

**Untersuchungen zur Synthese und Reaktivität
1,3-ambiphiler Phosphinidenoidkomplexe mit einem
P-O-Element-Strukturmotiv**

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von

Robert Kunzmann

aus

Frankfurt am Main

Bonn, 2019

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

1. Gutachter: Prof. Dr. Rainer Streubel
2. Gutachter: Prof. Dr. Thomas Bredow

Tag der Promotion: 2. April 2020
Erscheinungsjahr: 2020

Für Anna Friedl

[...]

*Martwe znasz prawdy, nieznane dla ludu,
Widzisz świat w proszku, w każdej gwiazd iskierce;
Nie znasz prawd żywych, nie obaczysz cudu!
Miej serce i patrzaj w serce!*

aus: Adam Mickiewicz – Romantyczność (1822)

*Leblose Wahrheit ist nur dein Wissen,
Unbekannt ist diese dem Volk,
Du erblickst Welten im kleinsten Stäubchen,
Und in jedem funkelnden Stern.
Des Lebens Wahrheit ist nicht dein Wissen,
So kannst du keine Wunder sehn´n!
Habe Herz und schaue in´s Herz!*

Übersetzung von Juliusz Mendelson (1834)

Vorveröffentlichungen und Konferenzbeiträge

Vorveröffentlichungen

1. „Synthesis of a monomolecular anionic FLP complex“, A. W. Kyri, R. Kunzmann, G. Schnakenburg, Z.-W. Qu, S. Grimme, R. Streubel, *Chem. Commun.* **2016**, 52, 13361.
2. “Anionic, monomolecular “crypto-FLPs” – a solution for unknown 1,3-zwitterions?”, R. Kunzmann, Y. Omatsu, G. Schnakenburg, A. Espinosa Ferao, T. Yanagisawa, N. Tokitoh, R. Streubel, *eingereicht* November **2019**.

Konferenzbeiträge

1. R. Kunzmann, G. Schnakenburg, R. Streubel, *SFB 813 – Graduate Talks on Chemistry at Spin Centers*, Trier, 30. September bis 2. Oktober **2015**: “Synthesis of precursors of phosphanyl complexes with P-O-B linkages” (Poster).
2. R. Kunzmann, A. W. Kyri, R. Streubel, *13th European Workshop on Phosphorus Chemistry*, Berlin, 7. bis 9. März **2016**: “Synthesis of polyfunctional phosphane complexes having a P-O-E bonding motif” (Poster).
3. R. Kunzmann, R. Streubel, *MHC-8, Deutsch-Österreichischer Workshop*, Witzenhausen, 11. bis 13. März **2016**: „Synthesis and structures of polyfunctional phosphane complexes containing a P-O-E motif“ (Vortrag).
4. R. Kunzmann, A. W. Kyri, R. Streubel, *21st International Conference on Phosphorus Chemistry*, Kazan, Russische Föderation, 5. bis 10. Juni **2016**: “Polyfunctional phosphane complexes containing P-O-E motifs as potential precursors for novel strained three-membered P-ligands” (Poster).
5. R. Kunzmann, R. Streubel, *14th European Workshop on Phosphorus Chemistry*, Cluj-Napoca, Rumänien, 20. bis 22. März **2017**: “New reactions of phosphinito complexes” (Poster).
6. R. Kunzmann, R. Streubel, *12th International Conference of Heteroatom Chemistry*, Vancouver, Kanada, 11. bis 16. Juni **2017**: “On the versatile reactivity of a lithium phosphinito complex in the synthesis of novel P-ligands containing a unique combination of heteroatoms” (Poster).
7. R. Kunzmann, R. Streubel, *MHC-9, Deutsch-Österreichischer Workshop*, Graz, Österreich, 6. bis 8. Oktober **2017**: “Synthesis and reactions of polyfunctional Li/OR Phosphinidenoid complexes” (Vortrag).
8. R. Kunzmann, R. Streubel, *Anorganisch Chemisches Kolloquium*, Bonn, 18. Januar **2018**: „Targeting oxaphosphasilirane complexes“ (Vortrag).
9. R. Kunzmann, R. Streubel, *15th European Workshop on Phosphorus Chemistry*, Uppsala, Schweden, 14. bis 16. März **2018**: “Phosphinito complexes as a precursor for anionic 1,3-ambiphilic systems” (Poster).
10. R. Kunzmann, R. Streubel, *22nd International Conference on Phosphorus Chemistry*, Budapest, Ungarn, 8. bis 13. Juli **2018**: “From phosphinito complexes to anionic 1,3-ambiphilic systems” (Poster).

Inhalt

1	Einleitung.....	1
1.1	Historischer Rückblick	1
1.2	Schrägbeziehung zwischen Phosphor und Kohlenstoff.....	1
1.3	Von Carbenen zu Phosphinidenen und deren Komplexe.....	2
1.4	M/X-Phosphinidenoidkomplexe.....	5
1.5	M/X-Phosphinidenoidkomplexe mit neuen Abgangsgruppen X.....	7
1.6	Frustrierte-Lewis-Säure-Base-Paare (FLP's)	8
1.7	Maskierte Frustrierte Lewis-Säure-Base-Paare und „Krypto-FLP's“	10
1.8	Zielsetzung dieser Arbeit.....	16
2	Ergebnisse und Diskussion	17
2.1	Synthese von Präkursoren mit einem Element der Gruppe 14 (Si, Ge, Sn)	17
2.1.1	Einleitung zu Siloxyphosphankomplexen	19
2.1.2	Synthese von Siloxyphosphankomplexen	21
2.1.3	Einleitung zu Germoxyphosphankomplexen.....	36
2.1.4	Synthese von Germoxyphosphankomplexen.....	37
2.1.5	Einleitung zu Stannoxyphosphankomplexen	50
2.1.6	Synthese von Stannoxyphosphankomplexen.....	51
2.1.7	Abschätzung der Gruppenelektro negativitäten der Tetreloxysubstituenten.....	56
2.2	Hydrolysereaktionen von Phosphankomplexen mit einem P-O-E-Strukturmotiv	62
2.3	P-H-Deprotonierungsreaktionen der synthetisierten Phosphankomplexe.....	67
2.3.1	P-H-Deprotonierungsreaktionen von Boroxyphosphankomplexen.....	68
2.3.2	P-H-Deprotonierungsreaktionen von Siloxyphosphankomplexen.....	75
2.3.3	P-H-Deprotonierungsreaktionen von Germoxyphosphankomplexen und Stannoxyphosphankomplexen	84
2.4	Ringschlussreaktionen durch Reaktion 1,3-ambiphiler Phosphinidenoidkomplexe mit Heterokumulenen	88
2.4.1	Ringschlussreaktionen von Phosphinidenoidkomplex 27a	88
2.4.2	Ringschlussreaktionen von Phosphinidenoidkomplex 30b^{Si}	107
2.5	Synthese eines P-Methyl-substituierten Lithium-Phosphinitokomplexes	134
2.5.1	Reaktion von Phosphinitokomplex 8c^{Li} mit Chlordicyclohexylboran	139
2.5.1.1	Untersuchung der P-H-Deprotonierung von Komplex 26e	140
2.5.2	Reaktion von Komplex 8c^{Li} mit Dimethyldichlorsilan	141
3	Zusammenfassung.....	143
4	Experimenteller Teil	146

4.1	Allgemeiner Teil.....	146
4.2	Analytische Methoden	147
4.2.1	Kernspinresonanzspektroskopie (NMR).....	147
4.2.2	Massenspektrometrie	149
4.2.3	Elementaranalyse	149
4.2.4	Infrarotspektroskopie (IR)	149
4.2.5	UV/VIS-Spektroskopie	150
4.2.6	Schmelzpunktbestimmung.....	150
4.2.7	Einkristallröntgendiffraktometrie.....	150
4.2.8	Quantenchemische Untersuchungen.....	151
4.2.9	Verwendete Chemikalien	152
4.2.10	Nach Literaturvorschrift synthetisierte Chemikalien	153
5	Synthese und analytische Daten	154
5.1	Synthese von Tetreloxyphosphankomplexen	154
5.1.1	Pentacarbonyl[trimethylsiloxyl{bis(trimethylsilyl)methyl}phosphan- κP]wolfram(0) (7a^{Si}).....	155
5.1.2	Pentacarbonyl[chlor(dimethyl)siloxyl{bis(trimethylsilyl)methyl}phosphan- κP]wolfram(0) (7b^{Si}).....	155
5.1.3	Pentacarbonyl[dichlor(methyl)siloxyl{bis(trimethylsilyl)methyl}phosphan- κP]wolfram(0) (7c^{Si})	157
5.1.4	Pentacarbonyl[trichlorsiloxyl{bis(trimethylsilyl)methyl}phosphan- κP]wolfram(0) (7d^{Si}).....	158
5.1.5	Pentacarbonyl[trimethylgermoxy{bis(trimethylsilyl)methyl}phosphan- κP]wolfram(0) (7a^{Ge}).....	159
5.1.6	Pentacarbonyl[chlor(dimethyl)germoxy{bis(trimethylsilyl)methyl}phosphan- κP]wolfram(0) (7b^{Ge}).....	160
5.1.7	Pentacarbonyl[trimethylgermoxy{bis(trimethylsilyl)methyl}phosphan- κP]wolfram(0) (7d^{Ge}).....	162
5.1.8	Pentacarbonyl[trimethylstannoxy{bis(trimethylsilyl)methyl}phosphan- κP]wolfram(0) (7a^{Sn}).....	163
5.2	Hydrolysereaktionen von Tetreloxyphosphankomplexen	165
5.2.1	Hydrolyse von Pentacarbonyl[chlor(dimethyl)siloxyl{bis(trimethylsilyl)methyl}phosphan- κP]wolfram(0) (7b^{Si}).....	165
5.2.2	Hydrolyse von Pentacarbonyl[dichlor(methyl)siloxyl{bis(trimethylsilyl)methyl}phosphan- κP]wolfram(0) (7c^{Si})	165
5.2.3	Hydrolyse von Pentacarbonyl[trimethylgermyloxy{bis(trimethylsilyl)methyl}phosphan- κP]wolfram(0) (7d^{Ge}).....	166

5.3	Synthese von {Kalium[18]Krone-6}pentacarbonyl[dicyclohexylboroxy{bis(trimethylsilyl)methyl}phosphanido- κP]wolfram(0) (27a)	167
5.4	Synthese von Siloxyphosphanidokomplexen	168
5.4.1	{Kalium[18]Krone-6}pentacarbonyl[trimethylsiloxy{bis(trimethylsilyl)methyl}phosphanido- κP]wolfram(0) (30a^{Si})	169
5.4.2	{Kalium[18]Krone-6}pentacarbonyl[chlor(dimethyl)siloxy{bis(trimethylsilyl)methyl}phosphanido- κP]wolfram(0) (30b^{Si})	170
5.4.3	{Kalium[18]Krone-6}pentacarbonyl[dichlor(methyl)siloxy{bis(trimethylsilyl)methyl}phosphanido- κP]wolfram(0) (30c^{Si})	171
5.4.4	{Kalium[18]Krone-6}pentacarbonyl[trichlorsiloxy{bis(trimethylsilyl)methyl}phosphanido- κP]wolfram(0) (30d^{Si})	172
5.5	Synthese Bor-haltiger heterozyklischer Phosphankomplexe	173
5.5.1	Synthese von {Kalium[18]Krone-6}pentacarbonyl[2-dicyclohexyl-4-{bis(trimethylsilyl)methyl}-1,3,4,2-dioxaphosphaborolan-5-onido- κP]wolfram(0) (32)	173
5.5.2	Synthese von {Kalium[18]Krone-6}pentacarbonyl[2-dicyclohexyl-5-{bis(trimethylsilyl)methyl}-3-trimethylsilyl-1,3,5,2-oxazaphosphaborolidin-4-onido- κP]wolfram(0) (35a^O) ...	174
5.5.3	Synthese von {Kalium[18]Krone-6}pentacarbonyl[2-dicyclohexyl-5-{bis(trimethylsilyl)methyl}-3- <i>tert</i> -butyl-1,3,5,2-oxazaphosphaborolidin-4-thionido- κP]wolfram(0) (35a^S)	176
5.5.4	Synthese von {Kalium[18]Krone-6}pentacarbonyl[2-dicyclohexyl-5-{bis(trimethylsilyl)methyl}-3-methyl-1,3,5,2-oxazaphosphaborolidin-4-thionido- κP]wolfram(0) (35b^S)	177
5.5.5	Reaktion von Komplex 27a mit Trimethylsilylazid	179
5.6	Synthese Silizium-haltiger heterozyklischer Phosphankomplexe	180
5.6.1	Reaktion von {Kalium[18]Krone-6}pentacarbonyl[chlor(dimethyl)siloxy{bis(trimethylsilyl)methyl}phosphanido- κP]wolfram(0) (30b^{Si}) mit CO ₂	180
5.6.2	Synthese von Pentacarbonyl[2-dimethyl-5-{bis(trimethylsilyl)methyl}-3- <i>tert</i> -butyl-1,3,5,2-oxazaphosphasilolidin-4-on- κP]wolfram(0) (40a^O)	180
5.6.3	Synthese von Pentacarbonyl[2-dimethyl-5-{bis(trimethylsilyl)methyl}-3- <i>tert</i> -butyl-1,3,5,2-oxazaphosphasilolidin-4-thion- κP]wolfram(0) (40a^S)	182
5.6.4	Synthese von Pentacarbonyl[2-dimethyl-5-{bis(trimethylsilyl)methyl}-3-methyl-1,3,5,2-oxazaphosphasilolidin-4-thion- κP]wolfram(0) (40b^S)	183
5.6.2	Synthese von Pentacarbonyl[4-dimethyl-1,3-bis(trimethylsilyl)-2-trimethylsiloxy-1,2,4-azaphosphasiletidin- κP]wolfram(0) (45)	184
5.7	Synthese und Reaktionen des <i>P</i> -Methyl-substituierten Phosphinitokomplexes 8c^{Li}	186
5.7.1	Reaktion von Komplex 8a^{Li} mit Cäsiumfluorid und Chlortrimethylsilan	186
5.7.2	Synthese von {Lithium[12]Krone-4}pentacarbonyl[methylphosphinto- κP]wolfram(0) (8c^{Li})	187
5.7.3	Synthese von Pentacarbonyl[dicyclohexylboroxy{bis(trimethylsilyl)methyl}phosphan- κP]wolfram(0) (26e)	188

5.7.4	Reaktion von Komplex 8c^{Li} mit Dichlordimethylsilan	189
6	Verzeichnis	190
6.1	Verbindungsverzeichnis	190
6.2	Abbildungsverzeichnis	195
6.3	Schemenverzeichnis	198
6.4	Tabellenverzeichnis	200
6.5	Abkürzungsverzeichnis	202
6.4	Literaturverzeichnis	203
7	Anhang	214
7.1	Daten der Röntgeneinkristallstrukturanalysen	214
7.1.1	Kristallstrukturdaten von Pentacarbonyl[chlor(dimethyl)siloxy{bis(trimethylsilyl)methyl}phosphan- κP]wolfram(0) (7b^{Si})	214
7.1.2	Kristallstrukturdaten von Pentacarbonyl[dichlor(methyl)siloxy{bis(trimethylsilyl)methyl}phosphan- κP]wolfram(0) (7c^{Si})	216
7.1.3	Kristallstrukturdaten von Pentacarbonyl[trichlorsiloxy{bis(trimethylsilyl)methyl}phosphan- κP]wolfram(0) (7c^{Si})	218
7.1.4	Kristallstrukturdaten von Pentacarbonyl[trimethylgermoxy{bis(trimethylsilyl)methyl}phosphan- κP]wolfram(0) (7a^{Ge})	220
7.1.5	Kristallstrukturdaten von Pentacarbonyl[chlor(dimethyl)germoxy{bis(trimethylsilyl)methyl}phosphan- κP]wolfram(0) (7b^{Ge})	222
7.1.6	Kristallstrukturdaten von Pentacarbonyl[trimethylstannoxy{bis(trimethylsilyl)methyl}phosphan- κP]wolfram(0) (7a^{Sn})	224
7.1.7	Kristallstrukturdaten von {Kalium[18]Krone-6}pentacarbonyl[2-dicyclohexyl-4-{bis(trimethylsilyl)methyl}-1,3,4,2-dioxaphosphaborolan-5-onido- κP]wolfram(0) (32)	227
7.1.8	Kristallstrukturdaten Pentacarbonyl[2-dimethyl-5-{bis(trimethylsilyl)methyl}-3- <i>tert</i> -butyl-1,3,5,2-oxazaphosphasilolidin-4-on- κP]wolfram(0) (40a^O)	232
7.1.9	Kristallstrukturdaten Pentacarbonyl[4-dimethyl-1,3-bis(trimethylsilyl)-2-trimethylsiloxy-1,2,4-azaphosphasiletidin- κP]wolfram(0) (45)	235
7.1.10	Kristallstrukturdaten von {Lithium[12]Krone-4}pentacarbonyl[methylphosphinto- κP]wolfram(0) (8c^{Li})	238
7.1.11	Kristallstrukturdaten von {Kalium[18]Krone-6}pentacarbonyl[{bis(trimethylsilyl)methyl}phosphinito- κP]wolfram(0) (8a^K)	241
7.2	Danksagung	245

Benennung und graphische Darstellung der Verbindungen

Zur Wahrung der Übersichtlichkeit wurde ein spezifisches Schema zur Benennung eng verwandter Strukturen verwendet.

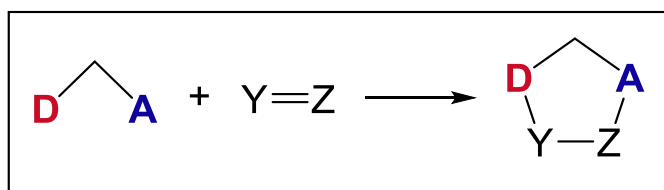


Das Schema setzt sich aus folgenden Elementen zusammen:

- X Fortlaufende Nummerierung
- a Unterscheidungszeichen für Derivate
- Y optionales, spezifisches Unterscheidungszeichen, z. B. bei Vorliegen derselben Struktur für mehrere homologe Elemente; i. d. R. durch ein Elementsymbol ausgedrückt. Im Falle der Alkalimetalle Li und K impliziert das Symbol zudem das Vorliegen des entsprechend passenden Kronenethers (Li = [12]Krone-4; K = [18]Krone-6).

Die Strukturen aller mit arabischen Zahlen nummerierten Verbindungen sind am Ende dieser Arbeit in einem Verbindungsverzeichnis wiedergegeben.

Zwecks besserer Rezeption wurde bei der graphischen Darstellung Frustrierter *Lewis*-Säure-Base-Paare die Donor- und Akzeptorfunktion in den Abbildungen durch Fettdruck sowie farblich hervorgehoben (Donor: rot; Akzeptor: blau); im Falle von Reaktionsschemata wurden diese Funktionen zudem in selbiger Weise in den Produkten hervorgehoben.



1 Einleitung

1.1 Historischer Rückblick

Das Element Phosphor erweckte bereits bei seiner ersten Entdeckung im Jahre 1669 durch den deutschen Apotheker *Henning Brand* große Aufmerksamkeit.^[1-4] Diese beruhte auf dem beobachteten Phänomen der Chemilumineszenz, welche durch die Oxidation von Phosphordämpfen in der Luft hervorgerufen wurde.^[2,4] Damals wurde dem Element, welches aufgrund der beschriebenen Eigenschaft „*Phosphorus*“^[1,4] (aus dem Griechischen für „Lichtträger“) genannt wurde, eine heilende Wirkung zugesprochen;^[4-6] mehr noch wurde vermutet, dass es bei der Herstellung von Gold nützlich sein könnte.^[1,3,4] Dementsprechend wurde Phosphor seinerzeit mit Gold aufgewogen;^[4,7] *Gottfried Wilhelm Leibniz* widmete dem Element im Jahre 1710 sogar ein Gedicht mit dem Titel „*Phosphorus Mirabilis*“ („wundersamer Lichtträger“).^[4,6,8]

Etwa zwei Jahrhunderte später gelang es *Anton Schrötter von Kristelli* im Jahre 1848, als erster den roten Phosphor zu isolieren, und somit zu beweisen, dass Phosphor neben der von *Brand* entdeckten, weißen, mindestens eine zweite Modifikation besitzt.^[9] Kurze Zeit später wurden zunächst der violette Phosphor im Jahre 1865 von *Johann Wilhelm Hittorf*, sowie der schwarze Phosphor im Jahre 1914 von *Percy Williams Bridgman* als weitere Modifikationen entdeckt.^[9] Noch recht jung ist indes die Entdeckung des faserförmigen Phosphors durch *Michael Ruck* im Jahre 2005.^[9,10]

1.2 Schrägbeziehung zwischen Phosphor und Kohlenstoff

Heutzutage steht Phosphor immer noch im Interesse der Wissenschaft: Durch seine Schrägbeziehung^[11] im Periodensystem^[12] zum Element Kohlenstoff, zeigt Phosphor in seinem chemischen Verhalten teilweise größere Ähnlichkeiten zu diesem als zu seinem leichterem Homologen Stickstoff. So ist die schwarze Modifikation des Phosphors dem Graphit sowohl in seiner äußeren Erscheinung als auch in seiner Struktur ähnlich;^[9] beide weisen zudem halbmimetische Eigenschaften auf, wohingegen Stickstoff ein reines Nichtmetall ist.^[13] Als ansehnliches Beispiel dieser Schrägbeziehung dienen auch die Imine und Phosphaalkene: In Iminen ist das HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) durch das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms repräsentiert, wodurch diese vor allem als Nucleophil reagieren. In Phosphaalkenen wird das HOMO jedoch, wie bei den Alkenen, durch die π -Bindung repräsentiert, wodurch diese auch bevorzugt wie Alkene an dieser reagieren. Es muss indes angemerkt werden, dass Phosphaalkene auch iminartig, d. h. über das freie Elektronenpaar am Phosphoratom reagieren können, da dieses HOMO-1 energetisch nur 0.40 eV unter dem HOMO ange-

siedelt ist. Die Komplexbildung an ein Übergangsmetall kann selbige Reaktionsweise jedoch unterbinden.^[14] Die Ähnlichkeit zwischen Kohlenstoff und Phosphor spiegelt sich auch in deren Eigenschaft, aromatische Systeme aufzubauen wider: So stellen die Pentaphosphacyclopentadienid-Ionen homoatomare, aromatische Spezies dar.^[15]

1.3 Von Carbenen zu Phosphiniden und deren Komplexe

Niederkoordinierte Verbindungen der Hauptgruppenelemente stehen seit Jahren im Fokus der Wissenschaft, da diese eine besonders hohe und häufig neuartige Reaktivität aufweisen.^[14] So sind z. B. Carbene I (Abbildung 1.1) seit langer Zeit in der Chemie etabliert, und finden weitreichende Anwendungen^[16], z. B. in der homogenen Katalyse, wo sie teilweise Phosphan-Liganden ersetzen.^[17]

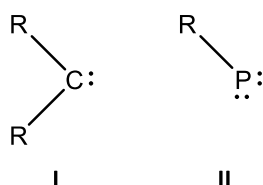


Abbildung 1.1: Carbene I und Phosphinidene II.

Das erste stabile Carben-Derivat **III** wurde 1988 von *Bertrand* beschrieben. Für dieses Carben lassen sich drei mesomere Formeln **III-III'** aufstellen, von welchen nur **III** die Carbenstruktur explizit darstellt (Abbildung 1.2).^[18] Kurze Zeit später präsentierte *Arduengo* im Jahre 1991 das stabile, kristalline *N*-heterocyclische Carben (NHC) **IV**, welches aufgrund der einfachen Syntheseroute wesentlich zum Aufschwung der Carben-Chemie beitrug.^[19]

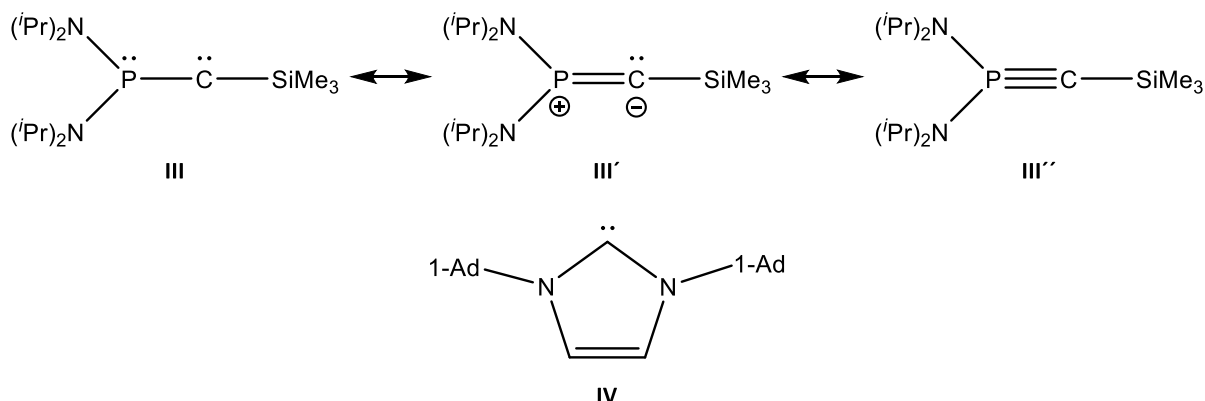


Abbildung 1.2: Carben-Derivate nach *Bertrand*^[18] (**III-III'**) und *Arduengo*^[19] (**IV**) (1-Ad = 1-Adamantylrest).

Im Gegensatz zu den Carbenen I, sind deren Phosphor-Analoga, die Phosphinidene II (Abbildung 1.1), bis heute nur sehr ungenügend untersucht. Triplet-Phosphinidene sind bisher lediglich in der Gas-

phase oder in einer Tieftemperaturmatrix spektroskopisch nachgewiesen;^[20] im Jahre 2016 wurde das erste stabile Singulett-Phosphiniden von *Bertrand* beschrieben.^[21]

Wie soeben für die Phosphinidene angedeutet, können Carbene und Phosphinidene jeweils in Singulett- und Triplett-Konfiguration auftreten. In beiden Fällen ist der Triplett-Zustand der Grundzustand für die Stammverbindungen CH₂ und PH. Einen guten Einblick in die elektronische Struktur der Carbene und Phosphinidene bietet nach *Mathey* der Vergleich der Carbenkomplexe^[22] mit den Phosphinidenkomplexen.^[14] Bei beiden Komplextypen kann die von den Carbenkomplexen bekannte Einteilung in *Fischer*- und *Schrock*-Typ angewendet werden (Abbildung 1.3).^[14,23–26] Dies liegt an der Tatsache, dass das Carben-Kohlenstoffatom sowie das Phosphiniden-Phosphoratom in den freien Liganden isoelektronisch sind.^[23,27] In beiden Fällen weist das Zentralatom ein Elektronensextett auf, wobei näherungsweise eine sp²-Hybridisierung angenommen werden kann. Hieraus ergeben sich zwei Möglichkeiten der Anordnung der Elektronen: Eine Singulett-Konfiguration, in welcher alle Elektronen gepaart sind, und das p-Orbital leer bleibt, sowie eine Triplett-Konfiguration, in welcher zwei Elektronen ungepaart bleiben. Bei letzterer befindet sich eines der ungepaarten Elektronen in einem sp²-Hybridorbital, das andere im p-Orbital. In *Fischer*-Typ-Komplexen weist der Ligand eine Singulett-Konfiguration auf, in *Schrock*-Typ-Komplexen liegt dagegen eine Triplett-Konfiguration vor.^[14,23–25]

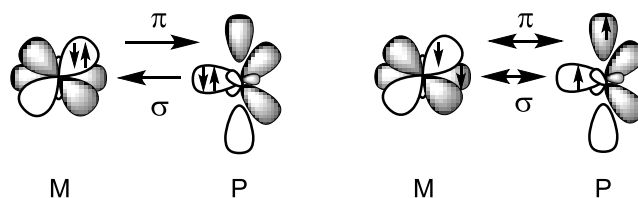


Abbildung 1.3: Bindungsmodell von *Fischer*-Typ- (links) und *Schrock*-Typ- (rechts) Metallphosphinidenkomplexen.

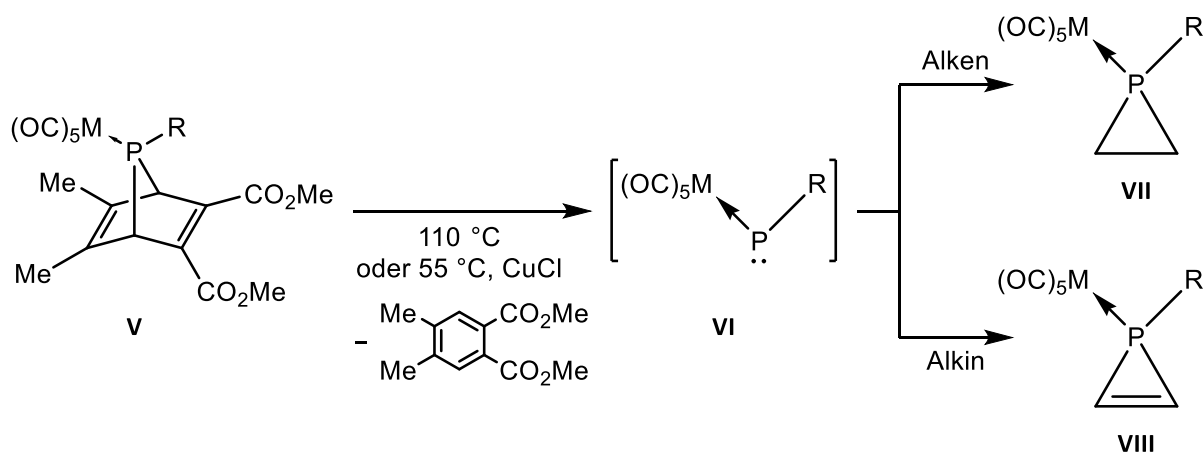
In beiden Komplextypen wird die σ -Bindung (näherungsweise) über ein sp²-Hybridorbital mit einem entsprechend passenden Orbital am Metallatom gebildet. Im Falle von *Fischer*-Typ-Komplexen liegt demgemäß eine dative Hinbindung vor; bei *Schrock*-Typ-Komplexen liegt indes eine Bindung zweier Radikalfragmente vor. Infolge des freien p-Orbitals besitzen *Fischer*-Typ-Komplexe ein elektrophiles Zentrum, wohingegen das p-Orbital bei *Schrock*-Typ-Komplexen ob des ungepaarten Elektrons von nukleophiler Natur ist. Dementsprechend wird für Phosphinidenkomplexe in der Literatur auch häufig die Einteilung in elektrophil und nukleophil verwendet.^[14]

In beiden Komplextypen kann durch symmetrieangepasste Orbitale am Metallatom auch eine π -Bindung zum Kohlenstoff- bzw. Phosphoratom erfolgen. Bei *Fischer*-Typ-Komplexen ist dies eine dative Rückbindung aus einem doppelt besetzten d-Orbital des Metallatoms in das freie p-Orbital des

Phosphoratoms;^[14,26] bei *Schrock*-Typ-Komplexen ist die π -Bindung, wie die σ -Bindung, eine Bindung zweier Radikalfragmente.^[14]

Elektrophile terminale Phosphinidenkomplexe mit Metallen in niedriger Oxidationsstufe und π -aziden Koliganden sind bisher ausschließlich als hochreaktive, nur durch Abfangreaktionen indirekt nachweisbare Intermediate bekannt, indessen in der Vergangenheit zahlreiche nukleophile Phosphinidenkomplexe synthetisiert und isoliert wurden.^[25,26] Elektrophile Phosphinidenkomplexe weisen infolge der Komplexbildung an ein Metall einen Singulett-Grundzustand auf, im Gegensatz zum freien Phosphiniden (siehe oben). Folglich ahmen sie die Reaktivität von Singulett-Carbenen nach und sind synthetisch nützlicher als die nukleophilen Phosphinidenkomplexe.^[23,26] Im Folgenden werden nur elektrophile terminale Phosphinidenkomplexe behandelt, welche daher von hier an vereinfacht als Phosphinidenkomplexe bezeichnet werden.

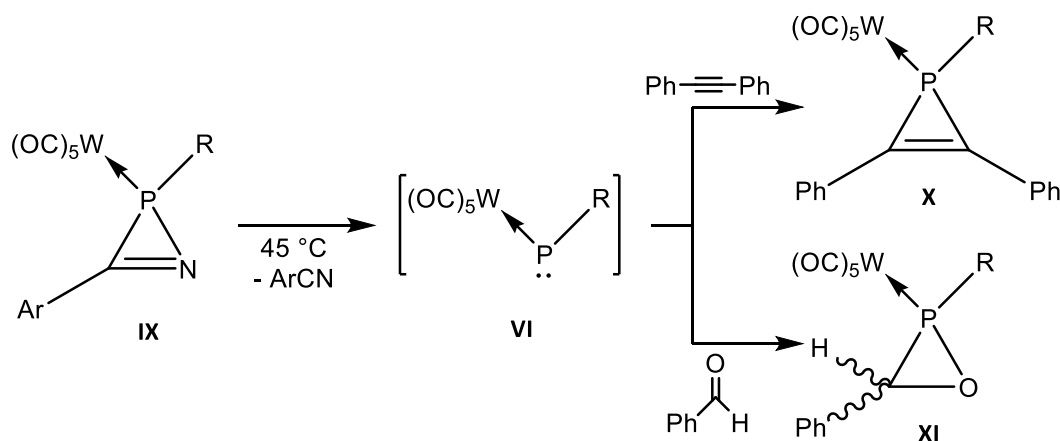
Das erste Beispiel für eine Verbindung, welche einen transienten Phosphinidenkomplex generieren kann, wurde im Jahre 1982 durch *Marinetti* und *Mathey* beschrieben. Hierbei handelt es sich um einen 7-Phosphanorbornadienkomplex (**V**), der in Toluol bei 110 °C einen Phosphinidenkomplex (**VI**) freisetzt (Schema 1.1), welcher beispielsweise durch eine Reaktion mit Alkenen oder Alkinen unter Bildung von Phosphiran- (**VII**) bzw. 1*H*-Phosphirenkomplexen (**VIII**) abgefangen werden kann. Durch die Zugabe von CuCl konnte die für die Abspaltung des Phosphinidenkomplexes (**VI**) benötigte Temperatur auf 55 °C abgesenkt werden.^[14,23–25,28,29] Der Nachteil dieser Syntheseroute liegt in deren Limitierung auf sterisch wenig anspruchsvolle *P*-Substituenten.^[24]



Schema 1.1: 7-Phosphanorbornadienkomplexe **V** zur Erzeugung von Phosphinidenkomplexen (**VI**) und deren Abfangreaktionen mit Alkenen und Alkinen (R = organischer Rest).

Eine alternative Methode zur Generierung von Phosphinidenkomplexen wurde im Jahre 1994 von *Streubel* und Mitarbeitern vorgestellt. Hier dienten 2*H*-Azaphosphirinkomplexe (**IX**) als Ausgangsver-

bindung, welche den Phosphinidenkomplex **VI** bei Temperaturen von 45 °C bis 75 °C freisetzen (Schema 1.2). Letzterer kann beispielsweise durch Alkine oder Aldehyde abgefangen werden, wodurch ein 1*H*-Phosphiren- (**X**) bzw. Oxaphosphirankomplex (**XI**) gebildet wird.^[24–26,30] Der Vorteil dieser Route ist die Erzeugung von Derivaten von **VI** mit größeren *P*-Substituenten wie z. B. der Bis(trimethylsilyl)methylgruppe.^[24]



Schema 1.2: 2*H*-Azaphosphirinkomplexe (**IX**) als Präkursoren für Phosphinidenkomplexe (**VI**) und deren Abfangreaktionen mit Tolan und Benzaldehyd (Ar = *p*-Tolyl; R = CH(SiMe₃)₂).

Beide gezeigten Möglichkeiten sind effiziente Methoden zur Generierung von Phosphinidenkomplexen, wobei die niedrigere Temperatur im zweiten Falle die Darstellung thermisch instabiler Produkte ermöglicht.

1.4 M/X-Phosphinidenoidkomplexe

In der Chemie des Kohlenstoffs sind Carbenoide (**XII**) schon lange als nützliche Syntheseäquivalente für Carbene etabliert (Abbildung 1.4). Carbenoide weisen typischerweise einen Halogen- sowie einen Alkalimetall-Substituenten am selben Kohlenstoffatom auf (Abbildung 1.4). Durch formale Abspaltung eines Halogenid-Salzes können so Carbene gebildet werden, welche dann in der Synthese eingesetzt werden können.^[31–33] Carbenoide werden in der Regel aus geminalen Dihalogenkohlenstoffverbindungen synthetisiert, was die Nutzung einer breiten Palette an Substitutionsmustern ermöglicht.^[31] Im Gegensatz zu den Carbenoiden sind die analogen Phosphinidenoxide (**XIII**) jedoch unbekannt (Abbildung 1.4);^[34–36] dies lässt auf eine viel höhere Reaktivität der letzteren schließen.

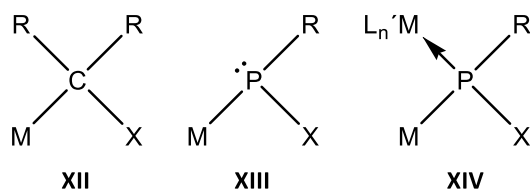
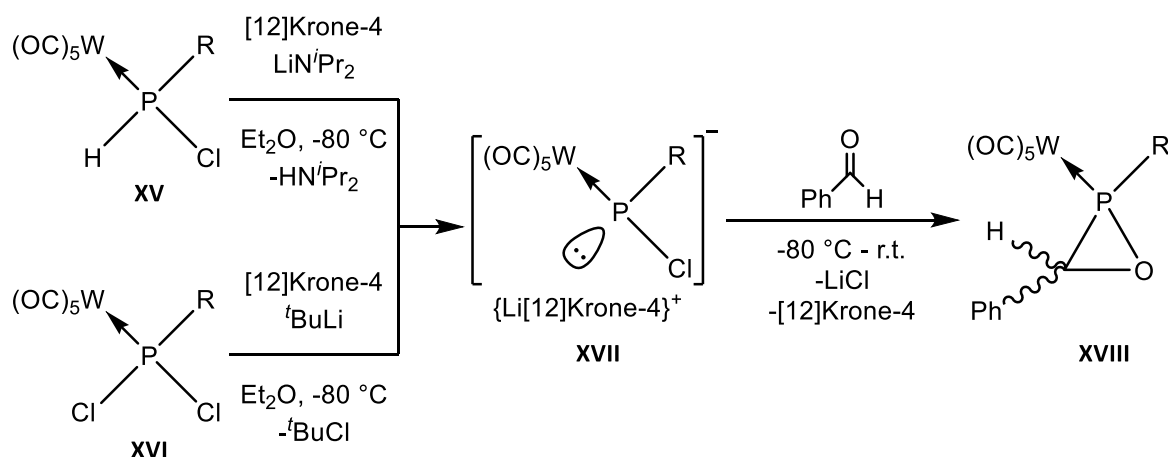


Abbildung 1.4: Carbenoide **XII**, Phosphinidenoide **XIII** und M/X-Phosphinidenoidkomplexe **XIV** (hier zwecks besserer Vergleichbarkeit in der für Carbenoide typischen Formulierung, nachfolgend wird für Phosphinidenoidkomplexe die heute etablierte Formulierung verwendet; M, M' = Metall; X = Halogen; L = Ligand; R = organischer Rest).

Eine erste Lösung für dieses Problem präsentierte *Streubel* im Jahre 2007 mit den Li/X-Phosphinidenoidkomplexen. Aus dem Monochlorphosphankomplex **XV** kann durch Deprotonierung mit Lithiumdiisopropylamid in Gegenwart von [12]Krone-4 bei tiefer Temperatur der Li/Cl-Phosphinidenoidkomplex **XVII** gebildet werden, welcher beispielsweise mit Benzaldehyd über eine formale [2+1]-Zykloadditionsreaktion den bereits bekannten Oxaphosphirankomplex **XVIII** bildet (Schema 1.3). Alternativ kann der Li/Cl-Phosphinidenoidkomplex **XVII** auch über den einfacher zugänglichen Dichlorphosphankomplex **XVI** durch einen Chlor/Lithium-Austausch bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ dargestellt werden.^[34,35]



Schema 1.3: Generierung von **XVII** und Reaktion zum Oxaphosphirankomplex **XVIII** nach *Streubel* ($\text{R} = \text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$).^[34,35]

Neben den *P*-Bis(trimethylsilyl)methyl-substituierten Phosphinidenoidkomplexen sind mittlerweile auch solche mit einem Pentamethylcyclopentadienyl-,^[37] einem Triphenylmethyl-^[38] sowie einem *tert*-Butyl-Substituenten^[39] bekannt. Eine Besonderheit stellen hier die Triphenylmethyl-substituierten Derivate dar, da diese auch bei Raumtemperatur für kurze Zeit stabil sind.^[38]

Die Li/Cl-Phosphinidenoidkomplexe zeigen eine breite Vielfalt an Reaktivität: Sie können formale [2+1]-^[34,40] und [4+1]-Zykloadditionsreaktionen^[41] mit C-C-Dreifachbindungen^[34] eingehen, des Weiteren auch mit C=O-^[34] und C=N-Doppelbindungen^[34,40,41]; formale Insertionsreaktionen in die OH-^[38] und NH-Bindungen^[42] von Alkoholen und Aminen sowie in die C-O-Einfachbindung von Epoxiden^[43] sind ebenfalls bekannt, um weitere Beispiele zu nennen. Zusätzlich zu der soeben erwähn-

ten, für Phosphinidene erwarteten Reaktivität, zeigten diese Komplexe generell auch ein nukleophiles Verhalten gegenüber organischen Halogenverbindungen.^[44] Neben der breiten Palette an Reaktivität offenbarten weitere Untersuchungen auch eine Toleranz von Phosphinidenoidkomplexen gegenüber funktionellen Gruppen.^[45]

1.5 M/X-Phosphinidenoidkomplexe mit neuen Abgangsgruppen X

Während die ersten Beispiele der M/X-Phosphinidenoidkomplexe einen Halogen-Substituenten als Gruppe X trugen (Abbildung 1.4), wurden später auch andere Substituenten als Gruppe X eingeführt. Als erste Klasse sind hier die Li/OR-Phosphinidenoidkomplexe (**XIX**) zu nennen, welche erstmalig im Jahre 2012 isoliert wurden (Abbildung 1.5),^[46] nachdem sie ein Jahr zuvor bereits als instabiles Intermediat vermutet wurden.^[47] Die Li/OR-Phosphinidenoidkomplexe zeichnen sich durch eine im Vergleich zu den Halogen-substituierten Derivaten höhere Stabilität aus, welche eine NMR-spektroskopische Charakterisierung bei Raumtemperatur ermöglichte und in einigen Fällen sogar die Isolierung als Feststoff.^[46] Untersuchungen zur Reaktivität dieser neuen Klasse von Phosphinidenoidkomplexen zeigten, dass diese bis auf wenige Ausnahmen nicht mehr die Reaktivität aufweisen, wie sie für Phosphinidene erwartet wird, sondern stattdessen wie Phosphanidkomplexe, also nukleophil reagieren.^[38,46] Interessanterweise zeigen die Li/OR-Phosphinidenoidkomplexe jedoch typische NMR-Charakteristika der Halogen-substituierten Derivate, welche eine Tieffeld-Verschiebung im ³¹P-NMR-Spektrum ($\delta \approx 200 - 330$ ppm), gepaart mit einer niedrigen W-P-Kopplungskonstante ($^1J_{W,P} \approx 55 - 75$ Hz) sind.^[36,44,46] Analoge Phosphanidkomplexe haben ähnlich niedrige W-P-Kopplungskonstanten, weisen indes eine Hochfeld-Verschiebung im ³¹P-NMR-Spektrum ($\delta \approx -270 - -410$ ppm) auf.^[44,46,48]

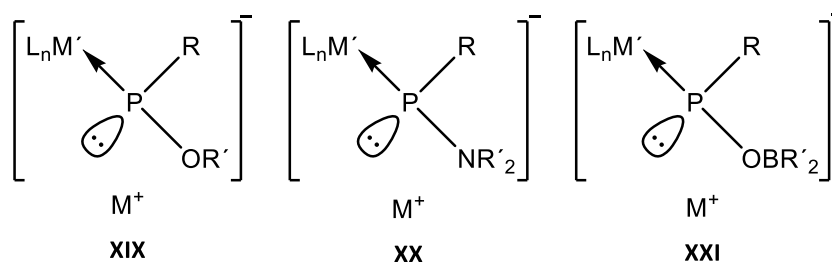


Abbildung 1.5: M/OR- (**XIX**), M/NR₂- (**XX**) und M/OBR₂-Phosphinidenoidkomplexe (**XXI**) (M, M' = Metall; R, R' = organischer Rest; L = Ligand).

Im Jahre 2012 wurden die ersten M/NR₂-Phosphinidenoidkomplexe (**XX**) in Lösung beschrieben,^[49] die erste Isolierung erfolgte jedoch unlängst im Jahre 2016.^[36] Diese besitzen wie die M/OR-Phosphinidenoidkomplexe die NMR-Charakteristika von Phosphinidenoidkomplexen, zeigen aber ebenfalls die Reaktivität von Phosphanidkomplexen,^[36,49] es gibt in einem Falle jedoch auch Hinweise für die

intermediäre Bildung von Phosphinidenkomplexen.^[49] Ein weiterer interessanter Aspekt von M/NR₂-Phosphinidenoidkomplexen ist, dass diese selbst dann selektiv dargestellt werden können, wenn in der Vorstufe neben der P-H- auch eine N-H-Funktion vorliegt.^[42] Die Möglichkeit, durch N-H-Deprotonierung eine stark nukleophile (Donor-) Funktion zu erhalten, wurde unlängst genutzt, um Azadi-phosphiridinkomplexe zu synthetisieren, welche bisher nicht durch Li/Cl-Phosphinidenoidkomplexe dargestellt wurden.^[36]

Im Jahre 2015 wurden in meiner Masterarbeit erste Untersuchungen zu K/OBR₂-Phosphinidenoidkomplexen (**XXI**) durchgeführt. Im Gegensatz zu den M/NR₂-Phosphinidenoidkomplexen (**XX**) besitzen diese eine zusätzliche Akzeptorfunktion in Form des *Lewis*-sauren^[50] Boratoms. Die K/OBR₂-Phosphinidenoidkomplexe (**XXI**) zeigten die typischen, oben beschriebenen NMR-Charakteristika, konnten jedoch nicht isoliert werden; überraschenderweise erwiesen sie sich in Lösung bei Raumtemperatur stabil.^[51] Die Kombination der anionischen Donorfunktion am Phosphoratom sowie der Akzeptorfunktion am Boratom macht diesen Typ von Phosphinidenoidkomplexen zu interessanten, neuartigen Studienobjekten der FLP-Chemie, da sie ein anionisches Phosphorzentrum besitzen, jedoch isolobal^[52] zu entsprechenden neutralen FLP's sind und infolgedessen eine entsprechende Reaktivität aufweisen könnten (siehe folgenden Abschnitt); in diesem Hinblick ist das Sauerstoffatom als Brücke dieses geminalen Systems eine Besonderheit, da bis dahin mit Ausnahme eines Stickstoff-verbrückten Systems^[53] nur Kohlenstoffatom-verbrückte geminale FLP's bekannt waren.

1.6 Frustrierte-Lewis-Säure-Base-Paare (FLP's)

Frustrierte *Lewis*-Säure-Base-Paare (FLP's) bestehen wie gewöhnliche *Lewis*-Säure-Base-Paare aus Donor- und Akzeptorzentren; diese können, müssen jedoch nicht in ein und demselben Molekül vorhanden sein, woraus die Einteilung in mono- und bimolekulare FLP's folgt (Abbildung 1.6). Die wichtigste Charakteristik von FLP's und der wesentliche Unterschied zu gewöhnlichen *Lewis*-Säure-Base-Addukten (**XXII**) ist, dass die Donor- und die Akzeptorfunktion nicht direkt durch Ausbildung einer Bindung in Wechselwirkung miteinander treten können, weshalb diese *Lewis*-Säure-Base-Paare als frustriert bezeichnet werden. Letzteres wird meist durch sperrige Substituenten am Donor- sowie Akzeptorzentrum erreicht (**XXIII**), eine weitere Möglichkeit besteht in der Verwendung eines starren Gerüsts (**XXIV**). Eine typische Elementkombination für FLP's ist B^{III}/P^{III}, also eine Gruppe 13/15 Kombination. Anhand dieses klassischen Beispiels lässt sich das Prinzip von Donor und Akzeptor gut verstehen: Das Boratom besitzt durch seine sp²-Hybridisierung ein leeres p-Akzeptororbital; das Phosphoratom ist dagegen (näherungsweise) sp³-hybridisiert und besitzt ein freies Elektronenpaar in einem sp³-Hybridorbital, welches als Donor dient.^[54–56,57,58,59]

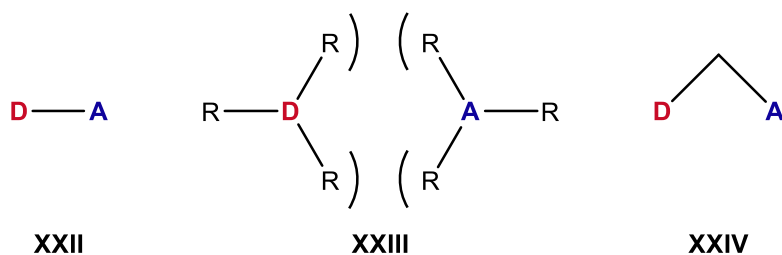


Abbildung 1.6: Klassisches *Lewis*-Säure-Base-Paar (XXII) und zwei Beispiele für FLP's: In XXIII wird die Bindungsbildung durch sterische Effekte an Donor- sowie Akzeptorfunktion verhindert, in XXIV erschwert die C_1 -Brücke die Annäherung von Donor- und Akzeptorfunktion (D = Donor; A = Akzeptor; R = sperriger Substituent).

Die in räumlicher Nähe vorliegenden, freien Donor- und Akzeptorfunktionen ermöglichen die Reaktion mit σ - und π -Bindungen kleiner Moleküle wie z. B. H_2 und CO_2 , welche zu einer Neutralisierung der Funktionen führt (siehe Beispiele nach folgendem Absatz). Neuere Erkenntnisse in der FLP-Chemie deuten jedoch darauf hin, dass die sterische Hinderung der Interaktion von Donor- und Akzeptorfunktion nur eine untergeordnete Rolle spielt, und eine FLP-Reaktivität immer dann beobachtet werden kann, wenn ein Dissoziationsgleichgewicht zwischen dem *Lewis*-Säure-Base-Addukt sowie den getrennten Säuren und Basen vorliegt,^[60–62] infolgedessen liegt für die FLP-Reaktivität eine Art Kontinuum vor, welches von vollständig getrennten Donor- und Akzeptorfunktionen bis hin zu stabilen, nicht dissoziierenden Addukten reicht (Abbildung 1.7).^[62] Die zwischen diesen beiden Extrema liegenden Systeme werden als maskierte FLP's bezeichnet und sind Gegenstand des folgenden Abschnitts.

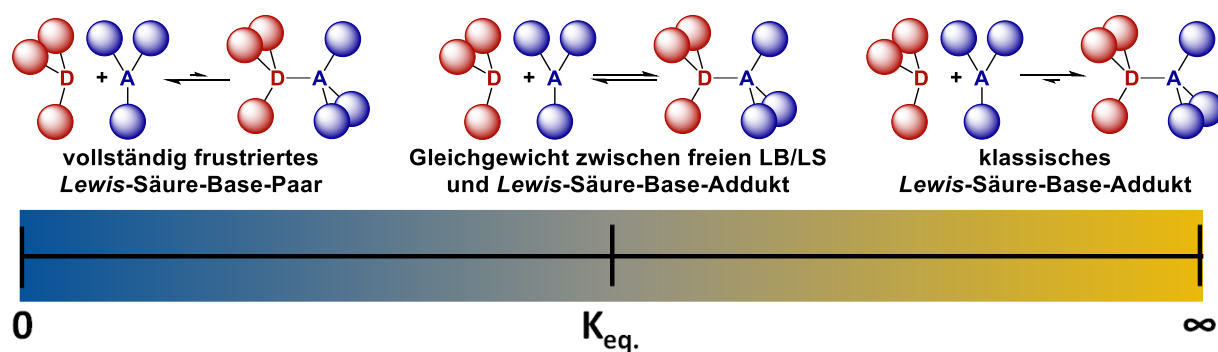
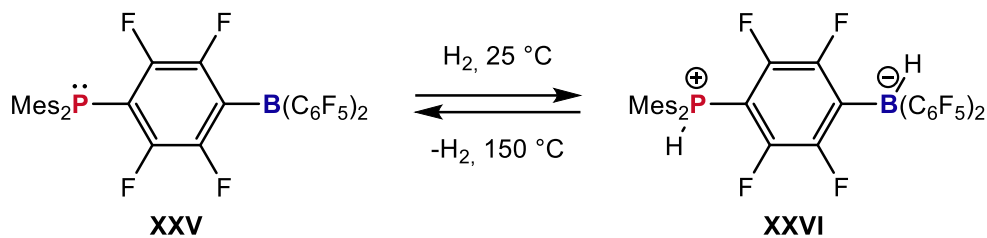


Abbildung 1.7: Spektrum der FLP-Reaktivität entlang der Gleichgewichtskonstante (D = Donor; A = Akzeptor).

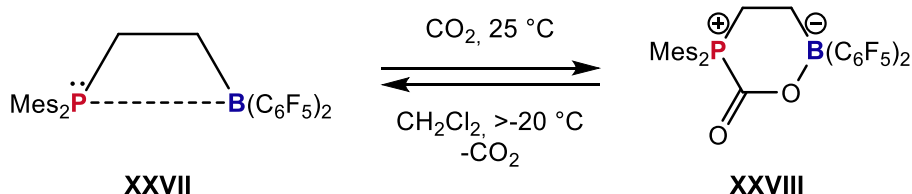
Anfangs effizierte die Substanzklasse der FLP's ein breites Interesse, nachdem *Stephan* im Jahre 2006 zeigen konnte, dass molekularer Wasserstoff durch das FLP XXV unter milden Bedingungen gespalten und aus XXVI auch wieder abgegeben werden kann (Schema 1.4),^[63] dies war bemerkenswert, da die Aktivierung von molekularem Wasserstoff zuvor eine Domäne der Übergangsmetalle war, wiewohl auch wenige Beispiele metallfreier Systeme bekannt waren.^[63]



Schema 1.4: Reversible Aktivierung von H₂ nach *Stephan* (Mes = 2,4,6-MeC₆H₃).^[63]

Ein Jahr später konnte *Stephan* zeigen, dass FLP's als Katalysatoren für die Hydrierung von Iminen mit molekularem Wasserstoff eingesetzt werden können,^[56,64] hiernach wurden mannigfaltige weitere Möglichkeiten des Einsatzes von FLP's zur katalytischen Hydrierung entwickelt.^[65]

Eine weitere Entdeckung, die das Interesse an FLP's steigerte, war *Stephans* Bericht über die reversible Bindung von CO₂ an ein (maskiertes) FLP (XXVII) im Jahre 2009 (Schema 1.5).^[66] Später konnte gezeigt werden, dass sich durch ein FLP gebundenes CO₂ u. a. zu Methanol und Formaldehyd reduzieren lässt.^[67]



Schema 1.5: Von *Stephan* berichtete reversible Bindung von CO₂ durch (maskiertes) FLP XXVII (Mes = 2,4,6-MeC₆H₃).^[66]

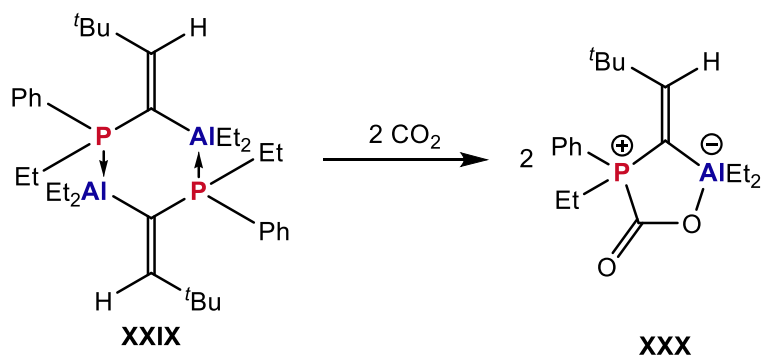
Neben den B/P-Systemen wurden später noch weitere FLP's mit Elementkombinationen wie z. B. Al/P,^[68] Ga/P,^[68] In/P,^[69] B/C,^[70] Si/P,^[71–73] Ge/P^[74], Sn/P^[75] und Si/Si^[76] berichtet. Auffällig ist, dass die meisten FLP's ein Phosphoratom als Donorfunktion nutzen. Allen FLP's gemeinsam ist die konzertierte Reaktionsweise mit einem Substratmolekül.^[59]

1.7 Maskierte Frustrierte Lewis-Säure-Base-Paare und „Krypto-FLP's“

Neben den FLP's im eigentlichen Sinne, d. h. bei welchen die Reaktivität als solche offensichtlich ist, gibt es auch noch Systeme, die FLP-typische Reaktionen eingehen, ohne jedoch eine auf den ersten Blick „sichtbare“ frustrierte Donor-Akzeptor-Funktionalität aufzuweisen. Solche Moleküle werden in der Literatur unter anderem als maskierte bzw. Krypto-FLP's bezeichnet.^[61,77–80]

Bei maskierten FLP's findet (wie bereits im Abschnitt zuvor angedeutet) eine Neutralisierung der Donor- und Akzeptorfunktion z. B. durch Addukt- oder Dimerbildung (z. B. bei monomolekularen Systemen) statt;^[58,60–62,78–86] aufgrund eines Dissoziationsgleichgewichts zwischen der *Lewis*-Base und *Lewis*-Säure in Lösung, welches nach Berechnungen von *Grimme* bei intramolekular maskierten FLP's von der Ringspannung nahezu unbeeinflusst ist,^[87] und zusätzlich durch donierende Lösungsmittel in Richtung des Monomers bewegt werden kann, weisen maskierte FLP's FLP-Reaktivität auf und reagieren infolgedessen mit typischen Substraten.^[58,60–62,79–86] Donierende Lösungsmittel wie THF können auch zu FLP's führen, bei welchen nur die Akzeptorfunktion maskiert ist.^[78] Neuere Berechnungen durch *Erker* und *Stalke* offenbarten, dass die Bindung zwischen der *Lewis*-Base und der *Lewis*-Säure in maskierten FLP's sehr schwach ist, da am bindungskritischen Punkt nur eine geringe Elektronendichte vorliegt; infolge der Lage des bindungskritischen Punkts in der Nähe der *Lewis*-Säure liegt eine stark polarisierte Bindung vor, welche sich daher am besten als dative Bindung beschreiben lässt.^[88]

Ein Beispiel für ein maskiertes FLP wurde im Jahre 2012 von *Uhl* und *Lammertsma* in Form des geminalen maskierten Al/P-FLPs **XXIX** beschrieben (Schema 1.6). Dieses reagiert mit zwei Äquivalenten Kohlenstoffdioxid zu einer entsprechenden Fünfring-Struktur.^[80]

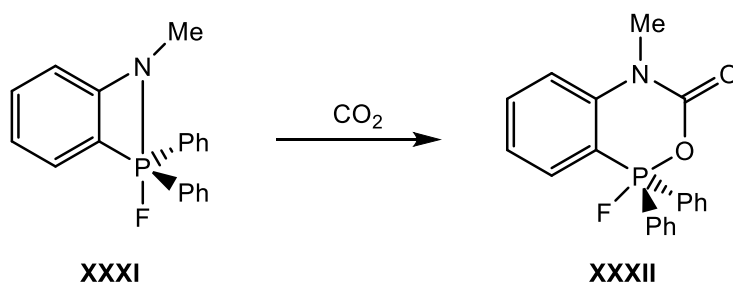


Schema 1.6: Reaktion des maskierten FLPs **XXIX** mit CO₂ nach *Uhl* und *Lammertsma*.^[80]

Im Gegensatz zu den maskierten FLP's liegen in Krypto-FLP's keine Donor- und Akzeptorfunktionen vor, welche durch die Bildung eines Dimers oder eines Lösungsmittel-Addukts neutralisiert sind; stattdessen liegen Krypto-FLP's als monomere Einheiten vor, bei welchen die potenzielle Donor- und Akzeptorfunktion durch eine nicht-dissoziierende Bindung verbunden sind und sich daher lediglich in mesomeren Grenzformeln erkennen lassen. Krypto-FLP's zeichnen sich dadurch aus, dass sie ebenfalls mit typischen Substraten der FLP-Chemie reagieren, theoretische Berechnungen zeigten indes, dass hier in einigen Fällen schrittweise Reaktionsmechanismen vorliegen,^[77] was diese deutlich von klassischen FLP's unterscheidet.

