ik}a^{ik}•2H₂O – 31a^{ul}•H₂O).

| | | | | | | | |
|---|------------|------------|-------------|---|------------|------------|------------|
| C | 0.0340246 | 0.3948334 | -0.2391362 | C | 0.8076416 | 4.8835333 | -0.8747360 |
| O | 2.1334608 | 0.4026962 | -0.5727857 | O | 0.6539883 | 5.7112328 | -0.0970056 |
| P | 1.2516734 | 1.6934595 | -0.4127812 | C | 3.1346343 | 3.6397756 | -2.0965606 |
| H | 0.0522353 | -0.1101245 | 0.7195946 | O | 4.2664572 | 3.7784953 | -1.9942041 |
| C | -0.5609902 | -0.3389472 | -1.3729998 | C | 1.3951876 | 1.8232422 | -3.5742281 |
| H | -0.6668661 | 0.2715589 | -2.26668597 | O | 1.5698558 | 0.9378979 | -4.2794015 |
| H | -1.5289110 | -0.7452759 | -1.0768596 | C | -0.9396439 | 3.0900645 | -2.3427954 |
| H | 0.0755841 | -1.1971651 | -1.6027348 | O | -2.0728688 | 2.9007053 | -2.3556238 |
| C | 1.4537726 | 2.3493330 | 1.2687195 | O | 3.1044369 | -0.9549269 | 1.6041514 |
| H | 2.3750754 | 2.9331640 | 1.3041766 | H | 2.7766574 | -0.4575936 | 0.8223300 |
| H | 1.5099316 | 1.5378583 | 1.9949166 | H | 3.7910226 | -0.3977151 | 1.9883151 |
| H | 0.6145630 | 3.0037532 | 1.5067014 | O | -1.7131657 | 1.5523513 | 0.4514204 |
| W | 1.0898070 | 3.3878749 | -2.2630245 | H | -2.3465219 | 1.6898646 | -0.2675230 |
| C | 0.9950132 | 4.7493256 | -3.7729717 | H | -2.1909932 | 1.0370377 | 1.1169455 |
| O | 0.9401095 | 5.5245671 | -4.6209044 | | | | |



Abbildung C.24: Berechnete Struktur von 31a^{ul}.

31a^{ul}: E = -1319.64658581737 au

ZPE = 0.1886297 au

Tabelle C.28: Berechnete kartesische Koordinaten/Å für 31a^{ul}.

| | | | | | | | |
|---|-----------|-----------|-----------|---|-----------|-----------|-----------|
| C | -0.076629 | 0.576376 | -0.072963 | C | 0.730933 | 4.989414 | -0.966370 |
| O | 2.543383 | 0.792213 | -0.493032 | O | 0.567172 | 5.862256 | -0.240934 |
| P | 1.365829 | 1.760927 | -0.347038 | C | 3.072386 | 3.686674 | -2.077616 |
| H | 0.125393 | 0.009388 | 0.833338 | O | 4.198342 | 3.817108 | -1.930779 |
| C | -0.408699 | -0.320827 | -1.231907 | C | 1.336147 | 1.803976 | -3.512996 |
| H | -0.683734 | 0.243501 | -2.122420 | O | 1.518158 | 0.896137 | -4.187482 |
| H | -1.212914 | -1.013419 | -0.981111 | C | -0.959567 | 3.038201 | -2.189776 |
| H | 0.483659 | -0.902141 | -1.465922 | O | -2.070088 | 2.744512 | -2.009931 |
| C | 1.423587 | 2.533690 | 1.307618 | O | 2.553526 | -1.388331 | 1.091113 |
| H | 2.274961 | 3.214985 | 1.336098 | H | 2.588718 | -0.577951 | 0.521833 |
| H | 1.552102 | 1.768754 | 2.076370 | H | 2.913121 | -1.116047 | 1.943102 |
| H | 0.514841 | 3.103283 | 1.504626 | O | -1.306099 | 1.396712 | 0.330702 |