Ein Beispiel hierfür ist ein im Jahre 2012 von *Stephan* beschriebenes Amidophosphoran (**XXXI**), welches mit CO_2 unter Bildung eines sechsgliedrigen Heterozyklus (**XXXII**) reagiert (Schema 1.7). In diesem Beispiel liegt eine aufgrund der Ringspannung des Vierrings in **XXXI** stark verlängerte P-N-Bindung (1.842(7) Å) vor, welche als Grund für die beobachtete Reaktivität angegeben wird. Bei Betrachtung der mesomeren Grenzformeln von **XXXI** in Abbildung 1.8 wird zudem ersichtlich, dass eine der drei Grenzformeln (**XXXI'**) FLP-Charakter aufweist.^[89] Berechnungen durch *Zhu* konnten zeigen, dass die Reaktion von **XXXI** mit CO_2 tatsächlich konzertiert, d. h. FLP-artig verläuft; die Berechnungen offenbarten zudem, dass die Ringspannung mit $9.0 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ vergleichsweise gering ist.^[90]

Im Beispiel von **XXXI** spielt, anders als in typischen FLP's, das Phosphoratom die Rolle des Akzeptors, in Form eines *Lewis*-sauen Phosphonium-Ions, wohingegen sich die Donorfunktion am Amidostickstoffatom befindet.



Schema 1.7: Reaktion von **XXXI** mit CO_2 nach *Stephan*.^[89]

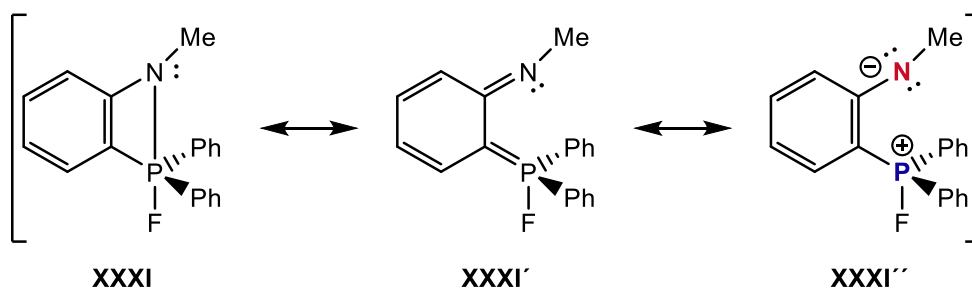
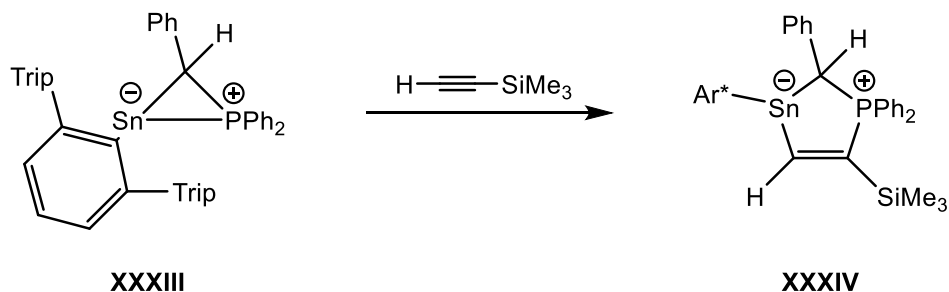


Abbildung 1.8: Mesomere Grenzformeln von **XXXI**. Die Struktur **XXXI''** besitzt FLP-Charakter, da sie über eine Donorfunktion am Stickstoffatom sowie über eine Akzeptorfunktion am Phosphoratom verfügt.

Ein weiteres Beispiel wurde im Jahre 2013 von *Wesemann* in Form des ersten Phosphastannirans (**XXXIII**) präsentiert, welches mit Alkenen und Alkinen reagiert und so fünfgliedrige Heterozyklen bildet (Schema 1.8). Das zwitterionische Phosphastanniran **XXXIII** besitzt eine P-Sn-Bindung, die formal auf einer Donierung des freien Elektronenpaares des Phosphoratoms in das freie p-Orbital des Zinnatoms (Oxidationsstufe II) basiert; die mesomeren Grenzformeln verdeutlichen dies (Abbildung

1.9). Die lange Bindung zwischen Donor (Phosphor) und Akzeptor (Zinn) (2.663(1) Å) wird auf die Ringspannung zurückgeführt;^[91] nachfolgende Untersuchungen zu analogen vier- und fünfgliedrigen Ringsystemen offenbarten, dass die Reaktivität gegenüber Alkinen mit steigender Ringgröße drastisch abnimmt.^[92]



Schema 1.8: FLP-artige Reaktion von Phosphastanniran **XXXIII** nach *Wesemann* (Trip = 2,4,6-ⁱPr₃C₆H₂; Ar* = 2,6-TripC₆H₃).^[91]

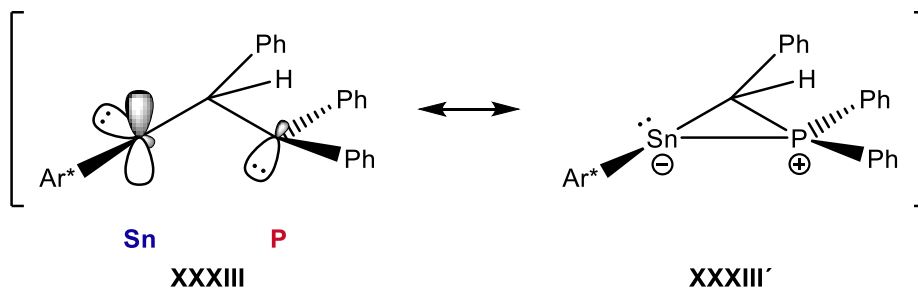
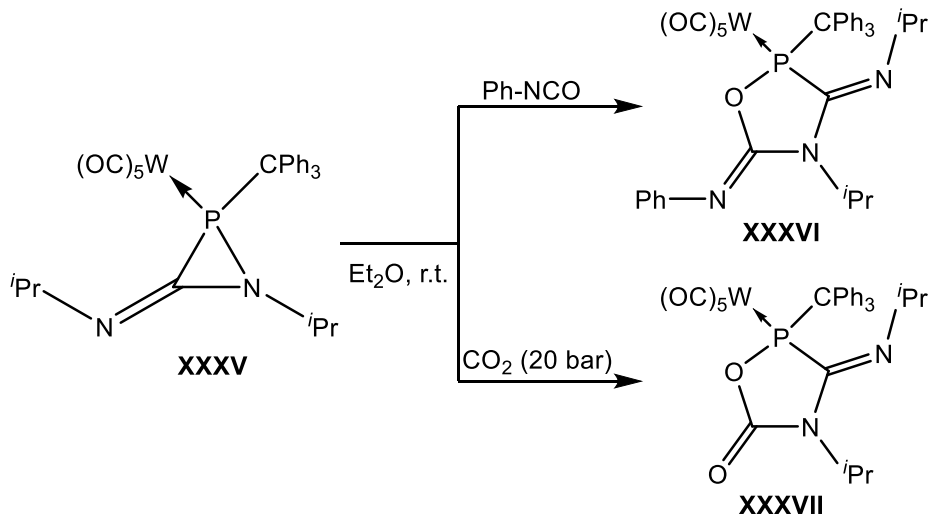


Abbildung 1.9: Mesomere Grenzformeln von **XXXIII** (Ar* = 2,6-TripC₆H₃).

Im Jahre 2015 beschrieb *Streubel* den 3-Iminoazaphosphiridinkomplex **XXXV**, welcher mit CO₂ und Phenylisocyanat unter Bildung fünfgliedriger Heterozyklen reagiert (Schema 1.9). Auch in diesem Falle kann eine Grenzformel **XXXV'** bzw. **XXXV''** mit einem Phosphenium-Kation vorgeschlagen werden, welches die Rolle eines Akzeptors spielen kann (Abbildung 1.10). Als Begründung für die beobachtete Reaktivität wurde die Ringspannung angegeben; theoretische Berechnungen bestätigten dies und offenbarten, dass ein sukzessiver Mechanismus vorliegt, in welchem die initiiierende Annäherung von CO₂ an das Imino-Stickstoffatom die Ringspannung noch weiter erhöht. Angesichts dessen wurde der Begriff der stimulierten FLP-Reaktivität eingeführt.^[77]



Schema 1.9: Reaktionen von **XXXV** mit Phenylisocyanat und CO_2 nach Streibel.^[77]

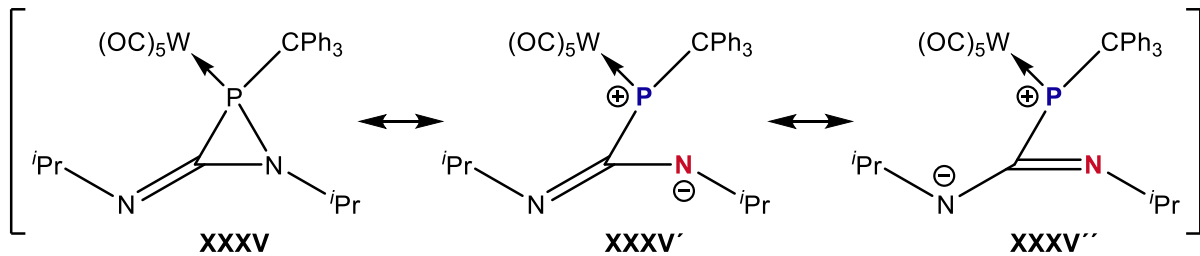
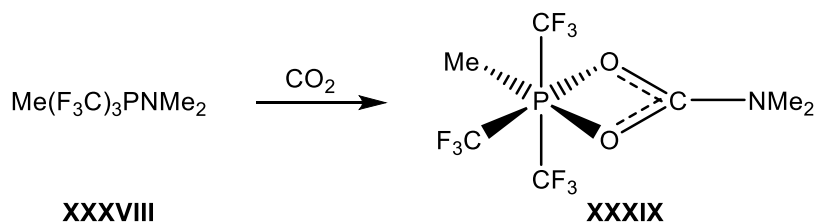


Abbildung 1.10: Mesomere Grenzformeln von **XXXV**.

Es gibt auch sehr frühe Beispiele für Reaktionen von Molekülen mit CO_2 , welche jedoch nicht auf die diskutierten Konzepte verschiedener FLP-Typen zurückzuführen sind. Hier sind vor allem die Einschubreaktionen von Aminophosphanen mit CO_2 ^[93] und CS_2 ^[94] zu berücksichtigen, welche bereits ab 1898 beschrieben wurden.

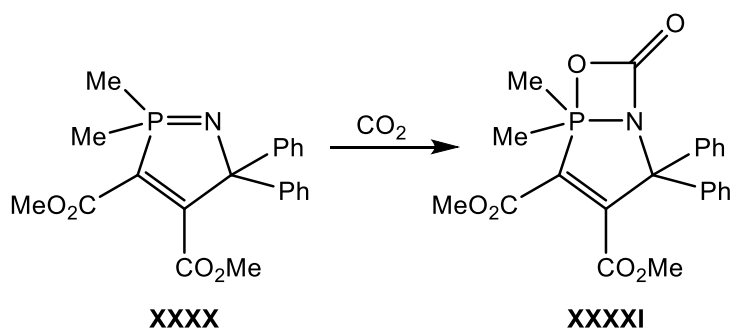
Cavell berichtet im Jahre 1977 über die Reaktion eines Aminophosphorans **XXXVIII** mit CO_2 , welche zum Carbamat **XXXIX** führt (Schema 1.10).^[95,96] Nach *Cavells* Beschreibung liegt ein komplizierter, mehrstufiger Reaktionsmechanismus vor, welcher durch freies Dimethylamin, das durch partielle Hydrolyse in geringen Mengen vorliegt, katalysiert wird und in der anfänglichen Bildung einer Carbaminsäure durch Reaktion des Amins mit CO_2 liegt. In einem zweiten Schritt wird durch Reaktion der Carbaminsäure mit dem Aminophosphoran ein weiteres Äquivalent Dimethylamin freigesetzt, wobei das Produkt **XXXIX** gebildet wird;^[97] eine verwandte Reaktion wurde bereits 1962 von *Breederveld* für die Reaktion eines Aminosilans mit CO_2 berichtet.^[98] Eine Bestätigung der Katalyse der Reaktion durch freies Amin wurde durch den Einsatz eines Amin-Abfangreagenzes in Form von Chlortrimethylsilan erhalten, da sich hierdurch die Reaktionsdauer von 15 Minuten auf über drei Wochen verlängerte. Insofern liegt ein Unterschied zu FLP's vor, welche ohne Vorliegen eines dritten Reagenzes mit dem Substrat reagieren. Neuere Berechnungen durch *Zhu* offenbarten jedoch, dass **XXXVIII** auch eine

konzertierte Reaktion mit CO_2 eingehen kann; die berechnete hohe Energie des Übergangszustands von $38.8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ deckt sich mit den Beobachtungen *Cavells*, dass die Reaktion bei Abwesenheit von Dimethylamin sehr langsam abläuft.^[90]



Schema 1.10: Reaktion von **XXXVIII** mit CO_2 nach *Cavell*.^[95,96]

Ein weiteres Beispiel ist das $1,2\lambda^5$ -Azaphosphol **XXXX**, welches nach *Schmidpeter* eine Reaktion mit CO_2 unter Bildung des Bicyklus **XXXXI** eingeht (Schema 1.11). Auch hier handelt es sich nicht um eine FLP-artige Reaktion, sondern um eine [2+2]-Zykloaddition.^[99]



Schema 1.11: Von *Schmidpeter* berichtete [2+2]-Zykloaddition von **XXXX** mit CO_2 .^[99]

1.8 Zielsetzung dieser Arbeit

In dieser Arbeit sollten Untersuchungen zur Synthese und Reaktivität von M/OR-Phosphinidenoidkomplexen durchgeführt werden, die eine *Lewis*-Säure-Funktion mit einem Heteroelement der 13. oder 14. Gruppe im P-OR-Substituenten aufweisen (Abbildung 1.11).

Hierbei lag der Fokus angesichts der Ähnlichkeit der Zielsysteme zu geminalen FLP's auf einer möglichen FLP-Reaktivität dieser Klasse von Phosphinidenoidkomplexen, wodurch selbige im Hinblick auf Reaktionen mit Heterokumulenen potenzielle Syntheseäquivalente^[100] in der Synthese heterozyklischer *P*-Liganden^[101] darstellen.

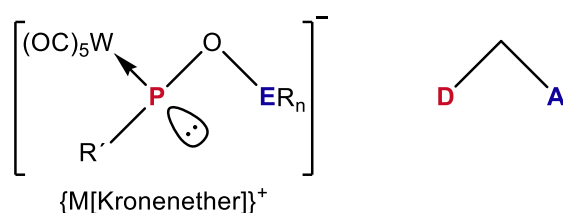


Abbildung 1.11: Generelle Formel der zu untersuchenden Phosphinidenoidkomplexe (links) im Vergleich zu jener geminaler FLP's (rechts) (E = Element der Gruppen 13 bzw. 14; M[Kronenether]⁺ = Kation; R = beliebiger Rest; R' = organischer Rest; D = Donor; A = Akzeptor).

2 Ergebnisse und Diskussion

2.1 Synthese von Präkursoren mit einem Element der Gruppe 14 (Si, Ge, Sn)

Da, wie in Abschnitt 1.5 beschrieben, bereits erste Untersuchungen zur Bildung von K/OBR₂-Phosphinidenoidkomplexen und der Synthese entsprechender Präkursoren mit einer P-H-Funktion vorlagen, wurde der Fokus zu Beginn auf die Synthese von Präkursoren für analoge Systeme mit einem Element der 14. Gruppe gesetzt. Das Hauptaugenmerk lag auf Silizium, da angesichts dessen ausgeprägter Schrägbeziehung zum Bor^[11] ein ähnliches Verhalten analoger Silizium-haltiger Phosphinidenoidkomplexe erwartet wurde. Eine gedankliche Übertragung des Strukturmotivs der K/OBR₂-Phosphinidenoidkomplexe (**XXXXII**) auf analoge Silizium-Derivate führt zu Strukturen (**XXXXIII**), welche das zum Boratom isoelektronische, hoch-Lewis-azide^[73,102] Silylium-Ion^[103,104] enthalten (Abbildung 2.1.1; die Abbildung orientiert sich zwecks besserer Rezeption an der etablierten Formulierung geminaler FLP's). Tatsächlich sind FLP's auf Basis von Silylium-Ionen als Lewis-Säure bereits bekannt (Abbildung 2.1.2);^[72,73,76] etablierte Syntheserouten^[72,105] zu stabilen Derivaten dieser hochreaktiven Kationen bedienen sich jedoch allgemein dreier sterisch anspruchsvoller Aryl-Substituenten, was deren Anwendung in Systemen mit einem P-O-Si-Strukturmotiv ausschließt. So tragen bekannte, monomolekulare FLP's auf Basis eines Silylium-Ions die Donorfunktion an einem der Aryl-Substituenten.^[106] *Oestreich* konnte allerdings jüngst zeigen, dass neben sekundären und primären Silylium-Ionen selbst SiH₃⁺ zugänglich ist;^[104,107] der Einsatz dieser Spezies in der FLP-Chemie ist indes impraktikabel, da selbige der Stabilisierung durch schwach koordinierende Carborane als Gegenion bedürfen, und folglich die Koexistenz mit einem geeigneten Donor ausgeschlossen ist.

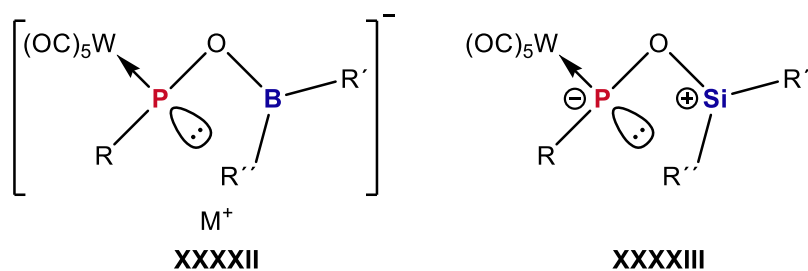


Abbildung 2.1.1: Phosphinidenoidkomplexe mit P-O-B-Strukturmotiv **XXXXII** und davon abgeleitete, isoelektronische Phosphinidenoidkomplexe mit einem P-O-Si-Strukturmotiv **XXXXIII** (M^+ = Kation; R, R', R'' = organischer Rest).

Ein aktueller Ansatz für ein neutrales Si/P-FLP **XXXXV** von *Mitzel* basiert auf Silylgruppen, in welchen das Siliziumatom aufgrund dreier Pentafluorethylgruppen Lewis-azide genug ist, um über die Bildung pentakoordinierter Silikate^[108] als Akzeptor zu dienen (Abbildung 2.1.2);^[71] die Bindungssituation in den Produkten basiert demgemäß auf einer 3-Zentren-4-Elektronen-Bindung (3c4e).^[109] Diese Systeme-

me lassen jedoch keine Alternierung des Substitutionsmusters am Siliziumatom zu, da das als Vorstufe genutzte, hoch-*Lewis*-azide $\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{Cl}$ eines der wenigen bekannten, stabilen Perfluoralkylsilane darstellt,^[110] Untersuchungen des FLP-Addukts durch *Mitzel* mit CO_2 offenbarten eine leidliche Stabilität der Si- C_2F_5 -Bindungen in Lösung,^[71] was deren Anwendung im Sinne der vorliegenden Arbeit, welche das Ziel verfolgt, stabile, neuartige *P*-Liganden zu synthetisieren, entgegensteht. Da in letzterem Zusammenhang vor allem eine Variation der Substituenten zum Feintuning der Eigenschaften wichtig ist,^[111] wurde nach einer Möglichkeit gesucht, die eine weitgehende Freiheit in Bezug auf die Substituentenwahl am Siliziumatom lässt. Wie in Abbildung 2.1.2 zu sehen ist, wurde ein Substitutionsmuster erwogen, welches neben dem P-O-Si-Strukturmotiv über mindestens eine Silizium-Halogen-Funktion verfügt; die verbliebenen beiden Substituenten sind variabel. Angesichts der Stärke von Silizium-Fluor-Bindungen,^[112] infolge welcher Fluorid-Ionen schlechte Abgangsgruppen darstellen,^[113] wurden Chlorfunktionen am Siliziumatom präferiert, da diese die Eigenschaften einer starken Bindung sowie der Substituierbarkeit der Funktion vereinen.^[112,113] In Bezug auf spätere FLP-Chemie lässt ein solches Substitutionsmuster am Siliziumatom zwei Reaktionswege offen: Einerseits können (analog zu *Mitzel*) pentakoordinierte Chlorsilikate gebildet werden,^[114] was, wie *Pestunovich, Voronkov* und *Struchkov* zeigen konnten, selbst im Falle des Vorliegens zweier Methyl- und eines Chlor-Substituenten am Siliziumatom möglich ist;^[115] andererseits kann jedoch auch eine nukleophile Substitution am Siliziumatom unter Verlust des Chlor-Substituenten ablaufen. Die Chlorid-Ionen-Affinität des Siliziumatoms bestimmt maßgeblich, welche der beiden Möglichkeiten abläuft. So wird die Bildung einer Chlorsilikat-Struktur bevorzugt, wenn die Summe der Chlorid-Ionen-Affinität des Siliziumatoms und der Solvatationsenthalpie des Chlorsilikats die Summe der Solvatationsenthalpien der Produkte einer nukleophilen Substitution, d. h. eines Chlorid-Ions und des gebildeten Silans übersteigt.^[116] Im ersteren Falle könnten so anionische *P*-Liganden erhalten werden, wohingegen im letzteren Falle neutrale *P*-Liganden gebildet würden.

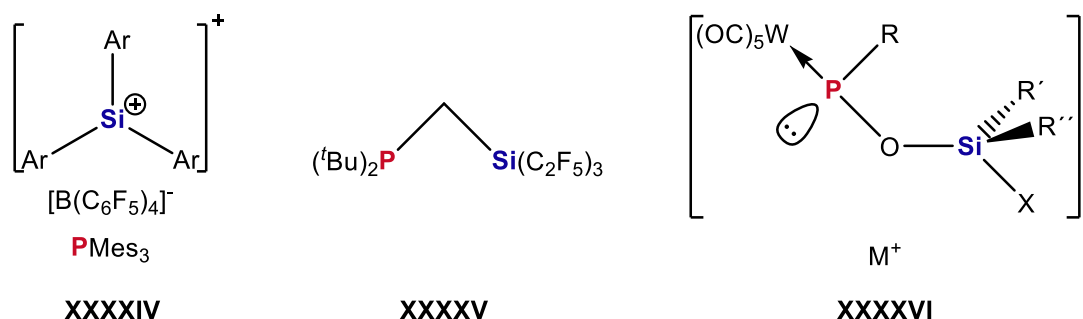


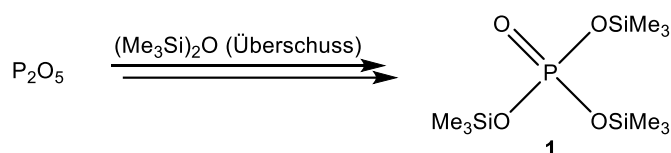
Abbildung 2.1.2: Literaturbekannte P/Si-FLP's XXXIV und XXXV sowie die Struktur des erwogenen Phosphinidenoidkomplexes XXXVI (E = Element der Gruppen 13 bzw. 14; M^+ = Kation; Ar = 2,3,4,5,6-Pentamethylphenyl-; R = organischer Rest; R' , R'' = beliebiger Rest; X = Halogen).

Analog zu den bereits untersuchten P-O-B-Systemen sollten auch die geplanten Phosphinidenoidkomplexe mit einem P-O-Si-Strukturmotiv über die Deprotonierung entsprechender sekundärer Phosphankomplexe darstellbar sein, daher behandelt der folgende Abschnitt die Synthese solcher Präkursoren.

Für erste Untersuchungen ob der Übertragbarkeit der Chemie auf die schweren Homologen Germanium und Zinn wurden dieselben Erwägungen zugrunde gelegt.

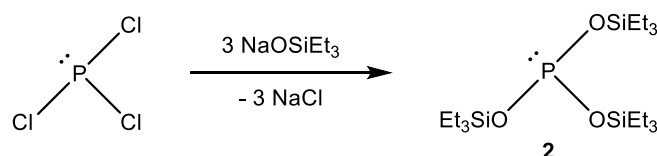
2.1.1 Einleitung zu Siloxyphosphankomplexen

Das erste Siloxyphosphan **1** wurde 1944 von *Sauer* beschrieben;^[117] hierbei handelt es sich um eine Phosphor(V)-Verbindung, die durch Reaktion von Phosphorpentoxid mit einem Überschuss Hexamethyldisiloxan erhalten wurde (Schema 2.1.1).



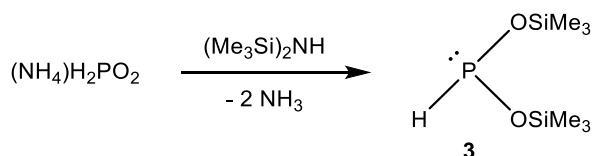
Schema 2.1.1: Darstellung von Tris(trimethylsiloxy)phosphanoxid (**1**) nach *Sauer*.^[117]

Yakovlev beschrieb im Jahre 1958 die erste Phosphor(III)-Verbindung (**2**) mit einem P-O-Si-Strukturmotiv, welche durch Reaktion von Phosphortrichlorid und Natriumtriethylsilanolat erhalten wurde (Schema 2.1.2).^[118]



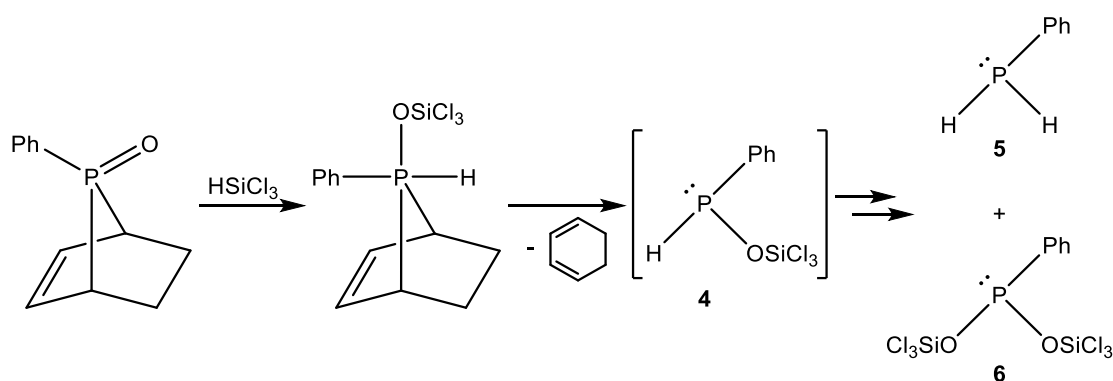
Schema 2.1.2: Synthese von Tris(triethylsiloxy)phosphan (**2**) nach *Yakovlev*.^[118]

Im Jahre 1970 beschrieb *Voronkov* die erste Phosphor(III)-Verbindung (**3**), welche sowohl ein P-O-Si-Strukturmotiv, als auch eine P-H-Funktion aufweist (Schema 2.1.3).^[119] Als mildes Silylierungsreagenz^[120] wurde Hexamethyldisilazan verwendet, welches das Produkt durch Reaktion mit Ammoniumphosphinat bildet.



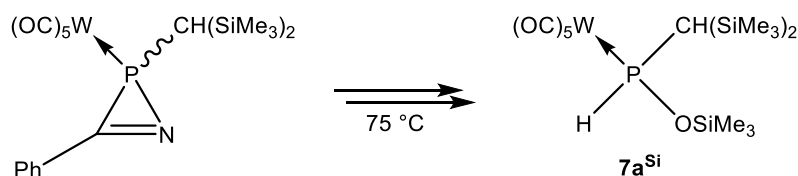
Schema 2.1.3: Synthese von Bis(trimethylsiloxy)phosphan (**3**) nach *Voronkov*.^[119]

Phosphor(III)-Verbindungen, die neben einem P-O-Si-Strukturmotiv auch über eine P-H-Funktion und eine Si-Cl-Funktion verfügen, sind nicht literaturbekannt. Im Jahre 1983 währte *Quin* die Bildung von **4** als Produkt einer retro-*McCormack*-Reaktion (Schema 2.1.4);^[121] der Nachweis von **4** gelang indes nicht. Stattdessen isolierte *Quin* die Produkte **5** und **6**, welche er als Produkte einer Disproportionierung von **4** ansah. Eine verwandte Reaktionsfolge beobachtete *Quin* bereits 1980.^[122]



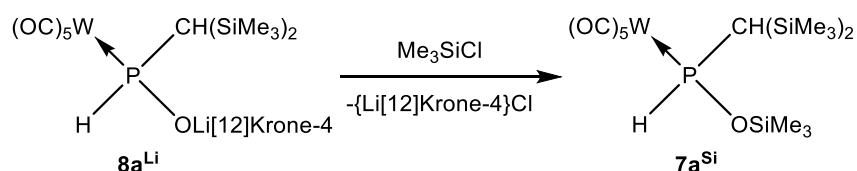
Schema 2.1.4: Vermutete Bildung von **4** durch eine retro-*McCormack*-Reaktion.

Der erste Siloxyphosphankomplex **7a^{Si}** mit einer P-H-Funktion wurde 1999 von *Streubel* beschrieben (Schema 2.1.5), und entsteht als Nebenprodukt bei der thermischen Zersetzung eines 2*H*-Azaphosphirenkomplexes in Gegenwart von Wasser in einer unbekanntenen Reaktion.^[123]



Schema 2.1.5: Synthese von **7a^{Si}** nach *Streubel*.^[123]

Duan berichtete 2011 über eine gezielte Synthese für Komplex **7a^{Si}**,^[48] in welcher sie Lithium-Phosphinitokomplex **8a^{Li}** mit Chlortrimethylsilan in einer Salzeliminierungsreaktion umsetzte (Schema 2.1.6).

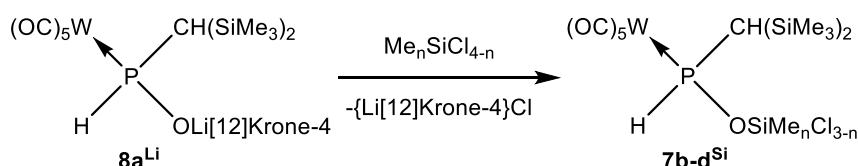


Schema 2.1.6: Gezielte Synthese von $7a^{Si}$ nach *Duan*.^[48]

2.1.2 Synthese von Siloxyphosphankomplexen

Die soeben gezeigte Reaktion, mit der es *Duan* gelang, den bereits von *Streubel* 1999 als Nebenprodukt beschriebenen Phosphankomplex $7a^{Si}$ gezielt darzustellen, erschien attraktiv für die Synthese der als Präkursoren erwogenen sekundären Phosphankomplexe. Da selbige über mindestens eine Si-Cl-Funktion verfügen sollen, werden unter Berücksichtigung von *Duans* Syntheseprotokoll Silane der allgemeinen Formel $RR'SiCl_2$ benötigt. Eine denkbare, alternative Bildung des Produkts durch Reaktion eines Silanolats mit einem Chlorphosphan, ähnlich der weiter oben gezeigten Synthese nach *Yakovlev*, wäre nicht möglich, da Chlorsilanolate nicht zugänglich sind.

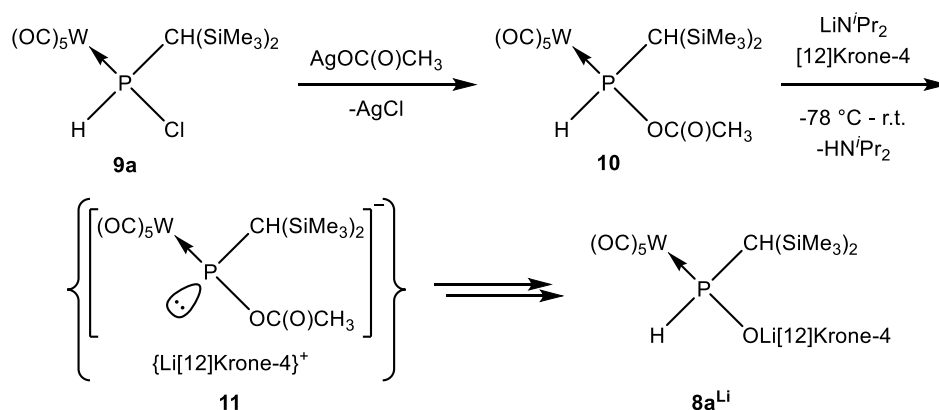
Die Substituenten R und R' sollen, wie in Abschnitt 2.1 erwähnt, frei wählbar bleiben, um so eine weitere potentielle Stellschraube für das Feintuning der sterischen Eigenschaften der P-Liganden zu bieten. Die Verwendung zusätzlicher Si-Cl-Funktionen erscheint in diesem Sinne vorteilhaft, da so Systeme erhalten werden könnten, welche modular ein nachträgliches Feintuning durch bedarfsgerechte Substituentenwahl erfahren könnten. Da die hier vorliegende Arbeit auf die Realisierbarkeit solcher Systeme fokussiert war, wurden Silane der allgemeinen Formel $Me_{4-n}SiCl_n$ ($n = 2, 3, 4$) herangezogen (Schema 2.1.7); die Verwendung von Methylgruppen sollte aufgrund ihres geringen sterischen Anspruchs ideale Voraussetzungen für die bei der Bildung der Präkursoren ablaufende $S_N2(Si)$ -Reaktion gewährleisten (siehe unten). Ein praktischer Vorteil in der Synthese ergibt sich aus der Flüchtigkeit der gewählten Silane, welche problemlos die Verwendung eines Überschusses selbiger ermöglicht, da diese nach erfolgter Reaktion unkompliziert unter vermindertem Druck entfernt werden können; dies ist insbesondere angesichts einer denkbaren Mehrfachsubstitution am Siliziumatom der gewählten Silane von Bedeutung. Folglich lag der Fokus bei der Abstraktion von *Duans* Syntheseprotokoll auf die gewählten, höherchlorierten Silane neben der Darstellung neuartiger Phosphankomplexe mit Si-Cl-Funktion auch auf der Vermeidung einer möglichen Mehrfachsubstitution am Siliziumatom.



Schema 2.1.7: Geplante Synthese der Si-Cl-funktionalisierten Siloxyphosphankomplexe **7b-d^{Si}** ($n = 2$ (**b**), 1 (**c**), 0 (**d**)).

Die gewählten Silan-Derivate werden durch das *Müller-Rochow*-Verfahren^[113] in industriellem Maßstab synthetisiert, da sie wichtige Startmaterialien, z. B. in der Silikonindustrie^[112] sind und zeichnen folglich durch kommerzielle Erwerblichkeit zu geringen Preisen aus.

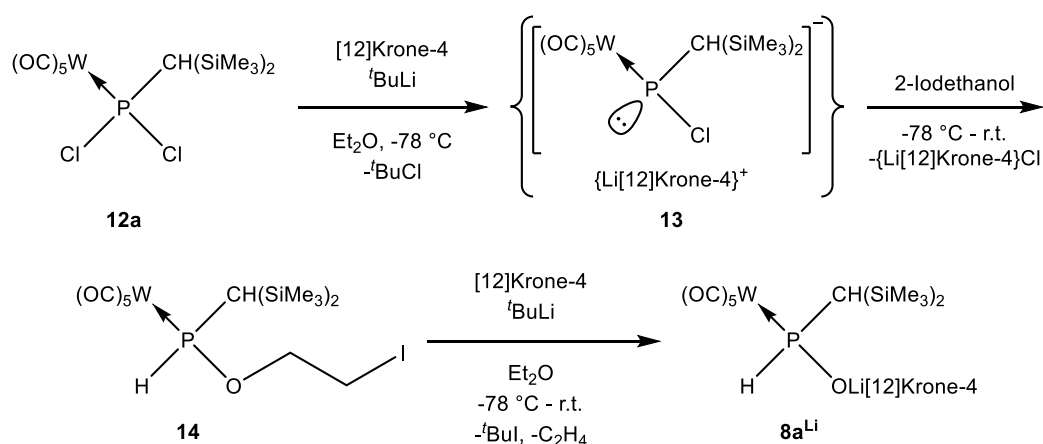
Der Lithium-Phosphinitokomplex **8a^{Li}** wurde 2011 ebenfalls von *Duan* beschrieben, jedoch war **8a^{Li}** das Endprodukt einer vielstufigen Synthese (Schema 2.1.8).^[47] Wie in Schema 2.8 zu sehen ist, ging *Duan* von Monochlorphosphankomplex **9a** aus, welchen sie in einer Salzeliminierungsreaktion mit Silberacetat umsetzte. Das so erhaltene Zwischenprodukt **10** bildet nach P-H-Lithiierung den Li/OAc-Phosphinidenoidkomplex **11**, welcher sich infolge von Instabilität sukzessiv zum neuartigen Lithium-Phosphinitokomplex **8a^{Li}** zersetzt. Die geringe Ausbeute dieser Syntheseroute (56 % im ersten, 36 % im zweiten Schritt), sowie der Umstand, dass der als Startmaterial verwendete Monochlorphosphankomplex **9a** ebenfalls in einer vielstufigen Synthese dargestellt werden muss,^[124] machten die Verwendung von **8a^{Li}** jedoch unattraktiv.



Schema 2.1.8: Synthese von Lithium-Phosphinitokomplex **8a^{Li}** nach *Duan*.^[47]

Im Jahre 2016 berichtete *Streubel* über eine neue Syntheseroute für Komplex **8a^{Li}**, welche vom einfacher zugänglichen Dichlorphosphankomplex **12a**^[125] ausgeht, und hohe Ausbeuten liefert (Schema 2.1.9).^[126] Im ersten Schritt wird durch einen Chlor/Lithium-Austausch der Li/Cl-Phosphinidenoidkomplex **13** gebildet, welcher nachfolgend in einer formalen Insertionsreaktion in die O-H-Bindung von 2-Iodethanol den Komplex **14** bildet. Anschließend erfolgt, nach einem Iod/Lithium-Austausch, sukzessiv die Extrusion von Ethen, wodurch Phosphinitokomplex **8a^{Li}** gebildet wird. Die Ausbeute

beträgt 91 % im ersten, und 83 % im zweiten Schritt, wodurch diese Route für die geplanten Untersuchungen als besonders geeignet erschien. Ein Nachteil dieser Syntheseroute ist deren Spezifität für den Bis(trimethylsilyl)methyl-Substituenten (welcher nachfolgend als Bisyl-Substituent bezeichnet wird), wodurch der Zugang zu weiteren Derivaten von $\mathbf{8a}^{\text{Li}}$ erschwert ist; eine genauere Erklärung dieses Zusammenhangs erfolgt nebst Diskussion der Synthese eines *P*-Methyl-substituierten Phosphinitokomplexes ($\mathbf{8c}^{\text{Li}}$) gesondert in Abschnitt 2.5.



Schema 2.1.9: Syntheseroute von Lithium-Phosphinitokomplex $\mathbf{8a}^{\text{Li}}$ nach Streubel.^[126]

Zu Beginn wurde die Reaktion des vorgestellten Lithium-Phosphinitokomplexes $\mathbf{8a}^{\text{Li}}$ mit Dichlordimethylsilan untersucht. Bei dieser Reaktion handelt es sich, wie bereits kurz angemerkt, um eine $\text{S}_{\text{N}}2(\text{Si})$ -Reaktion, bei welcher bis auf kleine Unterschiede dieselben Gesetzmäßigkeiten gelten, wie bei den analogen $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktionen am Kohlenstoff d. h. der wichtigste Unterschied (in der Gasphase) zur Kohlenstoffchemie besteht in der Tatsache, dass im Falle des Siliziums fünffach-koordinierte Intermediate vorliegen, wohingegen es sich im Falle des Kohlenstoffs um fünffach-koordinierte Übergangszustände handelt.^[112,116] Dies liegt zum einen am größeren Atomradius von Siliziumatomen im Vergleich zu Kohlenstoffatomen (**Si**: 111 pm; **C**: 76 pm)^[127], und zum anderen an den generell ungefähr anderthalbfach größeren Bindungslängen zwischen Silizium und einem Substituenten.^[112,113] Es besteht folglich kein sterischer Druck, welcher ein fünffach-koordiniertes Intermediat destabilisieren könnte.^[112] Bickelhaupt konnte jedoch in einer theoretischen Studie an Monochlorsilanen zeigen, dass bereits im Falle des Vorliegens dreier Methoxy-Substituenten am Siliziumatom infolge der Sterik wieder ein Übergangszustand vorliegt, der wie im Falle des Kohlenstoffs, ein Maximum der Energiekurve darstellt. Im Falle dreier Methyl-Substituenten, welcher im Hinblick auf den sterischen Anspruch den nachfolgend besprochenen Reaktionen am ehesten entspricht, liegt hingegen noch ein metastabiles, fünffach-gebundenes Intermediat vor. Das Erreichen dieses Intermediats verläuft über einen vorgelagerten Übergangszustand, welcher jedoch nur eine geringe Energiebarriere darstellt (Abbildung 2.1.3).^[128]

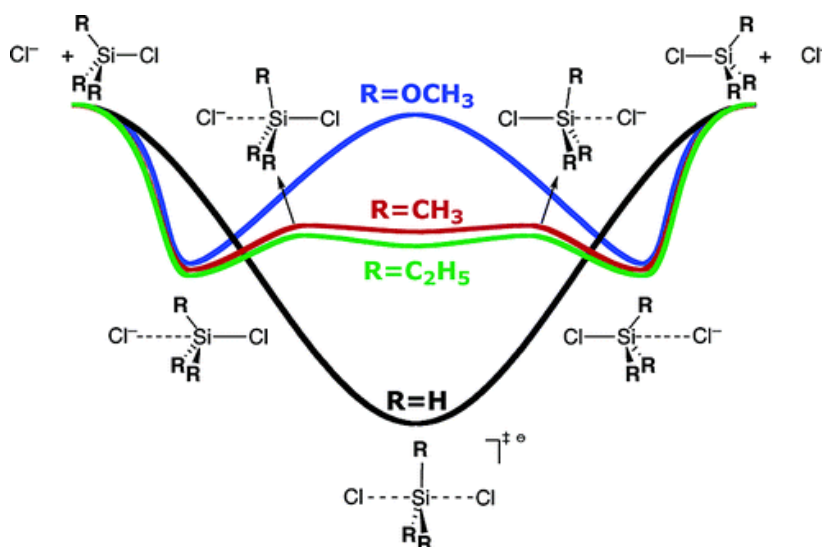


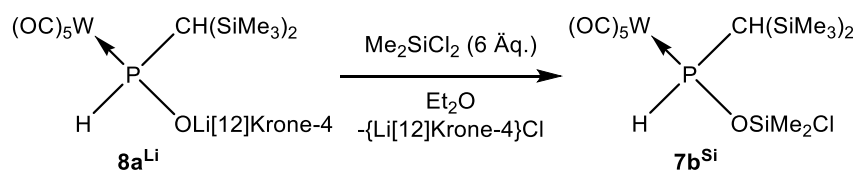
Abbildung 2.1.3: Theoretische Untersuchung der Energetik von $S_N2(\text{Si})$ -Reaktionen in der Gasphase nach *Bickelhaupt*.^[128]

Es gilt jedoch zu beachten, dass *Bickelhaupt*s Berechnungen sich auf Gasphasenreaktionen beziehen; in Lösung wird bei $S_N2(\text{Si})$ -Reaktionen eine unimodale Energiekurve mit einem Übergangszustand beobachtet, da die Edukte und Produkte infolge von Solvatationseffekten weitaus stärker stabilisiert werden, als die fünffach-koordinierte Spezies.^[116,129] So berechnete *Bickelhaupt* in einer späteren Untersuchung für die Reaktion von SiH_3Cl mit einem Chlorid-Ion unter Berücksichtigung von Solvatationseffekten einen Übergangszustand mit einer geringen Energiebarriere von $3.0 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ anstatt eines um $-24.4 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ stabilisierten Intermediats.^[129]

S_N2 -Reaktionen profitieren von aprotisch-polaren Lösungsmitteln, da diese das Kation solvatisieren; das Anion ist infolgedessen frei und dessen Nukleophilie steigt.^[130] Im konkreten Fall handelt es sich bei Phosphinitokomplex $\mathbf{8a}^{\text{Li}}$ um ein Sauerstoff-Nukleophil, welches durch das Pentacarbonylwolfram-Fragment sowie den Bisyl-Substituenten am Phosphoratom sterisch gehindert ist, und dementsprechend ein schlechtes Nukleophil darstellt. Der Kronenether [12]Krone-4 sollte in Lösung für eine Solvatisierung des Lithium-Ions sorgen, und somit zur Erhöhung der Nukleophilie von $\mathbf{8a}^{\text{Li}}$ beitragen. Später von *Grimme* durchgeführte Rechnungen für einen zu $\mathbf{8a}^{\text{Li}}$ analogen Kalium-Phosphinitokomplex $\mathbf{8a}^{\text{K}}$ zeigten indes, dass dieser in Diethylether trotz Anwesenheit von [18]Krone-6 als Kontaktionenpaar vorliegt (siehe Abschnitt 4.1). Da das Kontaktionenpaar jedoch lediglich um $2.8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ stabiler ist als die getrennten Ionen, ist anzunehmen, dass bei Raumtemperatur ein Gleichgewicht zwischen beiden Spezies vorliegt.^[131] Es kann abstrahierend angenommen werden, dass im Falle von Lithium-Phosphinitokomplex $\mathbf{8a}^{\text{Li}}$ ein ähnliches Gleichgewicht vorliegt.

Im Vergleich zu Chlortrimethylsilan ist Dichlordimethylsilan durch seinen zweiten elektronenziehenden Chlor-Substituenten am Siliziumatom ein besseres Elektrophil, daher wurde im Einklang mit

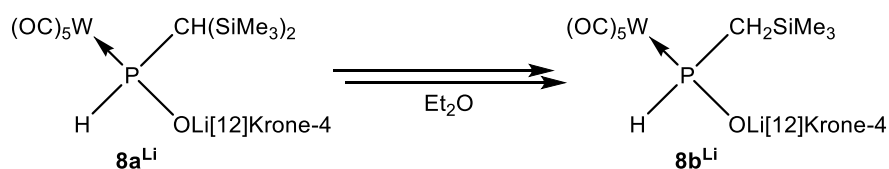
Duans Protokoll ebenfalls Diethylether als Lösungsmittel verwendet, und von polareren Lösungsmitteln wie THF abgesehen (Schema 2.1.10). Zwecks Vermeidung einer möglichen Zweifachsubstitution am Siliziumatom, wurde eine Diethylether-Suspension von Phosphinitokomplex **8a^{Li}** zu einer Diethylether-Lösung von sechs Äquivalenten des Silans getropft.



Schema 2.1.10: Reaktion von Phosphinitokomplex **8a^{Li}** zur Darstellung von Komplex **7b^{Si}**.

Das ³¹P-NMR-Spektrum zeigte, dass mit einer Selektivität von 86 % (nach Integration) ein Produkt bei 82.3 ppm gebildet wurde, welches ¹J_{W,P}- und ¹J_{P,H}-Kopplungskonstanten von 278.5 Hz bzw. 334.2 Hz aufwies; das im Vergleich zu **7a^{Si}** (δ(³¹P) = 76.4 ppm, ¹J_{W,P} = 275.8 Hz, ¹J_{P,H} = 326.3 Hz) leicht Tieffeldverschobene Signal entspricht aufgrund des induktiven Chlor-Substituenten der Erwartung für das gewünschte Produkt **7b^{Si}**, wodurch das beobachtete Signal selbigem zwanglos zugeordnet werden konnte. Auch die im Vergleich zu **7a^{Si}** höheren Werte der ¹J_{W,P}- und ¹J_{P,H}-Kopplungskonstanten entsprechen der Erwartung, da nach der *Bent*'schen Regel^[132] die Steigerung der (Gruppen-) Elektronegativität^[133] des Siloxy-Substituenten eine Steigerung des p-Charakters des Bindungsorbitals der P-O-Bindung am Phosphoratom bewirkt, welche mit einer Erhöhung des s-Charakters der verbliebenen Bindungsorbitale am Phosphoratom einhergeht; da die *Fermi*-Kontaktwechselwirkung über kernnahe Elektronendichte vermittelt wird, bedeutet eine Erhöhung des s-Charakters eines Bindungsorbitals die Erhöhung der Kopplungskonstante zum hierüber gebundenen Kern.^[132,134–138]

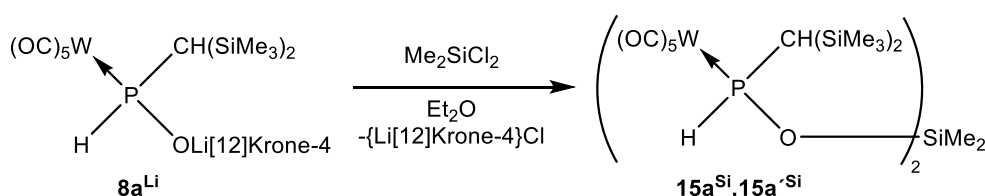
Das Nebenprodukt der Reaktion, welches nach Integration im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum ca. 13 % des Produktgemisches ausmachte, konnte anhand seiner chemischen Verschiebung (76.3 ppm) sowie der ¹J_{P,H}-Kopplungskonstante (326.3 Hz) als **7a^{Si}** identifiziert werden.^[123] Die Entstehung dieses Nebenprodukts bei Reaktionen Bisyl-substituierter Phosphankomplexe wurde bereits in meiner Masterarbeit beschrieben; Komplex **7a^{Si}** wird auch in später vorgestellten Reaktionen ein häufig beobachtetes Nebenprodukt sein. Weiterhin hatte ich bereits die Instabilität von Phosphinitokomplex **8a^{Li}** in Diethylether beobachtet, welche sich in der langsamen Zersetzung desselben zu einem analogen Komplex **8b^{Li}** mit einer Silaneopentylgruppe am Phosphoratom äußert (Schema 2.1.11). Überdies war bekannt, dass diese Umwandlung in THF mit einer viel höheren Geschwindigkeit verläuft, d. h. im Falle einer Probe von **8a^{Li}** in THF-*d*₈ erhöhte sich das Integral des Signals des Zersetzungsprodukts im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum innerhalb eines Tages von 2 % auf ca. 66 %.^[51]



Schema 2.1.11: Zersetzung von Phosphinitokomplex $8a^{Li}$ in Diethylether.

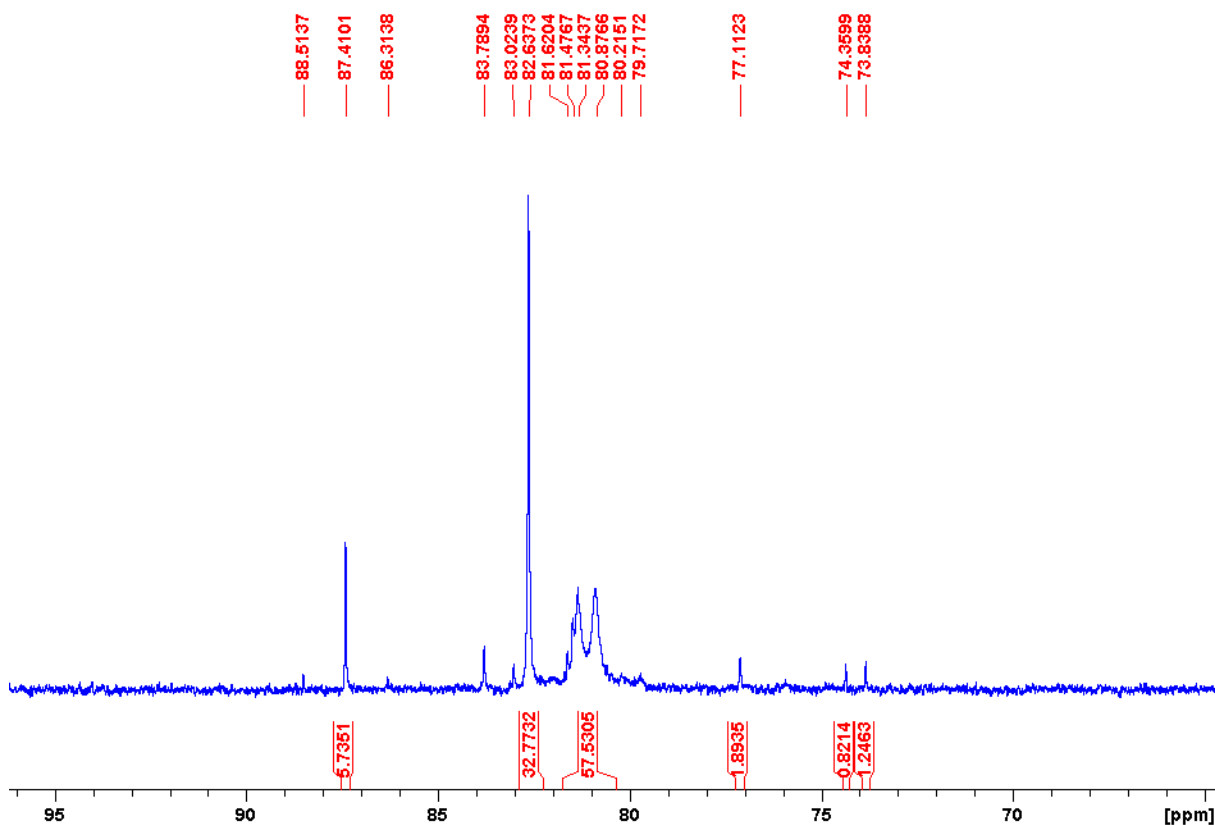
Da bei der Zersetzung von $8a^{Li}$ zu Komplex $8b^{Li}$ formal eine Trimethylsilylgruppe aus dem Molekül entfernt wird, lag die Vermutung nahe, dass die Bildung von $7a^{Si}$ als Nebenprodukt spezifisch für $8a^{Li}$ ist, was sich mit hiervon abweichenden Beobachtungen von *Kyri* über einen verwandten Phosphinitokomplex deckt.^[139,140] Auch der zu $8a^{Li}$ analoge, *P*-Methyl-substituierte Phosphinitokomplex $8c^{Li}$ zeigte keine Bildung des analogen Komplexes $7f^{Si}$ (siehe Abschnitt 2.5). Die obige Vermutung des Vorliegens einer intrinsisch instabilen Verbindung wurde auch von *Nesterov* bestätigt, da auch er übereinstimmend für zwei mit Komplex $8a^{Li}$ verwandte *P*-Bisyl-substituierte Phosphinitokomplexe einen Trimethylsilylverlust unter Ausbildung eines Silaneopentyl-Substituenten am Phosphoratom beschrieb.^[141]

Um der Frage einer möglichen Zweifachsubstitution nachzugehen, wurde die Reaktion von $8a^{Li}$ mit Dichlordimethylsilan ein weiteres Mal unter denselben Bedingungen durchgeführt, wobei jedoch lediglich ein Äquivalent des Silans in Diethylether gelöst und langsam zu einer Diethylether-Suspension von $8a^{Li}$ in Diethylether hinzugegotropft wurde (Schema 2.1.12).

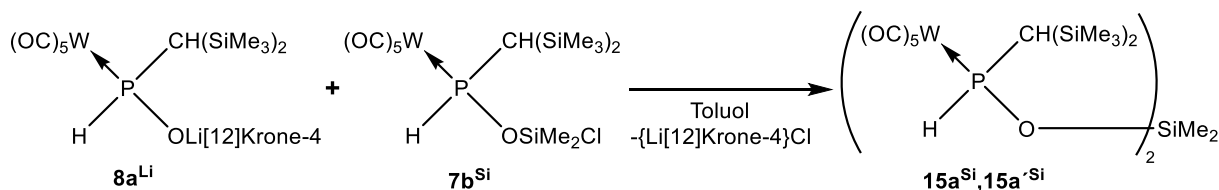


Schema 2.1.12: Umsetzung von Phosphinitokomplex $8a^{Li}$ mit Dichlordimethylsilan zwecks Bildung von $15a^{Si}, 15a'^{Si}$.

Das $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte, dass hauptsächlich (58 % nach Integration) zwei breite Signale bei 81.3 ppm und 80.9 ppm mit Halbwertsbreiten von 30.8 Hz bzw. 27.5 Hz und einer identischen $^1J_{P,H}$ -Kopplungskonstante von ca. 335 Hz (aus ^{31}P -NMR-Spektrum) im Verhältnis 1:1 gebildet wurden (Abbildung 2.1.4); da im Falle eines Zweikernkomplexes mit zwei stereogenen Phosphorzentren zwei Signale für die *meso*- und *rac*-Isomere erwartet werden, wurden die Signale versuchsweise dem zweifachen Substitutionsprodukt $15a^{Si}, 15a'^{Si}$ zugeschrieben. Komplex $7b^{Si}$ machte ca. 33 % des Produktgemischs aus.

Abbildung 2.1.4: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Spektrum der Reaktionslösung.

Wurde alternativ der isolierte Komplex $7b^{\text{Si}}$ (die weitere Beschreibung der Syntheseoptimierung sowie der Isolierung folgt auf diesen Abschnitt) mit einem Äquivalent $8a^{\text{Li}}$ umgesetzt, so wurde ebenfalls die Bildung von $15a^{\text{Si}}, 15a'^{\text{Si}}$, jedoch in selektiver Weise erwartet (Schema 2.1.13). Tatsächlich wurden im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum dieselben breiten Signale bei 80.6 ppm und 80.0 ppm beobachtet, welche gemäß Integration 72 % des Produktgemischs ausmachten (Abbildung 2.1.5); es verblieb jedoch auch ein Rest von Komplex $7b^{\text{Si}}$.

Schema 2.1.13: Umsetzung von Phosphinitokomplex $8a^{\text{Li}}$ mit Komplex $7b^{\text{Si}}$ zwecks Bildung von $15a^{\text{Si}}, 15a'^{\text{Si}}$.

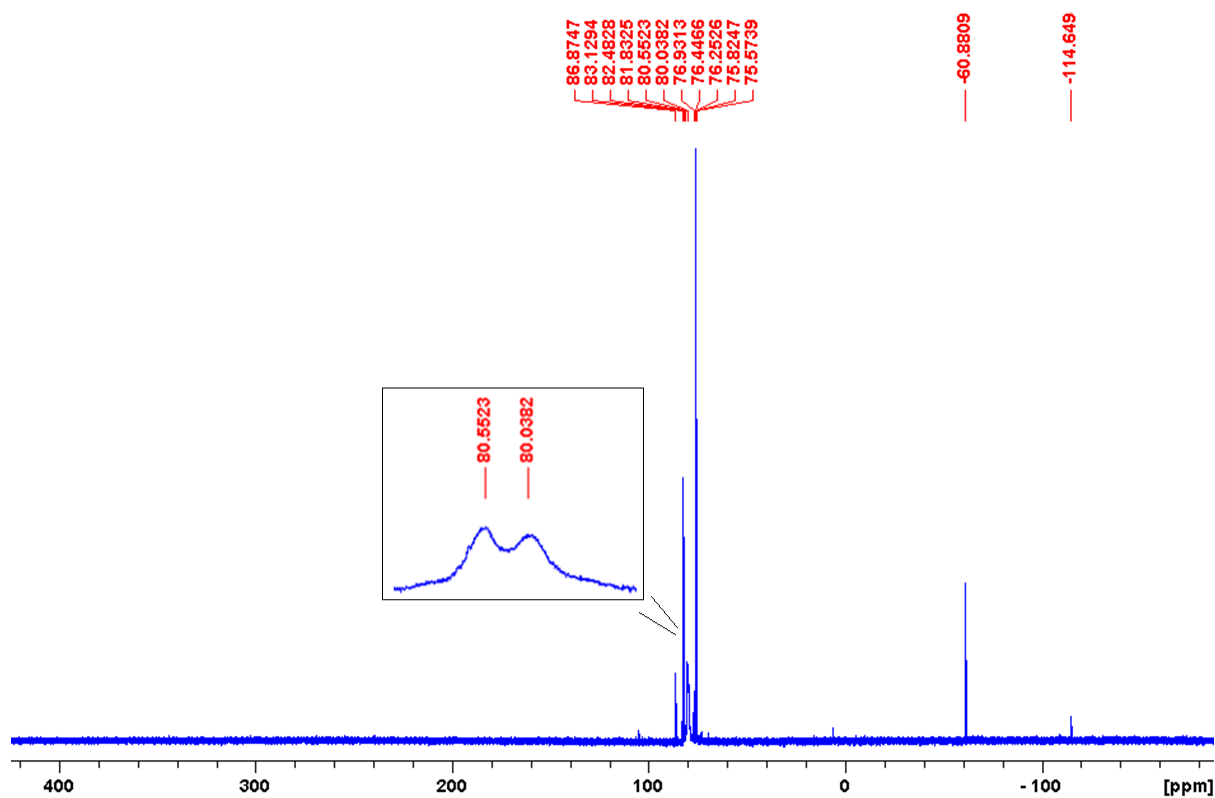


Abbildung 2.1.5: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Spektrum der Reaktionslösung.

Das Signal bei -114.6 ppm kann zwanglos dem bekannten Komplex $[(\text{OC})_5\text{W}\{\text{H}_2\text{PCH}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ zugeschrieben werden.^[139,142] Das Nebenprodukt bei 76.3 ppm konnte später einem Hydrolyseprodukt von Komplex **7b**^{Si} zugeordnet werden (siehe Abschnitt 2.2); die Natur des Nebenproduktes bei -60.9 ppm blieb ungeklärt.

Die Beobachtung derselben Signale durch zwei voneinander unabhängige Reaktionen kann als weitere Bestätigung der Bildung der isomere **15a**^{Si}, **15a'**^{Si} angesehen werden. Da die breiten Signale auf sterisch gehinderte Rotationen hindeuteten, wurde eine Hochtemperatur-NMR-Untersuchung in C_6D_6 und in 10-Grad-Schritten durchgeführt, wobei zwischen 30 °C und 70 °C gemessen wurde. Wie in Abbildung 2.1.6 zu sehen ist, werden die Signale ab einer Temperatur von 40 °C bereits deutlich schärfer; ab 50 °C lassen sich ^{183}W -Satellitensignale erkennen und bei 70 °C liegen schließlich Signale vor, welche nur eine minimale Verbreiterung aufweisen (Halbwertsbreite = 5.9 Hz bzw. 6.2 Hz, Abbildung 2.1.7). Die bei 70 °C bestimmte $^1J_{\text{W,P}}$ - und $^1J_{\text{P,H}}$ -Kopplungskonstante beträgt für beide Phosphorkerne 281.6 Hz bzw. 335.0 Hz. Die Übereinstimmung dieser zwei Kopplungskonstanten sowie deren Ähnlichkeit zu jenen von Komplex **7b**^{Si} ($^1J_{\text{W,P}} = 278.5$ Hz; $^1J_{\text{P,H}} = 334.2$ Hz) bekräftigen noch einmal das Vorliegen der Komplexe **15a**^{Si}, **15a'**^{Si}; eine weitere Produktoptimierung oder Isolierung wurde jedoch nicht unternommen.

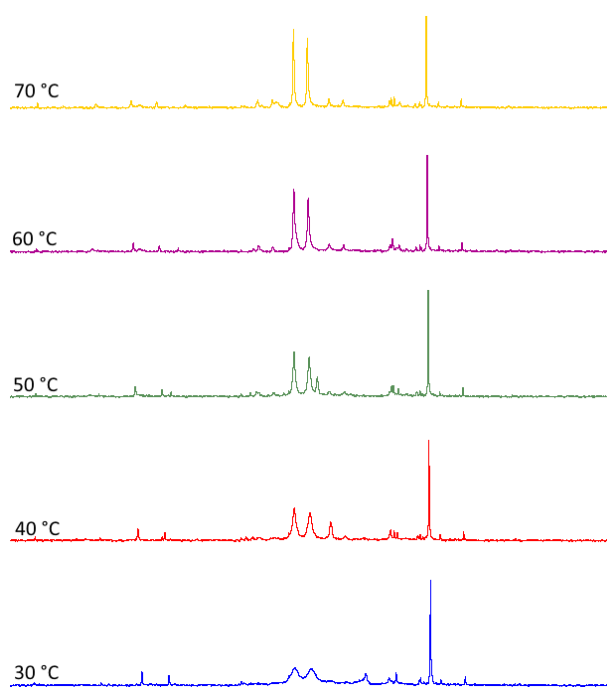


Abbildung 2.1.6: Ausschnitt der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren, welche bei Temperaturen von 30 °C bis 70 °C in 10-Grad-Schritten aufgenommen wurden.

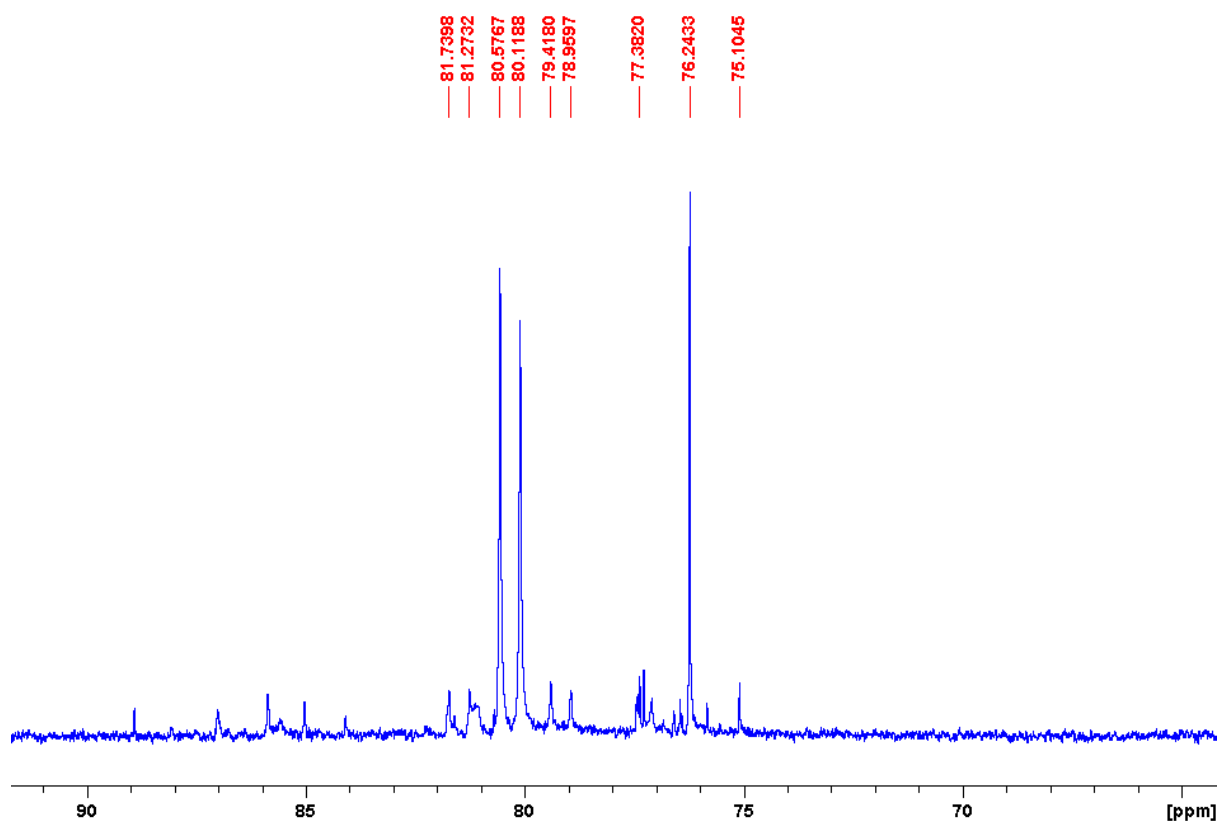
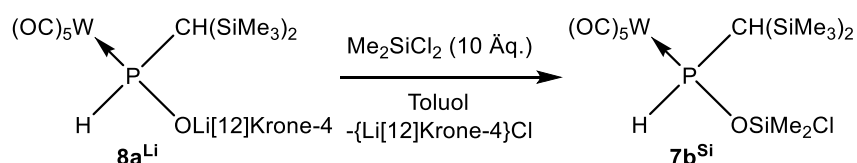


Abbildung 2.1.7: Ausschnitt des $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums der Reaktionslösung bei 70 °C.

Für die weitere Optimierung der Bildung des Monosubstitutionsproduktes **7b^{Si}** wurde das Lösungsmittel durch Toluol ersetzt, in der Hoffnung, dass die Zersetzungsreaktion von Phosphinitokomplex

$8a^{Li}$ in einem weniger polaren Lösungsmittel unterbunden, oder zumindest stark verlangsamt wird (Schema 2.1.14). Trotz der Eigenschaft von Toluol, über Kation- π -Wechselwirkungen Kationen gut zu solvatisieren,^[143] wurde eine geringe Löslichkeit von Komplex $8a^{Li}$ als polarer Verbindung erwartet. Der mit einer geringen Konzentration an $8a^{Li}$ in Lösung einhergehenden Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit kann jedoch teilweise durch eine Erhöhung der Konzentration des Elektrophils Dichlordimethylsilan entgegengewirkt werden, wie aus dem Geschwindigkeitsgesetz einer S_N2 -Reaktion hervorgeht.^[130] Daher wurden 10 Äquivalente Dichlordimethylsilan eingesetzt, um so auch eine vollständige Umsetzung von Phosphinitokomplex $8a^{Li}$ sicherzustellen.



Schema 2.1.14: Reaktion von $8a^{Li}$ mit Dimethyldichlorsilan in Toluol.

Diese Vorgehensweise war insofern erfolgreich, da $7b^{Si}$ hochselektiv (ca. 96 % nach Integration im $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum) und als einziges Nebenprodukt $7a^{Si}$ gebildet wurde, welches ca. 4 % des Produktgemischs ausmachte; eine vollständige Umsetzung des Eduktes erfolgte jedoch erst nach drei Tagen (in Diethylether nach einem Tag).

Die Reaktionsgeschwindigkeit konnte durch Temperatursteigerung weiter erhöht werden, d. h. wurde die Reaktion von $8a^{Li}$ mit Dichlordimethylsilan bei 40 °C durchgeführt, so war die vollständige Umsetzung schneller (ein Tag), jedoch entstanden auch deutlich mehr Nebenprodukte. Das gewünschte Produkt $7b^{Si}$ machte nur noch ca. 84 % des Produktgemischs aus (nach Integration im $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum) (Abbildung 2.1.8); bei Betrachtung des Spektrums in Abbildung 2.1.8 fällt vor allem das Vorliegen der Signale auf, welche weiter oben dem Produkt der zweifachen Substitution ($15a^{Si}, 15a'^{Si}$) zugeordnet wurden.

Die Tabelle 2.1.1 zeigt einen Überblick über die Optimierungsversuche der Bildungsreaktion von $7b^{Si}$.

Tabelle 2.1.1: Übersicht über die Optimierungsschritte der Synthese von Komplex $7b^{Si}$ (LM = Lösungsmittel).

Schritt	Me_2SiCl_2 [Äq.]	LM	Temperatur	Anteil $7b^{Si}$ [%]	Bemerkung
1	6	Et_2O	r. t.	86	
2	1	Et_2O	r. t.	33	58 % $15a^{Si}, 15a'^{Si}$
3	10	Toluol	r. t.	96	
4	10	Toluol	40 °C	84	9 % $15a^{Si}, 15a'^{Si}$

Zusammenfassend liegen optimale Bedingungen für die Bildung von Komplex **7b^{Si}** bei einer Reaktionsführung bei Raumtemperatur, der Verwendung eines Überschusses an Silan sowie unter Verwendung von Toluol als Lösungsmittel vor (Optimierungsschritt 3 in Tabelle 2.1.1). Später wurde festgestellt, dass die Menge an Dichlordimethylsilan ohne Selektivitätseinbuße auf fünf Äquivalente reduziert werden kann.

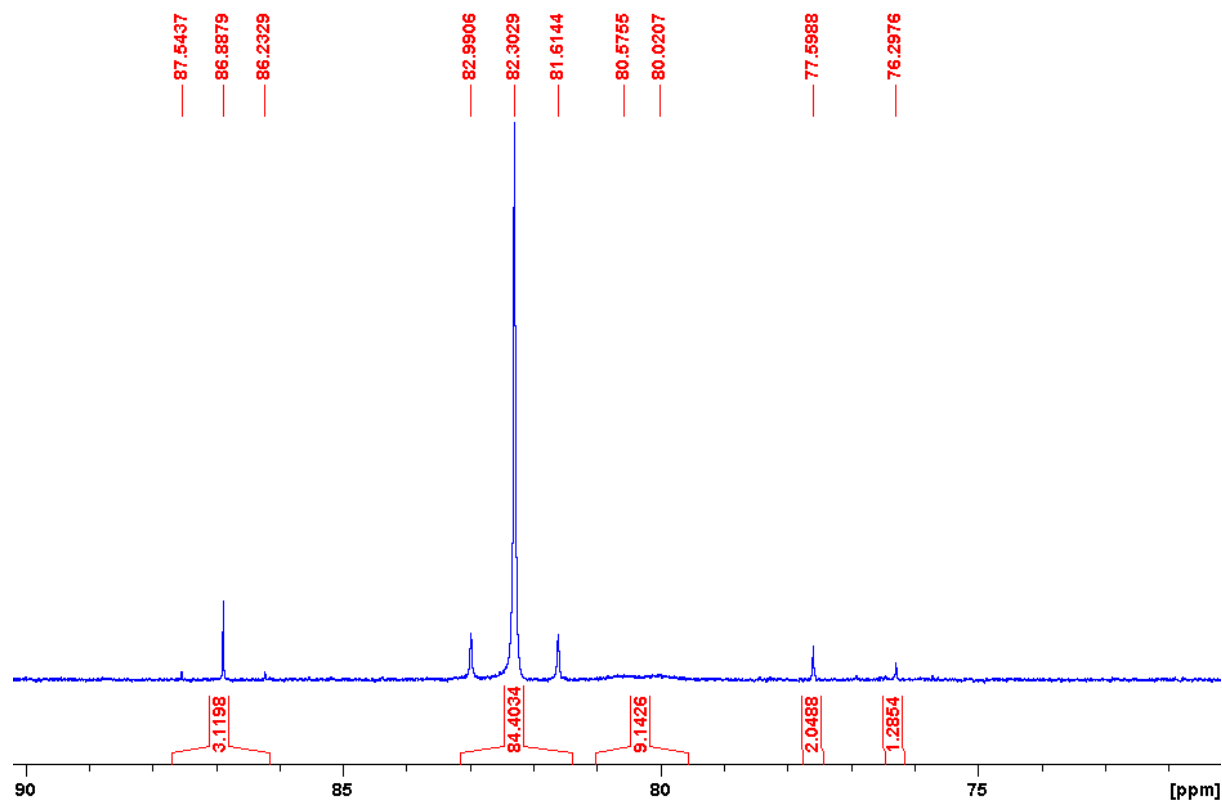


Abbildung 2.1.8: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Spektrum der Reaktionslösung der Reaktion von **8a^U** mit Dichlordimethylsilan in Toluol bei 40 °C.

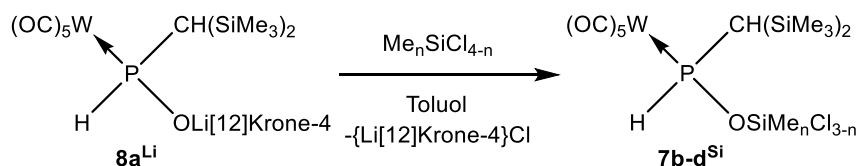
Die Beobachtung, dass Komplex **7b^{Si}** in *n*-Pentan selbst bei -100 °C nur in geringen Mengen ausfällt, was der ausgeprägten lösungsvermittelnden Eigenschaft der Silylgruppen^[144] zugeschrieben wurde, legte nahe, dass Komplex **7b^{Si}** in sehr polaren Lösungsmitteln, wie z. B. Acetonitril, weniger bzw. schwerlöslich sein sollte. Tatsächlich zeigte sich, dass Komplex **7b^{Si}** in Acetonitril nur schwer löslich ist. Die Aufarbeitung von Komplex **7b^{Si}** erfolgte daher durch Waschen des Rückstandes mit Acetonitril, was zu dessen Isolierung in 72-prozentiger Ausbeute führte; dennoch mussten auch geringe Ausbeuteverluste in Kauf genommen werden. Um dies unter Umständen zu vermeiden, wurde auch die Trennung mittels Tieftemperatur-Säulenchromatographie untersucht, wobei jedoch immer eine unselektive Zersetzung beobachtet wurde, durch welche Mischungen der Zersetzungsprodukte mit einem Anteil an Komplex **7b^{Si}** von maximal 30 % erhalten wurden. Dies ist auf die hohe Reaktivität der Si-Cl-Bindung gegenüber Wasser zurückzuführen,^[112] infolge welcher selbst Spuren von Wasser eine Hydrolyse bewirken (siehe folgendes Kapitel, 2.2.1) oder auch zur Ausbildung einer Bindung mit der Oberfläche der festen Phase führen kann. Diese Eigenschaft von Silizium-Chlor-

Bindungen wird auch zur Herstellung von silanisiertem Kieselgel ausgenutzt.^[145] Der Prozess kann auch auf Aluminiumoxid abstrahiert werden, da es ebenfalls, wie Siliziumdioxid über -OH-Gruppen auf der Oberfläche verfügt,^[146] welche mit Chlorsilanen unter Abspaltung von Chlorwasserstoff reagieren können.

Das Massenspektrum von **7b^{Si}** zeigt neben dem Molekülionenpeak (m/z 624.0, 20 %) Fragmente, die aus dem für Carbonyl-Metallkomplexe üblichen stufenweisen Verlust von Carbonyl-Liganden^[147] herrühren. Der Basispeak (m/z 73.0, 100 %) ist einem Trimethylsilyl-Kation zuzuordnen, was typisch für Verbindungen ist, die Trimethylsilylgruppen enthalten,^[112] und auch für nahezu alle im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen charakteristisch ist.

Durch langsames Verdampfen einer *n*-Pentanlösung von Komplex **7b^{Si}** konnten Einkristalle erhalten werden, welche sich für die Einkristallröntgenstrukturanalyse eignen. Die erhaltene Molekülstruktur bestätigt die Konstitution des Produktes (Abbildung 2.1.9). Eine Betrachtung der Bindungslängen und -winkel erfolgt unter Vergleich mit den Daten anderer Derivate gegen Ende dieses Abschnitts.

Nachdem die Reaktionsbedingungen für die Reaktion von **8a^{Li}** mit Dichlordimethylsilan optimiert wurden, konnte das Reaktionsprotokoll auch mit Erfolg auf Trichlormethylsilan und Tetrachlorsilan angewendet werden (Schema 2.1.15).



Schema 2.1.15: Allgemeines Reaktionsschema für die Reaktion von **8a^{Li}** mit $\text{Me}_n\text{SiCl}_{4-n}$ ($n = 2$ (**b**), 1 (**c**), 0 (**d**)).

Überraschenderweise führte sowohl die Reaktion mit Trichlormethylsilan als auch mit Tetrachlorsilan hochselektiv zu den Komplexen **7c^{Si}** und **7d^{Si}**. Das schon vorher beobachtete Nebenprodukt **7a^{Si}** wird bei der Reaktion mit Trichlormethylsilan lediglich in Spuren gebildet (ca. 1 % nach Integration), wohingegen es bei der Reaktion mit Tetrachlorsilan gar nicht beobachtet wurde. Dies lässt sich vermutlich durch die höhere Elektrophilie des Siliziumatoms der höherchlorierten Silane erklären, welche mit einer höheren Reaktivität und schnelleren Reaktion einhergeht; erstaunlich ist in diesem Zusammenhang das Ausbleiben einer zweifachen Substitution.

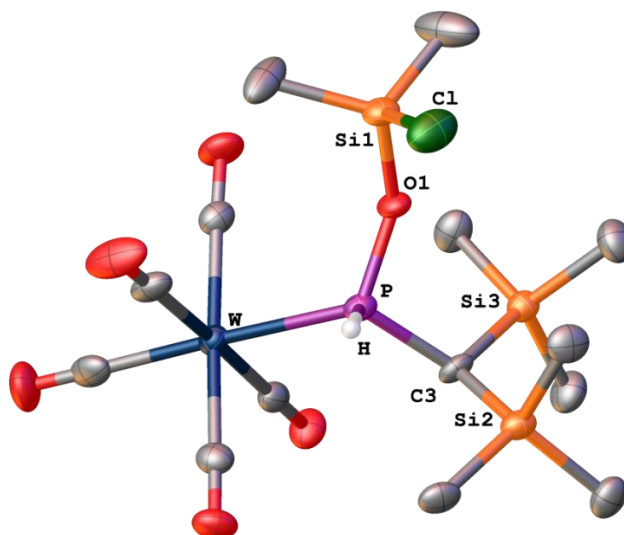


Abbildung 2.1.9: Molekülstruktur von Komplex **7b^{Si}** im Einkristall; Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die H-Atome wurden bis auf die P-H-Funktion der Übersichtlichkeit halber weggelassen; für weitere Informationen siehe Anhang 7.1.1.

Die Komplexe **7c^{Si}** und **7d^{Si}** wurden analog zu Komplex **7b^{Si}** isoliert. Die Tabelle 2.1.2 gibt ausgewählte NMR-spektroskopische Daten der Komplexe **7a-d^{Si}** wieder; die Werte für Komplex **7a^{Si}** wurden zwecks Vergleichbarkeit selbst in C₆D₆ bestimmt, wobei auch zum ersten Male die chemische Verschiebung der Siliziumatome dieses Komplexes bestimmt wurde.

Tabelle 2.1.2: Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten der Komplexe **7a-d^{Si}** in C₆D₆.

	$\delta^{31}\text{P}$ [ppm]	$^1J_{\text{W,P}}$ [Hz]	$^1J_{\text{P,H}}$ [Hz]	$\delta^1\text{H}$ (H-P) [ppm]	$\delta^{29}\text{Si}$ (O-Si) [ppm]	$^2J_{\text{P,Si}}$ [Hz]
7a^{Si}	76.4	275.8	326.3	8.20	20.3	12.3
7b^{Si}	82.3	278.5	334.2	8.33	13.1	14.8
7c^{Si}	89.7	281.7	339.0	8.42	-12.5	16.8
7d^{Si}	98.8	285.0	340.9	8.46	-44.6	17.0

Ein Vergleich der Daten aus Tabelle 2.1.2 zeigt einen klaren Trend einer Tieffeld-Verschiebung der ³¹P- und ¹H-NMR-Signale, was auf den zunehmenden Chlorgehalt der Siloxygruppen zurückzuführen ist, d. h. es kann auf eine höhere Gruppenelektro negativität geschlossen werden, welche zu einer Entschirmung des Phosphorkerns führt.

Die chemische Verschiebung der Siliziumatome der Siloxygruppe zeigt den typischen Trend einer Tieffeld-Verschiebung gegenüber Tetramethylsilan für eine kleine Anzahl elektronegativer Substituenten (Komplex **7b^{Si}**), welcher für eine größere Anzahl elektronegativer Substituenten in einen Hochfeld-Trend übergeht (Komplexe **7c,d^{Si}**).^[144,148] Dieser Trend beruht auf der negativen Hyperkonjugation (α -Silyl-Effekt):^[112,149] Infolge der Donierung von Elektronendichte aus den freien Elektronen-

paaren des Sauerstoffatoms bzw. der Chloratome in passende σ^* -Orbitale am Siliziumatom wird dessen Kern abgeschirmt.^[148] Ein Vergleich der chemischen Verschiebung des Siliziumatoms in Tetraiodsilan ($\delta^{29}\text{Si} = -351.7$ ppm) gegenüber jenem in Tetrachlorsilan ($\delta^{29}\text{Si} = -20.0$ ppm) macht den dennoch starken Einfluss der Elektronegativität deutlich.^[150] Die $^2J_{\text{P,Si}}$ -Kopplungskonstante steigt in Richtung eines höheren Chlorgehalts leicht an, da durch die Einführung elektronegativer Substituenten der s-Anteil der Si-O-Bindung erhöht wird (siehe oben).

Die steigenden $^1J_{\text{P,H}}$ - sowie $^1J_{\text{W,P}}$ -Kopplungskonstanten weisen im selben Sinne auf eine höhere Gruppenelektronegativität der Siloxygruppen mit einem höheren Chlorgehalt hin, wie aus der *Pople-Santry-Gleichung*^[138] und der *Bent'schen Regel*^[132] folgt. In Abschnitt 2.1.7 wird unter Zugrundelegung der Arbeiten von *Verkade*,^[151] *Fischer*^[137] und *Schumann*^[136] versucht, die Gruppenelektronegativitäten der Tetreloxy-Substituenten der synthetisierten Präkursoren in semiempirischer Weise über die $^1J_{\text{W,P}}$ -Kopplungskonstanten zu berechnen.

Die Schmelzpunkte der Komplexe **7a-d**^{Si} zeigen erwartungsgemäß^[152] einen Trend zu höheren Schmelzpunkten für einen höheren Chlorierungsgrad des Siliziumatoms, da in derselben Richtung das Molekulargewicht steigt (Tabelle 2.1.3).

Tabelle 2.1.3: Vergleich des Schmelzpunkts von Komplex **7a**^{Si[123]} mit den gemessenen Werten der Komplexe **7b-d**^{Si}.

Komplex	7a ^{Si[123]}	7b ^{Si}	7c ^{Si}	7d ^{Si}
Schmelzpunkt [°C]	58	76	83	87

Die Massenspektren der Komplexe **7c,d**^{Si} zeigen, ähnlich zu Komplex **7b**^{Si} neben dem Molekülionenpeak (m/z 643.9, 18 % bzw. m/z 663.9, 10 %) Fragmentpeaks infolge eines sukzessiven Verlusts von Carbonyl-Liganden sowie einen Basispeak, welcher sich einem Trimethylsilyl-Kation zuschreiben lässt (m/z 73.1, 100 % bzw. m/z 73.0, 100 %).

Die Infrarotspektren der Komplexe **7b-d**^{Si} zeigen, wie für $\text{W}(\text{CO})_5$ -Fragmente mit C_{4v} -Symmetrie erwartet, drei Absorptionsbanden,^[153–155] wobei insbesondere bei den Komplexen **7b**^{Si} und **7d**^{Si} Schultern sichtbar sind, welche auf eine Symmetrierniedrigung hindeuten. Die Hauptabsorptionsbande zeigt für die Komplexe **7b-d**^{Si} einen schwachen hypsochromen Trend für einen höheren Chlorgehalt (**7b**^{Si}: 1896 cm^{-1} ; **7c**^{Si}: 1906 cm^{-1} ; **7d**^{Si}: 1909 cm^{-1}); dies entspricht der Erwartung, da Carbonylkomplexe mit elektronenarmen Phosphanliganden entsprechend schwächere Rückbindungen in das antibindende π^* -Orbital des Carbonyl-Liganden ausbilden.^[155] Des Weiteren zeigen die Komplexe **7b-d**^{Si} jeweils eine starke Bande (**7b**^{Si} 1250 cm^{-1} , **7c**^{Si} 1255 cm^{-1} und **7d**^{Si} 1254 cm^{-1}), welche sich einer gekoppelten P-O-Si-Schwingung zuordnen lassen.^[156]

Es gelang ebenfalls, messbare Einkristalle von $7c^{Si}$ und $7d^{Si}$ durch Verdampfen einer gesättigten *n*-Pentan-Lösung zu erhalten, und durch Einkristallröntgenstrukturanalyse zu vermessen (Abbildung 2.1.10); in der Struktur von $7c^{Si}$ sind das Kohlenstoffatom C1 sowie das Chloratom Cl2 fehlgeordnet und wurden infolgedessen auf Splitpositionen verfeinert (C1: 0.8:0:2; Cl2: 0.4:0.6; für weitere Informationen siehe Anhang 7.1.2). Die erhaltenen Kristallstrukturen erlauben einen Vergleich der Bindungslängen und -winkel der neu synthetisierten Komplexe $7b-d^{Si}$ mit jenen des bereits bekannten Derivats $7a^{Si[123]}$ (Tabelle 2.1.4).

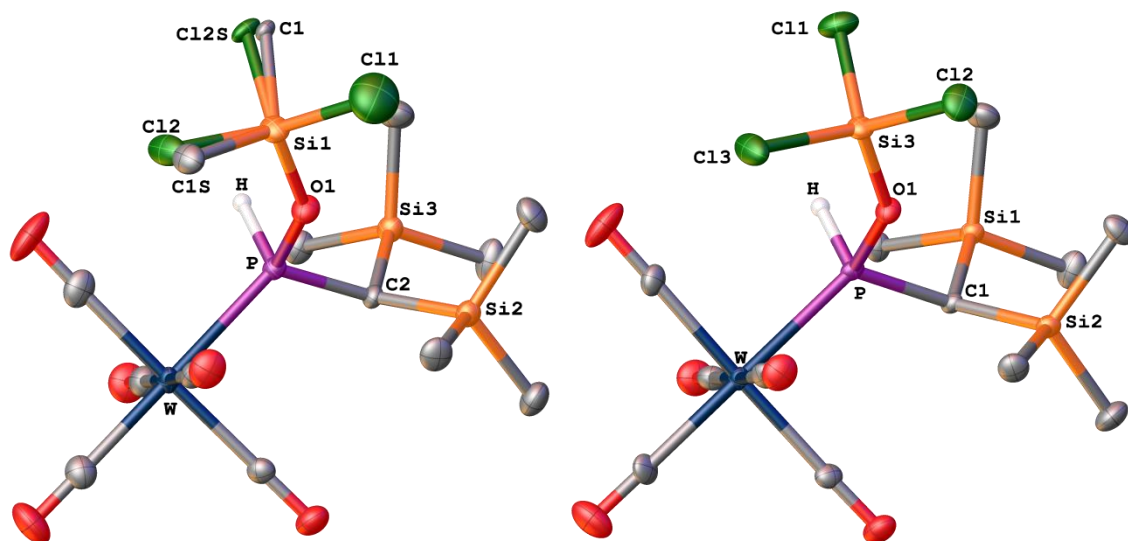


Abbildung 2.1.10: Molekülstrukturen der Komplexe $7c^{Si}$ (links) und $7d^{Si}$ (rechts) im Einkristall; Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die H-Atome wurden bis auf die P-H-Funktion der Übersichtlichkeit halber weggelassen; für weitere Informationen siehe Anhänge 7.1.2 und 7.1.3.

Tabelle 2.1.4: Vergleich ausgewählter Bindungslängen d und -winkel ϕ der Komplexe $7a^{Si[123]}$ sowie $7b-d^{Si}$.

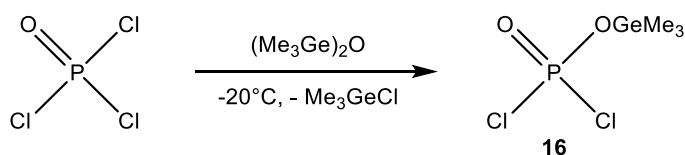
Komplex	$7a^{Si[123]}$	$7b^{Si}$	$7c^{Si}$	$7d^{Si}$
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
Atome	d [Å]			
W-P	2.4822(13)	2.476(2)	2.4660(11)	2.4524(15)
P-C	1.813(4)	1.821(7)	1.807(4)	1.809(5)
P-O	1.605(3)	1.623(5)	1.642(3)	1.655(4)
O-Si	1.661(3)	1.645(5)	1.618(3)	1.598(4)
Atome	ϕ [°]			
W-P-C	117.31(14)	117.4(3)	118.86(13)	119.64(18)
W-P-O	118.50(13)	118.3(2)	117.86(12)	118.03(15)
C-P-O	103.75(18)	103.7(3)	103.31(17)	102.7(2)
P-O-Si	141.7(2)	141.3(3)	140.3(2)	139.8(3)

Zunächst lässt sich feststellen, dass die Komplexe **7a^{Si}** und **7b^{Si}** beide in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ kristallisieren, wohingegen die Komplexe **7c^{Si}** und **7d^{Si}** in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ kristallisieren. Beim Vergleich der Bindungslängen der Komplexe **7a-d^{Si}** fällt auf, dass sich die W-P-Bindungslänge in Richtung eines höheren Chlorierungsgrades am Siliziumatom der Siloxygruppe sukzessiv verkürzt. Dies kann auf die weiter oben beschriebene Erhöhung der s-Anteils der W-P-Bindung am Phosphoratom zurückgeführt werden, da die Steigerung des Anteils von kernnahen s-Elektronen an einer Bindung zur Verkürzung derselben führt. Die P-C-Bindungslänge liegt hingegen in allen Komplexen in guter Übereinstimmung. Ein interessanter Aspekt ist die Vergrößerung der P-O-Bindungslänge in Richtung eines höheren Chlorierungsgrades am Siliziumatom des Siloxy-Substituenten, welche mit einer Verringerung der O-Si-Bindungslänge einhergeht. In den Komplexen **7a^{Si}** und **7b^{Si}** liegt hierdurch das Sauerstoffatom, welches sich zwischen dem Phosphoratom und dem Siliziumatom befindet näher an ersterem, in den Komplexen **7c^{Si}** und **7d^{Si}** dagegen befindet sich das Sauerstoffatom näher an letzterem.

Bei Betrachtung der Bindungswinkel fällt auf, dass die Winkel um das Phosphoratom relativ konstant bleiben; lediglich der W-P-C-Winkel nimmt in Richtung eines höheren Chlorierungsgrades leicht zu. In selbiger Richtung lässt sich eine Verringerung des (infolge negativer Hyperkonjugation) großen P-O-Si-Bindungswinkels feststellen.

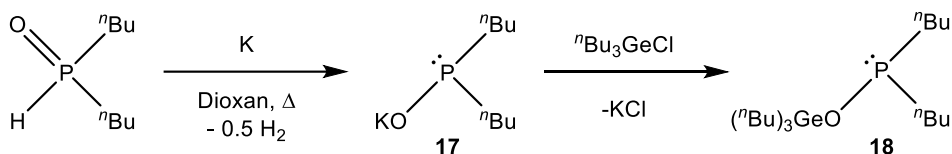
2.1.3 Einleitung zu Germoxyphosphankomplexen

Das erste Germoxyphosphan wurde 1961 von *Schmidt* berichtet. Durch die Umsetzung von Phosphorylchlorid mit Hexamethyldigermoxan wurde Verbindung **16** erhalten (Schema 2.1.16).^[157]



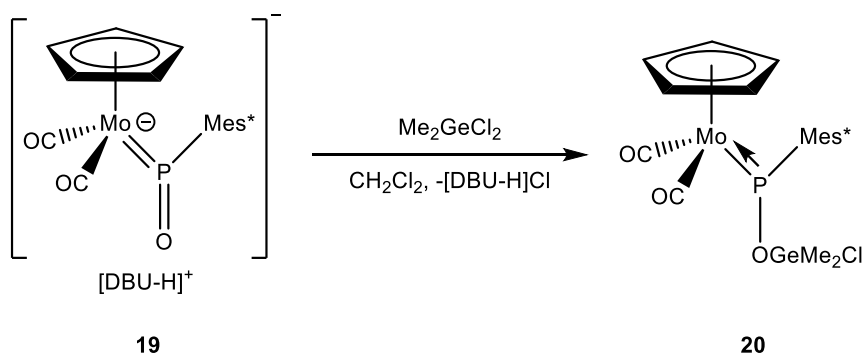
Schema 2.1.16: Synthese von Dichlor(trimethylgermyloxy)phosphanoxid (**16**) nach *Schmidt*.^[157]

Die erste Phosphor(III)-Verbindung mit einem P-O-Ge-Strukturmotiv wurde 1967 von *Issleib* beschrieben. Durch die Umsetzung von Dibutylphosphanoxid mit Kalium wurde Kaliumdibutylphosphinit (**17**) gebildet, welches explizit durch die Reaktion mit der tautomeren phosphinigen Säure entsteht. Letzteres reagierte anschließend in einer Salzeliminierungsreaktion mit Tributylchlorgerman unter Bildung von **18** (Schema 2.1.17).^[158]



Schema 2.1.17: Synthese von Di-*n*-butyl(tri-*n*-butylgermyloxy)phosphan (**18**) nach *Issleib*.^[158]

Den ersten Germyoxyphosphankomplex (**20**) stellte *Alonso et al.* im Jahre 2010 vor; dieser wurde durch Reaktion des anionischen Molybdänkomplexes **19** mit Dichlordimethylgerman erhalten (Schema 2.1.18).^[159]

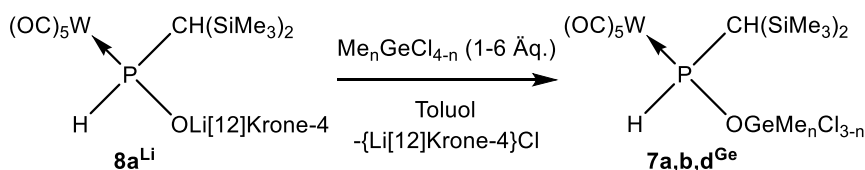


Schema 2.1.18: Synthese von **20** nach *Alonso* (DBU = 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en).^[159]

Die letzten beiden Beispiele nutzen eine Phosphinitofunktion zur Ausbildung des P-O-Ge-Strukturmotivs, und erinnern somit an die im vorangegangenen Abschnitt vorgestellten Reaktionen von Phosphinitokomplex **8a^{Li}** mit Chlorsilanen.

2.1.4 Synthese von Germyoxyphosphankomplexen

Nachdem die Synthese von Siloxyphosphankomplexen durch Reaktion von Phosphinitokomplex **8a^{Li}** mit Chlorsilanen der allgemeinen Formel $\text{Me}_n\text{SiCl}_{4-n}$ gelang (siehe Abschnitt 2.1.2), wurde die Abstraktion selbiger Synthesestrategie auf die Bildung analoger Germaniumverbindungen untersucht, da Germanium ein schweres Homologes von Silizium darstellt und folglich ähnlichen Gesetzmäßigkeiten folgen sollte (Schema 2.1.19).



Schema 2.1.19: Allgemeines Reaktionsschema für die Reaktion von **8a^{Li}** mit $\text{Me}_n\text{GeCl}_{4-n}$ ($n = 3$ (a), 2 (b), 0 (d)).

Im Falle der Reaktion mit Chlortrimethylgerman, wurde auf den Einsatz eines Überschusses desselben verzichtet, da ohnehin nur eine Einfachsubstitution am Germaniumatom möglich ist. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wurde die hochselektive Bildung eines Produkts beobachtet, welches nach Integration der Signale ca. 97 % des Produktgemischs ausmachte und aufgrund der Ähnlichkeit der NMR-Charakteristika ($\delta(^{31}\text{P}) = 75.7 \text{ ppm}$, $^1J_{\text{W,P}} = 270.5 \text{ Hz}$, $^1J_{\text{P,H}} = 315.3 \text{ Hz}$) zu jenen von Komplex **7a^{Si}** ($\delta(^{31}\text{P}) = 76.4 \text{ ppm}$, $^1J_{\text{W,P}} = 275.8 \text{ Hz}$, $^1J_{\text{P,H}} = 326.3 \text{ Hz}$) dem gewünschten Produkt **7a^{Ge}** zugeordnet wurde.

Das im Vergleich zur analogen Siliziumverbindung (**7a^{Si}**) leicht ins Hochfeld verschobene Signal mitsamt kleinerer $^1J_{\text{W,P}}$ - sowie $^1J_{\text{P,H}}$ -Kopplungskonstanten entspricht indessen nicht der Erwartung, sondern steht im Gegensatz zu dieser. Angesichts des höheren Elektronegativitätswertes des Germaniums gegenüber jenem des Siliziums (zum Vergleich: Si = 1.74; Ge = 2.31, nach *Sanderson*^[160]) entsprächen ein ins Tieffeld verschobenes Signal, sowie infolge eines höheren s-Anteils am Phosphoratom in den Bindungen zum Wolfram- und dem Wasserstoffatom höhere $^1J_{\text{W,P}}$ - sowie $^1J_{\text{P,H}}$ -Kopplungskonstanten der Erwartung (siehe hierzu auch Abschnitt 2.1.2). *Heurich* beschrieb für zwei verwandte und zueinander analoge Triphenylsiloxy- und Triphenylgermoxy-substituierte Pentacarbonylwolfram(0)-Phosphorkomplexe denselben kontraintuitiven Trend.^[161] Die in Abschnitt 2.1.7 berechneten Gruppenelektronegativitäten bestätigen den beobachteten Zusammenhang.

Die Reaktion von Komplex **8a^{Li}** mit Dichlordimethylgerman wurde unter Nutzung von sechs Äquivalenten des Germans durchgeführt (Schema 2.1.19).

Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigte, dass in einer hochselektiven Reaktion ein Produkt erhalten wurde, welches ca. 96 % (nach Integration) des Produktgemischs ausmachte; das Signal bei 81.5 ppm ($^1J_{\text{W,P}} = 273.7 \text{ Hz}$; $^1J_{\text{P,H}} = 325.7 \text{ Hz}$), wurde dem gewünschten Produkt **7b^{Ge}** zugeordnet, da es angesichts des stärker elektronenziehenden Substituenten erwartungsgemäß eine leichte Tieffeld-Verschiebung samt erhöhter Kopplungskonstanten im Vergleich zu **7a^{Ge}** aufweist. Die Komplexe **7b^{Si}** und **7b^{Ge}** zeigen denselben kontraintuitiven NMR-Trend wie **7a^{Si}** und **7a^{Ge}**.

Anschließend wurde die Reaktion von **8a^{Li}** mit sechs Äquivalenten Tetrachlorgerman untersucht (Schema 2.1.19). Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigte die Bildung eines Hauptproduktes (ca. 58 % nach Integration) mit einem breiten Signal bei 100.9 ppm (Halbwertsbreite 130 Hz), sowie eines Nebenproduktes mit einem Signal bei 84.6 ppm (Abbildung 2.1.11). Eine genauere Betrachtung des breiten Signals ließ ein darin liegendes weiteres Produktsignal mit einer chemischen Verschiebung von 101.6 ppm erkennen. Angesichts der ähnlichen chemischen Verschiebung des analogen Komplexes **7d^{Si}** ($\delta(^{31}\text{P}) = 98.8 \text{ ppm}$) wurde vermutet, dass es sich um das gewünschte Produkt **7d^{Ge}**

handeln muss. Diese Vermutung ließ sich nach der im folgenden Absatz beschriebenen Isolierung bestätigen; indes überraschte das beobachtete breite Signal, welches auf sterisch gehinderte Rotationen im Molekül hinwies. Zudem weist Komplex **7d**^{Ge} im Gegensatz zu den Komplexen **7a-b**^{Ge}, die erwartete, leichte Tieffeld-Verschiebung gegenüber der analogen Siliziumverbindung auf. Das Nebenprodukt bei 84.6 ppm wurde später als Hydrolyseprodukt (**8a**^H) von Komplex **7d**^{Ge} identifiziert (siehe Abschnitt 2.2), was ob der Tatsache, dass die Reaktion in einer Glovebox unter Verwendung von durch Kalium getrocknetem Toluol durchgeführt wurde, verwunderte, insbesondere da die beobachtete Produktverteilung reproduzierbar war; das zur Aufnahme des NMR-Spektrums verwendete Benzol-*d*₆ wurde über geeignetem^[162] Molekularsieb (4 Å) gelagert.

Die Reinigung der Komplexe **7a,b,d**^{Ge} erfolgte analog zu den Komplexen **7b-d**^{Si}. Auf diese Weise konnten die Komplexe **7a,b,d**^{Ge} in Ausbeuten von 81 %, 76 % bzw. 72 % als beige-weißer Feststoff isoliert und sukzessiv charakterisiert werden. Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten der Komplexe **7a,b,d**^{Ge} werden in Tabelle 2.1.5 wiedergegeben.

Tabelle 2.1.5: Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten der Komplexe **7a,b,d**^{Ge}.

	$\delta^{31}\text{P}$ [ppm]	$^1J_{\text{W,P}}$ [Hz]	$^1J_{\text{P,H}}$ [Hz]	$\delta^1\text{H}$ (H-P) [ppm]
7a ^{Ge}	75.7	270.5	315.3	8.22
7b ^{Ge}	81.5	273.7	325.7	8.38
7d ^{Ge}	100.9	280.3	332.2	8.56

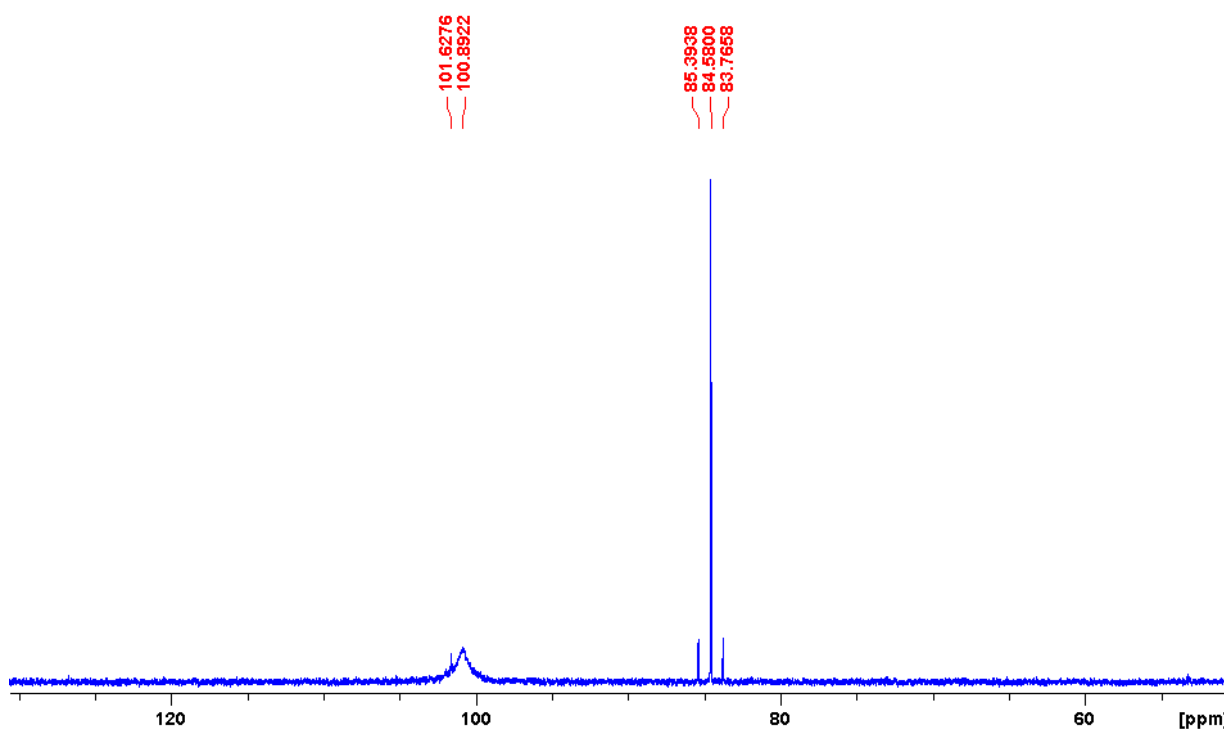


Abbildung 2.1.11: Ausschnitt des ³¹P{¹H}-NMR-Spektrums des Produktgemischs.

Bei Betrachtung der Daten aus Tabelle 2.1.5 wird ein Tieffeld-Trend für die chemische Verschiebung des Phosphoratoms und des daran gebundenen Wasserstoffatoms in Richtung eines höheren Chlorierungsgrades des Germyoxy-Substituenten beobachtet; in derselben Richtung steigen die $^1J_{W,P}$ - sowie die $^1J_{P,H}$ -Kopplungskonstante erwartungsgemäß an. Derselbe Trend wurde bereits bei den analogen Siliziumverbindungen **7a**^{Si} gefunden und diskutiert. Die Gesamtdifferenz der $^1J_{W,P}$ -Kopplungskonstanten zwischen **7a**^{Ge} und **7d**^{Ge} ist mit 9.8 Hz vergleichbar mit jener zwischen den analogen Siliziumverbindungen **7a**^{Si} und **7d**^{Si} (9.2 Hz), woraus sich schließen lässt, dass die Gruppenelektro negativität infolge der Einführung von Chlorfunktionen in beiden Fällen ähnlich ansteigt, wiewohl der absolute Wert der Germaniumverbindungen geringer ist (siehe auch Abschnitt 2.1.7).

Zur Unterscheidung des Protonensignals der Trimethylgermyoxygruppe in Komplex **7a**^{Ge} von jenen der beiden Trimethylsilylgruppen wurde ein $^1H,^{29}Si$ -HMBC-NMR-Spektrum aufgenommen (Abbildung 2.1.12). Das Spektrum erlaubt die Zuordnung der Signale bei 0.05 ppm und 0.27 ppm zu den beiden Trimethylsilylgruppen, da diese jeweils einen Kreuzpeak mit den Signalen im $^{29}Si\{^1H\}$ -NMR-Spektrum bei -0.1 ppm und 1.4 ppm aufweisen; folglich muss das 1H -Signal bei 0.30 ppm der Trimethylgermyoxygruppe entstammen.

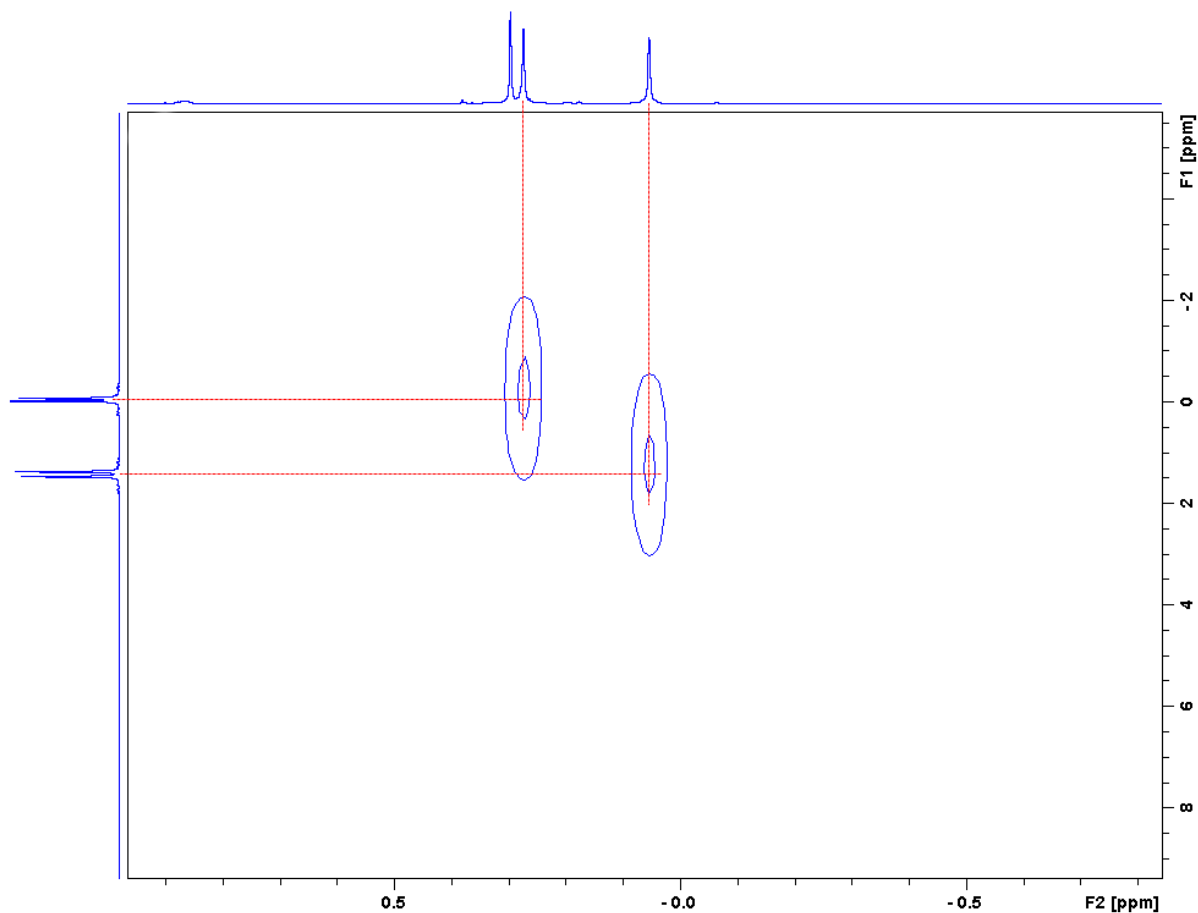


Abbildung 2.1.12: Ausschnitt des $^1H,^{29}Si$ -HMBC-NMR-Spektrums von Komplex **7a**^{Ge} (x: 1H ; y: ^{29}Si).

Das ^1H -NMR-Spektrum vom Komplex 7d^{Ge} zeigt wie das ^{31}P -NMR-Spektrum breite Signale, welche sich jedoch dem gewünschten Produkt zuordnen lassen (Abbildung 2.1.13): Dies sind ein Dublett für die P-H-Funktion bei 8.56 ppm, ein Signal des Methin-Protons bei 0.94 ppm sowie zwei Signale bei 0.24 und 0.13 ppm, welche den beiden Trimethylsilylgruppen entsprechen; interessanterweise weist das Signal bei 0.24 ppm eine Dublett-Aufspaltung von 1.8 Hz auf, welche einer $^4J_{\text{P,H}}$ -Kopplung entstammen muss; die Signale der P-H-Funktion und der Methingruppe weisen eine Multipllett-Aufspaltung auf. Das mit einem Stern markierte Signal lässt sich auf Spuren von Schliiffett zurückführen.^[163] In den $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren wurden ebenfalls breite Signale gefunden; insbesondere die Beobachtung eines Triplets anstatt eines erwarteten Dubletts für die *cis*-ständigen Carbonyl-Liganden des Pentacarbonylwolfram(0)-Fragments ließ angesichts eines der Erwartung entsprechenden Dubletts für den *trans*-ständigen Carbonyl-Liganden die Vermutung aufkommen, dass möglicherweise zwei der *cis*-ständigen Carbonyl-Liganden eine Wechselwirkung mit einem oder zweien der Chloratome der Trichlorgermoxygruppe erfahren (Abbildung 2.1.14). Das beobachtete Signal ließe sich in einem solchen Falle als Überlagerung zweier Dublettsignale interpretieren.

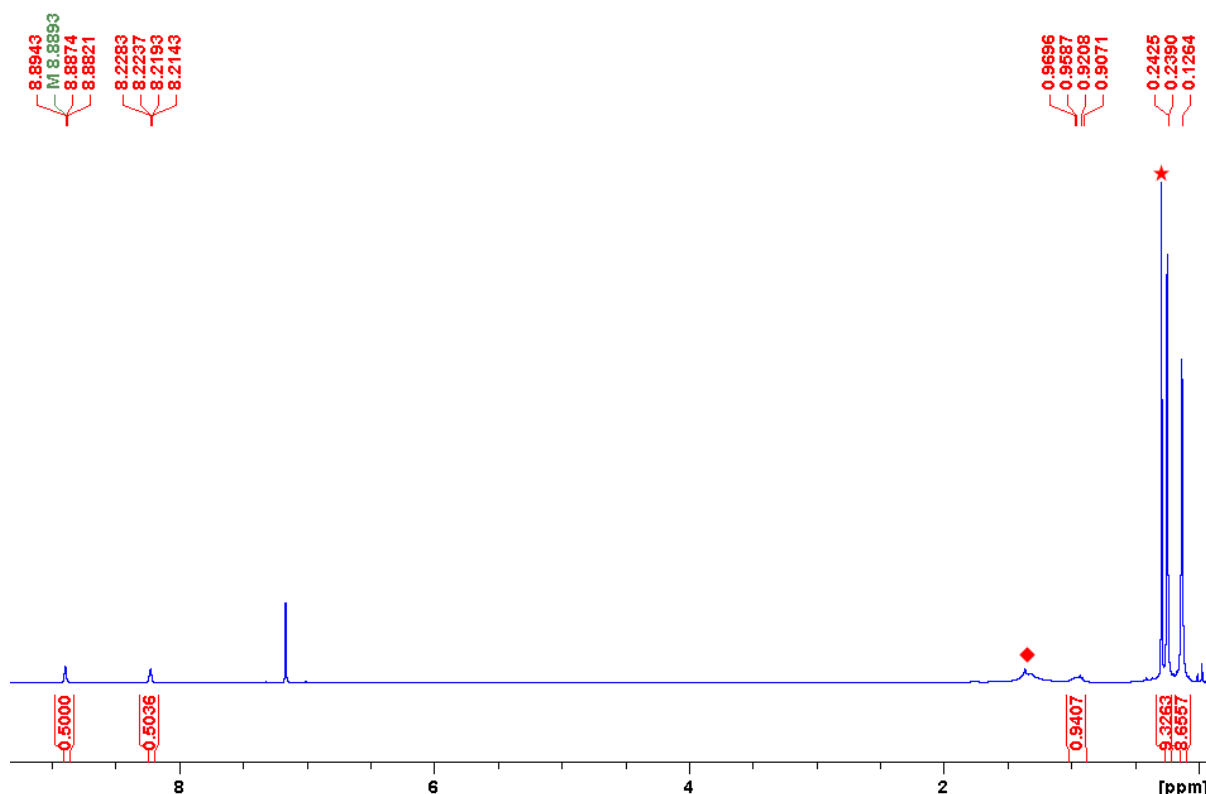


Abbildung 2.1.13: ^1H -NMR-Spektrum von 7d^{Ge} . Das mit einem Stern markierte Signal lässt sich auf Spuren des verwendeten Schliiffettes zurückführen;^[163] das mit einer roten Raute markierte Signal muss von Lösungsmittelspuren stammen.

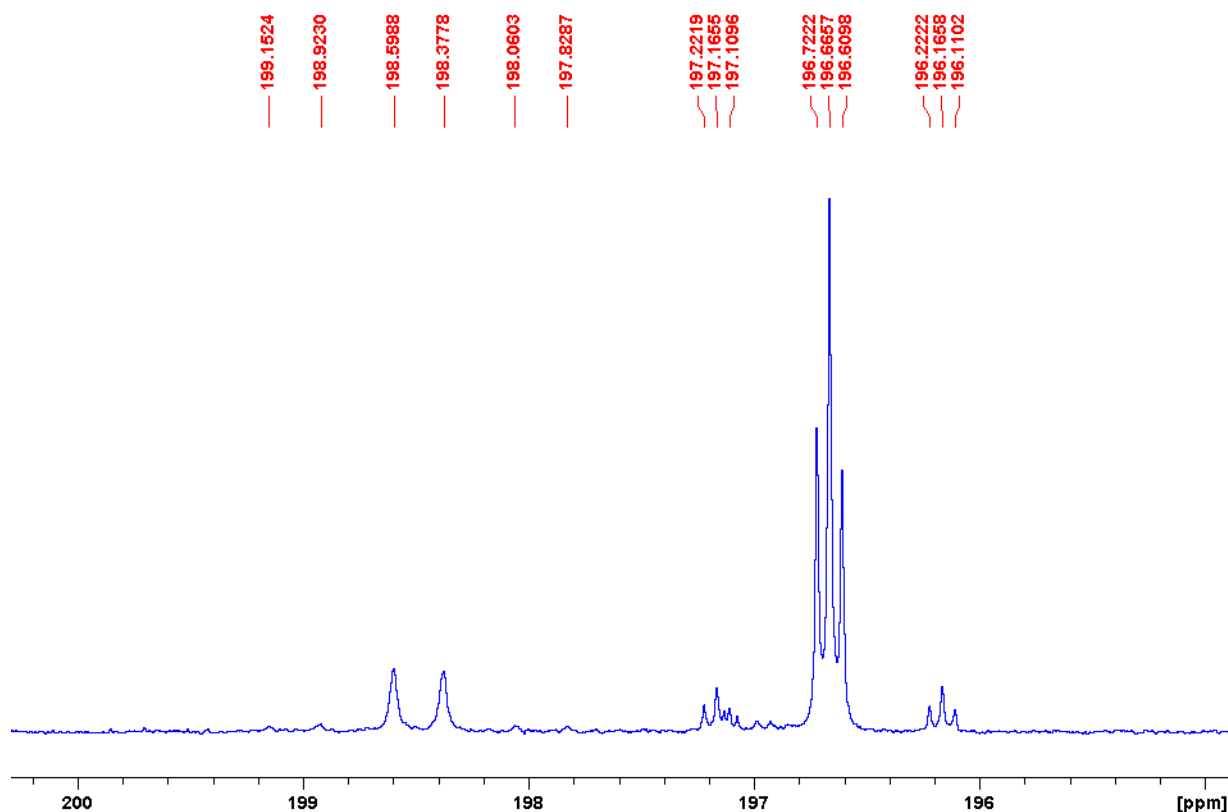


Abbildung 2.1.14: Ausschnitt des $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums von Komplex 7d^{Ge} .