C.3 Berechnete kartesische Koordinaten/Å und Energien/au zum Mechanismus der Hydrolyse von 3a

| | | | | | | | |
|---|-----------|-----------|-----------|---|-----------|-----------|-----------|
| O | 0.430618 | 0.940768 | 0.898444 | C | 3.930841 | -0.762973 | 2.394104 |
| P | 1.918927 | 0.597892 | 0.208170 | O | 4.375006 | -0.388315 | 3.377233 |
| H | 0.124856 | 1.732941 | -1.054713 | C | 1.609334 | -2.387350 | 1.567805 |
| C | -0.508632 | -0.372350 | -1.033063 | O | 0.725179 | -2.898941 | 2.083376 |
| H | -0.223946 | -1.300655 | -0.538178 | C | 2.508382 | -2.250285 | -1.192524 |
| H | -0.388868 | -0.502943 | -2.109746 | O | 2.128264 | -2.671926 | -2.186802 |
| H | -1.563935 | -0.176867 | -0.829215 | O | 2.117356 | 1.834219 | 3.276802 |
| C | 2.778619 | 2.185921 | 0.079925 | H | 1.841704 | 1.004671 | 3.722322 |
| H | 2.070903 | 3.002743 | -0.054907 | H | 1.311596 | 2.173800 | 2.869879 |
| H | 3.452614 | 2.139080 | -0.777650 | O | 1.172155 | -0.507567 | 4.468721 |
| H | 3.361049 | 2.340119 | 0.987198 | H | 0.314782 | -0.561214 | 3.994145 |
| W | 3.204478 | -1.501893 | 0.598555 | H | 0.946916 | -0.338102 | 5.391879 |
| C | 4.314215 | -3.182286 | 0.867412 | O | -1.082315 | -0.363549 | 2.852328 |
| O | 4.944464 | -4.130918 | 1.017661 | H | -0.631674 | 0.058666 | 2.094996 |
| C | 4.782825 | -0.613614 | -0.388516 | H | -1.393351 | -1.219918 | 2.534241 |

ÜZ(3'a^{lk} – 30'a^{lk})-3H₂O: E = -1395.97217123845 au

ZPE = 0.20959395 au

$\nu = -190.55 \text{ cm}^{-1}$

Tabelle C.31: Berechnete kartesische Koordinaten/Å für ÜZ(3'a^{lk} – 30'a^{lk})-3H₂O.

| | | | | | | | |
|---|-----------|-----------|-----------|---|-----------|-----------|-----------|
| C | 0.375614 | 0.678614 | -0.378034 | O | 5.624870 | 0.246966 | -0.361046 |
| O | 0.183709 | 1.044751 | 1.076279 | C | 3.896428 | -1.147843 | 2.668860 |
| P | 1.852459 | 0.755340 | 0.741284 | O | 4.351410 | -0.997446 | 3.709534 |
| H | 0.143710 | 1.558472 | -0.975918 | C | 1.544424 | -2.448909 | 1.558308 |
| C | -0.407394 | -0.528576 | -0.789746 | O | 0.626940 | -2.964816 | 2.023989 |
| H | -0.118969 | -1.420837 | -0.233376 | C | 2.567479 | -1.847829 | -1.167924 |
| H | -0.236542 | -0.727407 | -1.849235 | O | 2.277163 | -2.066110 | -2.256437 |
| H | -1.482209 | -0.368740 | -0.651327 | O | 2.262027 | 1.278571 | 2.422194 |
| C | 2.640701 | 2.228781 | 0.000269 | H | 1.641493 | 0.367823 | 3.642009 |
| H | 1.964633 | 3.082727 | 0.093338 | H | 1.976241 | 2.189954 | 2.584069 |
| H | 2.819070 | 2.041977 | -1.058421 | O | 1.099002 | -0.241474 | 4.229809 |
| H | 3.577367 | 2.461152 | 0.502882 | H | -0.104567 | -0.338482 | 3.513623 |
| W | 3.173251 | -1.487820 | 0.765171 | H | 1.004592 | 0.187643 | 5.090156 |
| C | 4.242061 | -3.192287 | 0.710015 | O | -0.901959 | -0.302790 | 2.795670 |
| O | 4.854503 | -4.172070 | 0.674806 | H | -0.487586 | 0.256899 | 1.952865 |
| C | 4.752430 | -0.384320 | 0.033582 | H | -1.153135 | -1.202941 | 2.539012 |



Abbildung C.27: Berechnete Struktur von 30'a^{lk}·2H₂O.

$30'a^{lk}\cdot 2H_2O$

E = -1396.05274911804 au

ZPE = 0.2152687 au

Tabelle C.32: Berechnete kartesische Koordinaten/Å für $30'a^{lk}\cdot 2H_2O$.

| | | | | | | | |
|---|-----------|-----------|-----------|---|-----------|-----------|-----------|
| C | 0.274241 | 0.964438 | 0.090548 | O | 5.765592 | 0.016980 | -0.762328 |
| O | -0.521874 | 1.466249 | 1.155011 | C | 4.084733 | -0.930698 | 2.539496 |
| P | 2.065275 | 0.751411 | 0.719378 | O | 4.520090 | -0.640156 | 3.557328 |
| H | 0.333317 | 1.766214 | -0.647245 | C | 1.723759 | -2.405178 | 1.599440 |
| C | -0.314089 | -0.272137 | -0.556380 | O | 0.844615 | -2.954520 | 2.088179 |
| H | -0.328761 | -1.120984 | 0.127284 | C | 2.583493 | -1.987787 | -1.155531 |
| H | 0.261017 | -0.551436 | -1.438207 | O | 2.201336 | -2.308582 | -2.187603 |
| H | -1.337375 | -0.061184 | -0.871803 | O | 1.868684 | 1.300415 | 2.257941 |
| C | 2.897983 | 2.130286 | -0.124081 | H | 1.569860 | 0.126427 | 3.750208 |
| H | 2.334286 | 3.055935 | 0.000373 | H | 1.033047 | 1.812016 | 2.292142 |
| H | 2.972727 | 1.892993 | -1.187263 | O | 1.109565 | -0.522427 | 4.311759 |
| H | 3.902577 | 2.254377 | 0.278806 | H | -0.435004 | -0.617091 | 3.462369 |
| W | 3.316991 | -1.458055 | 0.694601 | H | 1.052809 | -0.115867 | 5.185786 |
| C | 4.385991 | -3.179457 | 0.743626 | O | -1.219003 | -0.518798 | 2.873150 |
| O | 4.998080 | -4.153685 | 0.775789 | H | -0.839669 | 0.711325 | 1.708713 |
| C | 4.891599 | -0.506129 | -0.238273 | H | -1.436677 | -1.405919 | 2.563048 |

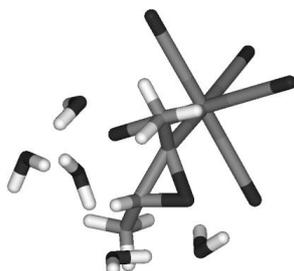


Abbildung C.28: Berechnete Struktur von $3'a^{lk}\cdot 5H_2O$.

$3'a^{lk}\cdot 5H_2O$

E = -1548.72474503241 au

ZPE = 0.25955392 au

Tabelle C.33: Berechnete kartesische Koordinaten/Å für $3'a^{lk}\cdot 5H_2O$.

| | | | | | | | |
|---|-----------|-----------|-----------|---|-----------|-----------|-----------|
| C | 0.349616 | 0.184111 | -0.146657 | C | 1.627391 | 1.944111 | -3.495560 |
| O | 1.789688 | 0.305054 | -0.479447 | O | 1.981837 | 1.130403 | -4.218576 |
| P | 1.047765 | 1.808582 | -0.278206 | C | -0.971276 | 2.912549 | -2.558253 |
| H | 0.208177 | -0.191784 | 0.862536 | O | -2.066809 | 2.631513 | -2.738728 |
| C | -0.503488 | -0.448296 | -1.200208 | O | -1.469744 | 2.842124 | 0.763314 |
| H | -0.334438 | 0.001808 | -2.177864 | H | -1.721671 | 2.083006 | 1.334547 |
| H | -1.555855 | -0.326255 | -0.937534 | H | -2.163327 | 2.899784 | 0.096663 |
| H | -0.290416 | -1.517583 | -1.268350 | O | -2.047545 | 0.795050 | 2.518094 |
| C | 1.586154 | 2.362254 | 1.358300 | H | -1.213125 | 0.506599 | 2.959259 |
| H | 2.646153 | 2.615332 | 1.292424 | H | -2.487079 | -0.006329 | 2.211159 |
| H | 1.426398 | 1.595115 | 2.114971 | O | 3.247426 | -1.511465 | 1.027563 |