Um die Hypothese gehinderter Rotationen im Molekül zu überprüfen, wurde das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ aufgenommen (Abbildung 2.1.15). Bei dieser Temperatur können anstatt des einzelnen breiten Signals vier Signale bei 102.8 ppm, 101.2 ppm, 97.2 ppm sowie 96.0 ppm mit einer relativen Intensität von 5:5:1:1 beobachtet werden, die alle ^{183}W -Satellitensignale ($^1J_{\text{W,P}} = 280.3\text{ ppm}$, für alle Signale) zeigen; eines der beiden Satellitensignale der Signale bei 97.2 ppm und 96.0 ppm ist unter dem jeweils anderen Hauptsignal verborgen.

Um die beobachtete Aufspaltung in vier einzelne Signale zu erklären, bedarf es einer genauen Betrachtung von Komplex 7d^{Ge} . Für Bisyl-substituierte Phosphankomplexe ist eine P-C-Atropisomerie bekannt, welche zu *s-cis*- bzw. *s-trans*-Isomeren führt.^[125,139,164,165] So kann das Methin-Proton entweder in Richtung des Wolframatoms zeigen (*s-cis*) oder von diesem abgewandt sein (*s-trans*) (Isomere **A** und **B** in Abbildung 2.1.16). Zur Unterscheidung der *s-cis*- und *s-trans*-Atropisomere kann die $^2J_{\text{P,H}}$ -Kopplungskonstante dienen, da diese für die ersteren generell kleiner ist; zudem liegen die ^{31}P -NMR-Signale von *s-trans*-Isomeren grundsätzlich leicht im Hochfeld und weisen infolge der ungünstigeren Anordnung meist eine geringe Intensität auf.^[125,139,164,165] Die beschriebene Atropisomerie erklärt jedoch allein nur das Vorliegen zweier Isomere, sodass angesichts der vier beobachteten Signale eine weitere Isomerie Ursache vorliegen muss.

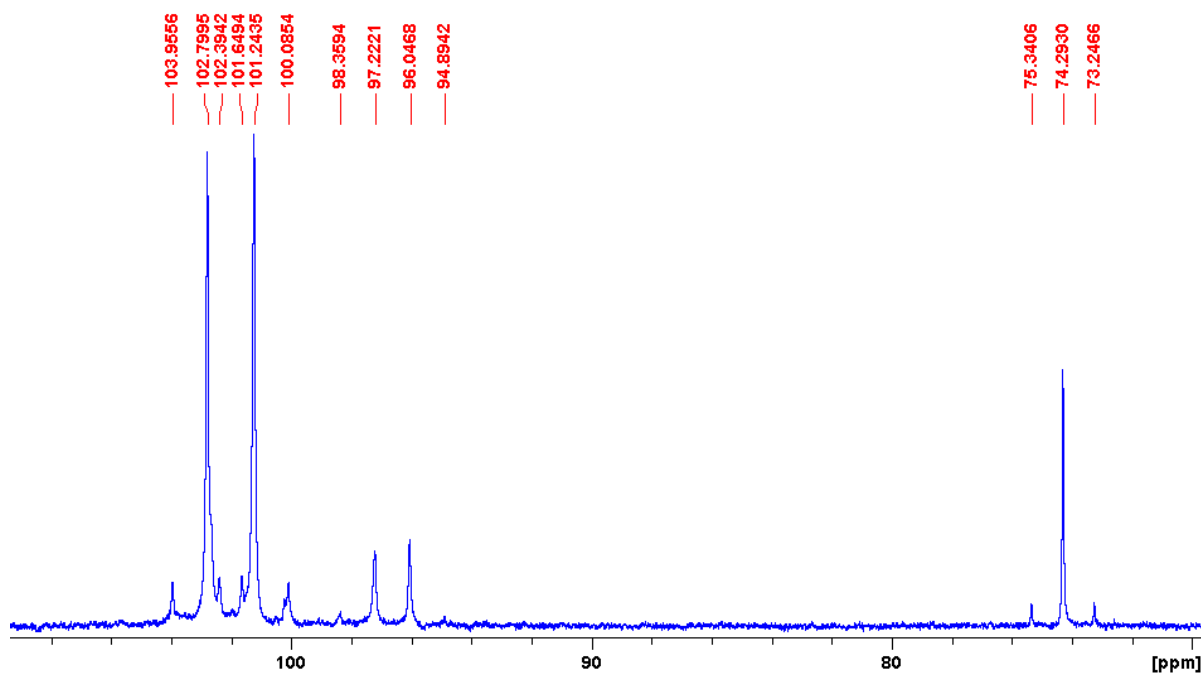


Abbildung 2.1.15: Ausschnitt des $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums von Komplex 7d^{Ge} bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$.

Eine weitere Isomerenaufspaltung könnte aufgrund einer gehinderten Rotation des Germyl-Substituenten um die P-O-Bindung vorliegen. Wie bei der Betrachtung der *Newman*-Projektionen **X**, **Y** und **Z** in Abbildung 2.1.16 deutlich wird, kann die Germylgruppe theoretisch in drei verschiedenen gestaffelten Konformationen vorliegen.

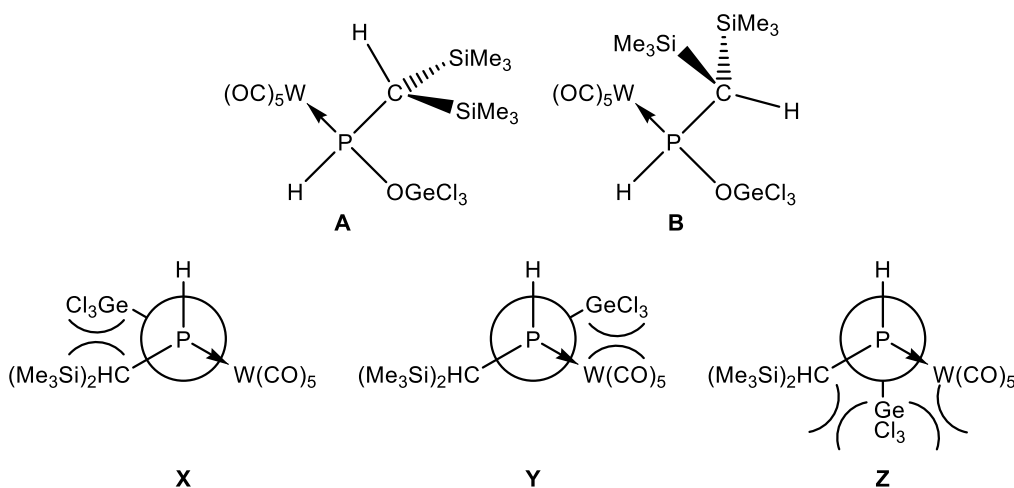


Abbildung 2.1.16: Denkbare Konfigurationen der Bisylgruppe **A** (*s-cis*) und **B** (*s-trans*), sowie gestaffelte Anordnungen der Germylgruppe **X**, **Y** und **Z** (*Gauche*-Wechselwirkungen sind durch Bögen hervorgehoben).

Die Kombination der vorgenannten Konformationen (**A**, **B** sowie **X**, **Y**, **Z**) ergibt sechs mögliche Isomere, was ebenfalls nicht mit den vier beobachteten Signalen übereinstimmt (Tabelle 2.1.6). Eine genauere Betrachtung der Konformationen **X**, **Y**, und **Z** legt indessen nahe, dass die letztere aufgrund zweier ungünstiger *gauche*-Wechselwirkungen mit der Bisylgruppe, sowie dem Pentacarbonylwol-

ram(0)-Fragment energetisch deutlich ungünstiger sein sollte; ein Fehlen dieser Konformation reduziert die Zahl der erwarteten Isomere genau auf vier.

Tabelle 2.1.6: Konfigurationen der P-C- und P-O-Bindungen der erwogenen Konformere.

	AX	AY	AZ	BX	BY	BZ
P-C	<i>s-cis</i>	<i>s-cis</i>	<i>s-cis</i>	<i>s-trans</i>	<i>s-trans</i>	<i>s-trans</i>
P-O	X	Y	Z	X	Y	Z

Zur Unterscheidung der beobachteten Signale in *s-cis*- und *s-trans*-Isomere wurde ein Protonengekoppeltes ^{31}P -NMR-Spektrum bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ aufgenommen (Abbildung 2.1.17).

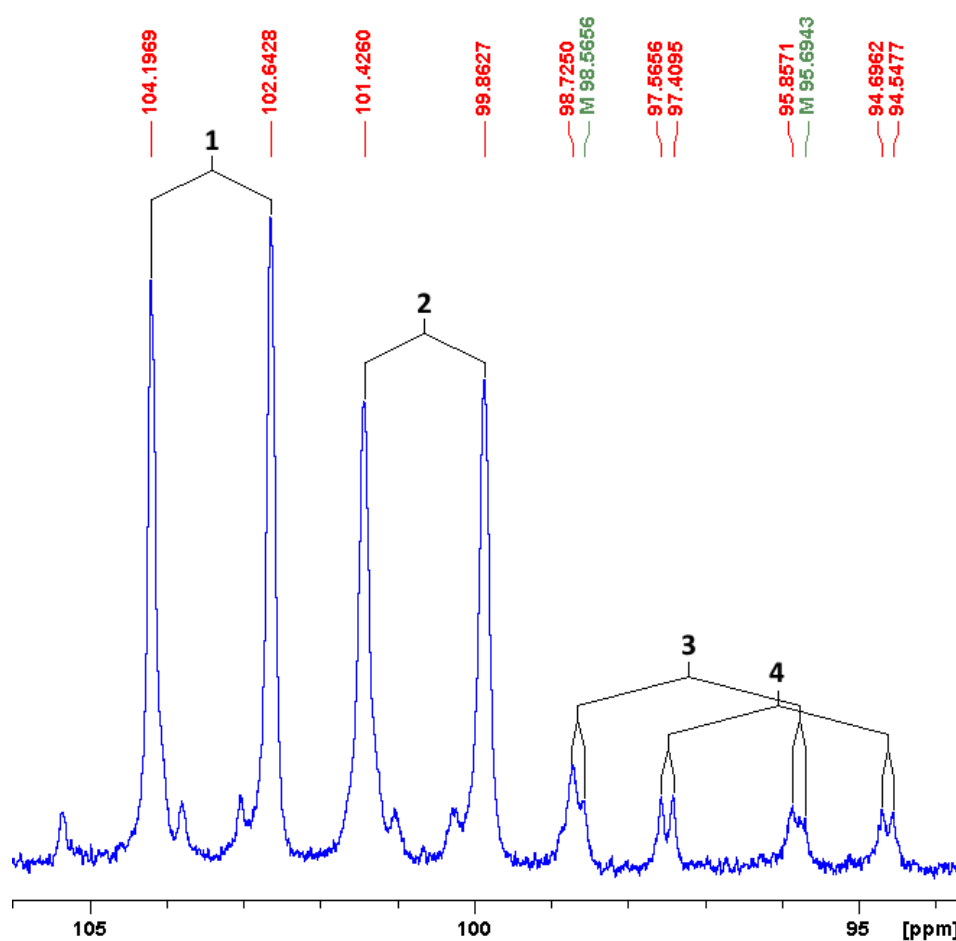


Abbildung 2.1.17: Ausschnitt des ^{31}P -NMR-Spektrums von Komplex 7d^{Ge} bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$.

Es fällt auf, dass die Signale 3 und 4 eine deutliche $^2J_{\text{P,H}}$ -Aufspaltung zeigen, wohingegen die intensiven Signale lediglich eine Verbreiterung erfahren, welche auf eine kleine $^2J_{\text{P,H}}$ -Aufspaltung hindeutet (Abbildung 2.1.17). Dies erlaubt eine Zuordnung der Signale 1 und 2 zu Isomeren mit *s-cis*-Anordnung (**A**) und der Signale 3 und 4 entsprechend zu Isomeren mit *s-trans*-Anordnung (**B**) (Tabelle 2.1.7); insbesondere entspricht auch die beobachtete Verschiebung der Signale sowie deren Intensität einer

solchen Zuordnung (siehe oben). Die Tabelle 2.1.7 gibt die P-H-Kopplungskonstanten der Signale 1-4 wieder.

Tabelle 2.1.7: P-H-Kopplungskonstanten der Signale 1-4 aus Abbildung 2.1.17.

Signal	1	2	3	4
$^1J_{P,H}$ [Hz]	188.8	189.9	350.1	348.5
$^2J_{P,H}$ [Hz]	-	-	19.7	18.7

Angesichts des Vorliegens zweier Isomere mit **A**-Anordnung und zweier mit **B**-Anordnung muss tatsächlich eine der drei gestaffelten Anordnungen **X**, **Y** oder **Z** zu den nicht beobachteten, theoretisch denkbaren Isomeren gehören. Hierbei sollte es sich, wie bereits weiter oben argumentiert, aufgrund zweier ungünstiger *gauche*-Wechselwirkungen um die Konformation **Z** handeln; hieraus könnte geschlossen werden, dass im experimentellen Spektrum die Isomere **AX**, **AY**, **BX** sowie **BY** beobachtet werden (Tabelle 2.1.7). Folglich können die Signale 1 und 2 den Konformeren **AX** und **AY**, die Signale 3 und 4 den Konformeren **BX** und **BY** zugeordnet werden, wiewohl eine explizite Zuordnung innerhalb dieser Gruppen nicht erfolgen kann. Die ungefähre Intensitätenverteilung der Signale von 1:1:5:5 lässt in diesem Zusammenhang den Schluss zu, dass die *s-cis/s-trans*-Isomerie der P-C-Bindung eine größere Energiedifferenz ausmacht, als die beiden vermutlich beobachteten Konformationen **X** und **Y** der P-O-Bindung, da erstere zu einer Intensitätenverteilung von 5:1 führt, die letztere hingegen bei 1:1 liegt.

Als nächstes wurde eine Hochtemperatur-NMR-Untersuchung durchgeführt, in der Hoffnung, ein scharfes Signal im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zu erhalten. Die Abbildung 2.1.18 zeigt die Spektren, welche bei 30 °C beginnend in 10-Grad-Schritten bis zu einer Temperatur von 70 °C aufgenommen wurden. Erwartungsgemäß wird das breite Signal mit steigender Temperatur schmaler; so lassen sich bereits ab einer Temperatur von 50 °C ^{183}W -Satellitensignale erkennen und ab 60 °C wird eine Aufspaltung des breiten Signals in zwei Signale erkennbar, was bei 70 °C umso deutlicher wird. Eine Messung bei noch höheren Temperaturen wurde aufgrund des Siedepunkts des verwendeten Lösungsmittels, C_6D_6 , (79.1 °C) nicht durchgeführt. Zusammenfassend konnte zwar kein gemittelt Signal für die verschiedenen Konformationsisomere erhalten werden, jedoch bestätigt die beobachtete erwartungsgemäße Abnahme der Signalhalbwertsbreite das Vorliegen einer Rotationsbarriere. Die bei 70 °C gemessene $^1J_{P,H}$ -Kopplungskonstante (334.0 Hz) ähnelt erwartungsgemäß derjenigen bei Raumtemperatur (332.2 Hz); die Diskrepanz der $^1J_{W,P}$ -Kopplungskonstanten (285.0 Hz bzw. 280.3 Hz) ist ob der höheren Temperaturdifferenz (70 °C; -80 °C) größer.

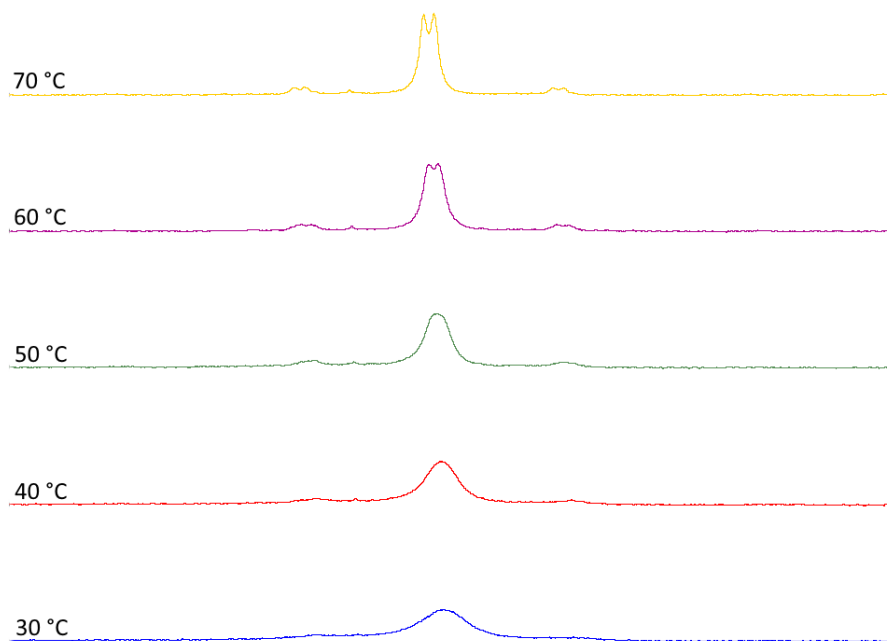


Abbildung 2.1.18: Ausschnitt der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren, welche bei Temperaturen von 30 °C bis 70 °C in 10-Grad-Schritten aufgenommen wurden.

Die Aufnahme von $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Spektren bei 70 °C ermöglichte eine Signalzuordnung. Das zuvor für die *cis*-ständigen Carbonyl-Liganden beobachtete Triplet im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum entspricht hier zwei Dubletts (Abbildung 2.1.19); das zuvor für den *trans*-ständigen Carbonyl-Liganden beobachtete, verbreiterte Dublett wird hier jedoch ebenfalls von zwei Dubletts wiedergegeben. Dies lässt sich anhand der zwei beobachteten Signale im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum verstehen.

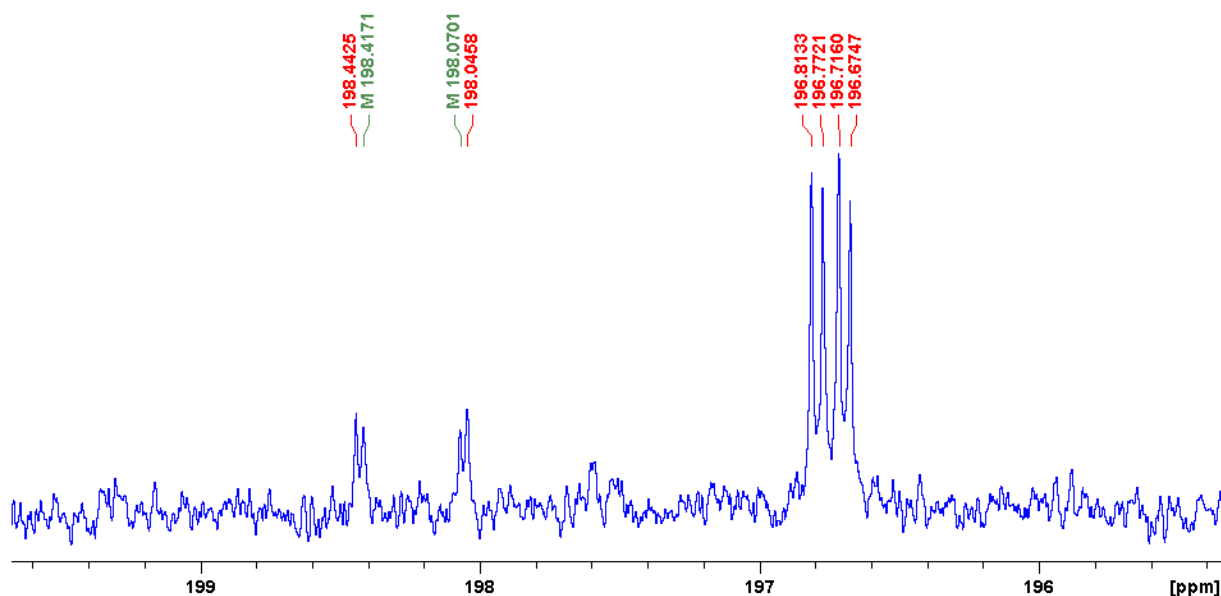


Abbildung 2.1.19: Ausschnitt des $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums von Komplex 7d^{Ge} bei 70 °C.

Die Massenspektren der Komplexe $7\text{a}, \text{b}, \text{d}^{\text{Ge}}$ zeigen, ähnlich der Komplexe $7\text{b}-\text{d}^{\text{Si}}$ neben dem Molekülionenpeak (m/z 650.0, 48 %, m/z 670.0, 12 % bzw. m/z 709.8, 36 %) Fragmentpeaks infolge

des sukzessiven Verlusts von Carbonyl-Liganden sowie einen Basispeak, welcher sich einem Trimethylsilyl-Kation zuschreiben lässt (m/z 73.0, 100 %, m/z 73.0, 100 % bzw. m/z 72.9, 100 %).

Die Infrarotspektren der Komplexe **7a,b,d**^{Ge} zeigen mehr als die für W(CO)₅-Fragmente mit C_{4v}-Symmetrie erwarteten^[153–155] drei Absorptionsbanden für Carbonyl-Schwingungen, was sich durch Schultern äußert; insbesondere im Falle von Komplex **7d**^{Ge} liegen somit fünf Banden vor, welche auf eine Symmetrierniedrigung hinweisen und sich mit der Beobachtung breiter Signale in den NMR-Spektren von **7d**^{Ge} deckt. Wie bereits bei den analogen Komplexen **7b-d**^{Si} kann ein leichter hypsochromer Trend der Carbonyl-Hauptabsorptionsbande für einen höheren Chlorgehalt festgestellt werden (**7a**^{Ge}: 1886 cm⁻¹; **7b**^{Ge}: 1895 cm⁻¹; **7d**^{Ge}: 1899 cm⁻¹), was der Erwartung entspricht (siehe auch Abschnitt 2.1.2).

Die Schmelzpunkte der Komplexe **7a,b,d**^{Ge} liegen im selben Bereich wie jene der analogen Siliziumverbindungen **7a-d**^{Si} und zeigen wie diese infolge des steigenden Molekulargewichts einen erwarteten Trend zu höheren Schmelzpunkten für einen höheren Chlorgehalt (Tabelle 2.1.8).^[152]

Tabelle 2.1.8: Gemessene Schmelzpunkte der Komplexe **7a,b,d**^{Ge}.

	7a ^{Ge}	7b ^{Ge}	7d ^{Ge}
Schmelzpunkt [°C]	60	62	86

Von den Komplexen **7a**^{Ge} und **7b**^{Ge} konnten durch Verdampfen einer konzentrierten *n*-Pentanlösung messbare Einkristalle erhalten werden (Abbildung 2.1.20; Tabelle 2.1.9).

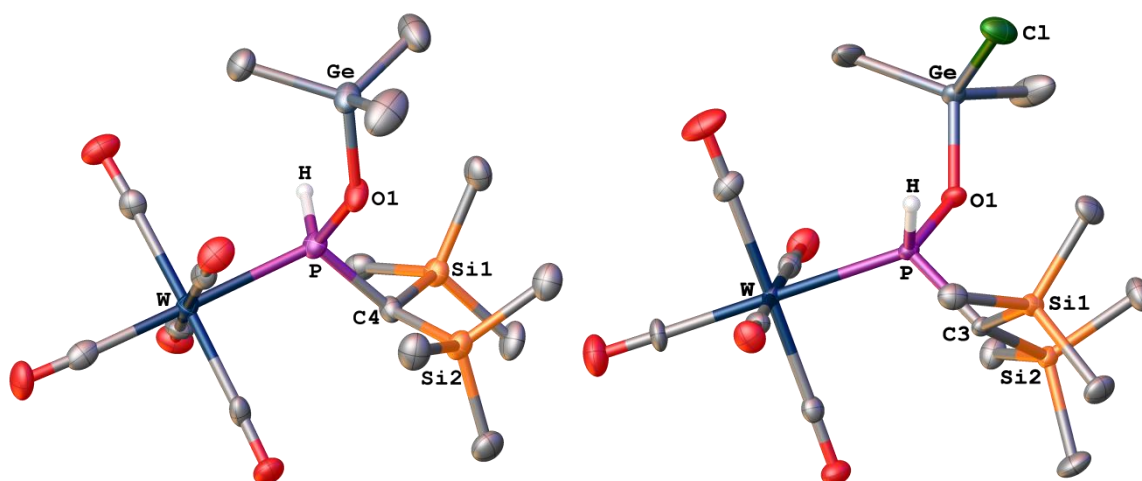


Abbildung 2.1.20: Molekülstrukturen der Komplexe **7a**^{Ge} (links) und **7b**^{Ge} (rechts) im Einkristall; Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die H-Atome wurden bis auf die P-H-Funktion der Übersichtlichkeit halber weggelassen; für weitere Informationen siehe Anhänge 7.1.4 und 7.1.5.

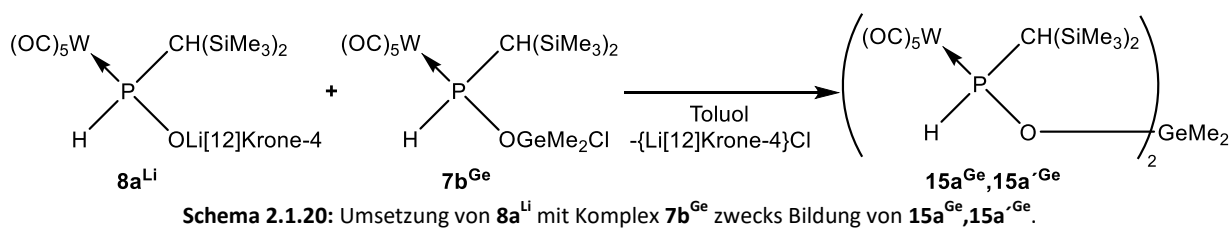
Tabelle 2.1.9: Vergleich ausgewählter Bindungslängen d und -winkel ϕ der Komplexe **7a,b^{Ge}**.

Komplex	7a^{Ge}	7b^{Ge}
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P\bar{1}$
Atome	d [Å]	
W-P	2.4915(9)	2.4908(19)
P-C	1.816(3)	1.813(6)
P-O	1.617(3)	1.590(5)
O-Ge	1.785(3)	1.827(5)
Atome	ϕ [°]	
W-P-C	117.05(12)	116.2(2)
W-P-O	118.08(10)	120.04(19)
C-P-O	103.14(14)	103.7(3)
P-O-Ge	135.87(15)	137.0(3)

Bei der Betrachtung der Daten aus Tabelle 2.1.9 und einem Vergleich mit jenen aus Tabelle 2.1.4 lässt sich feststellen, dass die W-P-Bindungslängen der Komplexe **7a-b^{Ge}** länger sind, als diejenigen der Komplexe **7a-d^{Si}**. Dies stimmt mit der beobachteten geringeren Elektronegativität der Germyoxygruppen überein (siehe hierzu auch Abschnitt 2.1.7), da der hieraus resultierende geringere s-Anteil an der W-P-Bindung am Phosphoratom zu einer vergleichsweise größeren Bindungslänge führt (siehe auch Abschnitt 2.1.2). Die P-C-Bindungslängen der Komplexe **7a-b^{Ge}** stimmen gut mit jenen der analogen Komplexe **7a-d^{Si}** überein.

Während die P-O-Bindungslänge in Komplex **7a^{Ge}** noch gut mit jener des analogen Komplexes **7a^{Si}** übereinstimmt, ist diese im Falle von Komplex **7b^{Ge}** deutlich kürzer als jene des analogen Komplexes **7b^{Si}**. Im Gegensatz zu den Siliziumverbindungen **7a-d^{Si}** lässt sich im Falle der Germaniumverbindungen **7a,b^{Ge}** nicht eine Verlängerung, sondern eine Verkürzung der P-O-Bindungslänge feststellen; bei der Betrachtung der O-Ge-Bindungslänge zeichnet sich ein Trend zu höheren Bindungslängen für einen höheren Chlorgehalt ab, was im Gegensatz zur Verkürzung der O-Si-Bindung in den analogen Komplexen **7a-d^{Si}** steht. Dies deutet darauf hin, dass im Falle der Germaniumverbindungen kein oder nur ein sehr schwacher O-Ge-Doppelbindungscharakter vorliegt, wohingegen im Falle der Siliziumverbindungen der α -Silyleffekt einen deutlichen Einfluss auf die O-Si-Bindungslänge hat. Dies äußert sich auch in den vergleichsweise spitzeren P-O-Ge-Winkeln der Komplexe **7a-b^{Ge}** gegenüber den P-O-Si-Winkeln der Komplexe **7a-d^{Si}**.

Nachdem Komplex **7b^{Ge}** in reiner Form vorlag, wurde auch hier die Zweifachsubstitution untersucht, wobei die vorherige Erfahrung vorteilhaft genutzt werden konnte. Infolgedessen wurde die Reaktion von Komplex **7b^{Ge}** mit einem Äquivalent **8a^{Li}** untersucht (Schema 2.1.20).



Das $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte hauptsächlich zwei breite Signale bei 82.2 ppm und 81.6 ppm in einem 1:1-Verhältnis; die Halbwertsbreite kann jedoch nur für ersteres (49.8 Hz) angegeben werden, da das letztere Signal mit dem zum Edukt gehörenden Signal bei 81.5 ppm überlappt (Abbildung 2.1.21). Die Signale bei 76.4 ppm und -144.7 ppm können Komplex $7a^{Si[123]}$ sowie $[(OC)_5W\{H_2PCH(SiMe_3)_2\}]^{[142]}$ zugeordnet werden. Es fällt auf, dass das unbekannte Nebenprodukt mit einer chemischen Verschiebung von -60.9 ppm sowie $(OC)_5WP[CH(SiMe_3)_2]_2H_2$ bereits bei der analogen Reaktion von Komplex $8a^{Li}$ mit Komplex $7b^{Si}$ beobachtet wurden (siehe Abschnitt 2.1.2). Angesichts der zu $15a^{Si}, 15a'^{Si}$ ähnlichen NMR-Charakteristika wurden die breiten Signale dem gewünschten Produkt $15a^{Ge}, 15a'^{Ge}$ zugeordnet, dessen Vorliegen massenspektrometrisch bestätigt wurde (m/z 1165.5, 0.15 %). Es fällt jedoch auf, dass die Signale von $15a^{Si}, 15a'^{Si}$ Hochfeld-verschoben zum Präkursor $7b^{Si}$ liegen, wohingegen jene von $15a^{Ge}, 15a'^{Ge}$ Tieffeld-verschoben zum Präkursor $7b^{Ge}$ sind. Von einer weiteren Optimierung der Reaktionsbedingungen wurde abgesehen, da das Interesse lediglich in der Möglichkeit einer Zweifachsubstitution lag.

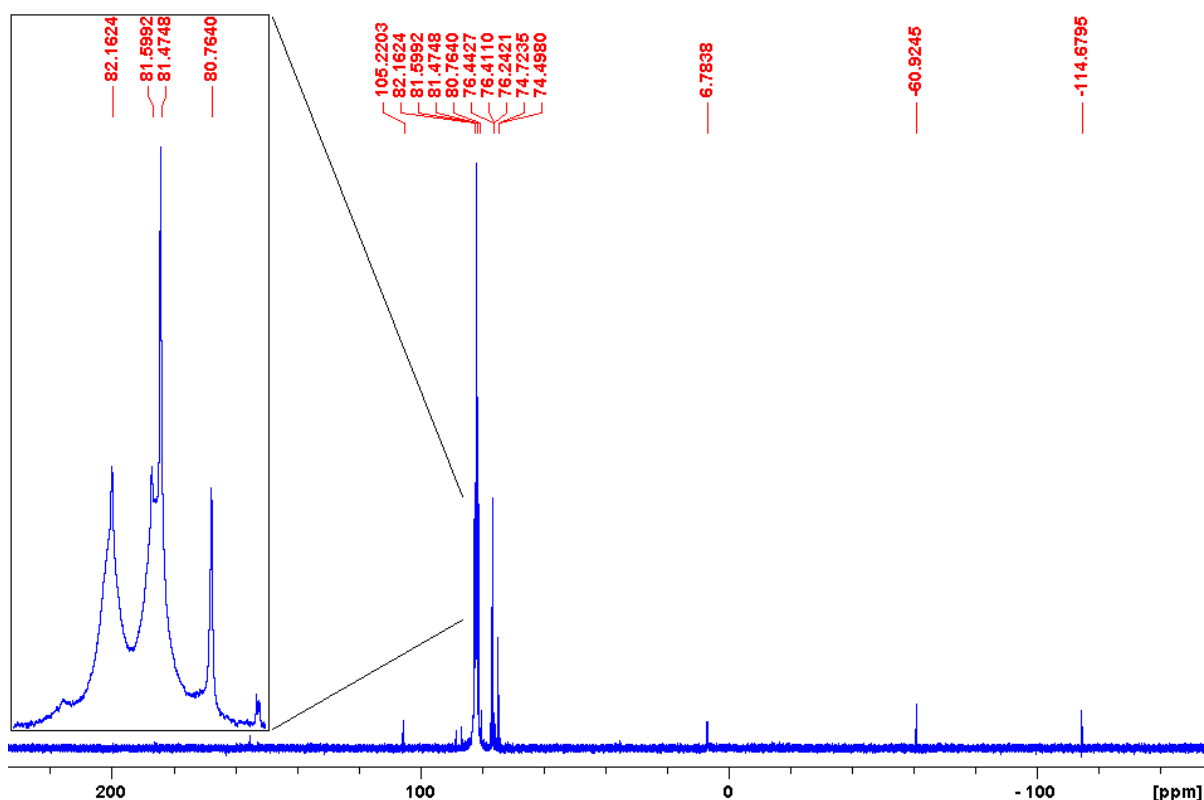
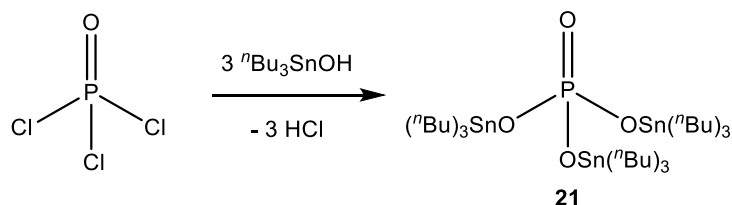


Abbildung 2.1.21: $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum der Reaktion von $8a^{Li}$ mit $7b^{Ge}$.

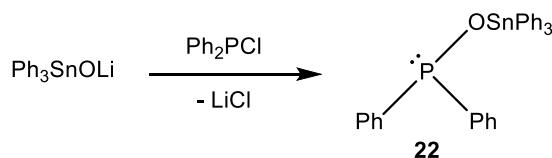
2.1.5 Einleitung zu Stannoxyphosphankomplexen

Das erste Stannoxyphosphan (**21**) wurde im Jahre 1953 von *Church* beschrieben, welcher selbiges durch die Reaktion von Phosphorylchlorid mit Tributylstannol erhielt (Schema 2.26).^[166]



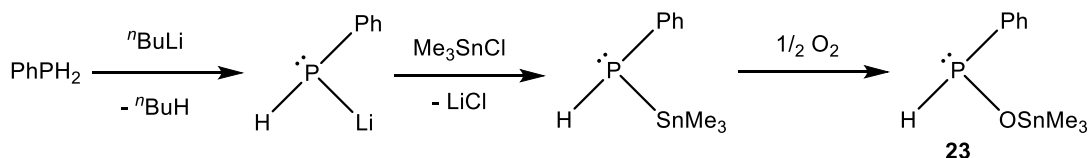
Schema 2.1.21: Bildung von Tris(tri-*n*-butylstannoxy)phosphanoxid (**21**) nach *Church*.^[166]

14 Jahre später berichtete *Schumann* die erste Phosphor(III)-Verbindung mit einem P-O-Sn-Strukturmotiv (**22**), welche durch Reaktion Lithiumtriphenylstannolat mit Chlordiphenylphosphan dargestellt wurde (Schema 2.1.22).^[167]



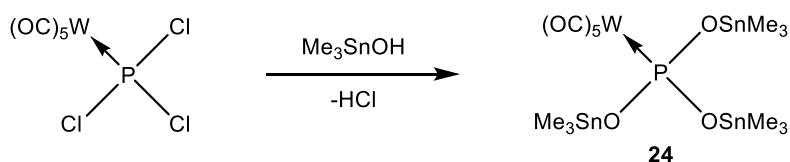
Schema 2.1.22: Bildung von Diphenyl(triphenylstannoxy)phosphan (**22**) nach *Schumann*.^[167]

Die erste Phosphor(III)-Verbindung mit einem P-O-Sn- und einem P-H-Strukturmotiv (**23**) wurde im Jahre 1972 von *Zuckermann* beschrieben. Diese wurde durch die Reaktion von Lithiumphenylphosphanid mit Chlortrimethylstannan und sukzessiver, kontrollierter Oxidation durch Sauerstoff in einer Glovebox erhalten (Schema 2.1.23).^[168]



Schema 2.1.23: Bildung von Phenyl(trimethylstannoxy)phosphan (**23**) nach *Zuckermann*.^[168]

Einen ersten Stannoxyphosphankomplex stellte *Grenz* im Jahre 1981 vor. Durch die Reaktion von Pentacarbonyl(trichlorphosphan- κ P)wolfram(0) mit drei Äquivalenten Trimethylstannol wurde der Tris(trimethylstannoxy)-substituierte Komplex **24** erhalten (Schema 2.1.24).^[169]



Schema 2.1.24: Synthese von Pentacarbonyl{tris(trimethylstannoxy)phosphan-κP}wolfram(0) (**24**) nach Grenz.^[169]

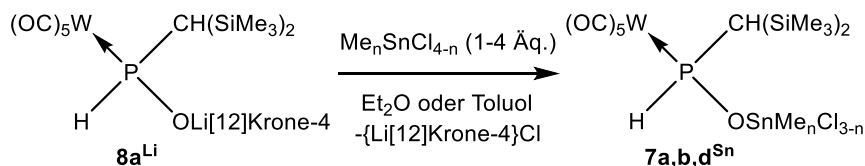
Zusammenfassend wird das P-O-Sn-Strukturmotiv in den diskutierten Reaktionen zweimal durch die Eliminierung von Chlorwasserstoff gebildet; das zweite Beispiel zeigt indes, dass die Reaktion eines Stannolats und eines Chlorphosphans ebenfalls zum gewünschten Strukturmotiv führt. Die letztere Reaktion erinnert (auch wenn die funktionellen Gruppen hier genau entgegengesetzt verteilt sind) an die in den vorangegangenen Kapiteln vorgestellten Reaktionen von Phosphinitokomplex **8a^{Li}** mit Chlorsilanen und -germanen.

2.1.6 Synthese von Stannoxyphosphankomplexen

Nachdem bereits gezeigt werden konnte, dass die Synthese von Siloxy- und Germoxyphosphankomplexen durch die Reaktion von Phosphinitokomplex **8a^{Li}** mit Chlorsilanen und Chlorgermanen der allgemeinen Formel $\text{Me}_n\text{SiCl}_{4-n}$ ($n = 0, 1, 2, 3$) bzw. $\text{Me}_n\text{GeCl}_{4-n}$ ($n = 0, 2, 3$) möglich ist, wurde die Bildung analoger Stannoxyphosphankomplexe untersucht.

Ein wichtiger Unterschied zum Silizium und Germanium besteht in der außerordentlich großen Bereitschaft des Zinns, Hyperkoordination einzugehen. Des Weiteren können im Falle des Zinns auch Alkylreste durch Nukleophile substituiert werden, wodurch zusätzliche Probleme durch Nebenreaktionen entstehen können.^[170] Die für die Synthese benötigten Chlorstannane der allgemeinen Formel $\text{Me}_n\text{SnCl}_{4-n}$ sind kommerziell erhältlich, da diese Verbindungen in der Industrie z. B. als Stabilisator für PVC und bei der Herstellung von Isolierverglasungen Verwendung finden.^[171] Ein wichtiger Unterschied dieser Substanzen gegenüber den analogen Germanen und Silanen besteht jedoch darin, dass es sich hierbei mit Ausnahme des Tetrachlorstannans um schlecht lösliche Feststoffe handelt; dies liegt an der Neigung zur Selbstassoziiierung von Organochlorstannanen.^[172] Infolgedessen erschien eine Modifikation des Syntheseprotokolls bezüglich des Lösungsmittels und der eingesetzten Äquivalente des Stannans sinnvoll. So wurde die Nutzung des Donor-Lösungsmittels Diethylether und der Einsatz eines Äquivalents an Stannan erwogen, Letzteres zwecks Vermeidung späterer Probleme bei der Reinigung (Schema 2.1.25).

Zur Synthese des gewünschten Komplexes $7a^{Sn}$ wurde $8a^{Li}$ zur Vermeidung späterer Probleme bei der Abtrennung von Überschüssen des Stannans mit nur einem Äquivalent desselben in Diethylether umgesetzt (Schema 2.1.25).



Schema 2.1.25: Allgemeines Reaktionsschema für die Reaktion von Komplex $8a^{Li}$ mit Me_nSnCl_{4-n} ($n = 3$ (a), 2 (b), 0 (d)).

Das $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum der Reaktion von $8a^{Li}$ mit Chlortrimethylstannan zeigte, dass eine hochselektive Reaktion unter Bildung eines einzigen Produkts bei 75.7 ppm ($^1J_{W,P} = 265.1$ Hz; $^1J_{P,H} = 311.8$ Hz; $^2J_{117Sn,P} = 113.3$ Hz; $^2J_{119Sn,P} = 117.4$ Hz) stattfand. Erstaunlicherweise stimmt die chemische Verschiebung des Produkts genau mit jener von $7a^{Ge}$ überein, aufgrund des Vorliegens entsprechender Zinn-Satellitensignale wurde das Signal dem gewünschten Komplex $7a^{Sn}$ zugeordnet. Die im Vergleich mit $7a^{Ge}$ ($^1J_{W,P} = 270.5$ Hz, $^1J_{P,H} = 315.3$ Hz) niedrigeren $^1J_{W,P}$ - und $^1J_{P,H}$ -Kopplungskonstanten entsprechen angesichts der geringeren Elektronegativität des Zinns (zum Vergleich: Ge = 2.31; Sn = 2.02, nach *Sanderson*^{[160])} der Erwartung.

Die Reaktion von $8a^{Li}$ mit Dichlordimethylstannan wurde ebenfalls unter Verwendung eines Äquivalents des Stannans durchgeführt; zwecks Unterdrückung einer Zweifachsubstitution am Zinnatom wurde jedoch abweichend eine Diethylether-Suspension von $8a^{Li}$ zu einer Diethylether-Suspension des Stannans getropft (Schema 2.1.25).

Das $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum zeigte eine unselektive Reaktion unter Bildung mehrerer Produkte, von welchen nur jenes bei 77.2 ppm gemittelte Zinn-Satelliten aufwies ($^2J_{Sn,P} = 142.6$ Hz; Abbildung 2.1.22). Das Signal bei 83.6 ppm konnte später einem Hydrolyseprodukt ($8a^H$) mit einer P-OH-Funktion zugeschrieben werden (siehe Abschnitt 2.2.3). Die Natur der übrigen Produkte konnte nicht aufgeklärt werden.

In Anbetracht der unselektiven Reaktion wurde versucht, die Reaktionsbedingungen durch Verwendung von Toluol und vierer Äquivalente Dichlordimethylstannan zu optimieren (Schema 2.1.25).

Das $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum zeigte drei Signale, von welchen das Hauptprodukt bei 80.7 ppm ($^1J_{W,P} = 267.5$ Hz; $^1J_{P,H} = 321.4$ Hz; $^2J_{117Sn,P} = 136.5$ Hz; $^2J_{119Sn,P} = 142.6$ Hz) aufgrund seiner erwartungsgemäß leichten Tieffeld-Verschiebung sowie der höheren Kopplungskonstanten im Vergleich zu $7a^{Sn}$

($\delta(^{31}\text{P}) = 75.7 \text{ ppm}$; $^1J_{\text{W,P}} = 265.1 \text{ Hz}$; $^1J_{\text{P,H}} = 311.8 \text{ Hz}$) dem gewünschten Produkt **7b**^{Sn} zugeordnet wurde (Abbildung 2.1.23).

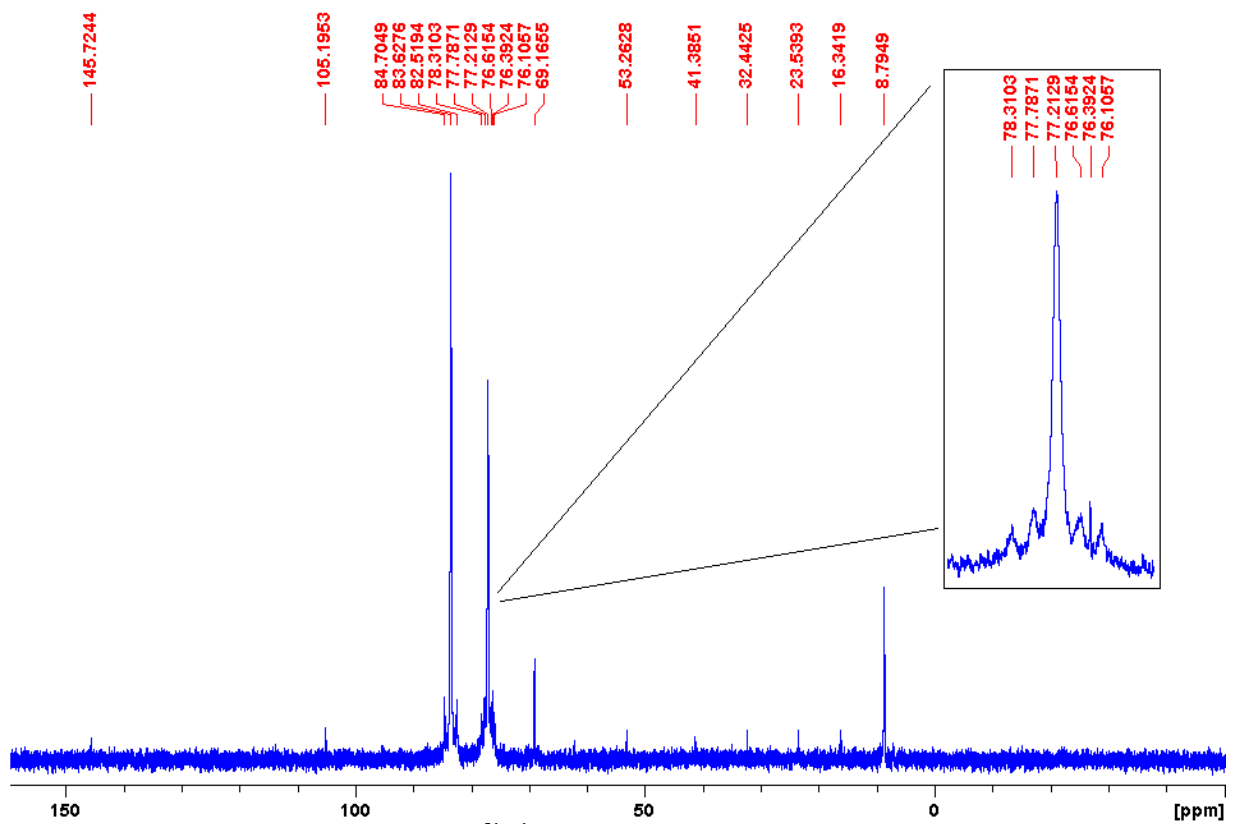


Abbildung 2.1.22: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Produktgemischs.

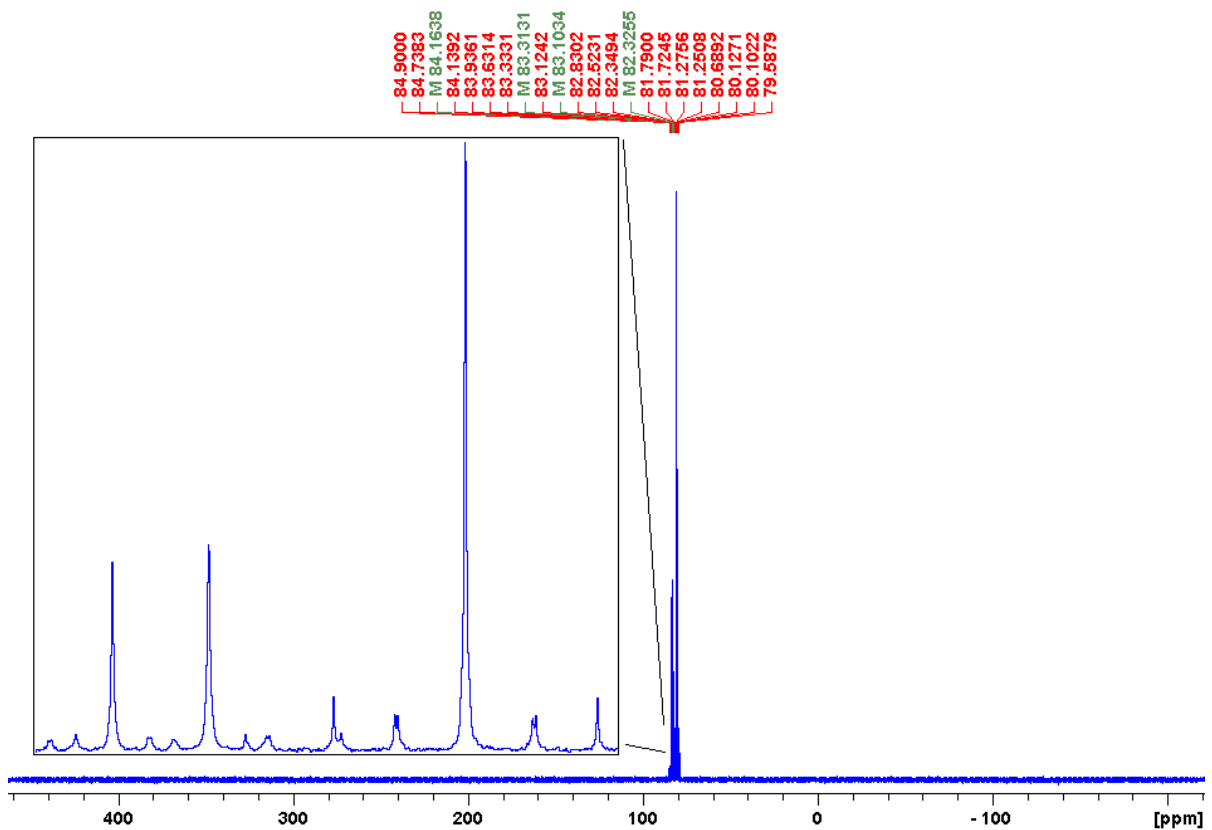


Abbildung 2.1.23: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Produktgemischs.

Die verbliebenen beiden Signale deuten aufgrund des kleinen Abstandes zueinander, deren ungefähren 1:1-Verhältnisses sowie auffällig übereinstimmender $^1J_{W,P}$ - und $^1J_{P,H}$ -Kopplungskonstanten von 268.9 Hz bzw. 325.2 Hz auf die Bildung des Zweifachsubstitutionsprodukts **15a**^{Sn},**15a**^{Sn} hin (siehe auch Abschnitte 2.1.2 und 2.1.4); lediglich die $^2J_{Sn,P}$ -Kopplungskonstanten beider Signale weichen leicht voneinander ab ($^2J_{Sn,P}$ = 117.1 Hz bzw. 122.4 Hz). Aus dieser Zuordnung folgt, dass die Bildung von **15a**^{Sn},**15a**^{Sn} bereits bei Raumtemperatur und trotz des Einsatzes eines Überschusses des Stannans erfolgt, was zwanglos mit dem größeren Atomradius des Zinns (**Sn**: 139 pm; **Ge**: 120 pm; **Si**: 111 pm; **C**: 76 pm)^[127] erklärt werden kann, in Folge welchem der Angriff von **8a**^{Li} auf **7b**^{Sn} ohne größerer Energiebarriere verlaufen sollte.

Ein Versuch der Abtrennung von **15a**^{Sn},**15a**^{Sn} durch Waschen des Rohprodukts mit geringen Mengen an Acetonitril bei -40 °C offenbarte, dass auf diese Weise höchstens eine Reinheit von ca. 93 % (nach Integration im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum) erreichbar ist. Weitere Versuche der Synthese von **7b**^{Sn} zeigten eine schlechte Reproduzierbarkeit der Ergebnisse, was ob der hohen Qualität der verwendeten Lösungsmittel und des Stannans (durch Sublimation gereinigt) verwunderte.

Die anschließend untersuchte Reaktion von Phosphinitokomplex **8a**^{Li} und Tetrachlorstannan resultierte reproduzierbar in der Bildung einer Vielzahl unbekannter Produkte; die Studien dieses Abschnitts offenbarten, dass eine Abstraktion des für Siloxy- und Germyoxyphosphankomplexe erarbeiteten Syntheseprotokolls auf die Bildung analoger Zinn-Verbindungen nicht ohne weiteres möglich ist. Infolgedessen wurden keine weiteren Untersuchungen zur Bildung selbiger angestellt.

Die Reinigung von Komplex **7a**^{Sn} erfolgte analog zu jener der Komplexe **7b-d**^{Si} bzw. **7a,b,d**^{Ge}. Das Produkt konnte in einer Ausbeute von 82 % als beige-weißer Feststoff isoliert und sukzessiv charakterisiert werden. Das $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bestätigte (neben dem ^1H -NMR-Spektrum) die Abwesenheit von Rückständen an Chlortrimethylstannan.

Das Massenspektrum von Komplex **7a**^{Sn} zeigt, in Analogie zu jenen der Komplexe **7b-d**^{Si} und **7a,b,d**^{Ge} einen Molekülionenpeak (m/z 696.0, 38 %), Fragmentspeaks infolge stufenweisen Verlusts von Carbonyl-Liganden und einen Basispeak, welcher sich einem Trimethylsilyl-Kation zuordnen lässt (m/z 73.0 100 %); zusätzlich wird ein Peak beobachtet, welcher sich einem Trimethylstannyl-Kation zuschreiben lässt (m/z 164.9, 42 %).

Das Infrarotspektrum von Komplex **7a**^{Sn} weist erwartungsgemäß drei Absorptionsbanden für Carbonyl-Schwingungen auf, wiewohl das Vorliegen einer Schulter auf eine leichte Symmetrierniedrigung hinweist. Die Hauptabsorptionsbande der Carbonyl-Schwingungen von **7a**^{Sn} (1882 cm^{-1})

ist gegenüber derjenigen von $7a^{Ge}$ (1886 cm^{-1}) erwartungsgemäß, aufgrund der geringeren Elektronegativität des Zinns gegenüber dem Germanium, geringfügig bathochrom verschoben.

Die Schmelzpunkte von $7a^{Si/Ge/Sn}$ korrelieren mit dem Molekulargewicht (Tabelle 2.1.10).^[152]

Tabelle 2.1.10: Vergleich der Schmelzpunkte der Komplexe $7a^{Si[123]}$, $7a^{Ge}$ und $7a^{Sn}$.

Komplex	$7a^{Si[123]}$	$7a^{Ge}$	$7a^{Sn}$
Schmelzpunkt [°C]	58	60	64

Von Komplex $7a^{Sn}$ konnten durch Diffusion von Acetonitril in eine gesättigte *n*-Pentanlösung Einkristalle von $7a^{Sn}$ erhalten werden. Die durch Einkristallröntgenstrukturanalyse erhaltene Kristallstruktur bestätigte die weiter oben erwähnte hohe Neigung des Zinns zur Hyperkoordination, da die Kristalle, wie in Abbildung 2.1.24 zu sehen ist, eine Koordinationsverbindung von Komplex $7a^{Sn}$ und Acetonitril im Verhältnis 1:1 zeigen; das Stickstoffatom des Acetonitrils koordiniert an das Zinnatom, infolgedessen ist das Zinnatom annähernd trigonal-bipyramidal umgeben. Der Sn-N-Abstand liegt innerhalb der *van-der-Waals*-Radien (Abstand Sn-N: $2.71947(8)\text{ \AA}$).^[173] Indes muss es sich im Kristall um eine schwache koordinative Bindung handeln, da $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch gezeigt werden konnte, dass sich das Acetonitril unter vermindertem Druck (10^{-2} mbar) entfernen lässt.

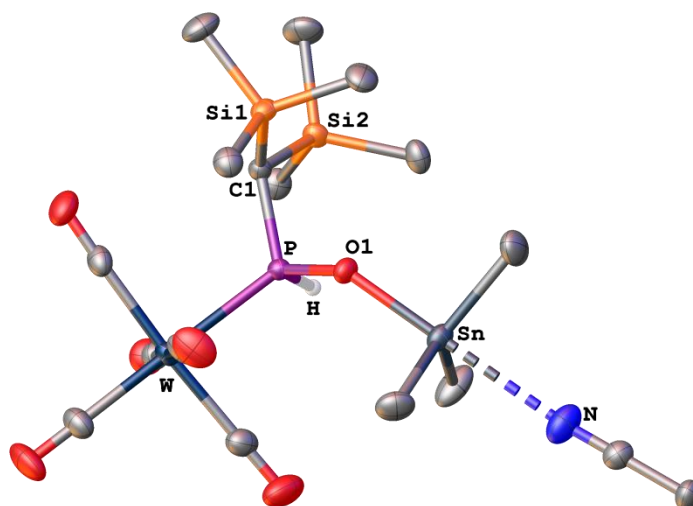


Abbildung 2.1.24: Molekülstruktur von Komplex $7a^{Sn}$ im Einkristall; Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die H-Atome wurden bis auf die P-H-Funktion der Übersichtlichkeit halber weggelassen; für weitere Informationen siehe Anhang 7.1.6.

Nachfolgend werden die Bindungslängen und -winkel der Struktur von Komplex $7a^{Sn}$ mit jenen des analogen Germanium- ($7a^{Ge}$) und Silizium-Derivates ($7a^{Si}$) vergleichend diskutiert (Tabelle 2.1.11); indes gilt es zu beachten, dass in der Struktur von $7a^{Sn}$ ein hyperkoordiniertes Zinnatom vorliegt.

Tabelle 2.1.11: Vergleich ausgewählter Bindungslängen d und -winkel ϕ der Komplexe $7a^{Si^{123}}$, $7a^{Ge}$ und $7a^{Sn}$ (E = Si, Ge, Sn).

Komplex	$7a^{Si^{123}}$	$7a^{Ge}$	$7a^{Sn}$
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P2_1/n$
Atome	d [Å]		
W-P	2.4822(13)	2.4915(9)	2.5072(7)
P-C	1.813(4)	1.816(3)	1.827(3)
P-O	1.605(3)	1.617(3)	1.564(2)
O-E	1.661(3)	1.785(3)	2.082(2)
Atome	ϕ [°]		
W-P-C	117.31(14)	117.05(12)	117.12(10)
W-P-O	118.50(13)	118.08(10)	119.17(8)
C-P-O	103.75(18)	103.14(14)	105.20(13)
P-O-E	141.7(2)	135.87(15)	136.12(13)

Die W-P-Bindungslänge des Zinn-Derivats ($7a^{Sn}$) weist erwartungsgemäß den größten Wert auf. Auch die P-C-Bindung von Komplex $7a^{Sn}$ ist deutlich länger, als jene der anderen Derivate. Indessen liegt in $7a^{Sn}$ die kürzeste P-O-Bindung vor. Die O-Sn-Bindung ist erwartungsgemäß deutlich länger als die entsprechenden O-Si- bzw. O-Ge-Bindungen, jedoch ist dieser Wert mit Vorsicht zu betrachten, da das Zinnatom hyperkoordiniert ist. Die W-P-C-, W-P-O- sowie C-P-O-Bindungswinkel aller verglichenen Komplexe liegen in guter Übereinstimmung zueinander; der P-O-Sn-Bindungswinkel gleicht dem P-O-Ge-Bindungswinkel von $7a^{Ge}$, und ist somit deutlich spitzer als der P-O-Si-Bindungswinkel von $7a^{Si}$.

2.1.7 Abschätzung der Gruppenelektro negativitäten der Tetreloxysubstituenten

In diesem Abschnitt soll, wie bereits in Abschnitt 2.1.2 angemerkt, eine Abschätzung der Gruppenelektro negativitäten der Tetreloxysubstituenten der Phosphankomplexe $7a-d^{Si}$, $7a,b,d^{Ge}$ und $7a^{Sn}$ unter Ausnutzung des direkten Zusammenhangs selbiger mit der $^1J_{W,P}$ -Kopplungskonstante in Pentacarbonyl(phosphan- κ P)wolfram(0)-Komplexen erfolgen.^[174]

Erstmalig wies *Verkade* im Jahre 1969 auf den linearen Zusammenhang zwischen dem Betrag der $^1J_{W,P}$ -Kopplungskonstante von symmetrisch substituierten Pentacarbonyl(phosphan- κ P)wolfram(0)-Komplexen und der Elektro negativität der Substituenten am Phosphoratom hin.^[151] Wichtig ist in diesem Zusammenhang, dass Kopplungskonstanten weitgehend unabhängig von Temperatur und Konzentration sind.^[175] Nachfolgend wird infolgedessen versucht, eine Berechnung der Elektro negativitätswerte der Tetreloxy-Substituenten der Komplexe $7a-d^{Si}$, $7a,b,d^{Ge}$ sowie $7a^{Sn}$ anzustellen, wobei auch weitere Befunde von *Fischer* zu asymmetrisch substituierten Derivaten^[137] hinzugezogen werden. Dieser Ansatz folgt ebenfalls einem Gedanken von *Schumann*, der, unter Ausnutzung der

Beziehung von *Verkade*, die Gruppenelektronegativität von Trimethylsilyl-, Trimethylgermyl- sowie Trimethylstannyl-Substituenten in symmetrischen Phosphankomplexen des Typs Pentacarbonyl-[[tris(trimethyltetryl)]phosphan-κP]wolfram(0) bestimmt hatte.^[136] Werden die Beträge der $^1J_{W,P}$ -Kopplungskonstanten gemäß *Verkade* gegen die Elektronegativitätswerte der jeweils direkt an das Phosphoratom gebundenen Atome aufgetragen,^[151] wobei die Elektronegativitätswerte nach *Sanderson*,^[160] *Pauling*^[160] sowie *Allred-Rochow*^[176] verwendet werden (siehe Tabelle 2.1.12), so können nach der Durchführung einer linearen Regression drei Ausgleichsgeraden mit einem hohen Korrelationskoeffizienten erhalten werden (Tabelle 2.1.13, Abbildung 2.1.25).

Tabelle 2.1.12: Von *Verkade* ausgewählte Phosphankomplexe, die zugehörigen $^1J_{W,P}$ -Kopplungskonstanten, das direkt an das Phosphoratom gebundene Atom, sowie die zugehörigen Elektronegativitätswerte der direkt an das Phosphoratom gebundenen Atome nach *Sanderson* (A), *Pauling* (B) und *Allred-Rochow* (C).^[151,160,176]

Verbindung	$^1J_{W,P}$ [Hz]	Atom	A ^[160]	B ^[160]	C ^[176]
F ₃ PW(CO) ₅	485	F	3.92	3.90	4.10
C ₅ H ₁₁ C(CH ₂ O) ₃ PW(CO) ₅	393	O	3.46	3.50	3.50
C ₅ H ₁₁ C(CH ₂ N(CH ₃)) ₃ PW(CO) ₅	318	N	2.93	3.05	3.07
C ₅ H ₁₁ C(CH ₂ S) ₃ PW(CO) ₅	276	S	2.66	2.60	2.44
(C ₄ H ₉) ₃ PW(CO) ₅	200	C	2.47	2.60	2.50

Tabelle 2.1.13: Die Gleichungen der von *Verkade* erhaltenen Regressionsgeraden, die zugehörige Standardabweichung von y sowie der zugehörige Korrelationskoeffizient (ρ).^[151]

Typ	Gleichung	Standardabweichung (y)	ρ
<i>Sanderson</i>	$y = 5.386 \cdot 10^{-3} + 1.287$	0.1042	0.99
<i>Pauling</i>	$y = 5.039 \cdot 10^{-3} + 1.445$	0.1663	0.97
<i>Allred-Rochow</i>	$y = 6.137 \cdot 10^{-3} + 1.070$	0.2247	0.96

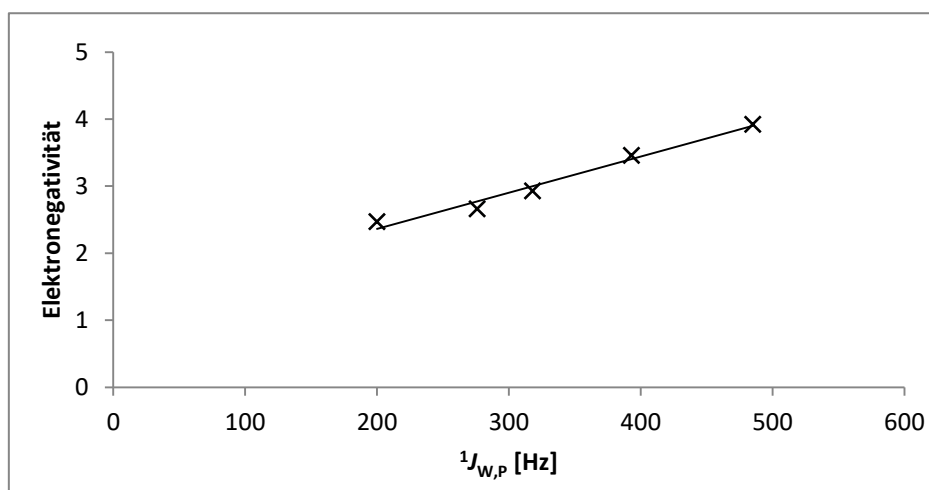


Abbildung 2.1.25: *Verkades* Regressionsgerade unter Verwendung der Elektronegativitätswerte nach *Sanderson*.^[151]

Zunächst wurde *Verkades* ursprüngliche Gerade modifiziert, indem der Betrag der Kopplungskonstante von Pentacarbonyl(phosphan- κ P)wolfram(0)^[177] von 216 Hz, welcher erstmalig im Jahre 1987 durch *Mathey*^[178] bestimmt wurde, miteinbezogen wurde. Dieser Wert gehorcht dem linearen Zusammenhang gut; in dieser Relation ließ sich jedoch eine deutliche Abweichung des Wertes für Pentacarbonyl(tri-*n*-butylphosphan- κ P)wolfram(0) feststellen (Abbildung 2.1.26).

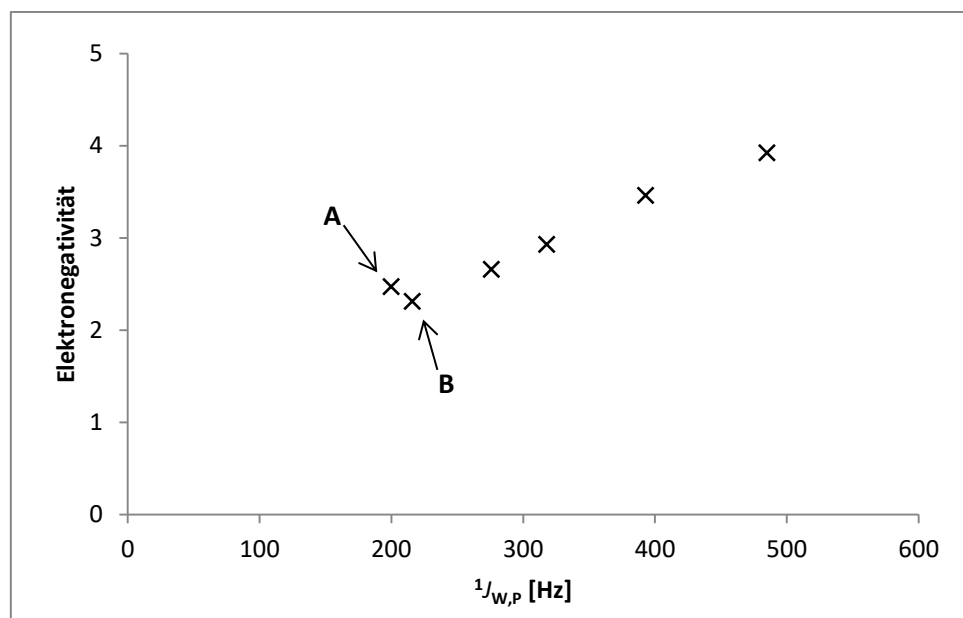


Abbildung 2.1.26: *Verkades* Reihe nach Hinzufügen des Wertes von Pentacarbonyl(phosphan- κ P)wolfram(0) (B). Es fällt die deutliche Abweichung des Wertes von Pentacarbonyl(tri-*n*-butylphosphan- κ P)wolfram(0) (A) auf.^[151,178,179]

Ein Vergleich der Kopplungskonstante von Pentacarbonyl(tri-*n*-butylphosphan- κ P)wolfram(0) mit jenen der verwandten Komplexe Pentacarbonyl(trimethylphosphan- κ P)wolfram(0)^[180], Pentacarbonyl(triethylphosphan- κ P)wolfram(0)^[180] sowie Pentacarbonyl(tri-*n*-octylphosphan- κ P)wolfram(0)^[181] (Tabelle 2.1.14) offenbarte, dass der von *McFarlane* übernommene Wert falsch ist; *Andrews* berichtete im Jahre 1982 einen Wert von 230.6 Hz,^[182] welcher ob der Vergleichswerte räsonabel ist und infolgedessen für eine weitergehende Optimierung der ursprünglichen Geraden verwendet wurde.

Tabelle 2.1.14: Vergleich der Literaturwerte der $^1J_{W,P}$ -Kopplungskonstanten von $\text{Me}_3\text{PW}(\text{CO})_5$, $\text{Et}_3\text{PW}(\text{CO})_5$, $^n\text{Bu}_3\text{PW}(\text{CO})_5$ und $^n\text{Oct}_3\text{PW}(\text{CO})_5$.

	$\text{Me}_3\text{PW}(\text{CO})_5$ ^[180]	$\text{Et}_3\text{PW}(\text{CO})_5$ ^[180]	$^n\text{Bu}_3\text{PW}(\text{CO})_5$ ^[179]	$^n\text{Oct}_3\text{PW}(\text{CO})_5$ ^[181]
$^1J_{W,P}$ [Hz]	229.5	234.9	200	230.6

Die Tabelle 2.1.15 zeigt einen Vergleich der erhaltenen, modifizierten Geraden mit den ursprünglichen Geraden; Abbildung 2.1.27 zeigt die modifizierte Gerade für die *Sanderson*-Elektronegativitätswerte.

Tabelle 2.1.15: Vergleich der Geraden Verkades^[151] mit den modifizierten Gleichungen. Es gilt: Typ **A** = Sanderson-, Typ **B** = Pauling- sowie Typ **C** = Allred-Rochow-Elektro negativitätswerte (ρ = Korrelationskoeffizient).

	Typ	Gleichung	Standardabweichung (y)	ρ
Verkade	A	$y = 5.386 \cdot 10^{-3} + 1.287$	0.1042	0.99
Kunzmann	A	$y = 5.999 \cdot 10^{-3} + 1.0399$	0.0475	0.998
Verkade	B	$y = 5.039 \cdot 10^{-3} + 1.445$	0.1663	0.97
Kunzmann	B	$y = 6.034 \cdot 10^{-3} + 1.0452$	0.1413	0.980
Verkade	C	$y = 6.137 \cdot 10^{-3} + 1.070$	0.2247	0.96
Kunzmann	C	$y = 6.953 \cdot 10^{-3} + 0.7448$	0.1488	0.983

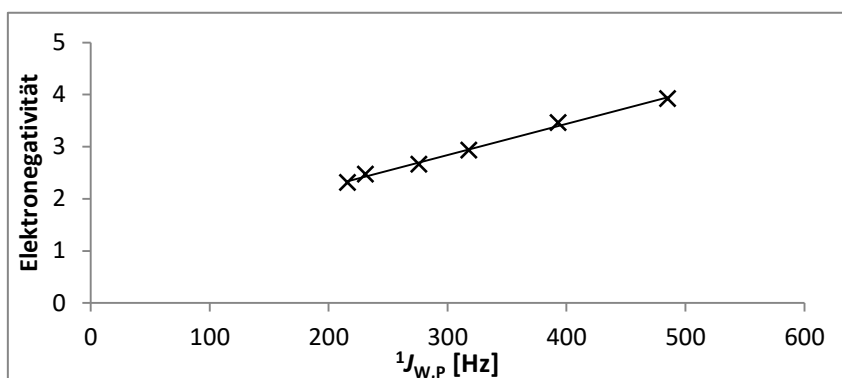


Abbildung 2.1.27: Die modifizierte Regressionsgerade für die Sanderson-Elektro negativitätswerte.

Die verringerten Standardabweichungen sowie die erhöhten Korrelationskoeffizienten der modifizierten Geraden bestätigen deren Verbesserung mathematisch. Da die Sanderson-Elektro negativitätswerte den linearen Verlauf am besten befolgen, wurde die entsprechende Gerade für die nachfolgenden Berechnungen verwendet.

Wie bereits weiter oben angedeutet, konnte Fischer zeigen, dass auch asymmetrisch substituierte Phosphankomplexe der Geraden von Verkade mit guter Näherung folgen,^[137] was deren Anwendbarkeit auf die betrachteten Komplexe **7a-d^{Si}**, **7a,b,d^{Ge}** sowie **7a^{Sn}** impliziert. Bei Anwendung der Gleichung gilt es zu beachten, dass der berechnete Wert y im Falle unsymmetrisch substituierter Pentacarbonyl(phosphan- κ P)wolfram(0)-Komplexe die über die drei Substituenten gemittelte Elektro negativität darstellt (Gleichung 2.1). Im Falle dreier verschiedener Substituenten X, Y und Z kann die Gruppenelektro negativität von Z also dann bestimmt werden, wenn die Elektro negativitätswerte für X und Y bekannt sind.

$$y = \frac{(X + Y + Z)}{3}$$

Gleichung 2.1: Zusammenhang des errechneten Elektronegativitätswertes (y) von unsymmetrisch substituierten Pentacarbonyl(phosphan- κ P)wolfram(0) -Komplexen. X , Y und Z sind die Elektronegativitäten des jeweiligen Substituenten.

Nach Umstellung von Gleichung 2.1 nach Z ergibt sich somit Gleichung 2.2:

$$Z = 3y - X - Y$$

Gleichung 2.2: Elektronegativität von Z bei bekannter Elektronegativität von X und Y .

Wie *Fischer* bereits konstatierte, kann prinzipiell für alle Substituenten der Elektronegativitätswert des direkt an das Phosphoratom gebundenen Atoms herangezogen werden;^[137] bei den hier betrachteten Komplexen **7a-d^{Si}**, **7a,b,d^{Ge}** sowie **7a^{Sn}** können daher grundsätzlich die *Sanderson*-Elektronegativitätswerte für Wasserstoff^[160] (2.31) sowie Kohlenstoff^[160] (2.47) genutzt werden. Um dies zu bestätigen, wurde der Elektronegativitätswert der Bisylgruppe anhand der $^1J_{W,P}$ -Kopplungskonstante von Pentacarbonyl{[bis(trimethylsilyl)methyl]phosphan- κ P}wolfram(0), welche einen Wert von 219 Hz aufweist, bestimmt.^[142] Unter Verwendung von Gleichung 2.2 und unter Annahme des *Sanderson*-Elektronegativitätswertes für Wasserstoff^[160] ($2.31 = X = Y$) ergibt sich somit ein Elektronegativitätswert von 2.44. Dieser Wert stimmt, wie erwartet, weitgehend mit dem *Sanderson*-Elektronegativitätswert für Kohlenstoff überein. Die geringfügige Verringerung des Wertes im Falle der Bisylgruppe kann durch den elektronenschiebenden Einfluss beider Trimethylsilyl-Substituenten am Kohlenstoffatom erklärt werden. Die Beeinflussung der Elektronegativität eines Atoms durch die Elektronegativität der weiteren an dasselbe Atom gebundenen Atome wurde schon durch *Bergmann* und *Hinze* beschrieben und stellt eine Erweiterung des Konzepts *Mullikens* dar, welcher konstatierte, dass die Elektronegativität eines Atoms von dem betrachteten Orbital desselben abhängig ist.^[183,184] Infolgedessen ist die Betrachtung einer Gruppenelektronegativität, wie sie hier vollzogen werden soll, legitim.

Tabelle 2.1.16 gibt die berechneten Gruppenelektronegativitäten der Tetreloxygruppen der Komplexe **7a-d^{Si}**, **7a,b,d^{Ge}** sowie **7a^{Sn}** wieder. Zur Berechnung wurde der zuvor bestimmte Elektronegativitätswert von 2.44 für die Bisylgruppe zugrunde gelegt.

Tabelle 2.1.16: Berechnete *Sanderson*-Elektronegativitätswerte für die Tetreloxygruppen von **7a-d^{Si}**, **7a,d^{Ge}** sowie **7a^{Sn}**.

Komplex	Tetreloxysubstituent	Elektronegativität
7a^{Si}	-OSiMe ₃	3.33
7b^{Si}	-OSiMe ₂ Cl	3.38
7c^{Si}	-OSiMeCl ₂	3.44
7d^{Si}	-OSiCl ₃	3.50
7a^{Ge}	-OGeMe ₃	3.24
7b^{Ge}	-OGeMe ₂ Cl	3.30
7d^{Ge}	-OGeCl ₃	3.41
7a^{Sn}	-OSnMe ₃	3.14

Wie erwartet und übereinstimmend mit den Beobachtungen *Fischers*^[137] ähneln die berechneten Elektronegativitätswerte der Tetreloxy-Substituenten jenem von Sauerstoff (3.47)^[160]. Innerhalb der Siloxy-Substituenten zeigen die etwas tieferliegenden Werte für den Trimethylsiloxy-Substituenten und den Chlordimethylsiloxy-Substituten deutlich den elektronenschiebenden Einfluss von Silyl-Substituenten. Im Dichlor(methyl)siloxy-Substituenten ist die Elektronegativität des Sauerstoffatoms annähernd wieder erreicht. Erst für den Trichlorsiloxy-Substituenten wird ein im Vergleich zum Sauerstoffatom leicht erhöhter Elektronegativitätswert erreicht. Die Gesamtdifferenz von 0.17 zeigt, dass der Chlorierungsgrad einen deutlichen Einfluss auf die Gruppenelektronegativität der Siloxy-Substituenten der betrachteten Komplexe hat.

Die berechneten Gruppenelektronegativitäten der Germoxygruppen ähneln wie die der analogen Siloxygruppen insgesamt dem *Sanderson*-Elektronegativitätswert für Sauerstoff (3.47);^[160] im Vergleich zu letzteren sind die Elektronegativitätswerte der Germoxygruppen indes kleiner. Dies spiegelt sich auch in der beobachteten Hochfeld-Verschiebung der Phosphoratome der Germaniumverbindungen zu jenen der analogen Siliziumverbindungen sowie den kleineren ¹J_{W,P}- und ¹J_{P,H}-Kopplungskonstanten wieder. Die Gesamtdifferenz der Elektronegativitätswerte innerhalb der Germoxy-Reihe entspricht jedoch wie im Falle der Siloxy-Reihe 0.17.

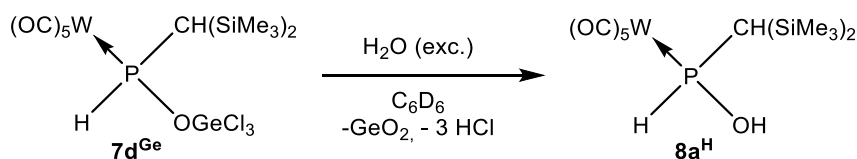
Die Gruppenelektronegativität der Trimethylstannoxygruppe beträgt 3.14. Ein Vergleich der erhaltenen Elektronegativitätswerte der Trimethyltetroxygruppen von **7a^{Si}**, **7a^{Ge}** und **7a^{Sn}** offenbart, dass der Wert von Silizium über Germanium hinweg zu Zinn jeweils um ca. 0.1 abnimmt.

Da die oben beschriebenen Werte mithilfe einer semiempirischen Methode berechnet wurden, sollten diese jedoch nicht als absolut angesehen werden. *Bergmann* und *Hinze* entwickelten ein volltheoretisches Konzept zur Berechnung der Elektronegativitätswerte von Atomen und Molekülgruppen, jedoch kamen sie aufgrund der guten Übereinstimmung der von ihnen erhaltenen Werte

mit jenen, die mithilfe verschiedener älterer semiempirischer Methoden erhalten wurden, zu dem Schluss, dass die semiempirischen Methoden auch im Lichte heutiger theoretischer Methoden weiterhin gültig sind und eine Daseinsberechtigung besitzen.^[183]

2.2 Hydrolysereaktionen von Phosphankomplexen mit einem P-O-E-Strukturmotiv

Die in Abschnitt 2.1.4 beschriebene Reaktion von Phosphinitokomplex **8a^{Li}** mit Tetrachlorgerman unterschied sich von den anderen untersuchten Reaktionen von **8a^{Li}** mit Chlortetrelverbindungen, da sie neben dem gewünschten Produkt **7d^{Ge}** zur selektiven Bildung eines weiteren Produkts führte, welches nach Integration der Signale im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum etwa 39 % des Produktgemischs ausmachte. Obwohl die Bildung dieses Produkts lediglich bei dieser Reaktion beobachtet werden konnte, wurde vermutet, dass es sich hierbei um ein Hydrolyseprodukt von **7d^{Ge}**, der phosphinigen Säure **8a^H**, handeln könnte. Zur Überprüfung dieser Hypothese wurde Komplex **7d^{Ge}** mit einem Überschuss Wasser umgesetzt (Schema 2.2.1).



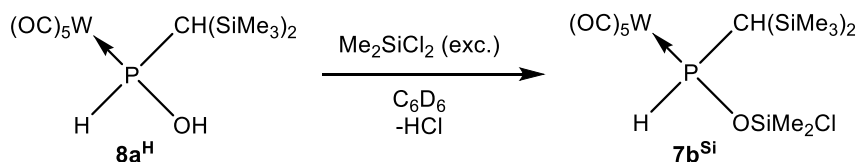
Schema 2.2.1: Hydrolyse von Komplex **7d^{Ge}** in Benzol-*d*₆.

Ein nach einer Stunde aufgenommenes ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum bestätigte die Hypothese, da ausschließlich das erwartete Produkt bei 84.6 ppm (¹J_{W,P} = 263.9 Hz; ¹J_{P,H} = 344.1 Hz) gebildet wurde. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigte die erwarteten Signale für die phosphinige Säure **8a^H** (Tabelle 2.2.1), welche bereits in einer durch mich betreuten Bachelorarbeit durch die Protonierung von **8a^{Li}** mit Triflatsäure dargestellt und isoliert werden konnte.^[185] Im Gegensatz zu diesem Ansatz konnte **8a^H** hier auf milde Weise dargestellt und folglich als farbloses anstatt eines grünen Öls isoliert werden.

Tabelle 2.2.1: Zuordnung der Signale im ¹H-NMR-Spektrum von Komplex **8a^H** (Benzol-*d*₆, M = Multiplizität).

Signal	δ [ppm]	M	¹ J _{P,H} [Hz]	² J _{P,H} [Hz]	³ J _{H,H} [Hz]	Integral	Zuordnung
1	7.53	dd	344.0	-	3.2	1	P-H
2	1.57	d	-	1.7	-	1	P-O-H
3	0.87	d	-	3.3	-	1	P-C-H
4	0.15	s	-	-	-	9	Si(CH ₃) ₃
5	-0.02	s	-	-	-	9	Si(CH ₃) ₃

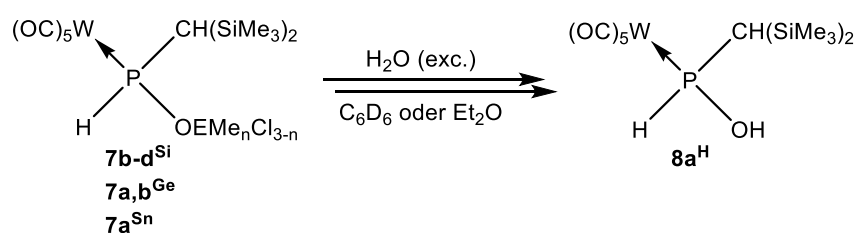
Angesichts des hochselektiven Zugangs zu $8a^H$ wurde dessen Eignung als alternatives Startmaterial zur Synthese von Komplex $7b^{Si}$ untersucht; hierzu wurde eine Probe von $8a^H$ mit einem Überschuss Dichlordimethylsilan versetzt (Schema 2.2.2).



Schema 2.2.2: Reaktion von $8a^H$ mit Dichlordimethylsilan in Benzol- d_6 .

Das $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum, welches nach einem Tag aufgenommen wurde, zeigte, dass Komplex $7b^{Si}$ auf diese Weise zwar hochselektiv gebildet wird, der geringe Umsatz von ca. 12 % (nach Integration) signalisierte indes, dass die Umsetzung sehr langsam verläuft. Da Reaktionen von Chlorsilanen mit Alkoholen durch die Zugabe einer Hilfsbase beschleunigt werden können,^[113] wurde Triethylamin zur Reaktionslösung hinzugegeben, indessen die instantane Bildung eines Niederschlags beobachtet wurde; das hiernach aufgenommene $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum offenbarte, dass $8a^H$ vollständig und hochselektiv zu $7b^{Si}$ umgesetzt wurde. Im Gegensatz zur Reaktion von $8a^{Li}$ mit Dichlordimethylsilan liegt in der Umsetzung von $8a^H$ mit Dichlordimethylsilan eine Reaktion vor, welche erheblich schneller zur Produktbildung führt (drei Tage gegen 15 Minuten); der Umstand der Gewinnung von $8a^H$ aus der Hydrolyse eines zuvor über eben jene Salzeliminierungsreaktion von $8a^{Li}$ und Tetrachlorgerman erhaltenen Komplexes ($7d^{Ge}$) macht diese Syntheseroute jedoch umständlich. Auch die oben erwähnte Möglichkeit, Komplex $8a^H$ durch die Protonierung von $8a^{Li}$ zu erhalten, ist ob eines hierdurch nötigen, zusätzlichen Syntheseschrittes gegenüber der in Abschnitt 2.1.2 vorgestellten Synthese im Nachteil.

Ein interessanter Aspekt ist, dass die Bildung von $8a^H$ nur bei der Reaktion von $8a^{Li}$ mit Tetrachlorgerman beobachtet wird, was in Anbetracht der in allen Fällen in gleicher Weise unter Ausschluss von Feuchtigkeit durchgeführten Reaktionen verwunderlich ist. Aus diesem Grunde wurde auch die Hydrolyse der Komplexe $7b-d^{Si}$, $7a,b^{Ge}$ und $7a^{Sn}$ untersucht (Schema 2.2.3).



Schema 2.2.3: Hydrolyse der Komplexe $7b-d^{Si}$, $7a,b^{Ge}$ und $7a^{Sn}$.

Hierbei konnte gezeigt werden, dass die Hydrolyse der Komplexe **7a,b^{Ge}** sowie **7a^{Sn}** unter selektiver Bildung von **8a^H** möglich ist, die Umsetzung jedoch langsam ist. So ist selbst nach einem Tag lediglich eine partielle Umsetzung zu beobachten, wohingegen im Falle von **7d^{Ge}** bereits nach einer Stunde eine vollständige Umsetzung erfolgte; im Falle der Komplexe **7a^{Ge}** und **7a^{Sn}** betrug der Produktanteil nach Integration jeweils 28 %, im Falle von Komplex **7b^{Ge}** dagegen bereits 39 %. Dies impliziert eine Abhängigkeit der Hydrolysegeschwindigkeit vom Chlorgehalt der Komplexe: Infolge der Hydrolyse der E-Cl-Bindungen wird Chlorwasserstoff gebildet, welcher als Säure den Bindungsbruch der E-O-Bindung beschleunigen kann.^[186]

Die Hydrolyse der Komplexe **7b-d^{Si}** führt erstaunlicherweise nicht zur Bildung Komplex **8a^H**, stattdessen werden selektiv Produkte mit unterschiedlichen ³¹P-NMR-Charakteristika gebildet. So wurde im Falle der Komplexe **7b,c^{Si}** selektiv jeweils ein Produkt gebildet, dessen NMR-Charakteristika jenen des jeweiligen Edukts ähneln; im ¹H-NMR-Spektrum wurden dieselben Signale wie für die Edukte gefunden, von welchen überraschenderweise alle bis auf diejenigen der Methylgruppe(n) des Siloxy-Substituenten ähnliche chemische Verschiebungen aufweisen, was auf eine Veränderung an dieser Gruppe hinweist (Tabellen 2.2.2 und 2.2.3). Zusätzlich vorliegende breite Signale mit Integralen von 1 bzw. 2 ließen die Vermutung zu, dass es sich bei den beobachteten Produkten um ein Silanol (**25a**) bzw. Silandiol (**25b**) handelte (Abbildung 2.2.1). Die ²⁹Si{¹H}-NMR-Spektren der Produktlösungen bestätigen diese Vermutung, da sich nur die chemische Verschiebung der Siliziumatome, welche den Siloxy-Substituenten zuzuweisen sind, stark in Richtung Hochfeld veränderte (Tabellen 2.2.4 und 2.2.5); Sauerstoff-substituierte Silane weisen gegenüber Chlor-substituierten Silanen eine Hochfeld-Verschiebung auf,^[144,148,150] was die Vermutung ob der Bildung von Silanolfunktionen untermauerte.

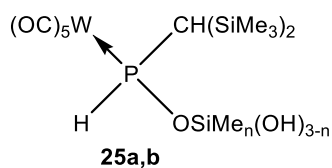


Abbildung 2.2.1: Silanole **25a** ($n = 2$) und **25b** ($n = 1$).

Tabelle 2.2.2: Vergleich der ^1H -Signale der Komplexe **7b^{Si}** und **25a** (Benzol- d_6 ; M = Multiplizität).

Komplex	δ [ppm]	M	$^1J_{\text{P,H}}$ [Hz]	$^2J_{\text{P,H}}$ [Hz]	$^3J_{\text{H,H}}$ [Hz]	Integral	Zuordnung
7b^{Si}	8.33	dd	334.2		1.2	1	P-H
25a	8.24	dd	330.5		1.0	1	P-H
25a	2.00	s				1	Si-OH
7b^{Si}	0.87	d		2.9		1	P-C-H
25a	0.84	d		2.6		1	P-C-H
7b^{Si}	0.22	s				9	Si(CH ₃) ₃
25a	0.25	s				9	Si(CH ₃) ₃
7b^{Si}	0.37	s				3	O-Si-CH ₃
25a	0.09	s				3	O-Si-CH ₃
7b^{Si}	0.26	s				3	O-Si-CH ₃
25a	0.05	s				3	O-Si-CH ₃
7b^{Si}	0.02	s				9	Si(CH ₃) ₃
25a	0.04	s				9	Si(CH ₃) ₃

Tabelle 2.2.3: Vergleich der ^1H -Signale der Komplexe **7c^{Si}** und **25b** (Benzol- d_6 ; M = Multiplizität).

Komplex	δ [ppm]	M	$^1J_{\text{P,H}}$ [Hz]	$^2J_{\text{P,H}}$ [Hz]	$^3J_{\text{H,H}}$ [Hz]	Integral	Zuordnung
7c^{Si}	8.42	dd	339.1		0.9	1	P-H
25b	8.34	dd	334.8		1.1	1	P-H
25b	2.58	s				2	Si-OH
7c^{Si}	0.88	d		3.8		1	P-C-H
25b	0.86	d		2.4		1	P-C-H
7c^{Si}	0.21	s				9	Si(CH ₃) ₃
25b	0.29	s				9	Si(CH ₃) ₃
7c^{Si}	0.47	s				3	O-Si-CH ₃
25b	0.09	s				3	O-Si-CH ₃
7c^{Si}	0.00	s				9	SiCH ₃
25b	0.05	s				9	SiCH ₃

Tabelle 2.2.4: Vergleich der Signale im $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Komplexe **7b^{Si}** und **25a** (Benzol- d_6 ; M = Multiplizität).

Komplex	δ [ppm]	M	$^2J_{\text{P,Si}}$ [Hz]	Zuordnung
7b^{Si}	13.1	d	14.8	O-Si
25a	-4.0	d	11.5	O-Si
7b^{Si}	2.2	d	9.5	SiMe ₃
25a	2.0	d	9.6	SiMe ₃
7b^{Si}	0.3	d	5.6	SiMe ₃
25a	0.4	d	5.9	SiMe ₃

Tabelle 2.2.5: Vergleich der Signale im $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Komplexe **7c^{Si}** und **25b** (Benzol-*d*₆; M = Multiplizität).

Komplex	δ [ppm]	M	$^2J_{\text{P,Si}}$ [Hz]	Zuordnung
7c^{Si}	-12.5	d	16.8	O-Si
25b	-44.1	d	9.9	O-Si
7c^{Si}	2.6	d	9.4	SiMe ₃
25b	2.0	d	9.7	SiMe ₃
7c^{Si}	0.6	d	5.6	SiMe ₃
25b	0.6	d	6.1	SiMe ₃

Das Vorliegen einer Silanolfunktion im Produkt mag zwar im ersten Moment gegen die chemische Intuition sprechen, die zunächst nahelegt, dass Silanole durch Kondensation zu Disiloxanen reagieren. Indes zeigen Studien zur Kondensation von Silanolen in Zwei-Phasen-Systemen mit einer organischen sowie einer wässrigen Phase,^[186] dass die Kondensation ausschließlich in der wässrigen Phase abläuft, und eine Kondensation daher nicht abläuft, falls das Silanol aufgrund hydrophober Substituenten nicht in die wässrige Phase übergeht. So verläuft beispielsweise die Kondensation von Dimethylsilandiol im 2-Phasensystem Wasser/Toluol unter saurer Katalyse lediglich bis zum 1,1,3,3,5,5,7,7-Octamethyltetrasiloxan-1,7-diol, da dieses Produkt bereits so hydrophob ist, dass es in der Toluolphase verbleibt.^[186] Angesichts dieses Sachverhalts erscheint es logisch, dass die Komplexe **25a,b** aufgrund ihrer großen, hydrophoben Reste nicht zu einem Disiloxan kondensieren.

Angesichts der Tatsache, dass es sich bei den Komplexen **25a,b** bereits um Hydrolyseprodukte handelt, deren Oxidationsempfindlichkeit gering geschätzt wurde, erschien die Säulenchromatographie an Luft als geeignete Reinigungsmethode zur Isolierung dieser Produkte. Eine für **25a** durchgeführte Dünnschichtchromatographie zeigte, dass sich selbst unter Einsatz von reinem Dichlormethan als Eluent ein Großteil der applizierten Spots nicht bewegte; bei der anschließend durchgeführten Säulenchromatographie an Aluminiumoxid konnte **25a** selbst bei Verwendung von reinem Aceton als Eluenten nicht erhalten werden, stattdessen wurden die in geringen Mengen gebildeten Nebenprodukte erhalten. Dieser Misserfolg wurde auf die mögliche Ausbildung chemischer Bindungen zwischen der Silanolfunktion von Komplex **25a** sowie den Al-OH-Funktionen an der Oberfläche des verwendeten Aluminiumoxids durch Kondensation zurückgeführt (siehe auch Abschnitt 2.1.2).

Infolgedessen wurde die Eignung der Säulenchromatographie an einer unpolaren Phase untersucht, da hier das Produkt aufgrund seiner polaren Silanolfunktion wahrscheinlich als erste Fraktion erhalten werden könnte. Als stationäre Phase wurde Aktivkohle gewählt, da hier keine chemische Bindung von **25a** stattfinden kann. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Acetonfraktion zeigte, dass **25a** hierdurch erhalten werden kann, jedoch machte dieses nach Integration der Signale nur ca. 40 % des erhalte-

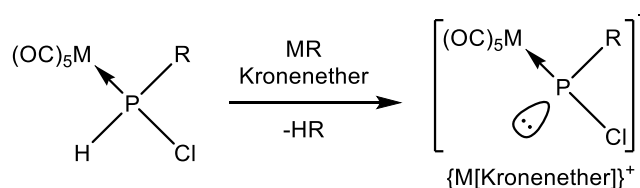
nen Gemischs aus, und es wurde ein neues Signal bei 81.7 ppm beobachtet, welches eine $^1J_{W,P}$ - und $^1J_{P,H}$ -Kopplungskonstante von 262.5 Hz bzw. 341.8 Hz aufwies. Dieses Signal wurde bereits als Nebenprodukt der Hydrolyse von **7c**^{Si} beobachtet, bei der Hydrolyse von **7d**^{Si} wurde es sogar mit einer Selektivität von 90 % gebildet; 1H - und ^{29}Si -NMR-spektroskopische Untersuchungen an der zuletzt genannten Probe zeigten, dass dieses Produkt zwar noch über eine Bisylgruppe sowie eine P-H-Funktion verfügt, jedoch keine Siloxyfunktion aufweist, wie insbesondere das Fehlen eines entsprechenden Signals im $^{29}Si\{^1H\}$ -Spektrum andeutete. Ein Vergleich der 1H -NMR-Daten zeigte indes, dass es sich bei dem beobachteten Produkt nicht um die phosphinige Säure **8a**^H handelte (Tabelle 2.2.6). Es wurden jedoch keine weiteren Isolierungsversuche unternommen, da die vorgestellten Hydrolyseuntersuchungen vor allem der Aufklärung des Nebenproduktes der Reaktion von **8a**^{Li} mit Tetrachlorgerman dienten, welches in diesem Rahmen erfolgreich als phosphinige Säure **8a**^H identifiziert und isoliert werden konnte.

Tabelle 2.2.6: Vergleich der Signale im 1H -NMR-Spektrum des unbekanntes Hauptprodukts (HP) der Hydrolyse von Komplex **7d**^{Si} mit der phosphinigen Säure **8a**^H (Benzol- d_6 ; M = Multiplizität; Z = Zuordnung).

Komplex	δ [ppm]	M	$^1J_{P,H}$ [Hz]	$^2J_{P,H}$ [Hz]	$^3J_{P,H}$ [Hz]	$^3J_{H,H}$ [Hz]	Integral	Z
HP	7.77	dd	338.0			2.9	1	P-H
8a ^H	7.53	dd	344.0			3.2	1	P-H
8a ^H	1.57	d		1.7			1	P-OH
HP	0.89	d		2.9			1	P-C-H
8a ^H	0.87	d		3.3			1	P-C-H
HP	0.22	s					9	Si(CH ₃) ₃
8a ^H	0.15	s					9	Si(CH ₃) ₃
HP	0.03	d			0.3		9	Si(CH ₃) ₃
8a ^H	-0.02	s					9	Si(CH ₃) ₃

2.3 P-H-Deprotonierungsreaktionen der synthetisierten Phosphankomplexe

Wie bereits in der Einleitung kurz beschrieben wurde, erfolgte die Darstellung von Phosphinidenoidkomplexen zu Beginn mittels P-H-Deprotonierung sekundärer Phosphankomplexe (Schema 2.3.1).



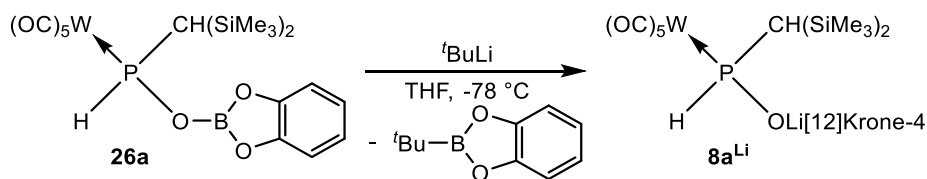
Schema 2.3.1: Bildung von Phosphinidenoidkomplexen durch P-H-Deprotonierung (M = Alkalimetall; R = organischer Rest).

Als gutes Beispiel kann die Bildung des ersten bekannten Li/Cl-Phosphinidenoidkomplexes dienen (siehe Abschnitt 1.4). Der synthetisch effizientere Weg besteht jedoch i. d. R. in der Lithium/Halogenid-Austauschreaktion ausgehend von Dichlorphosphankomplexen. Anders verhält es sich bei M/OR- und M/NR₂-Phosphinidenoidkomplexen, da hier bislang die Darstellung über den Weg der P-H-Deprotonierung gewählt wurde. Auf diese Weise wurden bisher Li/OR-,^[46] Li/(C=O)R-,^[47] Li/NR₂-,^[49] Na/NR₂-^[49] sowie K/NR₂-Phosphinidenoidkomplexe^[36] synthetisiert. Innerhalb der Gruppe letzterer nehmen die K/N(H)R-Phosphinidenoidkomplexe eine Sonderstellung ein, da sie 1,2-bifunktional sind; erste Studien zum Einsatz in der Synthese von Azadiphosphiridinkomplexen wurden jüngst publiziert.^[36] Das Auftreten einer dianionischen Spezies, infolge zusätzlicher N-H-Deprotonierung ist bislang nicht gesichert, jedoch wurde selbige im vorgenannten Zusammenhang als Zwischenstufe vermutet.^[36] Eine weitere Besonderheit von K/NR₂-Phosphinidenoidkomplexen ist, dass sie, wie auch einige Li/OR-Phosphinidenoidkomplexe,^[46] isoliert und als Feststoff aufbewahrt werden können.^[36,42]

Im Folgenden werden Studien zur Synthese neuartiger 1,3-ambiphiler Systeme mit einer Donor- und Akzeptorfunktion, die im Fokus dieser Arbeit stehen, vorgestellt. Insofern besteht auch ein klarer Unterschied zu den oben beschriebenen K/N(H)R-Phosphinidenoidkomplexen, welche 1,2-bifunktional sind, aber zwei Donorfunktionen aufweisen.

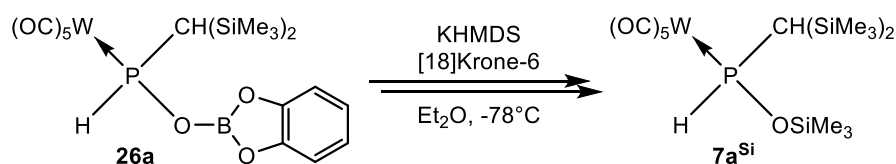
2.3.1 P-H-Deprotonierungsreaktionen von Boroxyphosphankomplexen

Zu Beginn der Studien wurde die P-H-Deprotonierung von sekundären Phosphankomplexen mit einem P-O-B-Strukturmotiv untersucht, da hierzu bereits Voruntersuchungen in meiner Masterarbeit vorlagen,^[51] und so die Hoffnung bestand, wichtige neue Erkenntnisse zur Wahl der Base gewinnen zu können. Die älteren Untersuchungen hatten gezeigt, dass die Wahl der Base sowie der sterische Anspruch der Substituenten am Boratom von entscheidender Bedeutung für eine erfolgreiche P-H-Deprotonierung sind. So wurde bei der Reaktion von Komplex **26a** mit ^tBuLi bei -78 °C selektiv die Bildung von Komplex **8a**^{Li} beobachtet (Schema 2.3.2); es findet offensichtlich ein nukleophiler Angriff am Lewis-sauren Boratom statt, der sukzessiv zur B-O-Bindungsspaltung führt.^[51]



Schema 2.3.2: Reaktion von Komplex **26a** mit ^tBuLi in THF bei -78 °C.^[51]

Der Wechsel zur sterisch anspruchsvolleren Base Kaliumhexamethyldisilazid (KHMDs) resultierte ebenfalls nicht in der erwünschten P-H-Deprotonierung von **26a** (Schema 2.3.3), stattdessen wurde die selektive Bildung einer Verbindung bei 77.1 ppm ($^1J_{W,P} = 276.0$ Hz; $^1J_{P,H} = 326.3$ Hz) beobachtet, deren Entstehung, wie nachfolgend expliziert, auch über einen nukleophilen Angriff der Base am Boratom initiiert werden kann. Wiewohl die Natur dieser Verbindung im Rahmen meiner Masterarbeit nicht geklärt werden konnte, erscheint es angesichts der in Abschnitt 2.1 beschriebenen Erkenntnisse zur Darstellung von Tetrel oxyphosphankomplexen indes plausibel, dass es sich hierbei um Komplex **7a^{Si}** handelte (**7a^{Si}**: $\delta(^{31}\text{P}) = 76.4$ ppm; $^1J_{W,P} = 275.8$ Hz; $^1J_{P,H} = 326.3$ Hz). Die Bildung dieses Produkts kann, wie in Abschnitt 2.1.2 beschrieben, aus der Zersetzung von Phosphinitokomplex **8a^{Li}** in polaren Lösungsmitteln folgen, was analog auch für den hier vermutlich zunächst gebildeten Phosphinitokomplex **8a^K** gelten sollte; das Vorliegen des gebildeten Hexamethyldisilazans könnte den Bildungsprozess von **7a^{Si}** beschleunigt haben. Später konnte die Bildung von **8a^K** während dieser Reaktion im Rahmen der Untersuchungen für diese Dissertation bestätigt werden, da es gelang, messbare Einkristalle aus der Reaktionslösung zu separieren; angesichts der unzulänglichen Qualität der erhaltenen Kristallstruktur von **8a^K** wird indes von einem Parametervergleich abgesehen (Abbildung 2.3.1).



Schema 2.3.3: Vermutete Bildung von **7a^{Si}** bei Reaktion von Komplex **26a** mit KHMDs in Diethylether bei -78 °C.

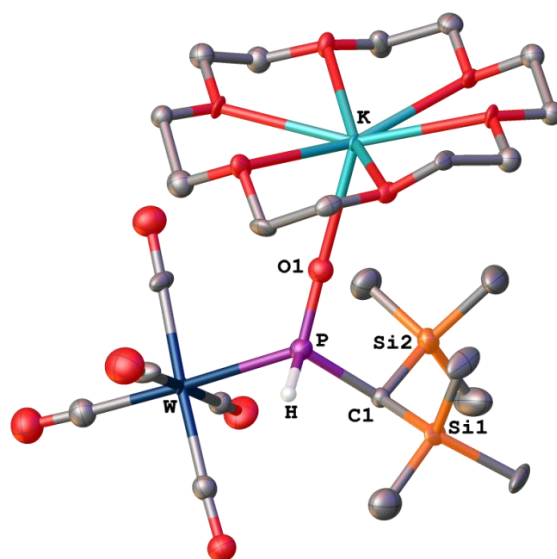
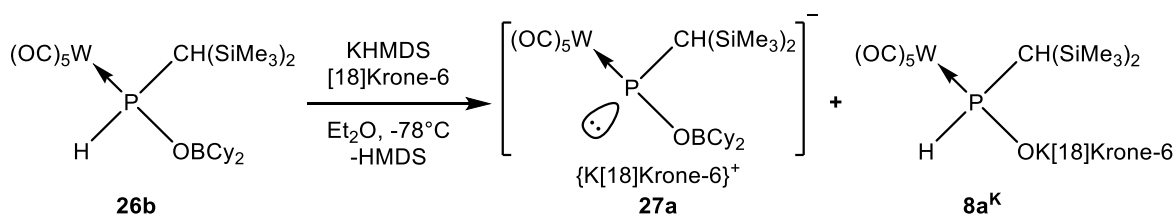


Abbildung 2.3.1: Molekülstruktur von Komplex **8a^K** im Einkristall; Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die H-Atome wurden bis auf die P-H-Funktion der Übersichtlichkeit halber weggelassen; für weitere Informationen siehe Anhang 7.1.11.

Insgesamt deuten die beschriebenen Resultate auf eine insuffiziente sterische Abschirmung des Boratoms durch den Katechol-Substituenten in **26a** hin, was später durch theoretische Berechnungen durch *Grimme* und Mitarbeiter bestätigt wurde (siehe unten).^[131]

Es gab auch erste Versuche zur P-H-Deprotonierung von Komplex **26b**, der sterisch anspruchsvolle Cyclohexylgruppen aufweist; dessen Reaktion mit KHMDS führte unter den zuletzt genannten Bedingungen, wie nachfolgend beschrieben, teilweise zur gewünschten P-H-Deprotonierung, indes in Konkurrenz zum nukleophilen Angriff der Base am Boratom, wie die Bildung zweier entsprechender Produkte im Verhältnis von ca. 4:1 (nach Integration im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum) zeigte (Schema 2.3.4).



Schema 2.3.4: Reaktion von Komplex **26b** mit KHMDS in Diethylether bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$.

Das Signal des Hauptprodukts (**27a**) weist eine chemische Verschiebung von 190.2 ppm und eine kleine $^1J_{\text{W,P}}$ -Kopplungskonstante von 71.8 Hz auf,^[51] was der typischen spektroskopischen Signatur der M/X-Phosphinidenoidkomplexe entspricht.^[36,44,46] Im Unterschied zu letzteren wird für Phosphinidenkomplexe hingegen ein Signal im Hochfeldbereich des Spektrums erwartet,^[48] wodurch ein klarer Unterschied besteht.

Die chemische Verschiebung des Boratoms von **27a** beträgt 51.7 ppm, was charakteristisch für dreifach-koordinierte Boratome ist,^[187] und das Vorliegen einer Phosphinidenoidspezies und nicht etwa eines denkbaren Oxaphosphaboriranido-Komplexes, welcher hypothetisch infolge intramolekularer *Lewis*-Säure-Base-Adduktbildung vorliegen könnte, bestätigt (Abbildung 2.3.2).

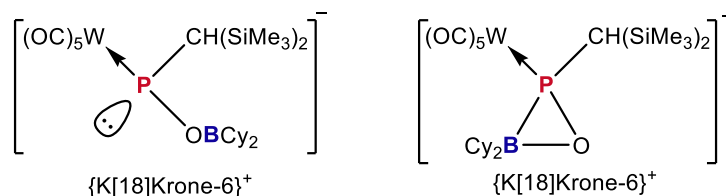


Abbildung 2.3.2: Phosphinidenoidkomplex (links) und Oxaphosphaboriranido-Komplex (rechts).

Anhand seiner ^{31}P -NMR-spektroskopischen Charakteristika ($\delta(^{31}\text{P}) = 43.9\text{ ppm}$; $^1J_{\text{W,P}} = 236.3\text{ Hz}$; $^1J_{\text{P,H}} = 294.6\text{ Hz}$)^[131] konnte das Nebenprodukt **8a^K** zugeordnet werden.^[51]

Auf diesen Vorstudien aufbauend, lag das erste Ziel dieser Arbeit in der Optimierung der Reaktionsbedingungen der P-H-Deprotonierung von Komplex **26b**. Wie bereits beschrieben, spielen bei dieser Reaktion zwei miteinander konkurrierende Reaktionspfade eine Rolle: die P-H-Deprotonierung sowie der nukleophile Angriff der Base am Lewis-sauren Boratom. Der Angriff der Base kann an der P-H-Bindung oder am sp^2 -hybridisierten Boratom erfolgen, d. h. im letzteren Falle von beiden Seiten der Fläche, welche durch die drei Substituenten des Boratoms aufgespannt wird.

Da jedoch die Molekülstruktur im Einkristall von Komplex **26b** bereits im Rahmen der Vorstudien erhalten wurde,^[51,131] kann die Situation anhand der strukturellen Gegebenheiten verdeutlicht werden (Abbildung 2.3.3). Beide möglichen Reaktionspfade werden durch die sterische Überfrachtung der großen Gruppen erschwert; bei Reaktionen organischer Moleküle mit Basen wird bei tiefen Temperaturen das kinetische Produkt bevorzugt gebildet, sodass ein Temperaturwechsel zu einer anderen Produktverteilung führen sollte.^[188] Infolgedessen wurde die P-H-Deprotonierung von **26b** mit KHMDS abweichend bei Raumtemperatur untersucht (Schema 2.3.5).

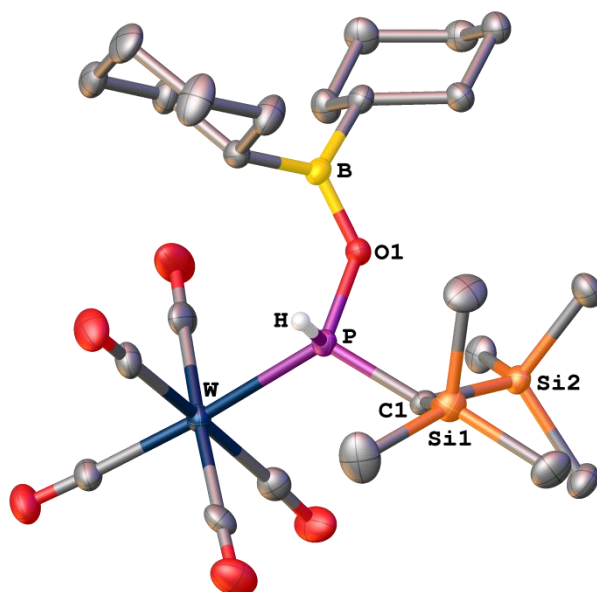
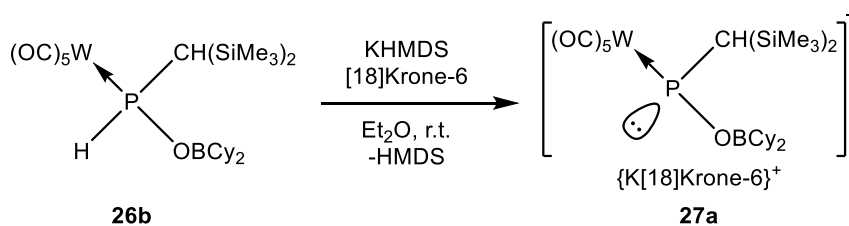


Abbildung 2.3.3: Molekülstruktur von Komplex **26b** im Einkristall;^[131] Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die H-Atome wurden bis auf die P-H-Funktion der Übersichtlichkeit halber weggelassen.



Schema 2.3.5: Reaktion von Komplex **26b** mit KHMDS in Diethylether bei Raumtemperatur.

Erstaunlicherweise führte diese Vorgehensweise zur hochselektiven Bildung des gewünschten Produkts **27a**, wie das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte; der Kalium-Phosphinito-komplex **8a^K** wurde indessen nicht gebildet. Der Phosphinidenoidkomplex **27a** wurde durch Waschen mit *n*-Pentan gereinigt und konnte so in einer Ausbeute von 80 % als orangenes Pulver isoliert und sukzessiv charakterisiert werden.^[131] Neben den eingangs beschriebenen Li/OR- und K/OR-Phosphinidenoidkomplexen stellt Komplex **27a** somit das erste Beispiel einer neuartigen, dritten Klasse (K/OBR₂) von Phosphinidenoidkomplexen dar, welche als Feststoff lagerbar ist.

Die chemische Verschiebung der Kohlenstoffatome der Carbonyl-Liganden von Komplex **27a** weist eine deutliche Tieffeld-Verschiebung im Vergleich zu jenen der Vorstufe **26b** auf (Tabelle 2.3.1); die $^2J_{\text{P,C}}$ -Kopplungskonstanten der Carbonyl-Liganden weisen zudem für **27a** deutlich kleinere Werte auf. Dieselben Beobachtungen wurden auch schon im Falle anderer Phosphinidenoidkomplexe berichtet,^[35,38,189] und weisen auf eine Lokalisierung der negativen Ladung am Phosphoratom hin.

Tabelle 2.3.1: Ausgewählte ^{13}C -NMR-spektroskopische Daten der Komplexe **26b** und **27a**.

	$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]		$^2J_{\text{P,C}}$ [Hz]	
	<i>cis</i> -CO	<i>trans</i> -CO	<i>cis</i> -CO	<i>trans</i> -CO
26b	197.4	199.3	7.8	26.5
27a	207.2	210.9	5.6	15.1
Δ	9.8	11.6	2.2	11.4

Das Massenspektrum von **27a** wurde angesichts der ionischen Struktur per ESI-Methode^[175] vermessen und zeigte im negativen Spektrum neben dem Molekülionenpeak des Anions (m/z 707.2, 50 %), zwei weitere Peaks, welche auf den Verlust eines bzw. dreier Carbonyl-Liganden zurückzuführen sind (m/z 678.9, 12 % bzw. m/z 623.1, 6 %); die Hydrolyseempfindlichkeit von **27a** zeigt sich anhand des Peaks bei m/z 531.0 (12 %), welcher dem Hydrolyseprodukt der B-O-Bindung zuzuschreiben ist, sowie des Basispeaks bei m/z 461.3 (100 %), welcher einem Fragment desselben zugeschrieben werden kann, welches durch den Verlust zweier Carbonyl-Liganden und einer Methylen-Einheit erhalten wird. Im positiven ESI-Spektrum lässt sich der Basispeak (m/z 303.1, 100 %) dem Molekülionenpeak des Kations zuordnen.

Das Infrarotspektrum von Komplex **27a** zeigt fünf Absorptionsbanden für Carbonyl-Schwingungen (davon eine als Schulter), was ob der C_{4v} -Symmetrie des Metallfragments auf eine Symmetrierniedrigung hindeutet. Insgesamt weisen die Absorptionsbanden der Carbonyl-Schwingungen von **27a** (2028 cm^{-1} , 1929 cm^{-1} , 1900 cm^{-1} , 1873 cm^{-1} und 1844 cm^{-1}) im Vergleich zu jenen der Vorstufe **26b** (2070 cm^{-1} , 1982 cm^{-1} , 1933 cm^{-1} , 1911 cm^{-1}) eine bathochrome Verschiebung auf, was darauf

hindeutet, dass das Wolframatom im Falle von **27a** einen Teil der negativen Ladung des Phosphoratoms aufnimmt und folglich eine stärkere Rückbindung zu den Carbonyl-Liganden ausbilden kann;^[155] dies wurde bereits auch bei anderen Phosphinidenoidkomplexen beobachtet.^[35,189] Angesichts der geringeren Anzahl an Carbonyl-Schwingungen in der Vorstufe erscheint es plausibel, dass die Symmetrierniedrigung durch die Koordination des Kations samt Kronenether verursacht wird.

Aufgrund der intensiven Orangefärbung des Produkts wurde ein UV/VIS-Spektrum aufgenommen (Abbildung 2.3.4); das Spektrum zeigt eine breite Bande bei einer Wellenlänge von 422 nm, was einer Energie von 2.94 eV entspricht und die beobachtete Farbe erklärt.

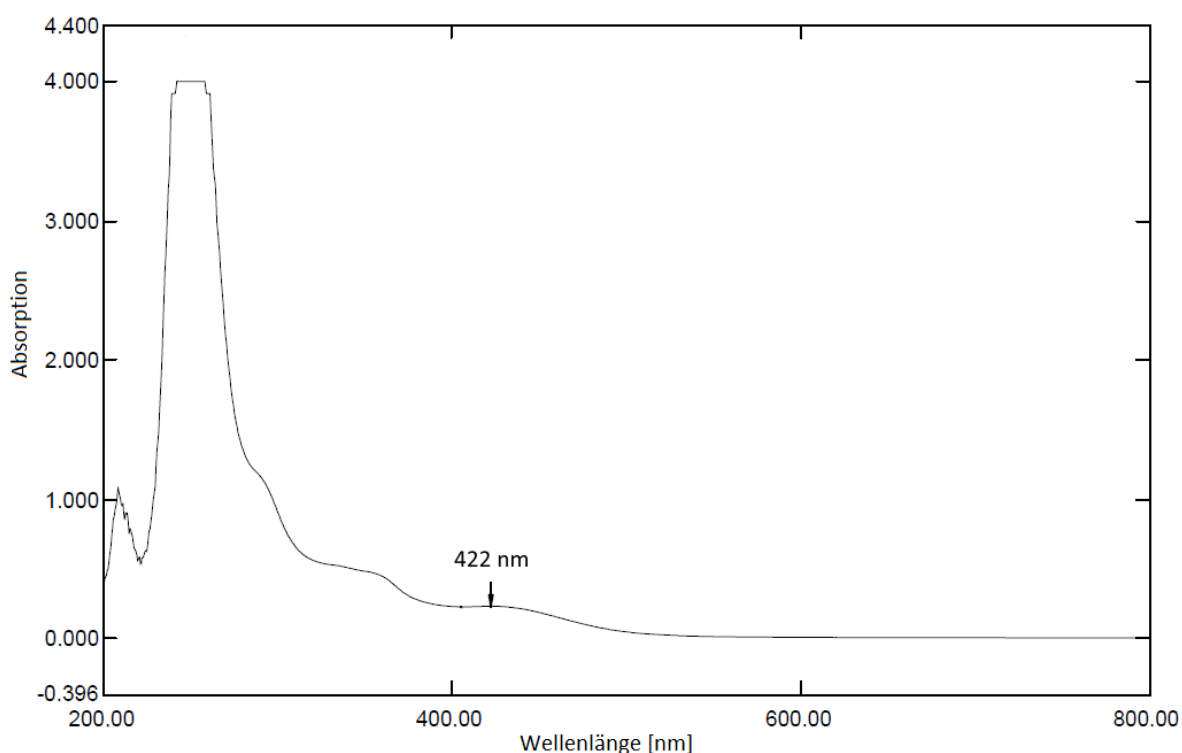


Abbildung 2.3.4: UV/VIS-Spektrum von Phosphinidenoidkomplex **27a** in Diethylether (das Signal ist im nicht relevanten UV-Bereich teilweise abgeschnitten).