C.3 Berechnete kartesische Koordinaten/Å und Energien/au zum Mechanismus der Hydrolyse von 3a

| | | | | | | | |
|---|----------|----------|-----------|---|----------|-----------|----------|
| H | 1.024672 | 3.257373 | 1.621040 | H | 2.845561 | -0.800414 | 0.488013 |
| W | 0.995922 | 3.415231 | -2.192223 | H | 4.082596 | -1.155481 | 1.355619 |
| C | 0.976706 | 4.785515 | -3.689731 | O | 1.448631 | -2.185169 | 2.984526 |
| O | 0.968705 | 5.571182 | -4.529164 | H | 2.148843 | -1.972598 | 2.324469 |
| C | 0.365854 | 4.857384 | -0.854978 | H | 1.894923 | -2.644356 | 3.706709 |
| O | 0.020089 | 5.659565 | -0.116616 | O | 0.327243 | 0.189167 | 3.676613 |
| C | 2.963477 | 3.873008 | -1.775187 | H | 0.735509 | -0.695036 | 3.512829 |
| O | 4.056780 | 4.123094 | -1.543486 | H | 0.366569 | 0.337111 | 4.629066 |

$\ddot{U}Z(3'a^{K(P)} - 30'a^{U}) \cdot 5H_2O$: $E = -1548.70112827247$ au
 $ZPE = 0.25728598$ au
 $\nu = -394.65$ cm⁻¹

Tabelle C.34: Berechnete kartesische Koordinaten/Å für $\ddot{U}Z(3'a^{K(P)} - 30'a^{U}) \cdot 5H_2O$.

| | | | | | | | |
|---|-----------|-----------|-----------|---|-----------|-----------|-----------|
| C | 0.458320 | 0.137893 | -0.220763 | C | 1.744808 | 1.847261 | -3.142934 |
| O | 1.790295 | 0.201037 | -0.655323 | O | 2.270526 | 1.020307 | -3.729945 |
| P | 0.608035 | 1.920237 | -0.080304 | C | -1.024296 | 2.756830 | -2.817529 |
| H | 0.337839 | -0.341072 | 0.762474 | O | -2.045245 | 2.408758 | -3.207774 |
| C | -0.529113 | -0.447850 | -1.208455 | O | -0.884258 | 2.529196 | 0.806507 |
| H | -0.450245 | 0.045377 | -2.177271 | H | -1.310870 | 1.871894 | 1.656640 |
| H | -1.556220 | -0.355830 | -0.846613 | H | -1.584695 | 2.824000 | 0.208836 |
| H | -0.308306 | -1.508969 | -1.349116 | O | -1.719981 | 1.184161 | 2.624944 |
| C | 1.671171 | 2.220770 | 1.364096 | H | -0.984293 | 0.680351 | 3.120984 |
| H | 2.711038 | 2.114865 | 1.068822 | H | -2.417227 | 0.560462 | 2.382687 |
| H | 1.449782 | 1.524271 | 2.172900 | O | 3.206366 | -1.206991 | 0.935894 |
| H | 1.496330 | 3.240150 | 1.707227 | H | 2.676921 | -0.607204 | 0.292547 |
| W | 0.808776 | 3.403667 | -2.136447 | H | 3.876567 | -0.643407 | 1.340055 |
| C | 0.997597 | 4.586877 | -3.762588 | O | 1.417652 | -2.035960 | 2.750562 |
| O | 1.102340 | 5.262791 | -4.690349 | H | 2.116805 | -1.743524 | 2.104321 |
| C | -0.091670 | 4.948633 | -1.124386 | H | 1.864466 | -2.603415 | 3.390574 |
| O | -0.591172 | 5.821446 | -0.571007 | O | 0.214595 | 0.066001 | 3.862732 |
| C | 2.643882 | 4.033171 | -1.430516 | H | 0.656326 | -0.741750 | 3.481474 |
| O | 3.659370 | 4.385505 | -1.035109 | H | 0.025695 | -0.128683 | 4.789093 |

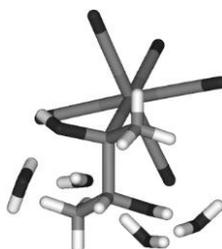


Abbildung C.29: Berechnete Struktur von $30'a^{U(P)} \cdot 4H_2O$.