Um die überraschend selektive Bildung von **27a** bei Raumtemperatur besser verstehen zu können, wurden die beiden Reaktionspfade für **26b** (und **26a**) und das nackte Hexamethyldisilazid-Anion mittels DFT-Methoden auf TPSS-D3/def2-TZVP + COSMO (Et₂O)-Level durch *Grimme* und Mitarbeiter berechnet.^[131]

Die Ergebnisse offenbarten, dass die Energie zur Bildung des Lewis-Säure-Base-Addukts **26d** mit einer freien Enthalpie von +2.0 kcal·mol⁻¹ tatsächlich niedriger liegt, als die der Bildung des Säure-Base-Komplexes **26c**, welcher eine freie Enthalpie von +10.9 kcal·mol⁻¹ aufweist. Das Energiediagramm in Abbildung 2.3.5 zeigt, dass die Abstraktion des Protons durch die Base Hexamethyldisilazid mit einer freien Enthalpie von -12.5 kcal·mol⁻¹ stark exergonisch ist.^[131]

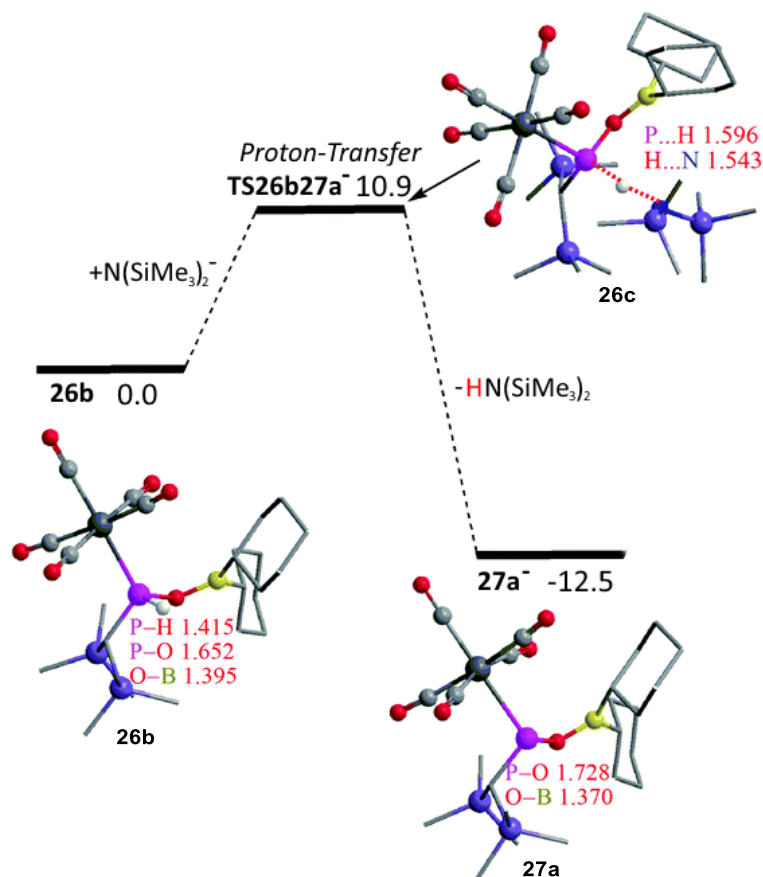


Abbildung 2.3.5: Energiediagramm für die P-H-Deprotonierung von Komplex **26b** durch ein Hexamethyldisilazid-Anion (Werte in $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, Bindungslängen in Å).^[131]

Die theoretischen Untersuchungen zeigten zudem, dass in den Komplexen **26b** und **27a** eine partielle B-O-Doppelbindung vorliegt, welche sich durch einen verkürzten B-O-Bindungsabstand (1.37-1.40 Å) verglichen mit 1.55 Å für eine Standard-B-O-Einfachbindung ausdrückt.^[131] Infolgedessen liegt das Phosphoratom nahezu auf der Ebene, welche durch die drei Nachbaratome des Boratoms aufgespannt wird.^[131]

Bei Betrachtung des Energiediagramms in Abbildung 2.3.6 wird klar, warum im Falle von Komplex **26a** ausschließlich der nukleophile Angriff durch die Base beobachtet wird: Die Bildung des Lewis-Säure-Base-Adduktes verläuft hier infolge der insuffizienten sterischen Abschirmung des Boratoms ohne Energiebarriere exergonisch mit einer freien Enthalpie von $-28.8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, unter Bildung eines energetisch begünstigten Borats als Zwischenstufe.^[131] Offensichtlich wird die Energiebarriere zur Spaltung der B-O-Bindung überwunden, welche in der Bildung von Kalium-Phosphinitokomplex **8a^K** mündet (siehe oben).^[131]

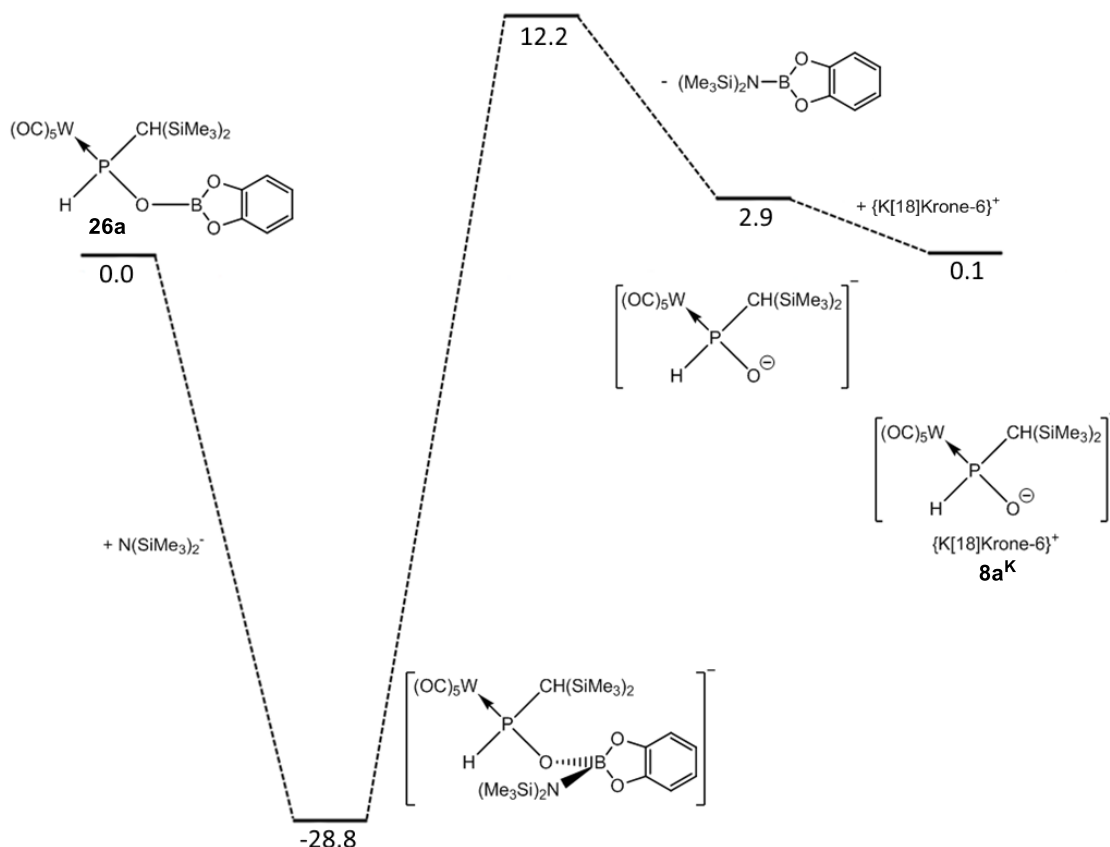


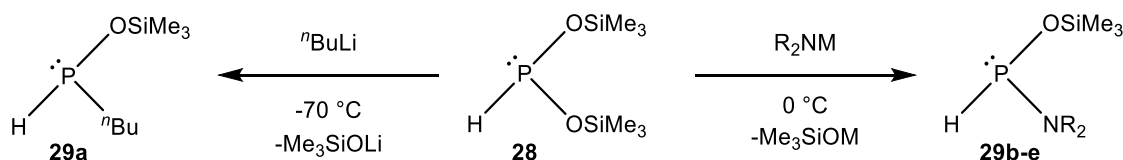
Abbildung 2.3.6: Energiediagramm für die Reaktion von Komplex **26a** mit einem Hexamethyldisilazid-Anion (Werte in kcal·mol⁻¹).

Zusammenfassend liegen optimale Bedingungen der P-H-Deprotonierung sekundärer Phosphankomplexe mit einem P-O-B-Strukturmotiv nur dann vor, wenn sowohl das *Lewis*-saure Zentrum als auch die Base hinreichend sterisch abgeschirmt sind.

2.3.2 P-H-Deprotonierungsreaktionen von Siloxyphosphankomplexen

Nachdem die Deprotonierungsreaktionen an P-O-B-Systemen untersucht und optimiert wurden, folgten Untersuchungen zur Abstraktion auf die in Abschnitt 2.1.2 dargestellten analogen Komplexe **7a-d^{Si}** mit einem P-O-Si-Strukturmotiv. Ein deutlicher Unterschied zwischen den beiden Systemen liegt im Fehlen eines freien p-Orbitals in letzteren, was eine P-H-Deprotonierung infolge geringerer *Lewis*-Azidität vereinfachen sollte. Andererseits verfügen die Siloxyphosphankomplexe **7a-c^{Si}** nur über sterisch wenig anspruchsvolle Methylgruppen; die in den Komplexen **7b-d^{Si}** vorhandenen Si-Cl-Funktionen können zudem im Falle eines möglichen nukleophilen Angriffs der Base als Abgangsgruppe dienen, allerdings erhöhen die Chlor-Substituenten infolge höherer Gruppenelektro negativität auch die P-H-Azidität. Dass selbst Siloxygruppen in Phosphanen als Abgangsgruppe fungieren

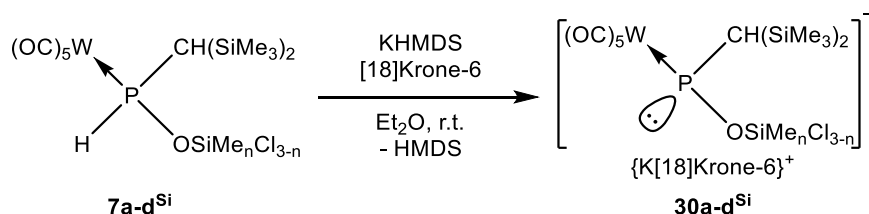
können, konnte *Lutsenko* im Jahre 1984 am Beispiele der Reaktion von Bis(trimethylsiloxy)phosphan (**28**) mit Amiden und *n*-Butyllithium zeigen: Anstatt einer P-H-Deprotonierung beobachtete er ausschließlich die Substitution der Siloxygruppen (Schema 2.3.6), wobei je nach eingesetztem Nukleophil Einfach- bzw. Zweifachsubstitution erfolgte.^[190] Ein solcher Reaktionsweg erscheint bei den betrachteten Komplexen **7a-d^{Si}** jedoch ob der Koordination an ein Pentacarbonylwolfram(0)-Fragment aus sterischen Gründen unwahrscheinlich.



Schema 2.3.6: Reaktionen unter nukleophilem Angriff von Basen, und darauffolgender Spaltung der Si-O-Bindung nach *Lutsenko* (**a-d**: M = Li; **e**: M = Na; **a**: R = ⁿBu; **b**: R = Et; **c**: R = ⁱPr; **d**: R = ⁿBu; **e**: R = SiMe₃).^[190]

Eine weitere Möglichkeit besteht, wie in Abschnitt 2.1 beschrieben, in der Bildung einer Struktur mit einem hyperkoordinierten Siliziumatom, welche stabil ist, falls die Summe aus der resultierenden Si-Cl-Bindungsenergie sowie der Solvatationsenthalpie der hyperkoordinierten Spezies die Summe der Solvatationsenthalpien der Fragmente übersteigt.^[116]

Zusammenfassend sind im Falle der Komplexe **7a-d^{Si}** wie zuvor in Komplex **26b** zwei Zentren vorhanden, welche mit einer Base reagieren können. Angesichts der Tatsache, dass die P-H-Deprotonierung im Falle von **26b** eine höhere Energie erforderte, als der nukleophile Angriff der Base, erschien es plausibel, dass dies auch für die Komplexe **7a-d^{Si}** der Fall ist; die P-H-Deprotonierung der Komplexe **7a-d^{Si}** wurde folglich unter Nutzung des zuvor in Abschnitt 2.3.1 erarbeiteten Syntheseprotokolls untersucht (Schema 2.3.7).



Schema 2.3.7: P-H-Deprotonierung der Komplexe **7a-d^{Si}** mit KHMDS bei Raumtemperatur ($n = 3$ (**a**), 2 (**b**), 1 (**c**), 0 (**d**)).

Erstaunlicherweise führte die Reaktion zur ausschließlichen Bildung der gewünschten Phosphinidenoidkomplexe **30b-d^{Si}**, im Falle von Komplex **7a^{Si}** wurde eine hochselektive Reaktion beobachtet, welche 81 % des entsprechenden Phosphinidenoidkomplexes **30a^{Si}** lieferte (nach Integration im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum); die hochselektive P-H-Deprotonierung der chlorierten Verbindungen bestä-

tigte angesichts des etwas weniger selektiven Resultats im Falle von **7a**^{Si} die Vermutung eines positiven Einflusses der Chlor-Substituenten durch gesteigerte P-H-Azidität.

Die neuartigen Phosphinidenoidkomplexe **30b,c**^{Si} konnten durch Waschen mit *n*-Pentan gereinigt und in Ausbeuten von 88 % bzw. 74 % als orangenes Pulver isoliert werden und stellen neben den in Abschnitt 2.3 erwähnten Li/OR- und K/NR₂-Phosphinidenoidkomplexen, sowie dem in Abschnitt 2.3.1 dargestellten, neuartigen K/OBCy₂-Phosphinidenoidkomplex **27a** eine weitere Klasse (K/OSiR₃) selbiger dar, welche als Feststoff lagerfähig ist; Komplex **30d**^{Si} konnte, obwohl er nach ³¹P-NMR-Spektrum als ausschließliches Produkt der Reaktion gebildet wird, nicht isoliert werden, da dieser sich beim Versuch einer analogen Reinigung mit hoher Selektivität in den bekannten Komplex [(OC)₃W{H₂PCH(SiMe₃)₂}]^[142] umwandelte, wie die ³¹P-NMR-Spektren zeigten. Dies weist auf die hohe Reaktivität dieses hochfunktionalisierten Phosphinidenoidkomplexes hin; *Özbolet* beschrieb dasselbe Zerfallsprodukt als Nebenprodukt bei der Synthese eines verwandten Li/Br-Phosphinidenoidkomplexes.^[191] Im Falle von **30a**^{Si} war eine Isolierung ebenfalls nicht möglich, da hier zu 13 % (nach Integration) ein Nebenprodukt mit ähnlichen Lösungseigenschaften gebildet wurde, welches anhand seiner chemischen Verschiebung von 44.9 ppm einem Produkt infolge nukleophilen Angriffs auf das Siliziumatom zuzuschreiben ist; die beobachtete ¹J_{W,P}-Kopplungskonstante von 274.6 Hz widersprach jedoch dem Vorliegen eines Phosphinitokomplexes, da hier deutlich geringere Werte erwartet werden (siehe auch Abschnitt 2.3.1). Komplex **30a**^{Si} konnte jedoch aufgrund seiner selektiven Bildung als Produktmischung ¹H- und ²⁹Si-NMR-spektroskopisch charakterisiert werden.

Die Tabelle 2.3.2 gibt ausgewählte NMR-spektroskopische Daten der Komplexe **30a-d**^{Si} wieder.

Tabelle 2.3.2: Ausgewählte ³¹P-NMR-spektroskopische Daten der Komplexe **30a-d**^{Si} (n. b. = nicht bestimmt).

	$\delta^{31}\text{P}$ [ppm]	$^1J_{\text{W,P}}$ [Hz]	$\delta^1\text{H (P-CH)}$ [ppm]	$\delta^{29}\text{Si (O-Si)}$ [ppm]
30a ^{Si}	190.6	68.4	1.62	7.9
30b ^{Si}	214.5	71.2	1.68	6.0
30c ^{Si}	245.0	74.4	1.77	-17.0
30d ^{Si}	278.6	77.1	n. b.	n. b.

Die Komplexe **30a-d**^{Si} weisen die charakteristische NMR-Signatur von Phosphinidenoidkomplexen auf,^[35,36,44,46,192] d. h. eine Tieffeld-Verschiebung sowie eine niedrige ¹J_{W,P}-Kopplungskonstante; auffallend ist in diesem Zusammenhang jedoch der starke Tieffeld-Trend der Verschiebung der Phosphoratome in Richtung eines höheren Chlorgehaltes, welcher sich nur partiell durch die höhere Gruppenelektro negativität der Siloxysubstituenten erklären lässt. Eine Erklärung hierfür hängt eng mit der Frage zusammen, warum Phosphinidenoidkomplexe (wie in der Einleitung bereits erwähnt)

eine Tieffeld-Verschiebung aufweisen, indessen Phosphanidkomplexe Resonanzen bei hohem Feld aufweisen (siehe Abschnitte 1.4 und 1.5); Letzteres entspricht der Intuition, zumal das freie Elektronenpaar, welches sich nach der Lithierung eines sekundären Phosphankomplexes am Phosphoratom befindet, zu einer Abschirmung desselben führen sollte. Da es auf diese Frage bis heute keine zufriedenstellende Antwort gibt, werden nachfolgend zwei Erklärungsansätze diskutiert, von welchen der erste von *Seebach* stammt und von den analogen Carbenoiden hergeleitet wird; der zweite Ansatz von *Streubel* stützt sich auf theoretische Berechnungen zu Phosphinidenoidkomplexen.

Nach *Seebachs* Modell kann in Phosphinidenoidkomplexen eine Bindungssituation vorliegen, welche sich durch eine niedervalente Spezies, an welche ein Salz (aus Metall und der Abgangsgruppe) koordiniert, beschreiben lässt,^[48,191,193,194,195] da niederkoordinierte Spezies einen Elektronenmangel aufweisen, zeigen sie Resonanzen im Tieffeldbereich des Spektrums.^[196] Dieses Modell wurde mehrfach durch theoretische Berechnungen gestützt, wobei die ersten Berechnungen *Schleyers*^[194,195,197,198] ab den späten Siebzigerjahren, sowie auch spätere Berechnungen *Boches*^[199–201] aus den Neunziger- und Nullerjahren und neuere Berechnungen durch *Liu*^[202] eine Konsistenz bezüglich der Annäherung des Metalls an die Abgangsgruppe zeigen; infolgedessen besitzt dieses Modell eine weitgehende Akzeptanz und findet sich dementsprechend auch in der neueren Literatur.^[33,203]

In den vorliegenden Fällen könnte die Bindungssituation folglich auch durch terminale Phosphinidenkomplexe beschrieben werden, an welche ein Kaliumsilanolat koordiniert (Abbildung 2.3.7). Dies kann jedoch, wie nachfolgend expliziert, nur eines der Extrema der Bindungssituation in Phosphinidenoidkomplexen darstellen, deren anderes Ende der Skala der Bindungssituation in Phosphanidkomplexen, d. h. einer festen Bindung der Abgangsgruppe an das Phosphoratom, entspricht.

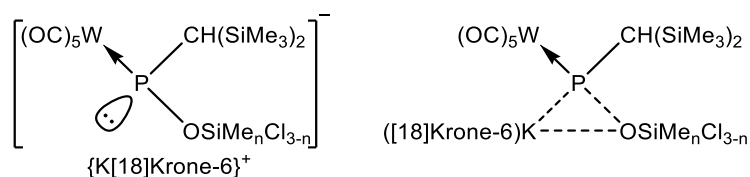


Abbildung 2.3.7: Grenzfälle der Bindungssituation in **30a-d**^{Si} vom Modell eines Phosphanidkomplexes (links) bis zum Modell eines terminalen Phosphinidenkomplexes, an welchen ein Kaliumsilanolat koordiniert (rechts). ($n = 3$ (a), 2 (b), 1 (c), 0 (d)).

Für die weitaus besser erforschten Carbenoide wurde festgestellt, dass die Güte der Abgangsgruppe darüber entscheidet, an welcher Position sich ein bestimmtes Carbenoid zwischen diesen beiden Extrema befindet; hierbei zeigte sich, dass insbesondere Abgangsgruppen mit elektronegativen Substituenten das Kriterium einer guten Abgangsgruppe erfüllen,^[48,199,201] da sie die negative Ladung gut stabilisieren können, was sich vor allem an vergrößerten Bindungslängen zwischen dem Kohlenstoff-

atom und der Abgangsgruppe äußert.^[33,194,197,199,200] Im Falle der Phosphinidenoidkomplexe wurde ebenfalls am Beispiele eines Li/F-Phosphinidenoidkomplexes^[35,191] sowie zweier Li/Cl-Phosphinidenoidkomplexe^[164,204] eine deutlich vergrößerte Bindungslänge der P-F- bzw. der P-Cl-Bindung im Vergleich zu jenen in den sekundären Phosphankomplexen, aus welchen diese durch Lithiierung gewonnen wurden, beobachtet; eine jüngst publizierte Struktur eines K/N(H)R-Phosphinidenoidkomplexes zeigte eine leicht verlängerte P-N-Bindung.^[189] Am Beispiele der betrachteten Phosphinidenoidkomplexe **30a-d**^{Si} bedeutet das konkret, dass in den höher chlorierten Derivaten der Grenzfall eines durch ein Kaliumsilanolat koordinierten terminalen Phosphinidenkomplexes an Bedeutung gewinnen könnte; die Silanolate stellen bei höherem Chlorgehalt bessere Abgangsgruppen dar, da die negative Ladung besser stabilisiert werden kann. Die Stabilisierung der negativen Ladung sollte hier hauptsächlich aufgrund negativer Hyperkoordination, dem α -Silyl-Effekt,^[112,149] erfolgen, d. h. Ladungsdichte des Sauerstoffatoms wird in antibindende Orbitale der Silizium-Chlor-/Kohlenstoff-Bindungen übertragen, wodurch eine partielle Doppelbindung zwischen dem Sauerstoff- und dem Siliziumatom vorliegt. Eine Übertragung von theoretischen Ergebnissen *Schleyers* an Cl_3Li , welche zeigten, dass das Lithium-Ion hier eine Dreifach-Koordination durch die drei Chloratome bevorzugt,^[195,198] auf die Siloxy-Substituenten der Komplexe **30a-d**^{Si} lässt den Schluss zu, dass neben der gesteigerten Güte der Abgangsgruppe, auch die höhere Koordinationsfähigkeit der formalen Silanolat-Ionen an das Kaliumion, infolge zusätzlicher Koordination durch die Chlor-Substituenten, einen Beitrag zur Annäherung der Systeme in Richtung des Grenzfalles eines durch ein Kaliumsilanolat koordinierten terminalen Phosphinidenkomplexes liefern könnte. Die Phosphinidenoidkomplexe **30a-d**^{Si} geben somit interessante neue Einblicke in den Einfluss der Abgangsgruppe bezüglich der spektroskopischen und davon abgeleiteten strukturellen Eigenschaften dieser Substanzklasse, da selbige die erste Reihe in letzterer darstellen, in welcher derart ähnliche Substituenten mit konsequent gleichmäßigen Veränderungen an deren Peripherie vorliegen.

Nach *Streubels* Modell, welches sich auf theoretischen Berechnungen an Phosphinidenoidkomplexen stützt, liegt keine Wechselwirkung zwischen dem Kation und der Abgangsgruppe vor, und die Entschirmung des Phosphoratoms erfolgt größtenteils über den paramagnetischen Abschirmungsterm;^[192] dieser ist antiproportional zur HOMO-LUMO-Anregungsenergie.^[205] Elongierte P-Metall-Bindungen sowie die bathochrome Verschiebung der Carbonyl-Absorptionsbanden im Vergleich zur entsprechenden P-H-Spezies werden als Besetzung von antibindenden Orbitalen gedeutet, jedoch können diese Observationen auch bei Phosphanidkomplexen gemacht werden.^[35,192] Wie die oben angeführten Beispiele von Kristallstrukturen von Phosphinidenoidkomplexen anhand elongierter Bindungen zwischen dem Phosphoratom und der Abgangsgruppe zeigen, kann hier zwar eine zusätzliche Besetzung antibindender Orbitale vorliegen; Berechnungen unter Berücksichtigung von

Lösungsmitteln zeigten indes, dass sich die Bindung zur Abgangsgruppe hier wieder verkürzen kann.^[192]

Die $^1J_{W,P}$ -Kopplungskonstanten steigen gleichmäßig von **30a^{Si}** bis **30d^{Si}** an, was mit der steigenden Gruppenelektro negativität der Siloxygruppen erklärt werden kann (siehe auch Abschnitt 2.1.7). Die Verschiebung des Protons der Methingruppen von **30a-d^{Si}** zeigt, wie erwartet, einen deutlichen Tieffeld-Trend für einen höheren Chlorgehalt. Die Siliziumatome der Siloxygruppen zeigen erwartungsgemäß einen Hochfeld-Trend in Richtung eines höheren Chlorgehalts, da die Siliziumatome infolge des α -Silyl-Effekts^[112,149] abgeschirmt werden (siehe hierzu auch Abschnitt 2.1.2).

Wie bereits im Falle von Komplex **27a** beobachtet, weisen auch die chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffatome der Carbonyl-Liganden der Komplexe **30b,c^{Si}** eine deutliche Tieffeld-Verschiebung im Vergleich zu jenen der Vorstufen **7b,c^{Si}** auf (Tabelle 2.3.3); anders als bei Komplex **27a** weisen jedoch nur die $^2J_{P,C}$ -Kopplungskonstanten der *trans*-CO-Liganden der Komplexe **30b,c^{Si}** deutlich kleinere Werte auf, als in den Vorstufen **7b,c^{Si}**. Dies führt auch hier zum Schluss, dass die negative Ladung am Phosphoratom lokalisiert ist. Insgesamt ähneln sich die betrachteten Werte der chemischen Verschiebung und der $^2J_{P,C}$ -Kopplungskonstanten der Phosphinidenoidkomplexe **30b,c^{Si}** bzw. der Präkursoren **7b,c^{Si}** und des Phosphinidenoidkomplexes **27a** bzw. dessen Präkursors **26b** stark, woraus geschlossen werden kann, dass die elektronische Struktur dieser Komplexe sich ähnelt (siehe Tabellen 2.3.1 und 2.3.3).

Tabelle 2.3.3: Ausgewählte ^{13}C -NMR-spektroskopische Daten der Komplexe **7b,c^{Si}** und **30b,c^{Si}**.

	$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]		$^2J_{P,C}$ [Hz]	
	<i>cis</i> -CO	<i>trans</i> -CO	<i>cis</i> -CO	<i>trans</i> -CO
7b^{Si}	197.3	199.3	7.5	26.1
34b^{Si}	206.8	210.6	6.7	15.4
Δ	9.5	11.3	0.8	10.7
7c^{Si}	196.8	199.0	7.4	27.4
34c^{Si}	205.7	209.9	6.7	15.2
Δ	8.9	10.9	0.5	12.2

Im Gegensatz zu Komplex **27a** lässt sich für **30b,c^{Si}** der typische^[192], starke Anstieg der $^1J_{P,C}$ -Kopplungskonstante, verglichen zu jenen der Präkursoren **7b,c^{Si}** finden (Tabelle 2.3.4).

Tabelle 2.3.4: Ausgewählte ^{13}C -NMR-spektroskopische Daten der Komplexe **7b,c^{Si}**, **26b**, **27a**, und **30b,c^{Si}**.

Komplex	$^1J_{\text{P,C}}$ [Hz]	Komplex	$^1J_{\text{P,C}}$ [Hz]	Komplex	$^1J_{\text{P,C}}$ [Hz]
26b	10.3	7b^{Si}	10.0	7c^{Si}	9.1
27a	9.8	30b^{Si}	70.8	30c^{Si}	71.7
ΔJ [Hz]	-0.5	ΔJ [Hz]	+60.8	ΔJ [Hz]	+62.6

Die negativen ESI-Massenspektren der beiden isolierten Phosphinidenoidkomplexe **30b,c^{Si}** zeigten keinen Molekülionenpeak, stattdessen wurde in beiden Fällen ein Signal bei m/z 531.0 (40 % bzw. 100 %) gefunden, welches einem Fragment-Ion zugeordnet werden kann, das sich auf den Verlust des Silyl-Substituenten der Siloxygruppe durch Hydrolyse zurückführen lässt. Infolge der grundlegend offenen Bauweise der Spektrometer, welche üblicherweise mit Acetonitril befüllt sind, ließ sich die Hydrolyse der Verbindungen während der Vermessung nicht verhindern. Da der Unterschied beider Komplexe genau in jener Silylgruppe lag, ist der gefundene Peak folglich für beide Komplexe derselbe. Die Hydrolyse ist insofern interessant, als dass die in Abschnitt 2.2 beschriebene Hydrolyse der Vorstufen **7b,c^{Si}** in der Bildung entsprechender Silanole mündete. In den positiven ESI-Massenspektren lässt sich der Molekülionenpeak ($m/z = 303.1$, 100 %) dem Kation von **30b,c^{Si}** zuschreiben.

Die Infrarotspektren der Komplexe **30b,c^{Si}** ähneln sich sehr stark. So stimmen die Intensitäten und Lagen der fünf beobachteten Carbonyl-Banden (davon jeweils zwei Schultern), welche auf eine Symmetrierniedrigung infolge gehinderter Rotation hinweisen, weitgehend überein (Tabelle 2.3.5); übereinstimmend mit Komplex **27a** liegt somit auch bei den Komplexen **30b,c^{Si}** eine größere Symmetrierniedrigung vor, als bei ihren Präkursoren **7b,c^{Si}**, was auf den sterischen Einfluss des Kronenethers zurückzuführen sein muss, bzw. wie im Anschluss beschrieben wird, durch eine Koordination des Kations an die Carbonyl-Liganden verursacht werden könnte.

Tabelle 2.3.5: Vergleich der Carbonyl-Absorptionsbanden der Komplexe **7b,c^{Si}** und **30b,c^{Si}**.

	ν [cm^{-1}]				
7b^{Si}	2070 (s)		1979 (w)		1896 (vs)
30b^{Si}	2071 (w)	2029 (m)	1983 (w)	1932 (m)	1856 (vs)
$\Delta\nu$ [cm^{-1}]	+ 1	-	+ 4	-	- 40
7c^{Si}	2073 (s)		1986 (w)		1906 (vs)
30c^{Si}	2073 (w)	2033 (m)	1986 (w)	1932 (w)	1861 (vs)
$\Delta\nu$ [cm^{-1}]	0	-	0	-	- 45

Interessanterweise stimmen jeweils zwei der Carbonyl-Banden der Komplexe **30b,c^{Si}** nahezu exakt mit jenen der Präkursoren **7b,c^{Si}** überein (Tabelle 2.3.5): So gibt es in den Komplexen **30b^{Si}** und **7b^{Si}**

jeweils Banden bei 2071 cm^{-1} bzw. 2070 cm^{-1} sowie 1983 cm^{-1} bzw. 1979 cm^{-1} und in den Komplexen **30c^{Si}** und **7c^{Si}** jeweils Banden bei 2073 cm^{-1} sowie 1986 cm^{-1} , welche sogar genau übereinstimmen. Insgesamt wird, im Gegensatz zu Komplex **27a**, nur eine signifikante bathochrome Verschiebung der Hauptabsorptionsbanden der Komplexe **30b,c^{Si}** im Vergleich zu den Präkursoren beobachtet (siehe auch Abschnitt 2.3.1). Diese Observation steht bisher gemachten Beobachtungen sowie den Berechnungen durch *Streubel* entgegen, da eine bathochrome Verschiebung aller Carbonyl-Absorptionsbanden gefunden bzw. berechnet wurde.^[35,189] Der beobachtete marginale Differenzunterschied der bathochromen Verschiebung der Hauptabsorptionsbanden der Carbonyl-Schwingungen von **30b,c^{Si}** gegenüber ihren Vorstufen von nur 5 cm^{-1} erscheint insuffizient, um hierüber den starken Tieffeld-Trend der Phosphoratom in Richtung eines höheren Chlorgehalts zu erklären (siehe Tabelle 2.3.5). Wie die Präkursoren **7b,c^{Si}** zeigen auch die Komplexe **30b,c^{Si}** alle eine starke Bande (**30b^{Si}** 1250 cm^{-1} und **30c^{Si}** 1249 cm^{-1}), welche sich einer gekoppelten P-O-Si-Schwingung zuordnen lässt.^[156]

Elementaranalysen bestätigten die Zusammensetzung der Komplexe **30b,c^{Si}**, insbesondere offenbarten sie, dass die isolierten Feststoffe keine koordinierenden Lösungsmittelmoleküle als Koliganden enthalten. Dies ist erstaunlich, da alle bisher bekannten Strukturen von M/X-Phosphinidenoidkomplexen entweder eine Koordination des Metallions durch zwei Kronenethermoleküle,^[164,204] oder einer Kronenether-Einheit samt donierender Lösungsmittelmoleküle zeigten,^[189,191] infolge welcher das Kation von dem anionischen Phosphoratom getrennt wird. Untersuchungen an M/OPh-Phosphinidenoidkomplexen offenbarten, dass eine Separation des Kations auch in Lösung vorliegt, da der Wechsel des Kations bzw. der Einsatz verschiedener als Koligand geeigneter Moleküle keinen signifikanten Einfluss auf die chemische Verschiebung des Phosphoratoms hatte;^[48] später durchgeführte Berechnungen zu einem Li/Cl-Phosphinidenoidkomplex unterstützten diese Beobachtungen, da sie offenbarten, dass infolge einer zusätzlichen Koordination des Lithium-Ions durch Koliganden eine signifikante Steigerung des Li-P-Abstands erreicht werden kann.^[38]

Angesichts fehlender Lösungsmittelmoleküle kann in Relation mit der an den Infrarotspektren konstatierten Symmetrierniedrigung angenommen werden, dass die Carbonyl-Liganden an das Kation koordinieren und die Rolle eines Koliganden übernehmen; analoge Wechselwirkungen wurden bereits in theoretischen Berechnungen zu einem Li/Cl-Phosphinidenoidkomplex gefunden.^[34]

Aufgrund der intensiven orangenen Farbe der Komplexe **30b,c^{Si}** wurden beide UV/VIS-spektroskopisch untersucht. Im sichtbaren Bereich des Lichts zeigen beide Komplexe eine Absorptionsbande bei 432 nm (**30b^{Si}**) bzw. 421.5 nm (**30c^{Si}**), welche einer Energiedifferenz von 2.87 eV bzw. 2.94 eV entsprechen (Abbildungen 2.3.8 und 2.3.9); die Absorptionsbanden liegen im Bereich des blauen Lichtes und erklären die observierte orangene Komplementärfarbe.

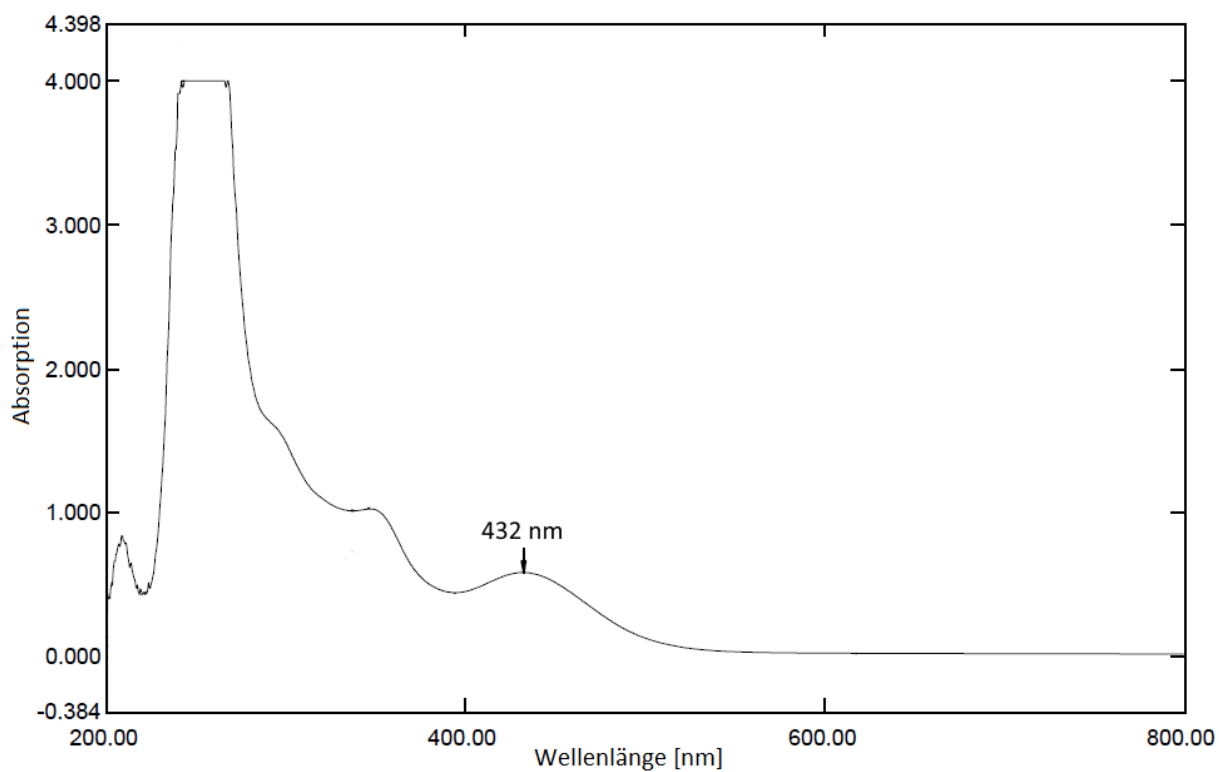


Abbildung 2.3.8: UV/VIS-Spektrum von Phosphinidenoidkomplex **30b^{Si}** in Diethylether (das Signal ist im nicht relevanten UV-Bereich teilweise abgeschnitten).

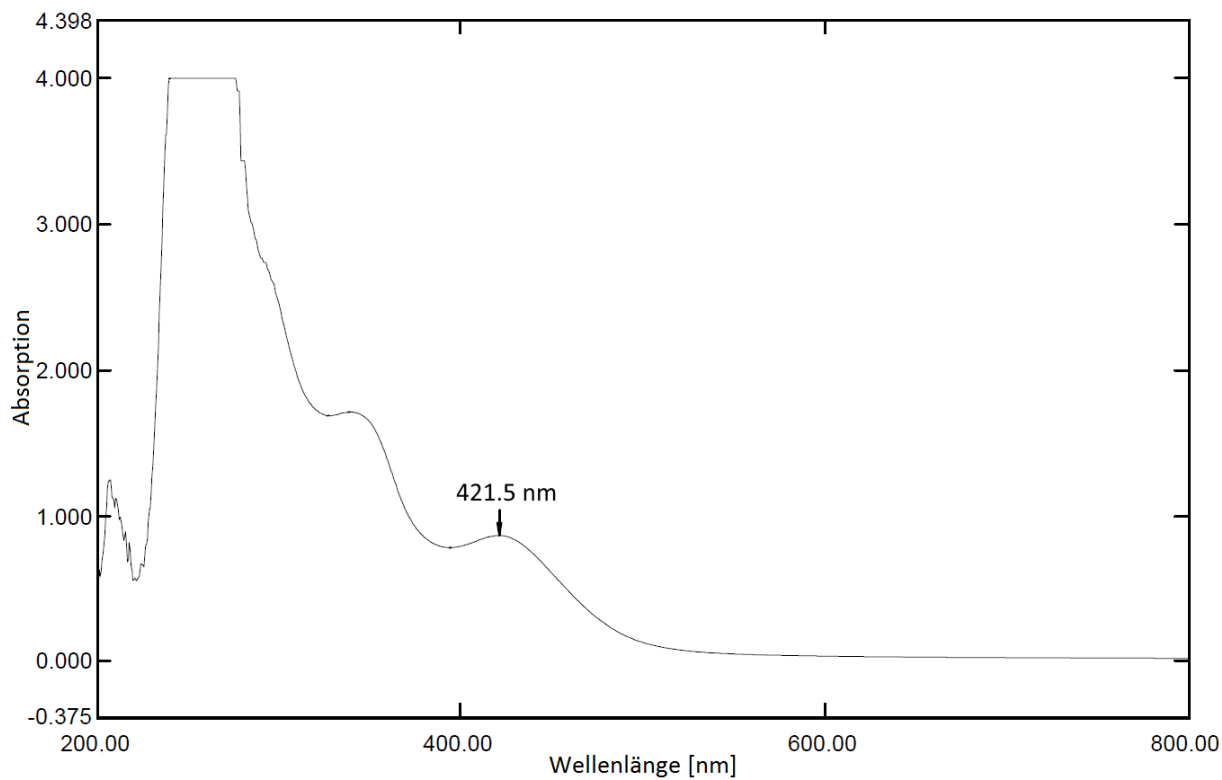


Abbildung 2.3.9: UV/VIS-Spektrum von Phosphinidenoidkomplex **30c^{Si}** in Diethylether (das Signal ist im nicht relevanten UV-Bereich teilweise abgeschnitten).

Theoretische Untersuchungen durch *Espinosa Ferao* zu **30b^{Si}** unter Nutzung der zeitabhängigen Dichtefunktionaltheorie (B3LYP-D3/def2-TZVPecp + COSMO (THF)-Niveau) (wobei Dimethylether als Modell des Lösungsmittels herangezogen wurde), bestätigen das observierte Spektrum, da sie eine Hauptabsorptionsbande bei 450.1 nm voraussagen, welche hauptsächlich auf einem Übergang aus dem HOMO in das LUMO+2 basiert;^[206] das HOMO ist an einem p-Orbital am Phosphoratom, das LUMO+2 ist an den Carbonyl-Liganden lokalisiert. Abbildung 2.3.10 zeigt die berechneten Elektronendifferenz-Iso-Oberflächen für den Übergang bei 450.1 nm, welche auf B3LYP-D3/def2-TZVPecp + COSMO(THF)-Niveau berechnet wurden. Angesichts dieses Resultats müssen die Anregungsenergien HOMO-LUMO und HOMO-LUMO+1 sehr klein sein und könnten somit die Tieffeld-Verschiebung des Phosphoratoms durch den paramagnetischen Abschirmungsterm erklären (siehe oben).^[205]

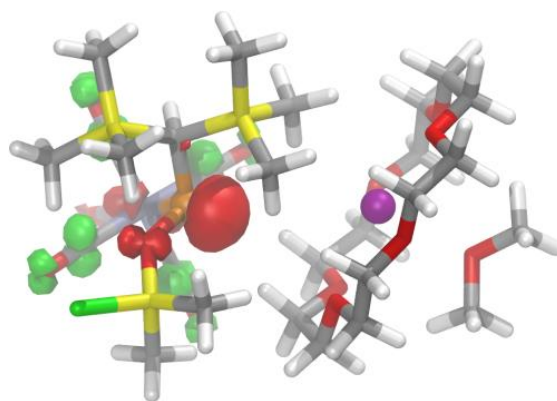
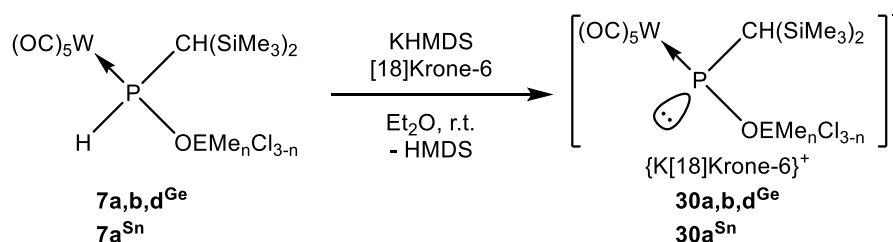


Abbildung 2.3.10: Elektronendifferenz-Iso-Oberflächen des Übergangs bei 450.1 nm (Isowerte: +0.005 (grün); -0.005 (rot)).

2.3.3 P-H-Deprotonierungsreaktionen von Germoxyphosphankomplexen und Stannoxyphosphankomplexen

Im Anschluss der Synthese von Phosphinidenoidkomplexen mit einem P-O-Si-Strukturmotiv (**30a-d^{Si}**) wurde die Darstellbarkeit analoger Komplexe mit einem P-O-Ge- bzw. P-O-Sn-Strukturmotiv (**30a,b,d^{Ge}**, **30a^{Sn}**) durch P-H-Deprotonierung der Komplexe **7a,b,d^{Ge}** bzw. **7a^{Sn}** untersucht; es wurde das Syntheseprotokoll aus Abschnitt 2.3.2 verwendet (Schema 2.3.8).



Schema 2.3.8: Deprotonierung der Komplexe **7a,b,d^{Ge}** und **7a^{Sn}** mit KHMDs in Diethylether bei Raumtemperatur zwecks Bildung der Phosphinidenoidkomplexe **30a,b,d^{Ge}** und **30a^{Sn}** (n = 3, 2, 0; E = Ge, Sn).

Im Gegensatz zu den P-H-Deprotonierungsreaktionen der Siloxyphosphankomplexe **7a-d^{Si}** wurde hier in keinem der Fälle die hochselektive Bildung eines Phosphinidenoidkomplexes beobachtet; überraschenderweise wird die selektivste Reaktion im Falle von Komplex **7a^{Sn}** beobachtet, daher wird diese als erstes diskutiert.

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung wurden zwei Hauptprodukte beobachtet, von welchen eines die NMR-Charakteristika eines Phosphinidenoidkomplexes aufweist; so weist das Signal, welches 56 % des Produktgemischs ausmachte (nach Integration) eine chemische Verschiebung von 170.9 ppm sowie eine $^1J_{\text{W,P}}$ -Kopplungskonstante von 68.5 Hz auf und lässt sich infolgedessen dem gewünschten Phosphinidenoidkomplex **30a^{Sn}** zuordnen. Das Produkt bei 38.9 ppm weist $^1J_{\text{W,P}}$ - und $^1J_{\text{P,H}}$ -Kopplungskonstanten von 231.3 Hz bzw. 294.0 Hz auf, womit es Kalium-Phosphinitokomplex **8a^K** ähnelt ($\delta(^{31}\text{P}) = 43.9$ ppm; $^1J_{\text{W,P}} = 236.3$ Hz; $^1J_{\text{P,H}} = 294.6$ Hz)^[131], erstaunlicherweise weist das Signal jedoch auch Zinn-Satellitensignale mit einer $^2J_{117/119\text{Sn,P}}$ -Kopplungskonstante von 69.2 Hz auf; diese Beobachtungen lassen die Vermutung zu, dass es sich hierbei um Verbindung **31a^{Sn}** handeln könnte, welche ein hyperkoordiniertes Zinnatom aufweist (Abbildung 2.3.11). Eine Trennung der beiden Hauptprodukte erwies sich, wie bereits im Falle des Phosphinidenoidkomplexes **30a^{Si}** aufgrund ähnlicher Lösungseigenschaften als nicht möglich; stattdessen wurde unter der Annahme, einen Phosphinidenoidkomplex erzeugen können, welcher zusätzlich ein hyperkoordiniertes Zinnatom aufweist, die Reaktion von **7a^{Sn}** mit jeweils zwei Äquivalenten KHMDS und [18]Krone-6 untersucht.

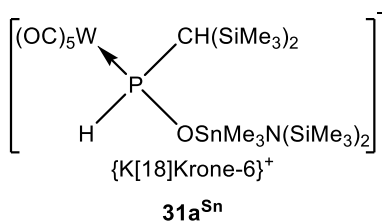


Abbildung 2.3.11: Das vermutete Nebenprodukt **31a^{Sn}**.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte entgegen der Erwartung nicht die Bildung eines neuen Phosphinidenoidkomplexes, sondern neben Spuren von **30a^{Sn}** die Bildung eines neuen Hauptproduktes bei 51.3 ppm ($^1J_{\text{W,P}} = 238.3$ Hz; $^1J_{\text{P,H}} = 272.8$ Hz) (Abbildung 2.3.12); die tiefen Werte der Kopplungskonstanten weisen wieder auf eine zu **8a^K** verwandte Struktur hin, jedoch konnten in diesem Falle keine Zinn-Satellitensignale beobachtet werden. Das Vorliegen von Nebenprodukten mit NMR-Charakteristika eines Phosphinitokomplexes bei 50.1 ppm, 45.2 ppm ($^1J_{\text{W,P}} = 231.2$ Hz), 39.3 ppm ($^1J_{\text{W,P}} = 236.8$ Hz) und 34.1 Hz, von welchen letzteres sich dem bereits bekannten Kalium-Phosphinitokomplex **8c^K** ($\delta(^{31}\text{P}) = 33.3$ ppm; $^1J_{\text{W,P}} = 224.8$ Hz; $^1J_{\text{P,H}} = 300.4$ Hz) mit einem *P*-Methyl-

Substituenten zuschreiben lässt,^[51] verhinderte infolge ähnlicher Lösungseigenschaften eine Isolierung des Hauptproduktes.

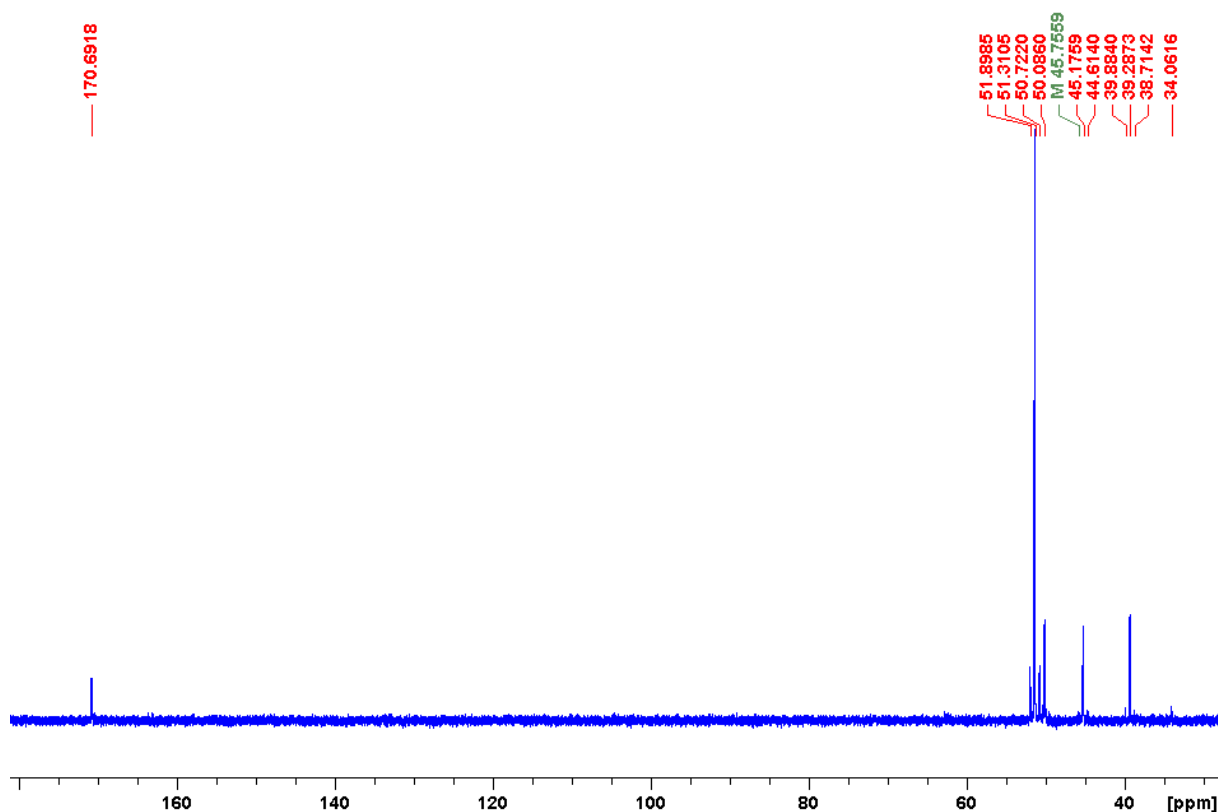


Abbildung 2.3.12: Ausschnitt des $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums des Produktgemisches.

Die Reaktion von $7\mathbf{a}^{\text{Ge}}$ führte, anders als im Falle der Reaktion von $7\mathbf{a}^{\text{Sn}}$, hauptsächlich zur Bildung von Produkten, welche NMR-Charakteristika eines Phosphinitokomplexes aufweisen, was bedeutet, dass die Base hauptsächlich als Nukleophil reagierte (Abbildung 2.3.13); erstaunlicherweise wurden im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum jedoch auch drei Signale mit der NMR-Signatur von Phosphinidenoidkomplexen bei 194.2 ppm ($^1J_{\text{W,P}} = 66.6$ Hz), 190.8 ppm, sowie 190.6 ppm ($^1J_{\text{W,P}} = 67.1$ Hz) gefunden. Im Hochfeldbereich können die Signale bei 44.6 ppm ($^1J_{\text{P,H}} = 295.6$ Hz) und bei 32.2 ppm ($^1J_{\text{P,H}} = 330.4$ Hz) den Komplexen $8\mathbf{a}^{\text{K}[131]}$ und $8\mathbf{c}^{\text{K}[51]}$ zugeordnet werden; das Hauptprodukt bei 38.7 ppm ($^1J_{\text{W,P}} = 234.5$ Hz; $^1J_{\text{P,H}} = 293.7$ Hz) sowie die Nebenprodukte bei 35.7 ppm ($^1J_{\text{W,P}} = 225.6$ Hz; $^1J_{\text{P,H}} = 298.2$ Hz) und 34.1 ppm ($^1J_{\text{W,P}} = 228.0$ Hz; $^1J_{\text{P,H}} = 297.3$ Hz) weisen ob ihrer chemischen Verschiebung und ihrer niedrigen Kopplungskonstanten NMR-Charakteristika eines Phosphinitokomplexes auf. Angesichts der weiter oben konstatierten Bildung eines Komplexes $31\mathbf{a}^{\text{Sn}}$ mit einem hyperkoordinierten Zinnatom lässt sich vermuten, dass das Hauptprodukt einer analogen Germaniumverbindung $31\mathbf{a}^{\text{Ge}}$ entspricht, hierfür sprechen vor allem die nahezu identischen NMR-Charakteristika (Vergleich: $31\mathbf{a}^{\text{Sn}}$ $\delta(^{31}\text{P}) = 38.9$ ppm; $^1J_{\text{W,P}} = 231.3$ Hz; $^1J_{\text{P,H}} = 294.0$ Hz); ferner könnte es sich bei dem Signal bei 35.7 ppm aufgrund dessen Kopplungsmusters (ddd) um einen entsprechenden Komplex mit einer Silaneopentylgruppe ($31\mathbf{b}^{\text{Ge}}$) handeln. Da eine Trennung der verschiedenen beob-

achteten Produkte aufgrund ähnlicher Lösungseigenschaften misslang, konnten die Vermutungen jedoch nicht bestätigt werden.

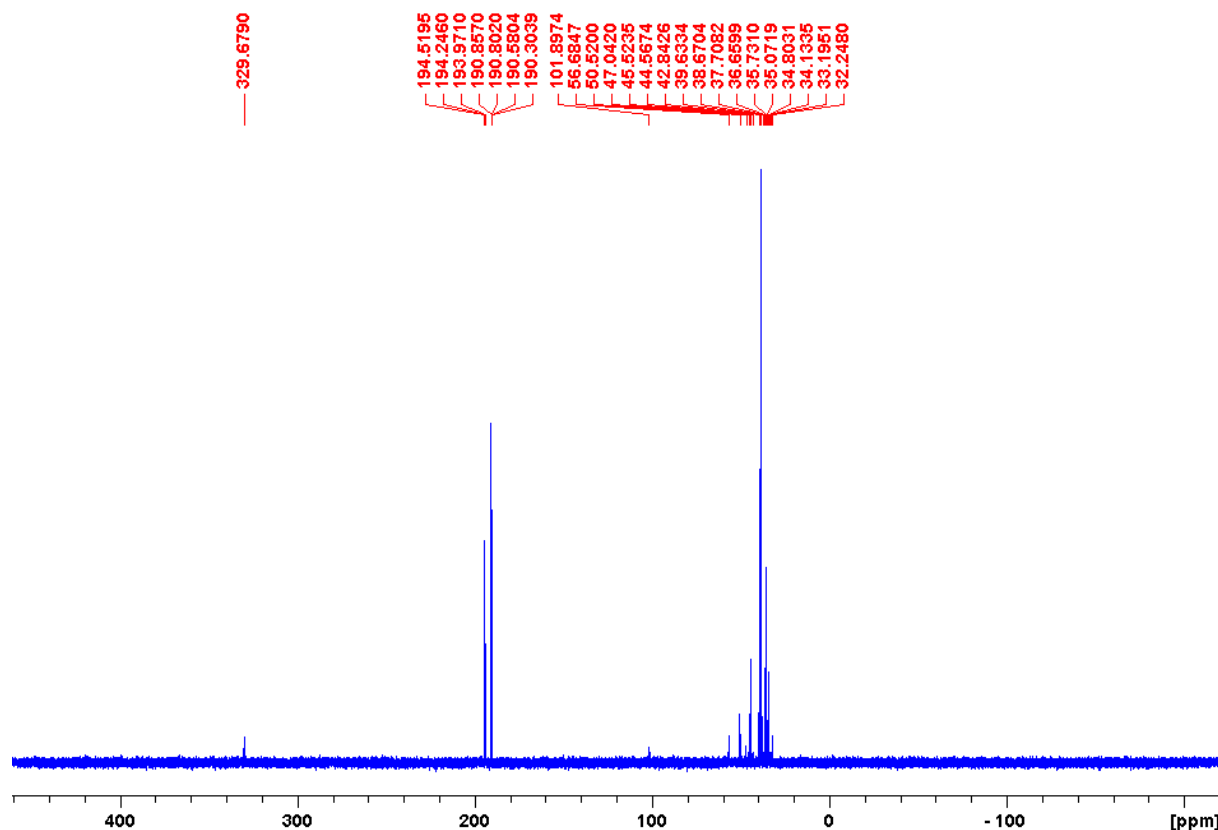


Abbildung 2.3.13: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Produktgemischs.

Die Reaktion von Komplex **7b**^{Ge} führte zur Bildung einer Vielzahl von Produkten, von welchen keines aufgeklärt werden konnte; die Reaktion von Komplex **7d**^{Ge} hingegen führte dagegen erstaunlicherweise selektiv zur Bildung eines Hauptproduktes bei 76.8 ppm ($^1J_{\text{W,P}} = 277.8$ Hz; $^1J_{\text{P,H}} = 324.6$ Hz), welches **7a**^{Si} zugeordnet werden kann (Vergleich: **7a**^{Si} $\delta(^{31}\text{P}) = 76.4$ ppm; $^1J_{\text{W,P}} = 275.8$ Hz; $^1J_{\text{P,H}} = 326.3$ Hz).

Zusammenfassend zeigte sich, dass die P-H-Deprotonierung der Komplexe **7a,b,d**^{Ge} und **7a**^{Sn} unter der Anwendung des für die Komplexe **7a-d**^{Si} erfolgreichen Syntheseprotokolls nicht erreichbar ist; die Beobachtung der Bildung von Produkten, welche sich höchstwahrscheinlich auf einen nukleophilen Angriff durch die Base am Germanium- bzw. Zinnatom zurückführen lässt, kann auf den größeren Atomradius dieser Atome zurückgeführt werden, infolgedessen die Methylgruppen/Chlor-Substituenten nur eine insuffiziente sterische Abschirmung bieten.

2.4 Ringschlussreaktionen durch Reaktion 1,3-ambiphiler Phosphinidenoidkomplexe mit Heterokumulenen

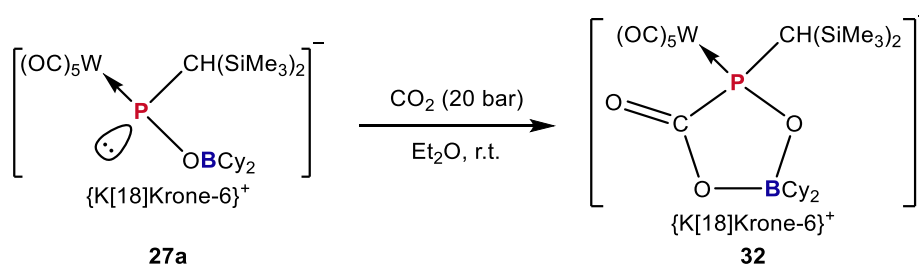
Das Hauptziel dieser Arbeit lag neben der Synthese neuartiger, 1,3-ambiphiler Phosphinidenoidkomplexe auch in deren Untersuchung im Hinblick auf FLP-typische Reaktionen. Das Interesse lag in der Bildung neuer heterozyklischer *P*-Liganden; auch die neueste Literatur zeigt, dass FLP's neben ihrer Eigenschaft zur Aktivierung kleiner Moleküle immer mehr als interessante Synthons zur Synthese komplizierter heterozyklischer Systeme angesehen werden.^[207] Eine typische Substratklasse im Sinne der FLP-Chemie sind im Hinblick auf eine Ringbildung Verbindungen mit π -Elektronen (siehe auch Kapitel 1.6),^[54,55,59,68,208] insbesondere Heterokumulene sind in diesem Zusammenhang ausgesprochen interessant, da sie aufgrund der unterschiedlichen Elektronegativitäten der Atome polarisierte π -Bindungen aufweisen, wodurch diese sich leichter durch FLP's aktivieren lassen.^[55] Dies lässt sich anhand des Modells eines elektrischen Feldes, welches durch FLP's zwischen Donor- und Akzeptorfunktion erzeugt wird, verstehen.^[209,210] Die polaren Heterokumulene werden aufgrund ihrer Ladungsverteilung in das Feld gezogen und orientieren sich entsprechend selbiger;^[55] neutrale Bindungen müssen hingegen erst durch das Feld polarisiert werden.^[209] Im Rahmen dieser Arbeit wurden Reaktionen mit Kohlenstoffdioxid, *tert*-Butylisocyanat, *tert*-Butylisothiocyanat, Methylisothiocyanat sowie Trimethylsilylazid untersucht; das letztere stellt als organisches Azid im Gegensatz zu Azid-Ionen ebenfalls ein polarisiertes Heterokumulene dar.^[211]

2.4.1 Ringschlussreaktionen von Phosphinidenoidkomplex **27a**

Der Phosphinidenoidkomplex **27a** besitzt neben dem anionischen Phosphoratom als Donor ein Boratom als Akzeptor, welche über ein Sauerstoffatom miteinander verknüpft sind, wodurch es geminalen FLP's ähnelt; da das Molekül weder intra- noch intermolekular *Lewis*-Säure-Base-Addukte bildet (siehe Abschnitt 2.3.1), sollte es sich um ein neuartiges Beispiel eines FLP-Systems mit einem anionischen Donorzentrum handeln. Indes ist davon auszugehen, dass die *Lewis*-Azidität des Boratoms aufgrund des benachbarten Sauerstoffatoms im Vergleich zu verwandten Kohlenstoffatomverbrückten Systemen^[59] herabgesetzt ist, was sich in einer berechneten partiellen B-O-Doppelbindung manifestiert (Vergleiche Berechnungen durch *Grimme* und Mitarbeiter in Abschnitt 2.3.1). Reaktionen von **27a** mit Heterokumulenen könnten angesichts der neuartigen Sauerstoffbrücke Produkte mit bisher unbekanntem Fünfring-heterozyklischen Strukturen ergeben.

2.4.1.1 Fünfring-Strukturen mit P-O-B-Strukturmotiv

Um die Hypothese der FLP-Reaktivität von Komplex **27a** zu überprüfen, wurde zunächst die Reaktivität gegenüber Kohlenstoffdioxid als typischem Substrat der FLP-Chemie untersucht,^[59] hierzu wurde eine Lösung von Komplex **27a** in Diethylether in einem Autoklaven mit wasserfreiem Kohlenstoffdioxid (20 bar) umgesetzt (Schema 2.4.1).^[131]



Schema 2.4.1: Umsetzung von Komplex **27a** mit CO₂ bei einem Druck von 20 bar.

Das ³¹P-NMR-Spektrum nach 12 Stunden zeigte, dass eine selektive Reaktion unter Bildung zweier Produkte bei 86.0 ppm (¹J_{W,P} = 267.4 Hz; 90 % nach Integration) und 82.0 ppm (¹J_{W,P} = 273.3 Hz; 10 % nach Integration) und vollständigem Umsatz des Eduktes erfolgte; makroskopisch wurde ein Farbumschlag der anfangs intensiv orangenen Eduktlösung nach einer farblosen Lösung beobachtet. Das Fehlen einer direkten P-H-Kopplung gab einen ersten Hinweis auf eine erfolgte Ringbildung, welche durch das Vorliegen eines Signals im ¹¹B{¹H}-NMR-Spektrum bei 13.8 ppm, das einem vierfach-kooordinierten Boratom zuzuschreiben ist,^[187] bestätigt wurde; die beobachteten ²J_{P,H}-Kopplungskonstanten von 2.5 Hz bzw. 18.1 Hz ließen die Signale dem *s-cis*- (86.0 ppm, **32**) bzw. *s-trans*-Isomer (82.0 ppm, **32'**) des gewünschten Produkts **32** (1,3,4,2-Dioxaphosphaborolan-5-onid-Struktur) zuordnen (siehe auch Abschnitt 2.1.4 bezüglich der Atropisomerie der Bisylgruppe). Weitere Untersuchungen dieser Reaktion zeigten, dass diese auch beim Fehlen eines Überdrucks an CO₂ mit derselben Selektivität verläuft.^[131]

Nach einer Reinigung des Produkts durch Waschen mit *n*-Pentan konnte dieses als weißes Pulver in einer Ausbeute von 61 % isoliert und anschließend charakterisiert werden.

Die Signale der Kohlenstoffatome der Carbonyl-Liganden von Komplex **32** sind Hochfeld-verschoben im Vergleich zu jenen in **27a** und ähneln jenen in Komplex **26b**; auch die Werte der ²J_{P,C}-Kopplungskonstanten der Carbonyl-Liganden von **32** weisen Werte auf, welche jenen in **26b** ähneln und insofern bestätigen, dass die negative Ladung nicht mehr am Phosphoratom lokalisiert ist (Tabelle 2.4.1).

Tabelle 2.4.1: Ausgewählte ^{13}C -NMR-spektroskopische Daten der Komplexe **26b**, **27a** und **32**.

	$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]		$^2J_{\text{P,C}}$ [Hz]	
	<i>cis</i> -CO	<i>trans</i> -CO	<i>cis</i> -CO	<i>trans</i> -CO
26b	197.4	199.3	7.8	26.5
27a	207.2	210.9	5.6	15.1
32	199.5	202.8	8.3	21.6

Im negativen ESI-Massenspektrum stellt der Basispeak (m/z 751.2, 100 %) den Molekülionenpeak des Anions dar, ein weiterer Peak bei m/z 707.2 (55 %) konnte einem Fragment des Anions, welches durch den Verlust zweier Carbonyl-Liganden entsteht, zugeschrieben werden. Das positive ESI-Spektrum zeigt einen Basispeak bei m/z 303.1 (100 %), welcher sich dem Kation von **32** zuordnen lässt.

Das Infrarotspektrum von **32** zeigt vier Absorptionsbanden für Carbonyl-Schwingungen der Carbonyl-Liganden bei 2064 cm^{-1} , 1973 cm^{-1} , 1921 cm^{-1} und 1897 cm^{-1} , was auf eine Symmetrierniedrigung schließen lässt,^[153–155] welche durch den koordinierenden Kronenether und daher einer sterischen Überfrachtung des Moleküls hervorgerufen wird. Die hypsochrome Verschiebung der Carbonyl-Banden im Vergleich zu Komplex **27a** (2028 cm^{-1} , 1929 cm^{-1} , 1900 cm^{-1} , 1873 cm^{-1} und 1844 cm^{-1}) deutet an, dass in **32** vergleichsweise weniger Elektronendichte am Wolframatom vorhanden ist,^[155] was gut mit den weiter oben gemachten Beobachtungen bezüglich der ^{13}C -NMR-spektroskopischen Eigenschaften der Carbonyl-Liganden zusammenpasst. Die Absorptionsbande bei 1656 cm^{-1} kann der Carbonylgruppe im Ring zugeordnet werden.

Durch Diffusion von *n*-Pentan in eine gesättigte Diethylether-Lösung von **32** konnten messbare Einkristalle erhalten werden; die erhaltene Molekülstruktur bestätigt das Vorliegen eines 1,3,4,2-Dioxaphosphaborolan-5-onido-Strukturmotivs (Abbildung 2.4.1). Die Struktur weist Fehlordnungen der Atome C8-C13 (eines Cyclohexyl-Substituenten) sowie der Kohlenstoffatome C34 und C35 in der Kronenether-Einheit auf, welche infolgedessen auf Splitpositionen verfeinert wurden (C8-C13: 0.45235:54765; C34-C35: 0.57231:0.42769; für weitere Informationen siehe Anhang 7.1.7). Pro Formeleinheit von **32** liegt ein Molekül *n*-Pentan vor. Interessanterweise bindet das Kaliumatom an das Ring-Carbonyl-Sauerstoffatom und an das benachbarte Ring-Sauerstoffatom, wodurch zwei unterschiedliche Abstände von K-O2 ($3.192(6)\text{ \AA}$) und K-O3 ($2.763(5)\text{ \AA}$) vorliegen; beide liegen innerhalb der Summe der *van-der-Waals*-Radien^[173,212] (siehe Tabelle 2.4.2).

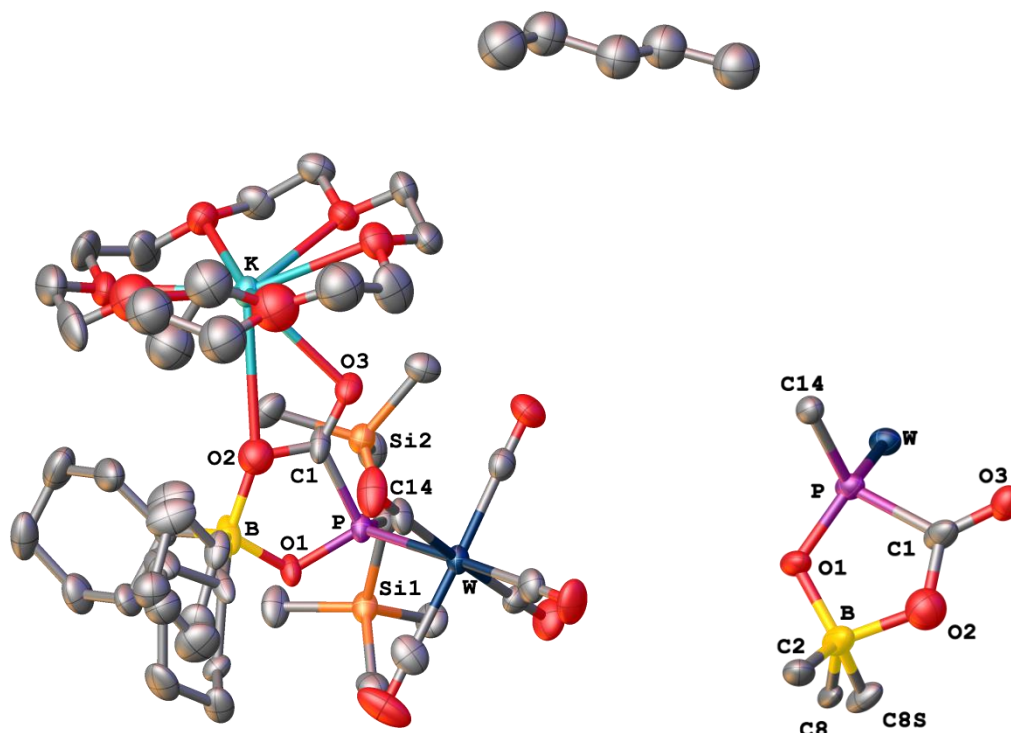


Abbildung 2.4.1: Molekülstruktur von Komplex **32** im Einkristall (links) und deren reduzierte Darstellung (rechts); Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die H-Atome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen; für weitere Informationen siehe Anhang 7.1.7.

Da das Ring-Strukturmotiv von **32** in der Literatur rar ist, erfolgt eine vergleichende Diskussion der Bindungslängen und -winkel von **32** mit dem 1,3,4,2-Dioxaphosphaborolan **33**^[213], sowie dem unlängst durch *Wang* beschriebenen 1,3,4,2-Dioxaphosphaborolan-5-on **34**^[214] in welchen unkomplexierte, aber vierfach-koordinierte Phosphoratome vorliegen (Abbildung 2.4.2 und Tabelle 2.4.2, folgende Seite).

Ein Vergleich der Intraring-Bindungslängen von **32-34** zeigt, dass diese sich weitgehend ähneln, ein Unterschied liegt jedoch in beiden von O2 ausgehenden Bindungen vor (in Tabelle hervorgehoben): So ist die B-O2-Bindungslänge im Falle von **32** deutlich länger als in **33** bzw. **34** und umgekehrt ist die C1-O2-Bindungslänge im Falle von **32** kürzer als in **33** bzw. **34**. Die lange B-O2-Bindung kann im Falle von **32** damit erklärt werden, dass O2 (neben O3) an das Kalium-Ion koordiniert, wodurch die Bindung an das Boratom geschwächt wird.

Der Ring von **32** weist eine Briefumschlagkonformation auf, bei welcher der Faltwinkel zwischen den Ebenen P-C1-O2-B und P-O1-B $12.46320(17)^\circ$ beträgt; beim Ring von **34** liegt ebenfalls eine Briefumschlagkonformation vor, bei welcher jedoch nicht O1, sondern das Boratom aus der durch die restlichen (Ring-) Atome gebildeten Ebene hervorsteht. Der Faltwinkel zwischen den Ebenen O1-P-C1-O2 und O1-B-O2 beträgt hier $12.5(3)^\circ$.

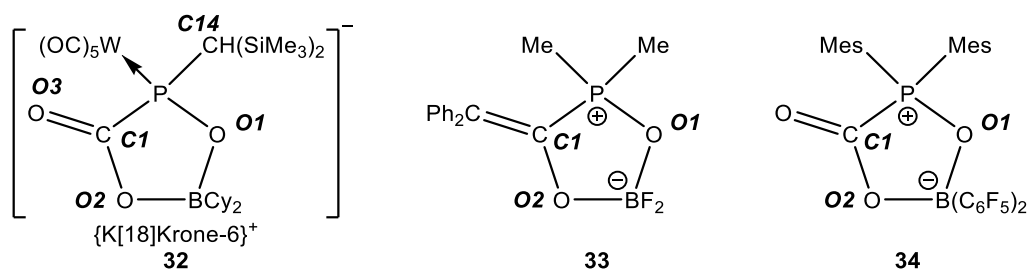


Abbildung 2.4.2: 1,3,4,2-Dioxaphosphaborolan-5-onid **32**, 1,3,4,2-Dioxaphosphaborolan **33**^[213] und 1,3,4,2-Dioxaphosphaborolan-5-on **34**^[214] mit der Festkörper-Atomnummerierung.

Tabelle 2.4.2: Ausgewählte Bindungslängen d und -winkel ϕ der Komplexe **32**, **33**^[213] und **34**^[214].

Komplex	32	33 ^[213]	34 ^[214]
Atome	d [Å]		
P-W	2.5108(17)		
P-C14	1.832(7)		
P-C1	1.874(8)	1.812(2)	1.898(3)
P-O1	1.578(4)	1.545(2)	1.5489(19)
O1-B	1.528(9)	1.493(3)	1.518(3)
B-O2	1.597(11)	1.476(3)	1.519(3)
O2-C1	1.286(8)	1.359(3)	1.310(3)
O3-C1	1.216(9)		
K-O2	3.192(6)		
K-O3	2.763(5)		
Atome	ϕ [°]		
W-P-C14	116.5(2)		
W-P-C1	108.6(2)		
W-P-O1	119.2(2)		
C14-P-O1	106.5(3)		
C14-P-C1	109.9(3)		
C1-P-O1	93.6(3)	96.2(1)	94.89(13)
P-O1-B	117.0(5)	112.8(1)	115.38(17)
O1-B-O2	102.0(6)	106.6(2)	104.3(3)
B-O2-C1	116.7(6)	115.2(3)	118.1(2)
O2-C1-P	109.4(6)	106.3(1)	105.5(2)

Um die Frage zu klären, ob es sich bei der beobachteten Reaktion tatsächlich um eine FLP-artige Reaktion, d. h. eine konzertierte Reaktion handelt, oder ein schrittweiser ionischer Mechanismus vorliegt, wurden theoretische Rechnungen auf TPSS-D3/def2-TZVP + COSMO (Et₂O)-Niveau durch *Grimme* und Mitarbeiter vollzogen, wobei zwecks Vereinfachung nur die Anionen berücksichtigt wurden.^[131] Die Berechnungen offenbarten, dass es sich tatsächlich um eine konzertierte Reaktion mit

einem frühen Übergangszustand **TS27a32⁻** und einer niedrigen Energiebarriere von 9.0 kcal·mol⁻¹ handelt, bei welchem zwei große P-C- und B-O-Abstände vorliegen (Abbildung 2.4.3); angesichts des kürzeren P-C-Abstands kann vermutet werden, dass die Reaktion durch starke Ion-Dipol-Wechselwirkungen zwischen diesen beiden Atomen initiiert wird. Der Reaktionsverlauf zum Produkt **32⁻** ist um -19.9 kcal·mol⁻¹ exergonisch; die Energiebarriere des Übergangszustands lässt sich vor allem auf entropische Effekte zurückführen.^[131] Die Berechnungen stellen somit klar, dass es sich bei Komplex **27a** um ein klassisches FLP-System handelt und insofern auch den ersten bekannten Vertreter eines monomolekularen anionischen FLP-Komplexes darstellt.

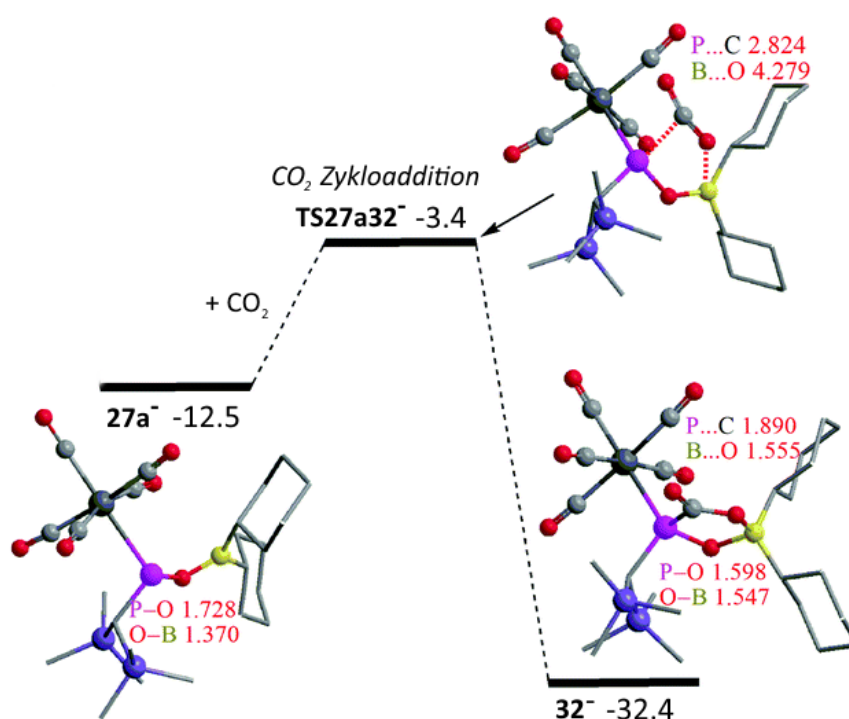
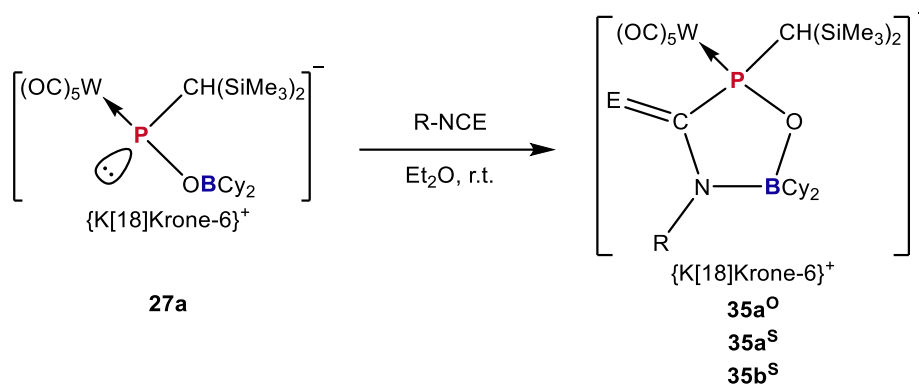


Abbildung 2.4.3: Energiediagramm der Reaktion von **27a** mit CO₂ (Werte in kcal·mol⁻¹, Bindungslängen in Å).^[131]

Um die Frage der Chemo- bzw. Regioselektivität zu studieren, wurden als nächstes die Reaktionen von **27a** mit *tert*-Butylisocyanat, *tert*-Butylisothiocyanat und Methylisothiocyanat untersucht, da andere Studien zu Reaktionen von FLP's mit Isocyanaten gezeigt hatten, dass diese sowohl an der C=O- als auch an der C=N-Doppelbindung reagieren können,^[78,80,215–218] Reaktionen von FLP's mit Isothiocyanaten waren hingegen bisher kaum erforscht. Angesichts der vergleichsweise deutlich schwächeren C=S-Doppelbindung (377 kJ·mol⁻¹)^[219] gegenüber C=O- (799 kJ·mol⁻¹)^[220] und C=N-Doppelbindungen (615 kJ·mol⁻¹)^[220] stellte sich die Frage, ob im Falle von Isothiocyanaten dieselbe oder eine abweichende Selektivität beobachtet wird; zur Überprüfung möglicher sterischer Faktoren wurde zudem die Reaktion mit dem sterisch wenig anspruchsvollen Methylisothiocyanat untersucht.

Bei der Umsetzung von **27a** mit *tert*-Butylisocyanat in Diethylether wurde eine rasche Entfärbung der intensiv orangenen Eduktlösung unter Bildung eines weißen Niederschlags beobachtet, wohingegen diese bei der Reaktion mit *tert*-Butylisothiocyanat deutlich langsamer verlief (Schema 2.4.2); erwartungsgemäß wurde bei der Reaktion mit dem sterisch wenig anspruchsvollen Methylisothiocyanat die schnellste Entfärbung beobachtet.



Schema 2.4.2: Umsetzung von Komplex **27a** mit *tert*-Butylisocyanat, *tert*-Butylisothiocyanat und Methylisothiocyanat (E = O (**35a^O**); E = S (**35a^S**, **35b^S**); a: R = *t*Bu; b: R = Me).

Zwecks Wahrung der Übersichtlichkeit erfolgt zunächst eine Diskussion der Reaktionsspektren (NMR) sowie der Isolierung der Produkte; im Anschluss erfolgt die Bestimmung der Produktstruktur.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktion von **27a** mit *tert*-Butylisocyanat zeigte die selektive Bildung zweier Produkte mit Signalen bei 94.5 ppm ($^1J_{\text{W,P}} = 274.5$ Hz, $^2J_{\text{P,H}}$ war nicht messbar, jedoch war eine Signalverbreiterung erkennbar) und 90.7 ppm ($^1J_{\text{W,P}}$ war nicht messbar, $^2J_{\text{P,H}} = 16.6$ Hz) im Verhältnis von ca. 95:5 an. Das Fehlen einer direkten P-H-Kopplung sowie das auf eine Borat-artige Bindungssituation deutende^[187] Signal bei 14.1 ppm im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wiesen auf einen erfolgten Ringschluss hin. Die NMR-Charakteristika ähneln jenen von Komplex **32** (**32**: $\delta(^{31}\text{P}) = 86.0$ ppm, $^1J_{\text{W,P}} = 267.4$ Hz, $^2J_{\text{P,H}} = 2.5$ Hz; **32'**: $\delta(^{31}\text{P}) = 82.0$ ppm, $^1J_{\text{W,P}} = 273.3$ Hz, $^2J_{\text{P,H}} = 18.1$ Hz; **32,32'**: $\delta(^{11}\text{B}) = 13.8$ ppm); insbesondere die Differenz beider Signale von jeweils ca. 4 ppm sowie die Beobachtung einer größeren und einer kleineren $^2J_{\text{P,H}}$ -Kopplungskonstante nebst passender Intensitätsverteilung lassen es sehr plausibel erscheinen, dass es sich bei den hier beobachteten Signalen ebenfalls um das *s-cis*- (94.5 ppm) und *s-trans*-Isomer (90.7 ppm) ein und desselben Produktes handelt (siehe Abschnitt 2.1.4). Dies impliziert, dass eine chemoselektive Reaktion mit nur einer der beiden Doppelbindungen des Isocyanats stattfand; insofern liegen entweder die Isomere **35a^O**, **35a^{O'}** (1,3,5,2-Oxazaphosphaborolidin-4-onido-Struktur) oder die Isomere **36a^O**, **36a^{O'}** (1,3,4,2-Dioxaphosphaborolan-5-*tert*-butylimido-Struktur) vor (Abbildung 2.4.4).

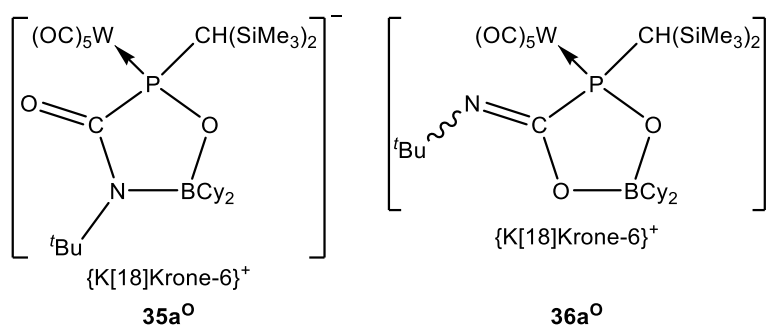


Abbildung 2.4.4: Mögliche Produkte der Umsetzung von Komplex **27a** mit *tert*-Butylisocyanat.

Die Reinigung des Produktes erfolgte durch Waschen des Niederschlags mit Diethylether bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$, wodurch ein weißes Pulver in 32 % Ausbeute isoliert und anschließend charakterisiert werden konnte.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktion mit *tert*-Butylisothiocyanat wurde die Bildung zweier Hauptprodukte bei 128.3 ppm ($^1J_{\text{W,P}} = 276.7\text{ Hz}$) und 127.9 ppm ($^1J_{\text{W,P}} = 277.4\text{ Hz}$), deren Signale recht große Halbwertsbreiten von 25.5 Hz bzw. 33.7 Hz und keine direkte P-H-Kopplung aufweisen, beobachtet (Abbildung 2.4.5, nächste Seite); zusammen mit dem Signal im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei 19.7 ppm kann auch hier darauf geschlossen werden, dass eine Ringstruktur gebildet wurde. Die $^2J_{\text{P,H}}$ -Kopplungskonstanten konnten aufgrund der Breite der Signale nicht bestimmt werden, jedoch ist bei einem Vergleich mit dem $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum für das Signal bei 127.9 ppm eine deutliche Verbreiterung zu erkennen (Abbildung 2.4.6). Dies steht in Analogie zu den Beobachtungen bei Komplex **32** und dem oben beschriebenen Produkt der Reaktion von **27a** mit *tert*-Butylisocyanat, wodurch angenommen werden kann, dass hier ebenfalls die *s-cis*- und *s-trans*-Isomere eines Produkts vorliegen. Folglich fand eine chemoselektive Reaktion mit nur einer der beiden Doppelbindungen des Isothiocyanats statt, d. h. es liegt entweder **35a^s**, **35a^{sr}** (1,3,5,2-Oxazaphosphaborolidin-4-thionido-Struktur) oder **36a^s**, **36a^{sr}** (1,3,5,2-Oxathiaphosphaborolan-4-*tert*-butylimido-Struktur) vor (analog zu Abbildung 2.4.4).

Es wurden in kleinen Mengen nicht identifizierte Nebenprodukte gebildet, von welchen diejenigen mit den höchsten Intensitäten bei 81.7 ppm ($^1J_{\text{W,P}} = 258.1\text{ Hz}$, $^1J_{\text{P,H}} = 316.3\text{ Hz}$) und 72.9 ppm ($^1J_{\text{W,P}} = 248.7\text{ Hz}$, $^1J_{\text{P,H}} = 301.9\text{ Hz}$) liegen.

Durch Waschen des Rohprodukts mit *n*-Pentan konnte das Produkt in einer Reinheit von ca. 95 % als beige-weißer Feststoff isoliert und sukzessiv charakterisiert werden.

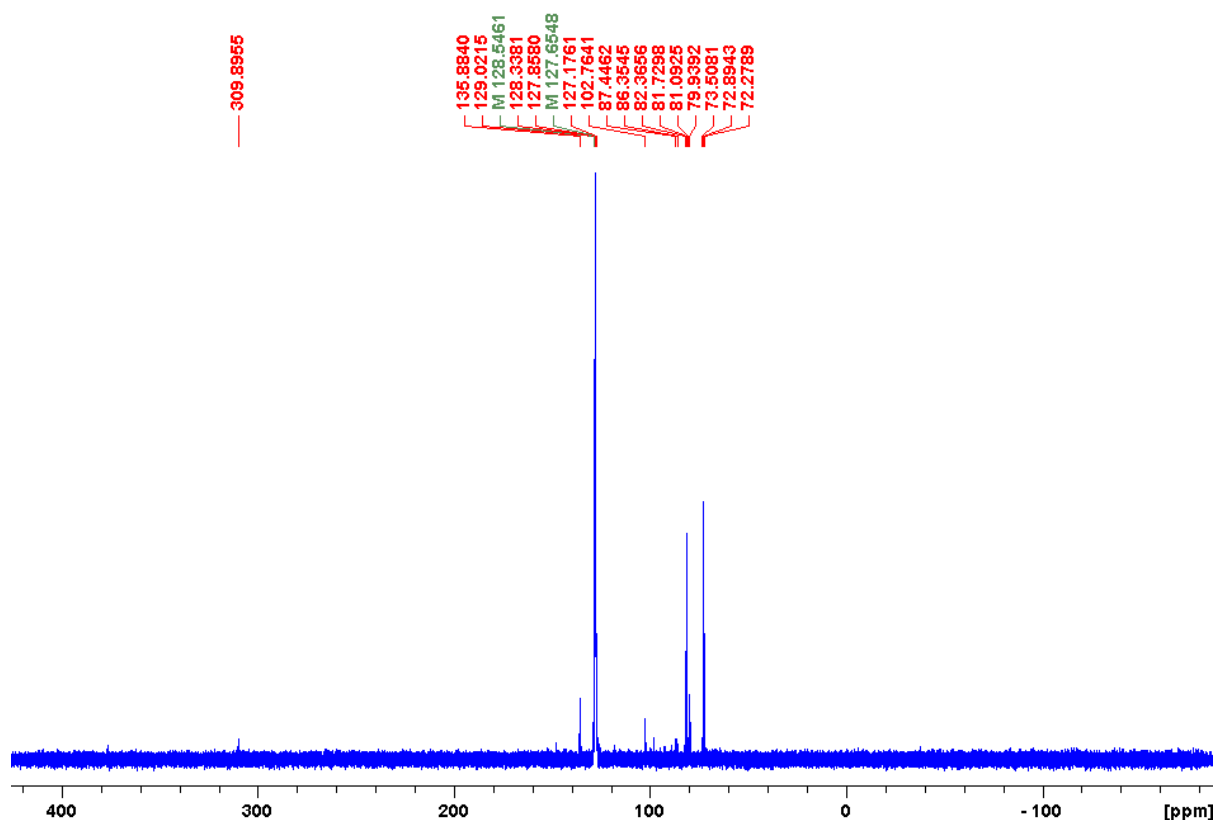


Abbildung 2.4.5: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Produktgemischs.

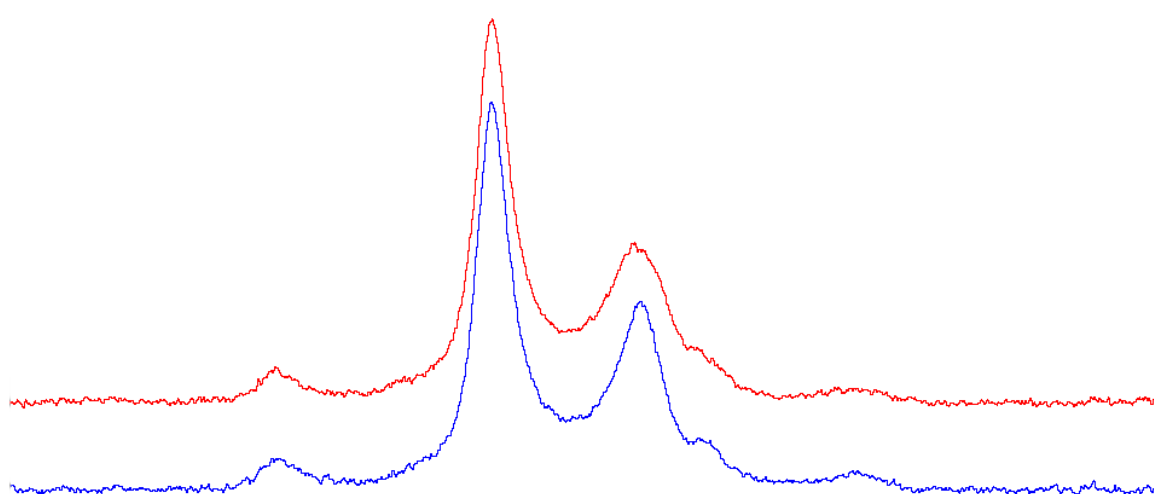


Abbildung 2.4.6: Ausschnitt des ^{31}P -NMR-Spektrums (oben) und des $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums (unten).

Das ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktion mit Methylisothiocyanat zeigte die selektive Bildung zweier Produkte ohne direkter P-H-Kopplung bei 132.6 ppm ($^1J_{\text{W,P}} = 281.9$ Hz; $^2J_{\text{P,H}}$ nicht bestimmbar) sowie 128.5 ppm ($^1J_{\text{W,P}} = 290.3$ Hz; $^2J_{\text{P,H}} = 17.1$ Hz) im Verhältnis von ca. 1:1 an; das $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigte ein Signal bei 13.0 ppm, was auf einen erfolgten Ringschluss hindeutet. Die Ähnlichkeit der NMR-Charakteristika zu jenen von des Produkts der Reaktion von **27a** mit *tert*-Butylisothiocyanat deutet darauf hin, dass bei beiden Produkten dieselbe Ringstruktur (ebenfalls als *s-cis*- und *s-trans*-Isomer) vorliegt (Tabelle 2.4.3); folglich wurden entweder chemoselektiv die *s-cis*- und *s-trans*-Isomere von **35b**⁵ (1,3,5,2-Oxazaphosphaborolidin-4-thionido-Struktur) oder **36b**⁵ (1,3,5,2-Oxathia-

phosphaborolan-4-methylimido-Struktur) gebildet (analog zu Abbildung 2.4.4). Die Halbwertsbreiten der Signale sind jedoch deutlich geringer als jene des letzteren und betragen 10.7 Hz bzw. 9.3 Hz.

Durch Waschen mit *n*-Pentan konnte das Produkt in einer Ausbeute von 70 % als beige-weißer Feststoff isoliert und anschließend charakterisiert werden.

Tabelle 2.4.3: Vergleich ausgewählter NMR-Charakteristika von Komplex **32,32'** und der Hauptprodukte der Reaktion von **27a** mit *tert*-Butylisocyanat, *tert*-Butylisothiocyanat und Methylisothiocyanat (n. b. = nicht bestimmbar).

Komplex	δ (^{31}P) [ppm]	$^1J_{\text{W,P}}$ [Hz]	$^2J_{\text{P,H}}$ [Hz]	δ (^{11}B) [ppm]
32	86.0	267.4	2.5	13.8
32'	82.0	273.3	18.1	13.8
35a^o/36a^o	94.5	274.5	klein, n. b.	14.1
35a^{or}/36a^{or}	90.7	n. m.	16.6	14.1
35a^s/36a^s	128.3	276.7	klein, n. b.	19.7
35a^{sr}/36a^{sr}	127.9	277.4	groß, n. b.	19.7
35b^s/36b^s	132.6	281.9	klein, n. b.	13.0
35b^{sr}/36b^{sr}	128.5	290.3	17.1	13.0

Aus der Anzahl der gebildeten Isomere in allen oben beschriebenen Reaktionen könnte geschlossen werden, dass jeweils selektiv die Reaktion mit der C=N- Doppelbindung stattfand, da im Falle der Reaktion mit der C=O- bzw. C=S-Doppelbindung infolge der zusätzlichen *E/Z*-Isomerie an der C=N-Doppelbindung der Produkte jeweils vier Isomere erwartet würden; da dies indes keinen hinreichenden Beweis darstellt, werden nachfolgend etablierte Möglichkeiten zur Unterscheidung diskutiert und angewendet.

Zur Unterscheidung der Produkte **35a,b^{o/s}** und **36a,b^{o/s}** könnte prinzipiell die chemische Verschiebung des Ring-Kohlenstoffatoms sowie die $^1J_{\text{P,C}}$ -Kopplungskonstante herangezogen werden; Vergleichswerte in der Literatur für verwandte Fünfring-Strukturen, welche durch die Reaktion von mit **27a** verwandten, geminalen^[59] B/P-^[215–217] bzw. Al/P-FLP's^[80,218] mit Isocyanaten erhalten wurden, zeigen indes, dass diese Werte für Imino- bzw. Carbonyl-Kohlenstoffatome sehr ähnlich sind und folglich keine Unterscheidung erlauben. So wurden für Reaktionsprodukte mit der C=N-Doppelbindung für das Carbonyl-Kohlenstoffatom chemische Verschiebungen von 158.7-168.8 ppm, sowie $^1J_{\text{P,C}}$ -Kopplungskonstanten von 105-125.3 Hz,^[80,215,216,218] und für Reaktionsprodukte mit der C=O-Doppelbindung für das Imino-Kohlenstoffatom chemische Verschiebungen von 155.3-159.4 ppm, sowie $^1J_{\text{P,C}}$ -Kopplungskonstanten von 115.1-160 Hz berichtet.^[78,80,217] Im Falle der Reaktionen mit Isothiocyanaten ist eine Unterscheidung hingegen grundsätzlich möglich, da die chemische Verschiebung von Thion-Kohlenstoffatomen (δ (^{13}C) ca. 180 ppm - 280 ppm)^[205] für gewöhnlich deutlich weiter

im Tieffeld liegt, als jene von Imino-Kohlenstoffatomen ($\delta(^{13}\text{C})$ ca. 140 ppm - 180 ppm)^[205]. Die Tabelle 2.4.4 zeigt die chemische Verschiebung der Ring-Kohlenstoffatome der isolierten Produkte und jene des Carbonyl-Kohlenstoffatoms von Komplex **32**.

Tabelle 2.4.4: Vergleich der ^{13}C -NMR-Charakteristika der Ring-Kohlenstoffatome von **32** und der Hauptprodukte der Reaktion von **27a** mit *tert*-Butylisocyanat, *tert*-Butylisothiocyanat und Methylisothiocyanat (im letzteren Falle beider Isomere).

Komplex	$\delta(^{13}\text{C})$ [ppm]	$^1J_{\text{P,C}}$ [Hz]
32	183.3	43.3
35a^o/36a^o	169.2	67.9
35a^s/36a^s	182.4	45.8
35b^s/36b^s	203.5	24.4
35b^{s'}/36b^{s'}	203.7	28.4

Angesichts der chemischen Verschiebung von 169.2 ppm kann im Falle des Produkts der Reaktion von **27a** mit *tert*-Butylisocyanat, wie erwartet, keine Unterscheidung zwischen den möglichen Produkten **35a^o** bzw. **36a^o** erfolgen. Im Falle des Produkts der Reaktion mit *tert*-Butylisothiocyanat könnte die Verschiebung des Kohlenstoffatoms von 182.4 ppm als Hinweis für das Vorliegen von **35a^s** gedeutet werden; da das Signal nur knapp außerhalb der charakteristischen Verschiebung von Imino-Kohlenstoffatomen liegt, kann indes keine eindeutige Unterscheidung erfolgen. Das Produkt der Reaktion mit Methylisothiocyanat kann hingegen angesichts der für Thion-Kohlenstoffatome charakteristischen Verschiebung der Ring-Kohlenstoffatome beider Isomere eindeutig **35b^s** bzw. **35b^{s'}** zugeordnet werden. Die im Vergleich zu den o. g. Literaturwerten generell kleinen $^1J_{\text{P,C}}$ -Kopplungskonstanten sollten darauf zurückzuführen sein, dass es sich hier abweichend um Phosphankomplexe handelt.

Eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung der Struktur des Produkts liegt in den Infrarotspektren, da hier entweder eine Bande für eine C=N-Doppelbindung oder eine C=O-Doppelbindung bzw. C=S-Doppelbindung vorhanden sein sollte.

Da Carbonyl-Absorptionen generell zu intensiven Banden in einem charakteristischen Bereich führen,^[175] sollte eine Unterscheidung von C=N-Doppelbindungen möglich sein. Ein Blick auf Literaturwerte für C=O- und C=N-Absorptionsbanden in Produkten, welche aus der Reaktion von B/P- und Al/P-FLP's mit Isocyanaten erhalten wurden, zeigt jedoch, dass die Bereiche dieser beiden Schwingungen teilweise überlagern, da für entsprechende C=O-Absorptionen Werte zwischen 1700 cm^{-1} und 1600 cm^{-1} ^[80,215,216,218,221] sowie für C=N-Absorptionen Werte zwischen 1645 cm^{-1} und 1558 cm^{-1} ^[80,217,222] gefunden wurden. Es lässt sich jedoch feststellen, dass die Banden von C=O-Doppelbindungen bei etwas größeren Wellenzahlen auftreten als diejenigen von C=N-Doppelbindungen. Dieser Trend lässt sich vor allem am Beispiele eines Produkts, welches *Roters* durch Reaktion

eines geminalen Al/P-FLPs mit der C=O-Doppelbindung von Phenylisocyanat erhielt und anschließend thermisch in das entsprechende Produkt der Reaktion mit der C=N-Doppelbindung überführen konnte, erkennen; die Bande der C=O-Doppelbindung lag bei 1630 cm^{-1} , wohingegen die Bande der C=N-Doppelbindung bei 1558 cm^{-1} lag.^[80] Hierdurch liegen Werte für beide Varianten ein und desselben Systems vor, deren Vergleich folglich besonders aussagekräftig ist. C=S-Absorptionen lassen sich hingegen gut von C=N-Schwingungen unterscheiden, da diese typischerweise in einem deutlich niedrigeren Wellenzahlenbereich zwischen 700 cm^{-1} und 1400 cm^{-1} zu verorten sind.^[156]

Zunächst lässt sich eine erstaunliche Übereinstimmung der Infrarotspektren aller drei Produkte, insbesondere auch im *Fingerprint*-Bereich feststellen, sodass von einer weitgehenden Übereinstimmung des Grundgerüsts der Moleküle auszugehen ist,^[175] da in diesem Bereich vor allem Gerüstschwingungen zu verorten sind (Abbildung 2.4.7, nächste Seite),^[223] angesichts der eindeutigen Bestimmung des Vorliegens von Komplex **35b^S** anhand der Verschiebung des Thion-Kohlenstoffatoms ist dies ein starker Hinweis für das Vorliegen der Komplexe **35a^O** und **35a^S** und folglich ausschließlich Reaktionen mit der C=N-Doppelbindung der Substrate erfolgten. Nachfolgend werden die spezifischen Banden der gebildeten Produkte diskutiert und eine Zuordnung zu C=N- oder C=O- bzw. C=S-Doppelbindungsschwingungen durchgeführt.

Im Infrarotspektrum des Produkts der Reaktion von **27a** mit *tert*-Butylisocyanat wird eine starke Bande bei 1638 cm^{-1} beobachtet, welche zwar im Überlappungsbereich oben angeführten Absorptionsbereiche von C=O- und C=N-Doppelbindungen liegt, jedoch an dessen oberen Rande, sodass davon auszugehen ist, dass es sich um eine C=O-Doppelbindungs-Absorption handelt und folglich tatsächlich Komplex **35a^O** vorliegt; ein Vergleich mit der entsprechenden C=O-Bande von **32** (1656 cm^{-1}) bekräftigt diese Vermutung. Die bei einer leicht höheren Wellenzahl liegende Bande von **32**, lässt sich plausibel damit erklären, dass hier ein elektronegativeres Sauerstoffatom als Nachbar zur Carbonylgruppe vorliegt, wohingegen in Komplex **35a^O** ein Stickstoffatom vorliegt, da Banden von Carbonylgruppen mit elektronegativeren Nachbaratomen generell bei höheren Wellenzahlen liegen.^[175] Eine weitere Bestätigung wurde durch den Wert von 1641 cm^{-1} eines zu **35a^O** analogen, jedoch durch Reaktion von Komplex **30b^{Si}** mit *tert*-Butylisocyanat erhaltenen Produkts (**40a^O**) erhalten, dessen Struktur durch Einkristallröntgenstrukturanalyse verifiziert werden konnte (siehe Abschnitt 2.4.4).

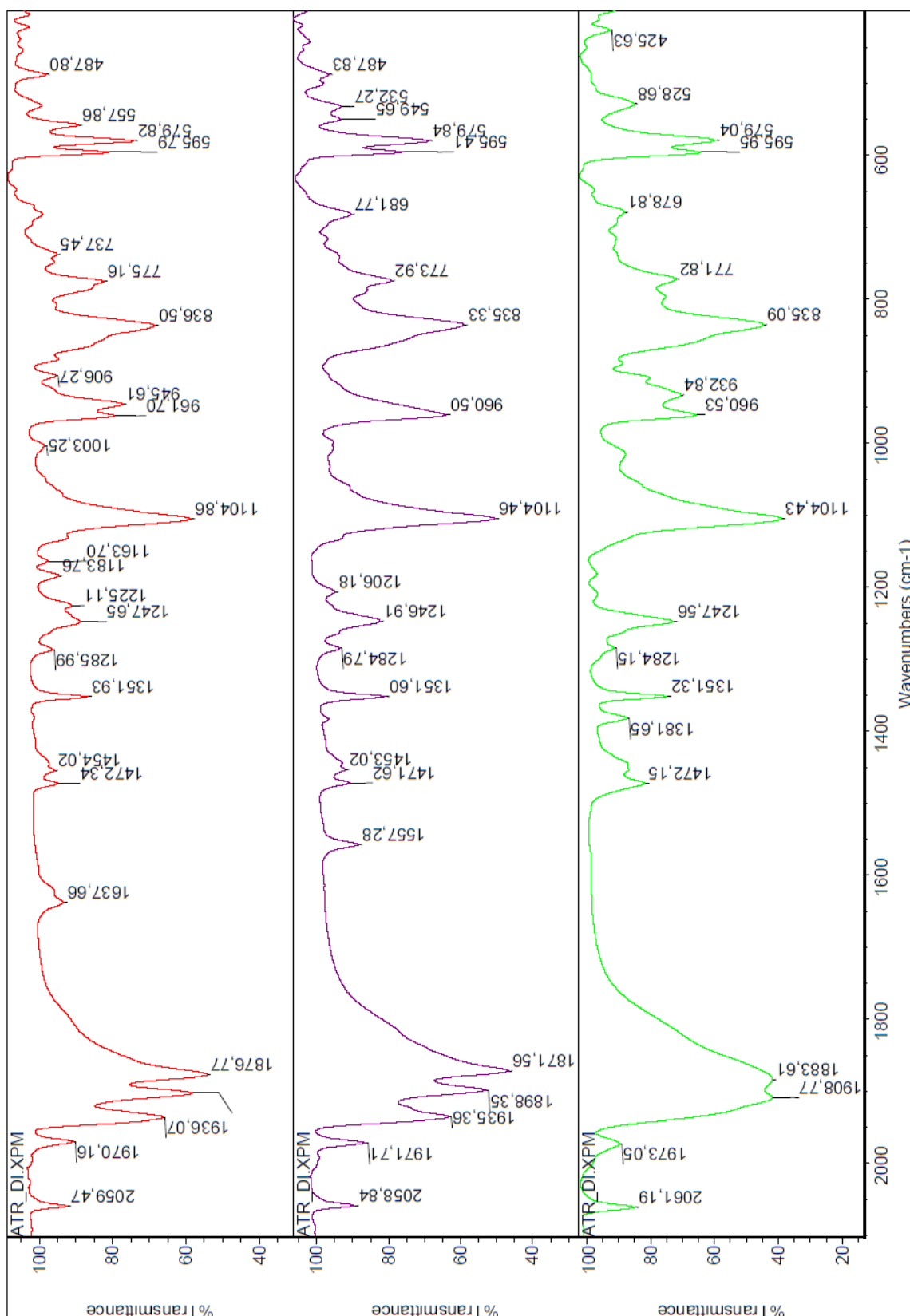


Abbildung 2.4.7: Infrarotspektren der Komplexe 35a⁰ (oben), 35a⁵ (mitte) und 35b⁵ (unten).

Im Infrarotspektrum des Produkts der Reaktion mit *tert*-Butylisothiocyanat liegt oberhalb des *Fingerprint*-Bereichs eine Bande bei 1557 cm⁻¹ vor, welche infolge des vermuteten Vorliegen von 35a⁵ der C=S-Doppelbindung zuzuordnen ist; dieser Bereich ist für reine C=S-Doppelbindungsschwingun-

gen eher uncharakteristisch, da diese, wie oben erwähnt, typischerweise zwischen 700 cm^{-1} und 1400 cm^{-1} zu verorten sind.^[156] Unter Berücksichtigung des Umstands, dass im Falle der Komplexe **35a,b**^{O/S} jedoch Resonanzstrukturen mit einer endozyklischen C=N-Doppelbindung möglich sind, kann davon ausgegangen werden, dass eine gekoppelte Schwingung vorliegt (Abbildung 2.4.8). So liegen die NCS-Schwingungsbanden von organischen Isothiocyanaten typischerweise zwischen 2000 cm^{-1} und 2200 cm^{-1} ,^[156] durch das Vorliegen der erwähnten mesomeren Grenzformel könnte somit der observierte Wert, welcher zwischen diesen beiden Bereichen liegt, erklärt werden. Das Vorliegen solcher Grenzformeln ist für entsprechende Produkte der Reaktion von FLP's mit der C=N-Doppelbindung von Isocyanaten bekannt und äußert sich durch eine verkürzte C-N-Bindung, eine verlängerte C=O-Bindung, sowie einer nahezu planaren Umgebung des Stickstoffatoms,^[80,218] diese Merkmale wurden später auch für das Produkt der Reaktion von Komplex **30b**^{Si} mit *tert*-Butylisocyanat (**40a**^O) festgestellt (siehe Abschnitt 2.4.4). Es muss indes beachtet werden, dass die beobachtete Bande auch einer C=N-Doppelbindungsschwingung zugeordnet werden könnte, da diese im Bereich der weiter oben diskutierten Werte für bekannte Produkte von FLP's mit der C=O-Doppelbindung von Isocyanaten liegt.

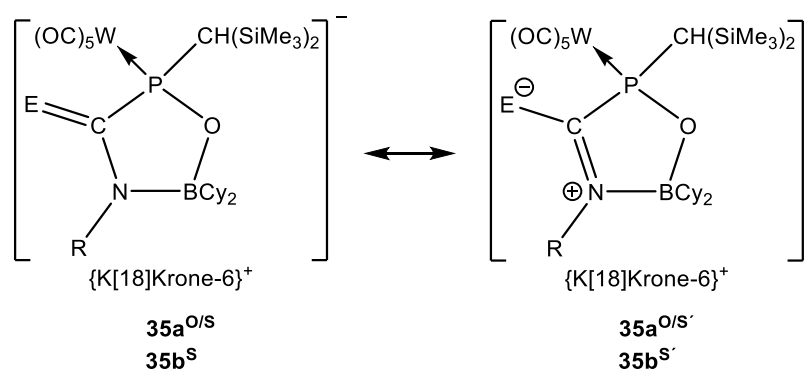


Abbildung 2.4.8: Resonanz der N-C-E-Einheit von **35a,b**^{O/S} (E = O (**35a**^O); E = S (**35a,b**^S); a: R = ^tBu; b: R = Me).

Im Falle des Produktes der Reaktion von **27a** mit Methylisothiocyanat konnte das Vorliegen von **35b**^S, wie oben beschrieben, anhand der NMR-Charakteristika des Thion-Kohlenstoffatoms bestätigt werden; das Fehlen einer IR-Bande im erwarteten Bereich einer C=N-Doppelbindungsschwingung (siehe oben) steht im Einklang mit dieser Zuordnung. Infolgedessen erfolgt eine Zuordnung der C=S-Doppelbindungsschwingungs-Bande. Beim Vergleich der Infrarotspektren in Abbildung 2.4.7 fällt eine Bande für Komplex **35b**^S bei 933 cm^{-1} auf, welche in den anderen Spektren nicht vorhanden ist; diese Bande sollte der C=S-Doppelbindungsschwingung zuzuordnen sein. Im Gegensatz zu Komplex **35a**^S ($\nu(\text{C}=\text{S}) = 1557\text{ cm}^{-1}$) liegt diese Bande somit im hierfür typischen Bereich.^[156] Eine Erklärung könnte in einer infolge des geringeren sterischen Anspruchs der Methylgruppe stärkeren N-B-Bindung liegen, sodass hier weniger der Charakter eines Thioamidats vorliegt und demgemäß die C=S-Doppelbin-

ungsschwingung weniger mit der Doppelbindungsschwingung der partiell vorliegenden C=N-Doppelbindung gekoppelt ist (siehe oben).

Die Infrarotspektren der Komplexe **35a⁰** und **35a^s** zeigen beide fünf statt der erwarteten drei Banden für Carbonyl-Schwingungen der Carbonyl-Liganden, was auf eine Symmetrierniedrigung hinweist (Tabelle 2.4.5),^[153–155] im Falle von Komplex **35b^s** wird erwartungsgemäß infolge des kleineren Methyl-Substituenten eine geringere Symmetrierniedrigung beobachtet, da lediglich vier Carbonyl-Schwingungsbanden vorliegen. Die weitgehende Übereinstimmung der Banden erscheint angesichts der engen Verwandtschaft der Komplexe zueinander logisch.

Tabelle 2.4.5: Vergleich der Carbonyl-Schwingungsbanden der Komplexe **35a,b^{0/s}**.

Komplex	$\nu(\text{CO}) [\text{cm}^{-1}]$				
35a⁰	2059	1970	1936	1902	1877
35a^s	2059	1972	1935	1898	1872
35b^s	2061	1973	-	1908	1884

Wie nachfolgend beschrieben wird, können die Fragmentierungsschemata der negativen ESI-Massenspektren ebenfalls einer Bestimmung der Produktsstruktur dienlich sein.

Das negative ESI-Massenspektrum von **35a⁰** zeigt neben einem schwachen Molekülionenpeak des Anions (m/z 806.2, 1 %) eine Reihe von Fragmentpeaks, welche sukzessiv diskutiert werden. Zwei weitere schwache Peaks können dem Anion nach Verlust eines (m/z 778.0, 0.3 %) bzw. zweier Carbonyl-Liganden (m/z 750.3, 1 %) zugeordnet werden. Der Peak bei m/z 558.0 (12 %) ist insofern interessant, als dass er dem Anion nach Verlust des Iminoborans ${}^t\text{BuN}=\text{BCy}_2$ zugeordnet werden kann. Die Bildung dieses Fragments setzt eine räumliche Nähe des Stickstoff- und des Boratoms voraus, und bestätigt somit zusätzlich das Vorliegen von Komplex **35a⁰**. Der Molekülionenpeak (m/z 459.0, 100 %) kann durch den Verlust des Iminoborans, eines CO_2 -Moleküls, zweier Carbonyl-Liganden und dem Einfangen eines H-Atoms erklärt werden. Zwei weitere Peaks mit großer Intensität lassen sich durch den sukzessiv nachfolgenden Verlust eines weiteren Carbonyl-Liganden (m/z 431.0, 77 %) und von $\text{Me}_3\text{Si-H}$ (m/z 357.0, 95 %) erklären. Im positiven ESI-Massenspektrum lässt sich das Kation von **35a⁰** finden (m/z 303.1, 50 %), der Basispeak (m/z 287.1, 100 %) ist jedoch auf $\{\text{Na}[18]\text{Krone-6}\}^+$ zurückzuführen; das Auffinden verschiedener Alkali-Ionen ist indes typisch für ESI-Spektren.^[224]

Auch im negativen ESI-Massenspektrum von Komplex **35a^s** liegt ein Peak (m/z 574.0, 100 %) vor, welcher dem Anion nach Verlust des Iminoborans ${}^t\text{BuN}=\text{BCy}_2$ zugeordnet werden kann und folglich

das Vorliegen von **35a^S** bestätigt. In der weiteren Fragmentierung ähneln die Massenspektren von **35a^O** und **35a^S** ebenfalls einander: So lassen sich die beiden nächsten Peaks nach Verlust des Iminoborans dem sukzessiven Verlust zweier Carbonyl-Liganden zuschreiben (m/z 546.0, 74 %; m/z 518.0, 85 %). Ein weiterer Peak (m/z 459.0, 17 %) lässt sich analog zum Spektrum von **35a^O** dem nachfolgenden Verlust von COS und dem Einfangen eines Protons erklären; die Extrusion von COS kann als weiteres Indiz für das Vorliegen von **35a^S** angesehen werden. Zwei weitere Peaks bei m/z 430.9 (5 %) und 357.0 (2 %) lassen sich dem sukzessiven Verlust eines Carbonyl-Liganden und von Me₃Si-H zuschreiben. Im Unterschied zum Spektrum von **35a^O** lässt sich jedoch kein Peak für das Molekül-Ion finden. Im positiven ESI-Massenspektrum lässt sich das Kation von **35a^S** finden (m/z 303.120, 11 %); weitere Peaks lassen sich {Na[18]Krone-6}⁺ (m/z 287.146, 32 %), {NH₄[18]Krone-6}⁺ (Basispeak, m/z 282.191, 100 %) sowie {H[18]Krone-6}⁺ (m/z 265.164, 10 %) zuordnen.

Das negative ESI-Massenspektrum von Komplex **35b^S** unterscheidet sich deutlich von jenen der Komplexe **35a^{O/S}**, da es neben dem Molekülionenpeak (m/z 780.179, 100 %), lediglich zwei weitere Peaks enthält, welche sich auf den sukzessiven Verlust eines (m/z 752.184, 4 %) und zweier Carbonyl-Liganden (m/z 724.188, 4 %) zurückführen lassen. Im positiven ESI-Massenspektrum entspricht der Basispeak dem Kation von **35b^S** (m/z 303.120, 100 %); weitere Peaks lassen sich {Na[18]Krone-6}⁺ (m/z 287.146, 31 %), {NH₄[18]Krone-6}⁺ (m/z 282.191, 69 %) sowie {H[18]Krone-6}⁺ (m/z 265.164, 9 %) zuordnen.