$30'a^{U(P)} \cdot 4H_2O$: $E = -1548.76441555894$ au
 $ZPE = 0.26192371$ au

Anhang C: Details zu den quantenchemischen Untersuchungen

Tabelle C.35: Berechnete kartesische Koordinaten/Å für $30'a^{u(P)} \cdot 4H_2O$.

| | | | | | | | |
|---|-----------|-----------|-----------|---|-----------|-----------|-----------|
| C | 0.328587 | 0.143411 | -0.375575 | C | 1.522565 | 1.818423 | -3.258317 |
| O | 1.589401 | -0.267774 | -0.870384 | O | 1.878028 | 0.956068 | -3.920383 |
| P | 0.386813 | 1.988715 | -0.131368 | C | -1.025903 | 3.152203 | -2.830748 |
| H | 0.134071 | -0.297633 | 0.609772 | O | -2.089509 | 2.987986 | -3.226705 |
| C | -0.766223 | -0.265005 | -1.341891 | O | -1.077164 | 2.289799 | 0.583559 |
| H | -0.575215 | 0.138805 | -2.336428 | H | -1.873524 | 1.077384 | 1.733199 |
| H | -1.741800 | 0.089100 | -1.005965 | H | -1.680963 | 2.789433 | 0.019484 |
| H | -0.800773 | -1.353071 | -1.413511 | O | -2.083840 | 0.447214 | 2.447097 |
| C | 1.469735 | 2.162426 | 1.311991 | H | -0.693358 | 0.276183 | 3.512700 |
| H | 2.467830 | 1.808889 | 1.055770 | H | -2.447158 | -0.339406 | 2.022356 |
| H | 1.088585 | 1.585268 | 2.155470 | O | 3.265925 | -1.005387 | 1.124037 |
| H | 1.530772 | 3.214793 | 1.587940 | H | 2.190422 | -0.482378 | -0.119682 |
| W | 0.892705 | 3.436620 | -2.132817 | H | 3.987641 | -0.409468 | 1.356719 |
| C | 1.305558 | 4.657823 | -3.701053 | O | 1.945197 | -1.676895 | 3.397469 |
| O | 1.538673 | 5.352396 | -4.587984 | H | 2.823082 | -1.246158 | 1.974886 |
| C | 0.294984 | 5.056321 | -1.009380 | H | 2.532926 | -1.787389 | 4.154888 |
| O | -0.025489 | 5.960562 | -0.381834 | O | 0.143160 | 0.268260 | 4.030488 |
| C | 2.814226 | 3.653556 | -1.411799 | H | 1.297433 | -0.978824 | 3.656136 |
| O | 3.877624 | 3.761688 | -1.000971 | H | -0.117112 | 0.267320 | 4.959774 |

$\ddot{U}Z(3'a^{l(C)} - 30'a^{u}) \cdot 5H_2O$: E = -1548.69488792317 au

ZPE = 0.25851338 au

$\nu = -318.92 \text{ cm}^{-1}$

Tabelle C.36: Berechnete kartesische Koordinaten/Å für $\ddot{U}Z(3'a^{l(C)} - 30'a^{u}) \cdot 5H_2O$.

| | | | | | | | |
|---|-----------|-----------|-----------|---|-----------|-----------|-----------|
| C | 0.424248 | -0.178719 | -0.548231 | C | 1.515807 | 2.141541 | -3.511632 |
| O | 2.413489 | 0.239519 | -0.782244 | O | 1.860062 | 1.482805 | -4.381448 |
| P | 1.342408 | 1.343986 | -0.417796 | C | -1.022787 | 2.685201 | -2.156714 |
| H | 0.509153 | -0.850112 | 0.299575 | O | -2.105512 | 2.309335 | -2.242985 |
| C | 0.000918 | -0.761464 | -1.841463 | O | -1.680080 | 0.221682 | 0.190433 |
| H | -0.168615 | -0.014151 | -2.611084 | H | -1.718814 | 0.715164 | 1.051644 |
| H | -0.906907 | -1.339956 | -1.684699 | H | -2.167738 | 0.754321 | -0.450278 |
| H | 0.763904 | -1.457549 | -2.186280 | O | -1.684708 | 1.495456 | 2.550691 |
| C | 1.479242 | 1.719095 | 1.351396 | H | -1.179017 | 0.902921 | 3.158403 |
| H | 2.314410 | 2.409449 | 1.481696 | H | -2.575779 | 1.553610 | 2.918852 |
| H | 1.661314 | 0.817925 | 1.934632 | O | 3.459103 | -1.468409 | 1.048840 |
| H | 0.567698 | 2.205579 | 1.698211 | H | 3.174986 | -0.804796 | 0.374316 |
| W | 0.917138 | 3.312452 | -1.920460 | H | 4.141931 | -1.039549 | 1.577836 |
| C | 0.611515 | 4.921039 | -3.131682 | O | 1.036529 | -1.863842 | 2.220471 |
| O | 0.437303 | 5.835202 | -3.807962 | H | 1.967595 | -1.795811 | 1.903045 |
| C | 0.330285 | 4.430267 | -0.292756 | H | 0.850061 | -2.803122 | 2.328935 |
| O | 0.014577 | 5.058540 | 0.613662 | O | -0.124707 | -0.177082 | 4.033746 |
| C | 2.877353 | 3.876761 | -1.588088 | H | 0.317802 | -0.810885 | 3.420185 |
| O | 3.961056 | 4.187165 | -1.391220 | H | -0.588234 | -0.719210 | 4.688555 |

C.3 Berechnete kartesische Koordinaten/Å und Energien/au zum Mechanismus der Hydrolyse von 3a

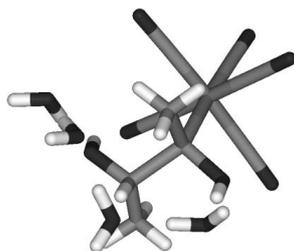


Abbildung C.30: Berechnete Struktur von $30'a^{u(C)} \cdot 4H_2O$.

$30'a^{u(C)} \cdot 4H_2O$: E = -1548.76847489001 au
ZPE = 0.26241533 au

Tabelle C.37: Berechnete kartesische Koordinaten/Å für $30'a^{u(C)} \cdot 4H_2O$

| | | | | | | | |
|---|-----------|-----------|-----------|----|-----------|-----------|-----------|
| O | 2.545054 | 0.412652 | -0.810130 | H | -1.685333 | 1.208332 | -0.656807 |
| P | 1.235447 | 1.270605 | -0.424421 | O | -1.716019 | 1.358182 | 2.720684 |
| H | 0.103513 | -0.679401 | 0.471697 | H | -0.552038 | 0.402301 | 3.631591 |
| C | -0.302595 | -0.760602 | -1.637412 | H | -2.625502 | 1.169039 | 2.983454 |
| H | -0.531052 | -0.096058 | -2.472430 | O | 3.184185 | -1.482879 | 0.893494 |
| H | -1.115555 | -1.481148 | -1.534802 | H | 2.796666 | -0.298510 | -0.146933 |
| H | 0.612815 | -1.301746 | -1.877750 | H | 3.914314 | -1.255016 | 1.482022 |
| C | 1.453184 | 1.714129 | 1.327409 | O | 0.936157 | -1.971701 | 2.261536 |
| H | 2.292911 | 2.403485 | 1.413662 | H | 2.414417 | -1.709658 | 1.474120 |
| H | 1.648356 | 0.832644 | 1.937508 | H | 0.731156 | -2.868093 | 2.552290 |
| H | 0.557125 | 2.211733 | 1.696323 | O | 0.162985 | -0.113460 | 4.073745 |
| W | 0.909746 | 3.242501 | -1.983276 | H | 0.646659 | -1.362088 | 2.983785 |
| C | 0.817730 | 4.855215 | -3.210385 | H | -0.234367 | -0.484246 | 4.871562 |
| O | 0.782999 | 5.766475 | -3.912692 | C | -2.011573 | -3.113621 | -1.334965 |
| C | -0.044270 | 4.249199 | -0.459893 | C | -2.243131 | -3.359303 | 0.022540 |
| O | -0.581512 | 4.790276 | 0.396168 | C | -1.799980 | -2.438388 | 0.971317 |
| C | 2.743833 | 3.885410 | -1.278783 | O | -0.699239 | -0.412930 | 1.535485 |
| O | 3.755786 | 4.247358 | -0.884320 | O | -0.325548 | 0.110794 | -1.250601 |
| C | 1.838716 | 2.119731 | -3.446104 | Cl | -1.058540 | -1.619797 | -3.399750 |
| O | 2.347213 | 1.485310 | -4.252065 | Cl | -2.566670 | -4.233515 | -2.520874 |
| C | -0.920944 | 2.637655 | -2.688439 | Cl | -3.091067 | -4.773901 | 0.522144 |
| O | -1.951947 | 2.322725 | -3.087126 | Cl | -2.106755 | -2.664616 | 2.653061 |
| O | -1.344714 | 0.664762 | 0.065706 | | | | |