Zusammenfassend konnte das Vorliegen von Komplex **35b^S** anhand der NMR-Charakteristika des Thion-Kohlenstoffatoms erfolgen, die Zuordnung der Komplexe **35a^{O/S}** erfolgte anhand der Infrarotspektren und konnte zusätzlich durch die Fragmentierungsschemata der negativen ESI-Massenspektren bestätigt werden. Die Produkte weisen demnach ein 1,3,5,2-Oxazaphosphaborolidin-4-onido- (**35a^O**) bzw. ein 1,3,5,2-Oxazaphosphaborolidin-4-thionido-Strukturmotiv (**35a,b^S**) auf. Folglich liegt bei der Reaktion von Komplex **27a** mit den untersuchten Isocyanaten bzw. Isothiocyanaten eine erstaunliche Chemo Selektivität bezüglich der Reaktion mit der C=N-Doppelbindung vor; angesichts des gleichen Resultates selbst im Falle eines kleinen Methyl-Substituenten können sterische Effekte weitgehend ausgeschlossen werden.

Literaturrecherchen offenbarten, dass nicht nur das 1,3,5,2-Oxazaphosphaborolidin-Strukturmotiv der Komplexe **35a,b^{O/S}**, sondern auch andere Fünfring-Strukturen mit dieser Elementkombination bislang unbekannt sind (Stand: 17.12.2019); *Stephan* vermutete indes die Bildung einer 1,3,4,2-Oxazaphosphaborolidin-5-on-Struktur durch Reaktion eines B/P-FLPs mit CO₂.^[53] Dies deutet das Potential von Komplex **27a** als wertvollen Präkursor zur Synthese neuartiger heterozyklischer Strukturen an.

Um die Ursache der Signalverbreiterung im Falle von **35a^S** zu klären, wurde eine Hochtemperatur- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Untersuchung im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 75 °C durchgeführt (Abbildung 2.4.9). Die Abbildung zeigt, dass bei 50 °C eine Koaleszenz der beiden breiten Signale erfolgt; die mithilfe der *Eyring*-Formel^[175,225] abgeschätzte Rotationsbarriere der P-C-Atropisomerie beträgt $64.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, und liegt somit im Bereich, in welchem z. B. auch die Rotationsbarrieren der $\text{C}_{\text{Aryl}}\text{-N}$ -Bindung Dimethylamino-substituierter aromatischer Verbindungen liegen.^[226] Bei 75 °C liegt ein gemitteltetes Signal bei 128.1 ppm ($^1J_{\text{W,P}} = 282.2 \text{ Hz}$) vor; die Halbwertsbreite von 26.0 Hz deutet darauf hin, dass die Breite der Signale nicht von einer gehinderten Rotation der P-C-Bindung zur Bisylgruppe stammt. Eventuell liegt hier eine gehinderte Rotation des Wolframfragments vor. Die Beobachtung breiter Signale im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei Raumtemperatur, insbesondere für die Carbonyl-Liganden unterstützen diese Vermutung (Abbildung 2.4.10).

Eine Erklärung hierfür könnte das HSAB-Konzept liefern.^[227] So ist die Wechselwirkung zwischen dem Kalium-Ion als harter *Lewis*-Säure und dem Schwefelatom als weicher *Lewis*-Base eher schlecht, eine Kompensation durch zusätzliche Koordination des Kalium-Ions an die Sauerstoffatome (harte *Lewis*-Base) der nahegelegenen Carbonyl-Liganden erscheint daher plausibel. Das Vorliegen zweier Konformationen könnte hierbei durch die Koordination des Kalium-Ions an einen bzw. zwei Carbonyl-Liganden, je nach Orientierung des Metallfragments, erklärt werden. Im Falle von Komplex **35a^S** trägt die sterisch anspruchsvolle *tert*-Butylgruppe am Stickstoffatom wahrscheinlich zu einer umso schlechteren Wechselwirkung des Kalium-Ions mit dem Schwefelatom bei, womit sich die etwas stärkere Signalverbreiterung im Vergleich zu **35b^S** erklären lässt.

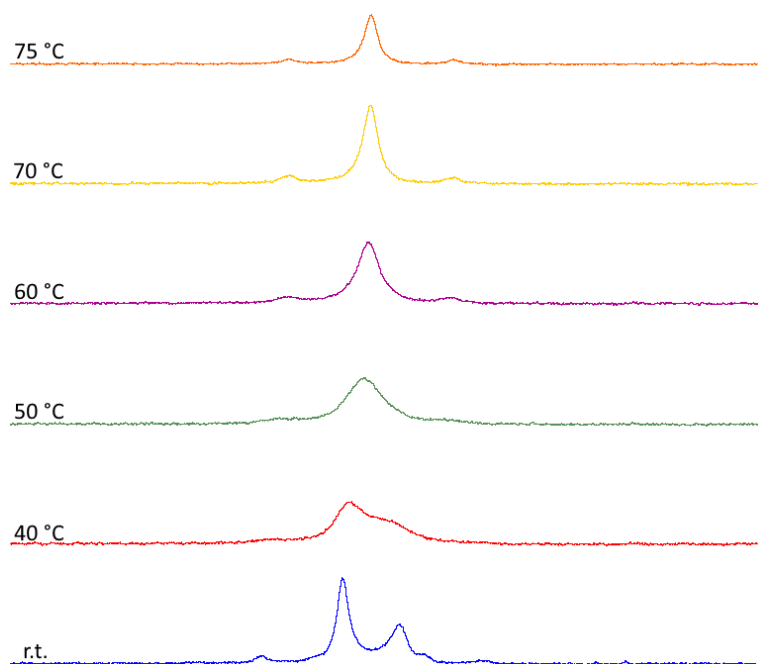
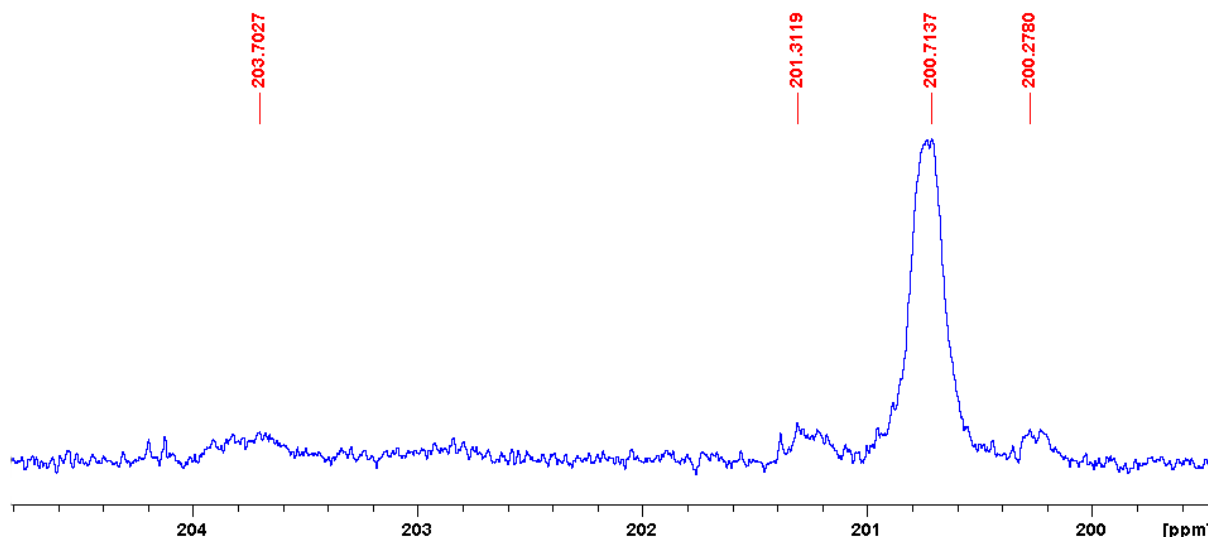
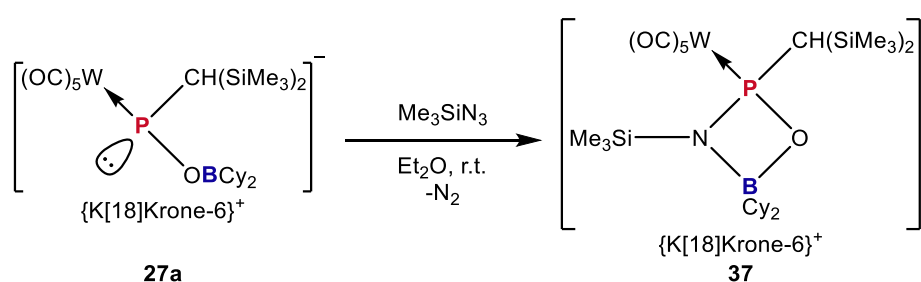


Abbildung 2.4.9: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren, welche von Raumtemperatur bis 75 °C in $\text{THF-}d_8$ aufgenommen wurden.

Abbildung 2.4.10: Ausschnitt des $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums bei Raumtemperatur.

2.4.1.2 Vierring-Strukturen mit P-O-B-Strukturmotiv

Untersuchungen von *Uhl* zu verwandten geminalen FLP's zeigten, dass bei der Reaktion selbiger mit organischen Aziden ausschließlich Vierring-Strukturen gebildet wurden, in welchen das γ -Stickstoffatom des Azids in die Ringstruktur inkorporiert wurde.^[68] Daher sollte hier untersucht werden, ob auch Komplex **27a** ein solches Reaktionsverhalten zeigt. Hierzu wurde Komplex **27a** in Diethylether mit Trimethylsilylazid umgesetzt, wobei eine langsame Farbänderung der intensiv orangenen Eduktlösung zu einer roten Lösung beobachtet wurde (Schema 2.4.3). Insbesondere konnte bei der Zugabe des Azids eine Gasentwicklung observiert werden, was auf die Extrusion von Distickstoff hinweist und auch von *Uhl* im Falle von Trimethylsilylazid berichtet wurde.^[68] Im vorliegenden Falle waren Versuche, das Produkt durch Waschen mit *n*-Pentan zu reinigen, nicht erfolgreich, da dieses sich unselektiv zersetzte. Aufgrund des Hochfeld-verschobenen ^{31}P -NMR-Signals kann versuchsweise angenommen werden, dass in **37** eine 1,3,2,4-Oxazaphosphaboretidin-Struktur vorliegt. Literaturrecherchen zeigten, dass eine 1,3,2,4-Oxazaphosphaboretidin-Struktur mit einem vierbindigen Boratom bisher einmal durch *Nöth* beschrieben wurde;^[228] *Niecke* beschrieb eine verwandte 1,3,2,4-Oxazaphosphaboretidin-Struktur mit einem dreibindigen Boratom.^[229]

Schema 2.4.3: Umsetzung von Komplex **27a** mit Trimethylsilylazid.

Im Folgenden werden die Beobachtungen zum Reaktionsverlauf sowie die Argumentationskette für die vorgeschlagene Konstitution vorgestellt. Das ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte die Bildung eines Hauptproduktes bei 61.8 ppm ($^1J_{\text{W,P}} = 278.7$ Hz; 42 % nach Integration im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum), welches keine direkte P-H-Kopplung aufweist und deshalb einer Ringstruktur zugeordnet werden könnte (Abbildung 2.4.11); im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bestätigt dies das Signal bei 2.7 ppm, welches einem Borat-ähnlichem Ringatom zugeschrieben werden kann,^[187] zudem ähnelt die Verschiebung derjenigen des Boratoms eines Produkts, welches durch Reaktion eines vicinalen FLPs mit Phenylazid erhalten wurde ($\delta(^{11}\text{B}) = -5.4$ ppm).^[230] Das im Vergleich zu den Fünfring-Strukturen von **32**, **35a⁰** und **35a,b⁵** ($\delta(^{31}\text{P}) = 86.0$ ppm; 94.5 ppm; 128.3 ppm; 132.6 ppm, für das Hauptisomer) Hochfeld-verschobene Signal von **37** deutet auf das Vorliegen einer Vierring-Struktur hin, da engere, gespanntere Bindungswinkel an Phosphoratom zu einer deutlichen Abschirmung des Kerns führen, wie durch zahlreiche experimentelle und theoretische Studien gezeigt werden konnte.^[29,231–233,234] Eine Erklärung hierfür konnte insbesondere *Chesnut* liefern, welcher diesen Zusammenhang unter Anwendung theoretischer Methoden auf einen großen HOMO-LUMO-Abstand in gespannten Phosphanen zurückführte;^[232,233] diese Berechnungen aus den Jahren 1997 und 1999 finden auch in der neueren Literatur Akzeptanz.^[231] Das HOMO ist am Phosphoratom lokalisiert und besitzt einen großen *s*-Charakter, das LUMO ist ebenfalls am Phosphoratom lokalisiert, besitzt jedoch *p*-Charakter; die Besetzung des LUMOs durch Elektronen aus dem HOMO entschirmt folglich den Phosphorkern, da das *p*-Orbital eine Knotenebene aufweist und den Kern somit schlechter abschirmt.^[231–233] Im Zusammenhang mit der beobachteten Gasentwicklung erscheint daher eine Zuordnung des Signals zu Komplex **37**, welcher eine 1,3,2,4-Oxazaphosphoboretidin-Struktur besitzt, plausibel.

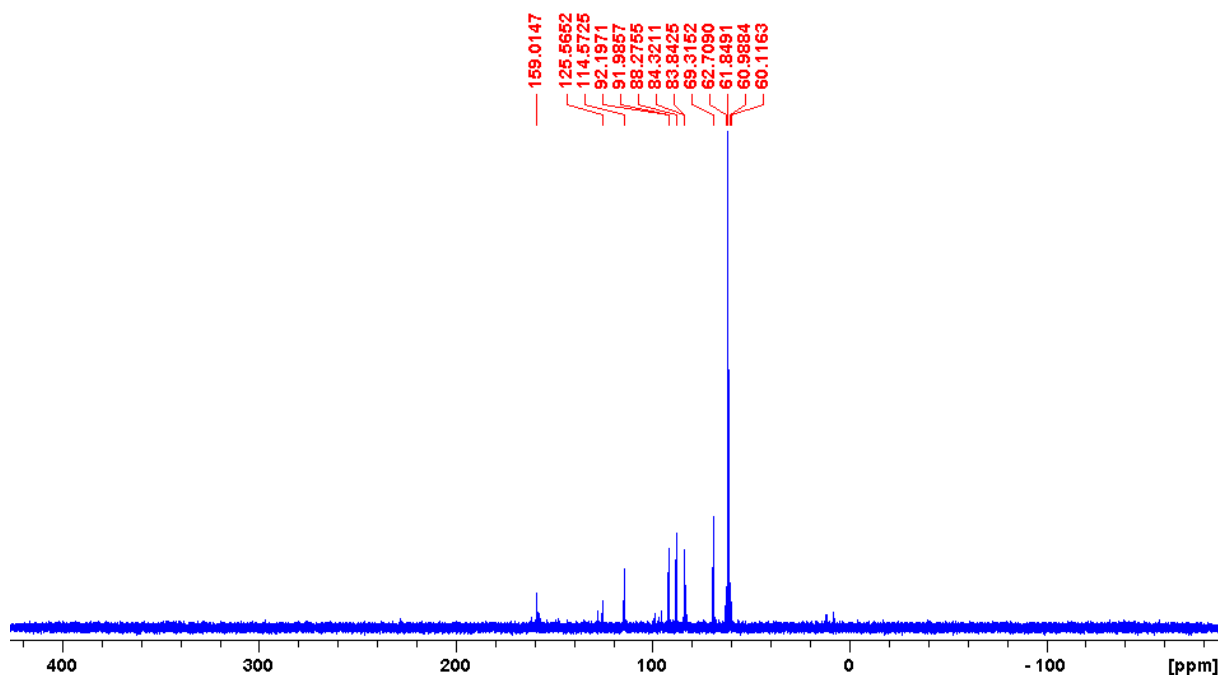


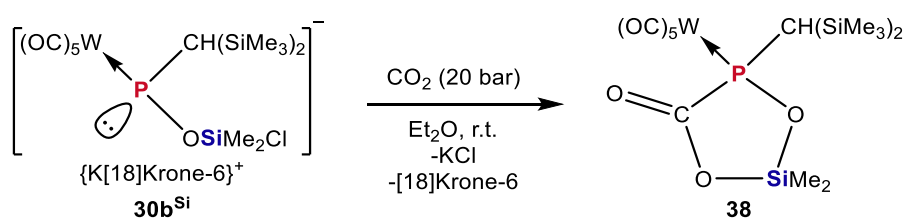
Abbildung 2.4.11: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Produktgemischs.

2.4.2 Ringschlussreaktionen von Phosphinidenoidkomplex **30b^{Si}**

Die in Abschnitt 2.3.2 dargestellten Komplexe **30b-d^{Si}** besitzen wie Komplex **27a** eine anionische Donorfunktion am Phosphoratom; das Siliziumatom kann als Akzeptorfunktion dienen, wodurch die Komplexe **30b-d^{Si}** analog zu Komplex **27a** FLP-artig reagieren könnten. Wie in Abschnitt 2.1 beschrieben, ist die Bildung von Chlorsilikaten möglich, jedoch stark abhängig von der Chlorid-Ionen-Affinität des Silans, und der Solvatationsenthalpie des Silikats.^[116] Anhand des Konzeptes von Krypto-FLP's^[78,79] kann das Siliziumatom in **30b-d^{Si}** auch als ein Syntheseäquivalent eines sehr stark Lewis-sauren Silylium-Ions angesehen werden, welches durch ein Chlorid-Ion als gute Abgangsgruppe maskiert ist. Im Falle einer Reaktion von **30b-d^{Si}** mit Heterokumulenen unter Bildung von Heterozyklen und Abspaltung eines Chlorid-Ions können theoretische Rechnungen zeigen, ob es sich um eine konzertierte, FLP-artige Reaktion, oder einen nukleophilen Angriff des anionischen Phosphoratoms auf das Substrat, gefolgt von einer S_N2(Si)-Reaktion am Siliziumatom, handelt; im letztgenannten Falle würde es bei den Komplexen **30b-d^{Si}** um Krypto-FLP's handeln. Die nachfolgenden Untersuchungen orientieren sich an jenen, die mit Komplex **27a** durchgeführt wurden und konzentrierten sich auf Komplex **30b^{Si}**, da aufgrund der Monofunktionalisierung des Siliziumatoms eine geringere Empfindlichkeit der abgeleiteten Produkte erwartet wurde.

2.4.2.1 Fünfring-Strukturen mit P-O-Si-Strukturmotiv

Zur Untersuchung der Reaktivität gegenüber Kohlenstoffdioxid wurde eine Diethylether-Lösung von **30b^{Si}** in einem Autoklaven unter CO₂-Atmosphäre (20 bar) gerührt (Schema 2.4.4).



Schema 2.4.4: Umsetzung von Komplex **30b^{Si}** mit CO₂ (20 bar).

Das ³¹P-NMR-Spektrum zeigte die Bildung zweier Hauptprodukte bei 108.9 ppm (¹J_{W,P} = 281.2 Hz) und 105.7 ppm mit Halbwertsbreiten von 19.8 Hz bzw. 201.6 Hz, welche keine direkte P-H-Kopplung aufweisen und insgesamt ca. 60 % des Produktgemischs (nach Integration im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum) ausmachten (Abbildung 2.4.12); hierbei könnte es sich um die P-C-Atropisomere des gewünschten Produkts **38** handeln. Der Vergleich der chemischen Verschiebung mit jener eines verwandten Komplexes **39**^[39] (δ(³¹P) = 155.6 ppm, ¹J_{W,P} = 270.2 Hz) legt eine solche Zuordnung nahe, da *P-tert*-Butyl-

substituierte Phosphankomplexe häufig Resonanzen zeigen, welche ca. 40-50 ppm weiter im Tieffeld liegen, als jene analoger *P*-Bisyl-substituierter Phosphankomplexe (Abbildung 2.4.13).^[49,124,235] Eine weitere Bestätigung lieferte die chemische Verschiebung des Produkts der Reaktion von **30b^{Si}** mit *tert*-Butylisocyanat (**40a^O**) von 117.0 ppm (siehe unten); im Falle der analogen Bor-haltigen Komplexe **32** und **35a^O** war der letztere ebenfalls leicht Tieffeld-verschoben (**32** $\delta(^{31}\text{P}) = 86.0$ ppm; **35^O** $\delta(^{31}\text{P}) = 94.5$ ppm; Hauptisomere).

Das Nebenprodukt bei 76.9 ppm ($^1J_{\text{W,P}} = 277.0$ Hz; $^1J_{\text{P,H}} = 324.5$ Hz) konnte als Komplex **7a^{Si[123]}** identifiziert werden (**7a^{Si}**: $\delta(^{31}\text{P}) = 76.4$ ppm; $^1J_{\text{W,P}} = 275.8$ Hz; $^1J_{\text{P,H}} = 326.3$ Hz).

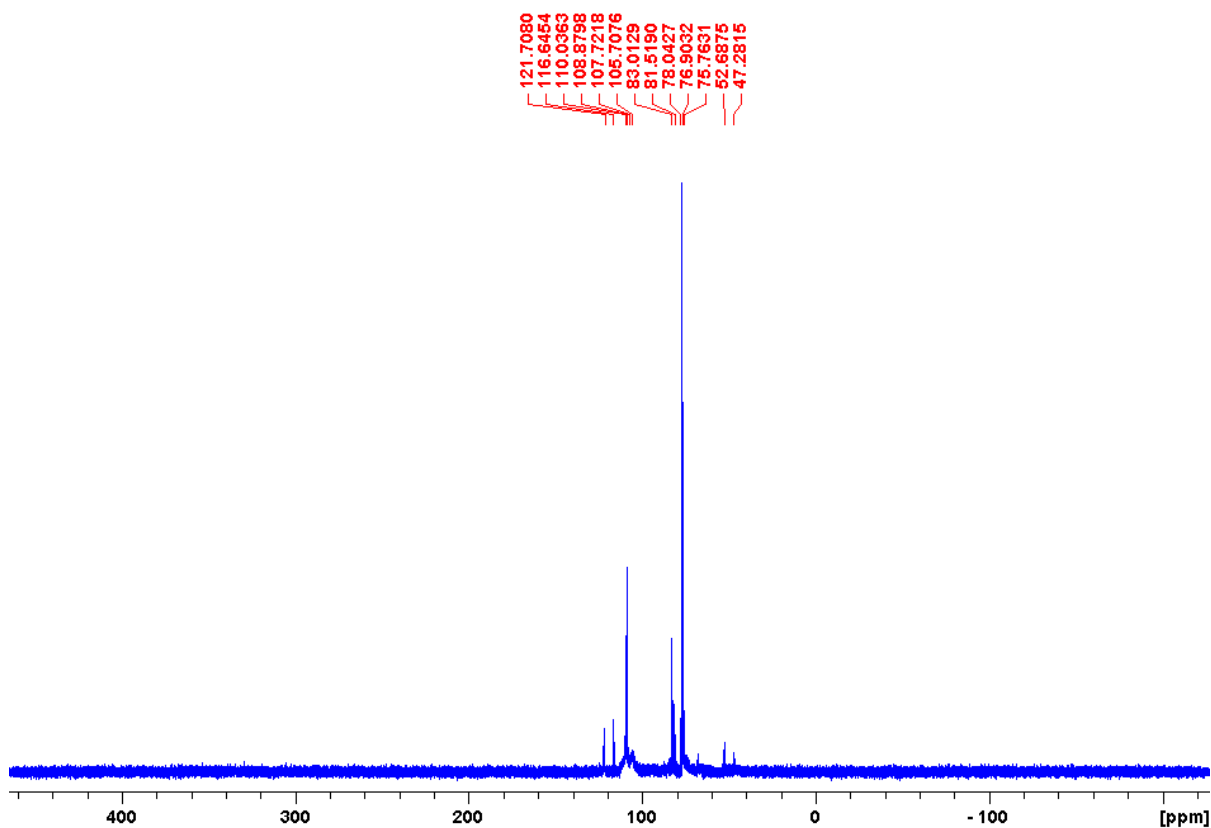


Abbildung 2.4.12: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Produktgemischs.

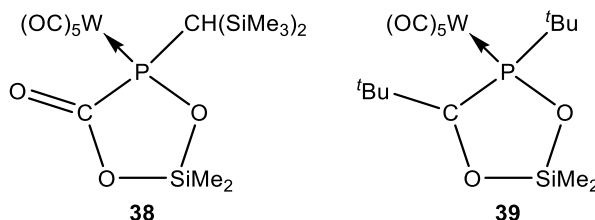


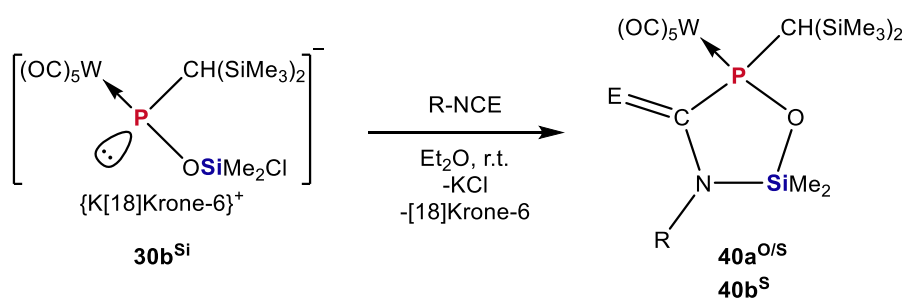
Abbildung 2.4.13: Komplex **38** und Komplex **39**^[39].

Zur Isolierung von Komplex **38** erschien die Tieftemperatur-Säulenchromatographie an Aluminiumoxid unter Schutzgas geeignet, da selbiger insbesondere aufgrund des Bindungsverhältnisses des

Siliziumatoms mit zwei benachbarten Sauerstoffatomen als hinreichend hydrolysestabil eingeschätzt wurde. Indes offenbarte sich, dass eine schrittweise Polaritätssteigerung des Eluenten (Petrol-ether/Diethylether-Gemisch) nicht zur Isolierung des Hauptproduktes führt; die Signale des Hauptproduktes konnten nicht mehr beobachtet werden, sodass von einer Zersetzung desselben ausgegangen werden kann.

Obwohl eine Isolierung nicht erfolgte, erscheint es insbesondere in Anbetracht der obigen Vergleiche der NMR-Charakteristika plausibel, dass Komplex **38** gebildet wurde. Bei Komplex **38** handelt es sich um das erste bekannte 1,3,4,2-Dioxaphosphasilolan-5-on und nach Komplex **39** um das zweite Beispiel einer 1,3,4,2-Dioxaphosphasilolan-Struktur.

Als nächstes wurden zur Untersuchung der Chemo- bzw. Regioselektivität Reaktionen von Komplex **30b^{Si}** mit *tert*-Butylisocyanat, *tert*-Butylisothiocyanat und Methylisothiocyanat durchgeführt (Schema 2.4.5). Wie bei den analogen Reaktionen mit Komplex **27a** wurde auch hier eine Entfärbung der orangenen Eduktlösung beobachtet, welche im Falle von Methylisothiocyanat am schnellsten und *tert*-Butylisothiocyanat am langsamsten verlief.



Schema 2.4.5: Reaktion von Komplex **30b^{Si}** mit *tert*-Butylisocyanat, *tert*-Butylisothiocyanat bzw. Methylisothiocyanat in Diethylether (E = O (**40a^O**); E = S (**40a,b^S**); a: R = ^tBu; b: R = Me).

Wie bereits in Abschnitt 2.4.1.1, folgt zwecks Wahrung der Übersichtlichkeit, zunächst eine Diskussion der Reaktionsspektren (NMR) sowie der Isolierung der erhaltenen Produkte; im Anschluss erfolgt die Bestimmung der Struktur der Produkte analog zu jener der Komplexe **35a,b^{O/S}**.

Das ³¹P-NMR-Spektrum der Reaktion von Komplex **30b^{Si}** mit *tert*-Butylisocyanat zeigte die selektive Bildung eines Hauptproduktes bei 117.0 ppm (¹J_{W,P} = 282.3 Hz), welches keine direkte P-H-Kopplung aufwies (ca. 91 % gemäß Integration im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum). Die Beobachtung von lediglich einem Signal ohne direkter P-H-Kopplung implizierte, dass, wie bereits in der analogen Reaktion von Komplex **27a**, selektiv die Reaktion mit nur einer der beiden Doppelbindungen des Isocyanats stattfand und demnach entweder Komplex **40a^O** (1,3,5,2-Oxazaphosphasilolidin-4-on-Struktur) oder Komplex **41a^O** (1,3,4,2-Dioxaphosphasilolan-5-*tert*-butylimin-Struktur) vorliegt (Abbildung 2.4.14).

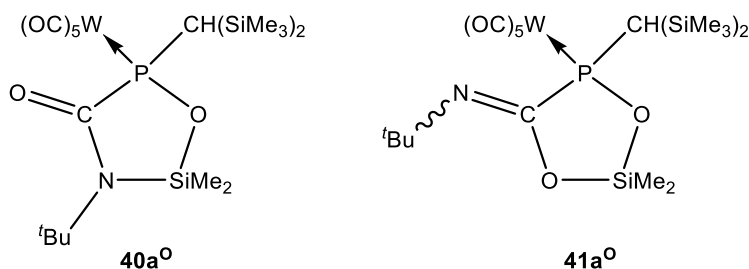


Abbildung 2.4.14: Mögliche Produkte der Umsetzung von Komplex $30b^{Si}$ mit *tert*-Butylisocyanat.

Das Produkt konnte durch Tieftemperatur-Säulenchromatographie in einer Ausbeute von 23 % isoliert und charakterisiert werden. Die alternative Vorgehensweise durch Waschen des, nach Abtrennung des Salzes erhaltenen Rohproduktes, mit Acetonitril führte zwar zur Entfernung aller Phosphorhaltigen Nebenprodukte, das 1H -NMR-Spektrum zeigte jedoch, dass neben dem Produkt ca. ein Äquivalent an [18]Krone-6 vorlag. Das ist erstaunlich, da dies offenbarte, dass bei der Reaktion nicht $\{K[18]Krone-6\}Cl$ als Komplexsalz, sondern Kaliumchlorid gebildet wird und steht somit in starkem Kontrast zur Bildung von $\{Li[12]Krone-4\}Cl$ bei den in Abschnitt 2.1 diskutierten Reaktionen. Ein Grund hierfür könnte die (vergleichsweise) kleinere Energie sein, die bei der Komplexierung eines Kalium-Ions durch [18]Krone-6 frei wird, wie der Vergleich von Werten, die über die CID-Methode^[236] (*collision-induced dissociation*) erhalten wurden, zeigt ($\Delta H_{298}(CID) \{K[18]Krone-6\}^+ = 235 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1[237]}$; $\Delta H_{298}(CID) \{Li[12]Krone-4\}^+ = 378 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1[238]}$).

Die Reaktion von $30b^{Si}$ mit *tert*-Butylisothiocyanat verlief mit ca. 98-prozentiger Selektivität (nach Integration der Signale im $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum) in der Bildung zweier Produkte, welche im ^{31}P -NMR-Spektrum Signale ohne direkter P-H-Kopplung bei 138.9 ppm ($^1J_{W,P} = 295.8 \text{ Hz}$; $^2J_{P,H} = 2.6 \text{ Hz}$) und 128.9 ppm ($^1J_{W,P} = 288.0 \text{ Hz}$; $^2J_{P,H} = 14.5 \text{ Hz}$) im Verhältnis von ca. 96:4 aufweisen, weshalb auch hier von der Bildung von Produkten mit Fünfring-Struktur ausgegangen wurde; die charakteristischen $^2J_{P,H}$ -Kopplungskonstanten erlauben die Zuordnung der Signale zum *s-cis*- und *s-trans*-Isomer ein und derselben Verbindung, folglich liegt entweder das 1,3,5,2-Oxazaphosphasilolidin-4-thion $40a^S$ oder das 1,3,5,2-Oxathiaphosphasilolan-4-*tert*-butylimin $41a^S$ vor (analog zu Abbildung 2.4.14, siehe auch Abschnitt 2.1.4).

Das Produkt konnte durch Abtrennung des entstandenen Kaliumchlorids durch Extraktion mit *n*-Pentan, und anschließender Fällung des Kronenethers aus *n*-Pentan bei $-40 \text{ }^\circ\text{C}$ in 67-prozentiger Ausbeute als blass-gelber wachsartiger Feststoff isoliert werden.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum der der Reaktion von $30b^{Si}$ mit Methylisothiocyanat zeigte die selektive Bildung zweier Produkte mit Signalen bei 143.9 ppm ($^1J_{W,P} = 293.3 \text{ Hz}$; $^2J_{P,H}$ nicht bestimmbar) und

133.1 ppm ($^1J_{W,P} = 289.7$ Hz; 14.9 Hz) in einem Verhältnis von 9:1 an, welche somit ähnliche NMR-Charakteristika wie das Produkt der Reaktion mit *tert*-Butylisothiocyanat aufweisen und sich angesichts der $^2J_{P,H}$ -Kopplungskonstanten zu den *s-cis*- und *s-trans*-Isomeren eines Produktes zuordnen lassen (Abbildung 2.4.15). Das Spektrum enthält in Spuren jedoch weitere Signale bei 126.3 ppm, 126.2 ppm, 125.9 ppm sowie 124.4 ppm, welche ebenfalls keine direkte P-H-Kopplung aufweisen und somit vermutlich ebenfalls einem Produkt mit Ringstruktur zuzuordnen sind, und welche nach Integration in Summe zu den beiden Hauptsignalen im Verhältnis von ca. 1:9 stehen (Abbildung 2.4.16); aufgrund der geringen Menge dieser Produkte konnte die $^2J_{P,H}$ -Kopplungskonstante nicht bestimmt werden, es ist jedoch insbesondere für die beiden letztgenannten Signale eine deutliche Verbreiterung zu erkennen. In Anbetracht der bereits erwähnten Ähnlichkeit der Charakteristika der Hauptsignale mit jenen des Produkts mit *tert*-Butylisothiocyanat und der Anzahl der beobachteten Signale könnte es sich bei den ersteren um die *s-cis* und *s-trans*-Isomere von Komplex **40b**⁵ mit einem 1,3,5,2-Oxazaphosphasilolidin-4-thion-Strukturmotiv handeln, wohingegen die vier in Spuren vorhandenen Signale dem 1,3,5,2-Oxathiaphosphasilolan-4-methylimin **41b**⁵ entsprechen könnten (analog zu Abbildung 2.4.14); die Anzahl vierer beobachteter Signale stimmt mit der erwarteten Anzahl an Isomeren für letzteres überein, da neben der Atropisomerie der P-C-Bindung auch eine *E/Z*-Isomerie der Iminogruppe vorliegen müsste. Im Falle der Reaktion eines geminalen B/P-FLPs mit Phenylisocyanat wurde eine analoge Hochfeld-Verschiebung des Produkts der Reaktion mit der C=O-Doppelbindung gegenüber dem Produkt der Reaktion mit der C=N-Doppelbindung bereits durch *Slootweg* und *Lammertsma* beschrieben.^[217] Neben den bisher besprochenen Signalen enthält das Spektrum ein Signal bei 76.4 ppm, welches eine direkte P-H-Kopplung aufweist und ca. 5 % (nach Integration der Signale im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum) des Produktgemischs ausmacht.

Aufgrund des Erhalts dieses Ergebnisses gegen Ende der aktiven Laborphase konnten keine umfangreichen Untersuchungen zur Isolierung des Produkts angestellt werden; erste Versuche zeigten jedoch, dass eine Kristallisation aus *n*-Pentan, wie sie im Falle des Produkts mit *tert*-Butylisothiocyanat erfolgreich war, hier nicht zielführend ist, da aufgrund des Methyl-Substituenten eine schlechtere Löslichkeit in *n*-Pentan vorliegt und das Produkt infolgedessen bei tiefen Temperaturen gemeinsam mit dem Kronenether aus diesem ausfällt.

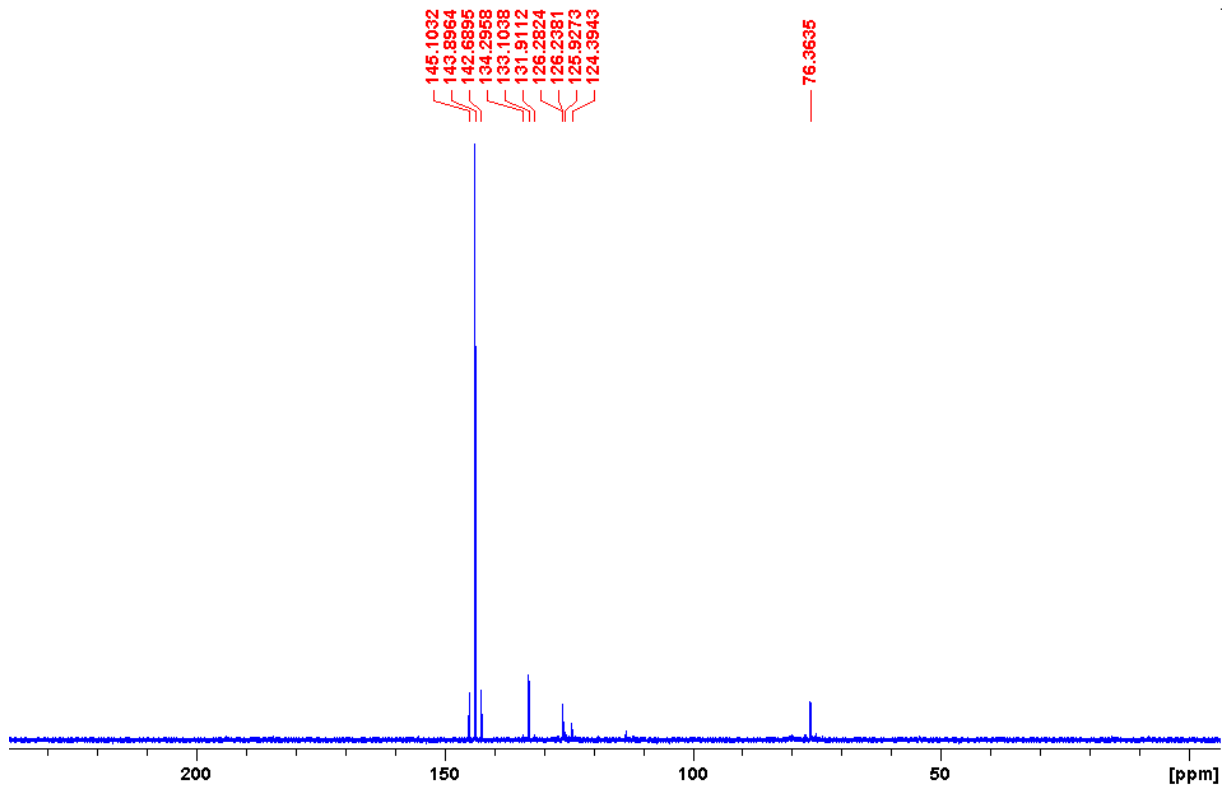


Abbildung 2.4.15: Ausschnitt des $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums der Reaktionslösung.

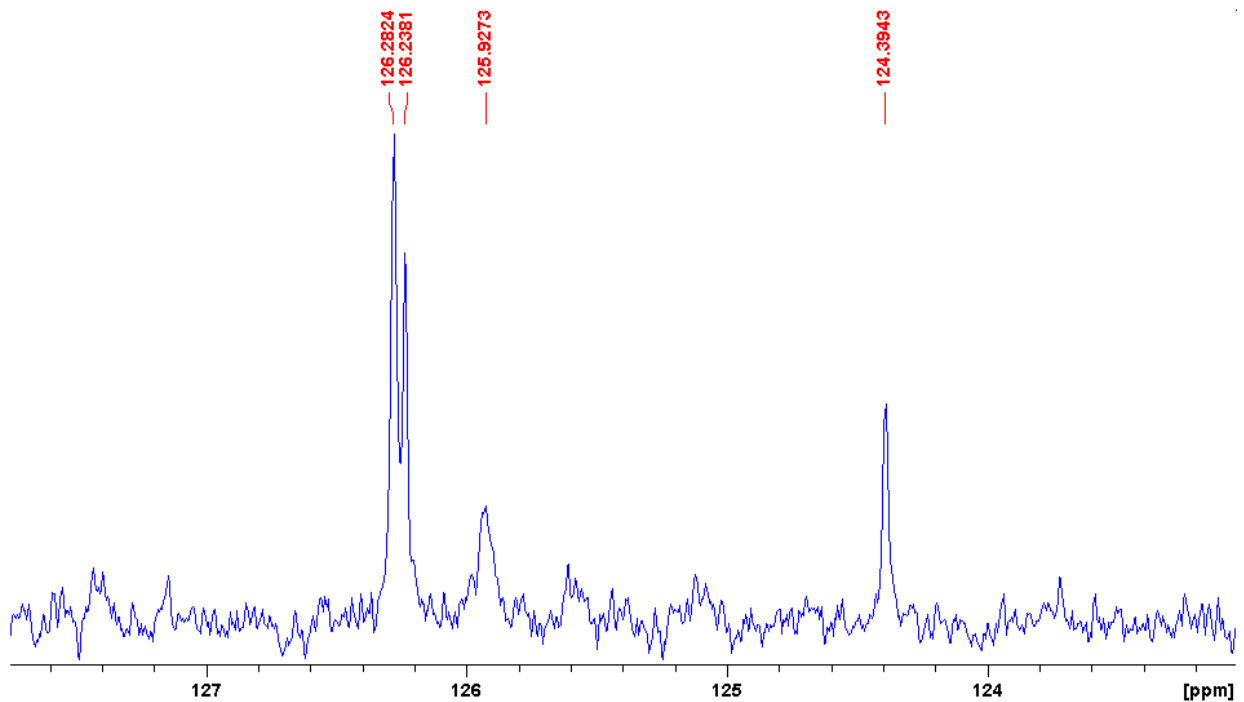


Abbildung 2.4.16: Ausschnitt des $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums der Reaktionslösung.

Nachfolgend erfolgt eine Diskussion der Strukturen der erhaltenen Produkte anhand derselben Charakteristika, wie es im Falle der Komplexe **35a,b**^{S/O} erfolgte (Abschnitt 2.4.1.1).

Das Ring-Kohlenstoffatom des Produkts der Reaktion von **30b**^{Si} mit *tert*-Butylisocyanat zeigt im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum eine Resonanz bei 183.6 ppm und eine $^1J_{\text{P,C}}$ -Kopplungskonstante von 45.5 Hz

und ähnelt damit jenen der verwandten Komplexe **32**, **35a⁰** und **35a^s** (Tabelle 2.4.6); da das Signal knapp außerhalb des charakteristischen Bereichs für Imino-Kohlenstoffatome liegt, könnte geschlossen werden, dass Komplex **40a⁰** vorliegt, und demnach eine chemoselektive Reaktion mit der C=N-Doppelbindung des Isocyanats stattfand, eine eindeutige Zuordnung ist indes nicht möglich (siehe Abschnitt 2.4.1.1). Das Vorliegen von **40a⁰** konnte jedoch, wie in Abschnitt 2.4.1.1 bereits angedeutet wurde, durch eine erhaltene Einkristallstruktur bestätigt werden; eine Diskussion dieser Struktur erfolgt gegen Ende dieses Abschnitts.

Tabelle 2.4.6: Vergleich der ¹³C-NMR-Charakteristika der Ring-Kohlenstoffatome der Komplexe **32**, **35a⁰**, **35a^s**, **35b^s**, **40a⁰**, **40a^s** und **40b^s** (Die Angaben beziehen sich, mit Ausnahme von **40b^s** jeweils auf das Hauptisomer).

Komplex	$\delta(^{13}\text{C})$ [ppm]	$^1J_{\text{P,C}}$ [Hz]
32	183.3	43.3
35a⁰	169.2	67.9
35a^s	182.4	45.8
35b^s	203.5	24.4
40a⁰	183.6	45.5
40a^s	220.9	17.2
40b^s	218.7	16.0
40b^{sr}	219.7	24.0

Im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum der Reaktion mit *tert*-Butylisothiocyanat lassen sich Signale bei 220.9 ppm ($^1J_{\text{P,C}} = 17.2$ Hz, Hauptisomer) bzw. 221.8 ppm ($^1J_{\text{P,C}} = 25.2$ Hz, Nebenisomer) den Kohlenstoffatomen im Ring zuordnen, welche sich insofern deutlich von den Werten der zuvor diskutierten Verbindungen unterscheiden (siehe Tabelle 2.4.6); die für Thion-Kohlenstoffatome charakteristischen Verschiebungen ermöglichen die eindeutige Zuordnung zu den Isomeren von **40a^s** (siehe Abschnitt 2.4.1.1).

Die hohe Selektivität der Bildung des Hauptprodukts im Falle der Reaktion von **30b^{si}** mit Methylisothiocyanat erlaubte die Aufnahme eines ¹³C-NMR-Spektrums; das Spektrum enthält zwei Signale bei 218.7 ppm ($^1J_{\text{P,C}} = 16.0$ Hz) und 219.7 ppm ($^1J_{\text{P,C}} = 24.0$ Hz), welche sich ob ihrer chemischen Verschiebung ebenfalls eindeutig Thion-Kohlenstoffatomen zuordnen lassen, und folglich die Bildung beider P-C-Atropisomere von Komplex **40b^s** bestätigen.

Die Tieffeld-Verschiebung der Ring-Kohlenstoffatome der Komplexe **35a^s** und **40a^s** im Vergleich zu jenen der analogen Keto-Verbindungen **35a⁰** und **40a⁰** entspricht der Erwartung, da im Falle der C=S-Doppelbindung infolge schlechter Orbitalüberlappung insbesondere der p-Orbitale eine Anhebung des HOMO (n) und eine Absenkung des LUMO (π^*) stattfindet; die resultierende geringe Anregungsenergie des n- π^* -Übergangs sorgt für einen Anstieg des im Kohlenstoffatom dominierenden para-

magnetischen Abschirmungsterms, da diese sich antiproportional zu letzterem verhält. Dies hat zur Folge, dass das effektive Magnetfeld, welches am Kohlenstoff wirkt, größer als das äußere Magnetfeld ist, also eine Tieffeld-Verschiebung des Kohlenstoffatoms beobachtet wird.^[205]

Der Unterschied der chemischen Verschiebung des Thion-Kohlenstoffatoms der Komplexe **35a,b^S** und **40a,b^S** kann zwanglos mit der reellen negativen Ladung im Ring der ersteren erklärt werden, wodurch das entsprechende Kohlenstoffatom hier stärker abgeschirmt wird.

Zudem lässt sich feststellen, dass die Verschiebung des Thion-Kohlenstoffatoms von **40b^S** jener von Komplex **40a^S** stark ähnelt, wohingegen im Falle der analogen Bor-haltigen Verbindungen **35a^S** und **35b^S** ein deutlicher Unterschied vorliegt; eine mögliche Erklärung könnte in den sterisch anspruchsvollen Cyclohexylgruppen am Boratom letzterer liegen, da hierdurch ein deutlicher Unterschied zwischen dem Vorliegen eines *tert*-Butyl- (**40a^S**) bzw. Methyl-Substituenten am benachbarten Stickstoffatom (**40b^S**) bestehen sollte.

Im Gegensatz zu den Bor-haltigen Verbindungen **35a,b^{O/S}** konnten für die Komplexe **40a^{O/S}** Signale im ¹⁵N{¹H}-NMR-Spektrum beobachtet werden. Ein Vergleich der chemischen Verschiebung der Stickstoffatome der Komplexe **40a^O** ($\delta(^{15}\text{N}) = -232.5$ ppm) und **40a^S** ($\delta(^{15}\text{N}) = -188.7$ ppm) offenbart, dass das letztere deutlich entschirmt ist; dies deutet auf eine größere Beteiligung der Resonanzformel mit einem Iminium-Stickstoffatom (Abbildung 2.4.17), und kann insofern erklärt werden, dass das Kohlenstoffatom die stärkere C=N-Doppelbindung gegenüber einer schwachen C=S-Doppelbindung bevorzugt. Die Verschiebung des Stickstoffatoms in **40a^O** entspricht folglich der eines Amids und jene in **40a^S** interessanterweise der eines Isothiocyanats anstatt der eines Thioamids.^[239]

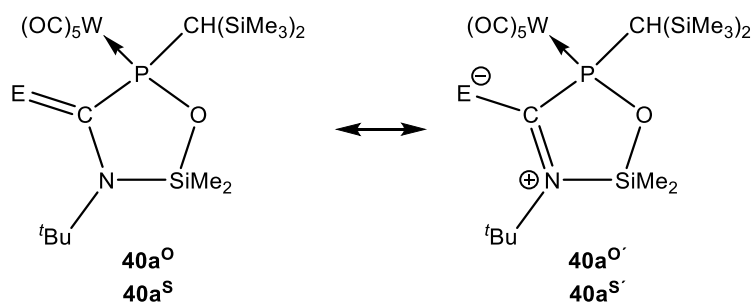


Abbildung 2.4.17: Resonanz der N-C-E-Einheit von **40a^O** und **40a^S** (E = O (**40a^O**); E = S (**40a^S**)).

Zusammenfassend liegen die Komplexe **40a^O** sowie **40a,b^S** vor, und demgemäß finden auch im Falle der Reaktion von **30b^{Si}** mit *tert*-Butylisocyanat, *tert*-Butylisothiocyanat und Methylisothiocyanat erstaunlich chemoselektive Reaktionen mit der C=N-Doppelbindung dieser Substrate statt.

Literaturrecherchen zeigten, dass die Komplexe **40a,b^{0/s}** die ersten bekannten Verbindungen mit einem 1,3,5,2-Oxazaphosphasilolidin-Strukturmotiv darstellen; ferner sind auch andere Fünfring-Strukturen mit dieser Elementkombination rar. So wurde eine 1,3,2,5-Oxazaphosphasilolidin-Struktur durch *Pestunovich, Voronkov* und *Struchkov* berichtet, deren Konstitution mit einem pentakoordiniertem Siliziumatom durch eine Einkristallstruktur bestätigt wurde,^[115] die Bildung eines weiteren Beispiels hierfür wurde NMR-spektroskopisch gesichert.^[240] Folglich stellt neben Komplex **27a** auch Komplex **30b^{si}** einen wertvollen Präkursor zur Synthese neuartiger heterozyklischer Strukturen dar.

Wiewohl die Strukturen der Komplexe **40a⁰**, **40a^s** und **40b^s** bereits bestimmt werden konnten, erfolgt indes der Vollständigkeit halber auch eine Diskussion der Infrarot- und Massenspektren, insbesondere, da diese Parallelen zu jenen der Komplexe **35a,b^{0/s}** aufweisen.

In Analogie zu den Komplexen **35a⁰** und **35a^s** liegt auch bei den Komplexen **40a⁰** und **40a^s** eine erstaunliche Ähnlichkeit der Infrarotspektren vor, insbesondere auch im *Fingerprint*-Bereich, in welchem, wie bereits erwähnt, vor allem Gerüstschwingungen zu verorten sind, was die Zuordnung der Strukturen zusätzlich bestätigt (Abbildung 2.4.18, nächste Seite).

Im Infrarot-Spektrum von **40a⁰** lässt sich die Bande bei 1641 cm^{-1} der C=O-Doppelbindungsschwingung der Carbonylgruppe im Ring zuordnen; die Bande bei 1304 cm^{-1} im Infrarotspektrum von **40a^s** kann aufgrund deren Fehlens im Spektrum von **40a⁰** plausibel der C=S-Doppelbindungsschwingung zugeordnet werden, da sie im charakteristischen Bereich liegt (siehe Abschnitt 2.4.1.1). Die im Vergleich zur Bande der C=S-Doppelbindungsschwingung von **35a^s** ($\nu(\text{C}=\text{S}) = 1557\text{ cm}^{-1}$) kleinere Wellenzahl lässt sich durch den Einfluss des Kalium-Ions im Falle von **35a^s** erklären. Dieser führt zu einer noch größeren Beteiligung der Resonanzformel mit einer C-S-Einfachbindung wodurch eine stärkere Kopplung der C=N- und C=S-Doppelbindungen vorliegt und die C=S-Bande infolgedessen hypsochrom verschoben wird (siehe Abschnitt 2.4.1.1).

Weiterhin lassen sich im Spektrum von **40a⁰** erwartungsgemäß drei Banden bei 2070 cm^{-1} , 1986 cm^{-1} und 1905 cm^{-1} den Carbonyl-Liganden zuordnen; lediglich zwei minimale Schultern bei 1950 cm^{-1} und 1940 cm^{-1} weisen auf eine geringfügige Symmetrierniedrigung hin. Dies entspricht der Erwartung, da im Vergleich zu den Komplexen **32** und **35a,b^{0/s}**, welche unter diesem Aspekt eine deutliche Symmetrierniedrigung zeigen, kein sterisch anspruchsvolles $\{\text{K}[18]\text{Krone-6}\}^+$ -Kation vorliegt und zudem auch das Ring-Siliziumatom kleine Methyl-Substituenten anstatt sterisch anspruchsvoller Cyclohexylgruppen trägt.

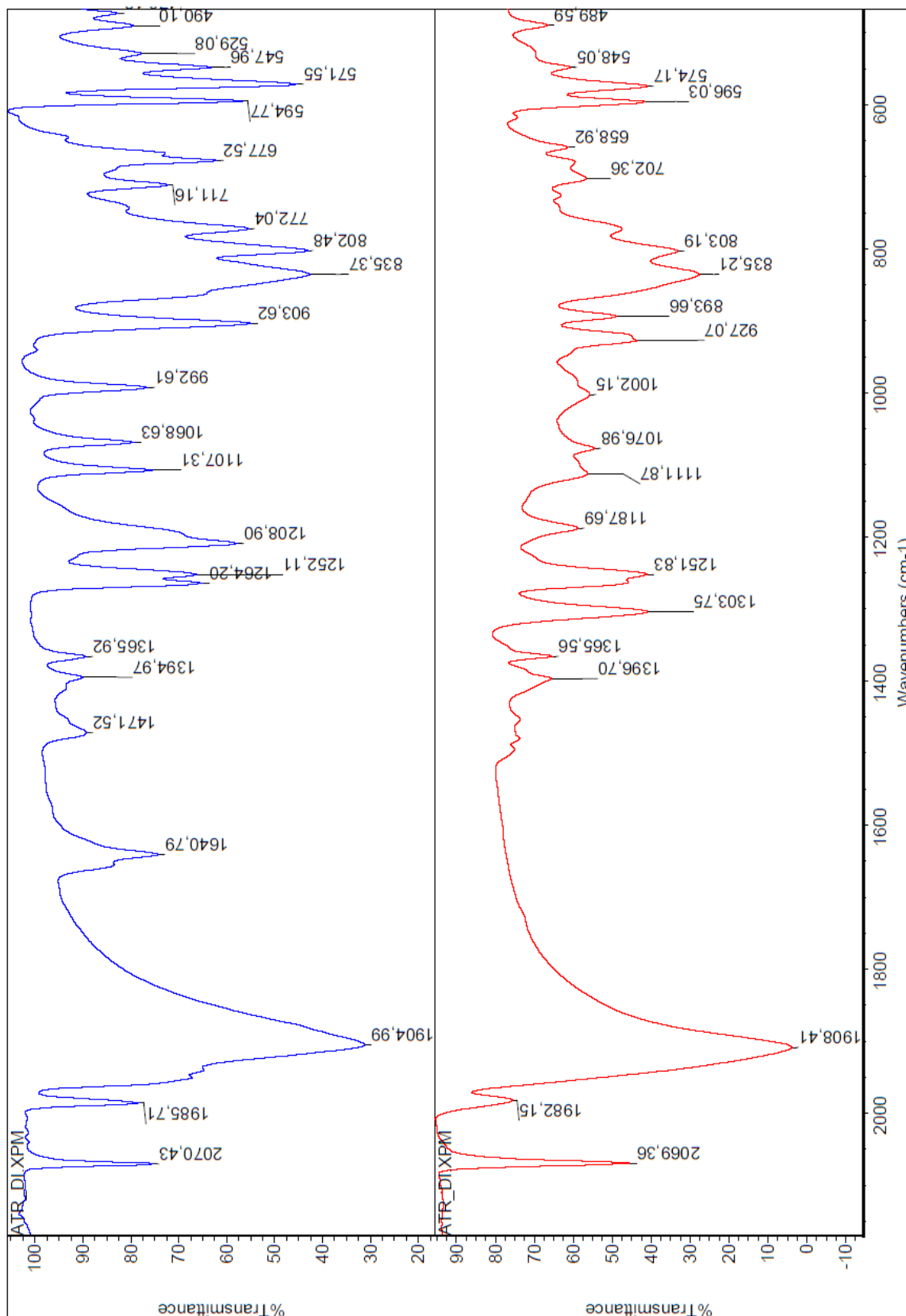


Abbildung 2.4.18: Infrarotspektren der Komplexe **40a⁰** (oben) und **40a⁵** (unten).

Das Infrarot-Spektrum von **40a⁵** zeigt ebenfalls erwartungsgemäß drei Banden für die Schwingungen der Carbonyl-Liganden bei Wellenzahlen von 2069 cm⁻¹, 1982 cm⁻¹ und 1908 cm⁻¹, welche zudem

nahezu mit jenen von Komplex **40a**⁰ übereinstimmen; das Fehlen von Schultern impliziert, dass im Gegensatz zu **40a**⁰ keinerlei Symmetrierniedrigung vorliegt.

Das Massenspektrum von **40a**⁰ zeigt neben dem Molekülionenpeak (m/z 687.1, 38 %) vier weitere Peaks, welche sich auf den sukzessiven Verlust zweier (m/z 631.1, 30 %), dreier (m/z 603.1, 86 %), vierer (m/z 575.1, 100 %) und fünfer (m/z 547.1, 76 %) Carbonyl-Liganden zurückführen lassen. Eine interessante Analogie zu den Komplexen **35a**⁰ und **35a**⁵ liegt im Peak bei m/z 474.0 (15 %), da sich dieser dem Molekül nach Verlust dreier Carbonyl-Liganden und dem Iminosilan ^tBuN=SiMe₂ zuordnen lässt, was angesichts der hierfür notwendigen Konstitution ein zusätzlicher Beweis für das Vorliegen von **40a**⁰ ist. Die Extrusion eines Iminosilans ist nicht verwunderlich, da diese seit 1985 als stabile Verbindungen bekannt sind.^[241] Ein weiterer Peak bei m/z 73.1 (57 %) kann einem Trimethylsilyl-Kation zugeordnet werden.

Das Massenspektrum von **40a**⁵ zeigt, wie jenes von **35a**⁵, keinen Molekülionenpeak; stattdessen werden Peaks beobachtet, welche sich auf den schrittweisen Verlust dreier (m/z 619.0, 67 %), vierer (m/z 591.1, 20 %) und fünfer (m/z 563.0, 72 %) Carbonyl-Liganden zurückführen lassen. Besonders interessant sind die Peaks bei m/z 518.0 (14 %) und m/z 462.0 (6 %), welche sich (analog zu **40a**⁰) dem Molekül nach Verlust zweier Carbonyl-Liganden und dem Iminosilan ^tBuN=SiMe₂ bzw. vierer Carbonyl-Liganden und dem Iminosilan zuschreiben lassen. Der Basispeak (m/z 507.1, 100 %) lässt sich dem Molekül nach Verlust fünfer Carbonyl-Liganden sowie von Isobuten zuschreiben; fernerhin wird ein Peak für ein Trimethylsilyl-Kation (m/z 73.0, 81 %) beobachtet.

Durch Abkühlen einer konzentrierten *n*-Pentan-Lösung auf -40 °C konnten messbare Einkristalle von **40a**⁰ erhalten werden; die Kristallstruktur bestätigt das Vorliegen einer 1,3,5,2-Oxazaphospholidin-4-on-Struktur (Abbildung 2.4.19). Nachfolgend erfolgt eine vergleichende Diskussion der Bindungslängen und -winkel mit dem 1,3,4,2-Dioxaphosphagermolan **42**^[242] und dem 1,4,2-Oxazaphospholidin **43**^[77] (Abbildung 2.4.20; Tabelle 2.4.7).

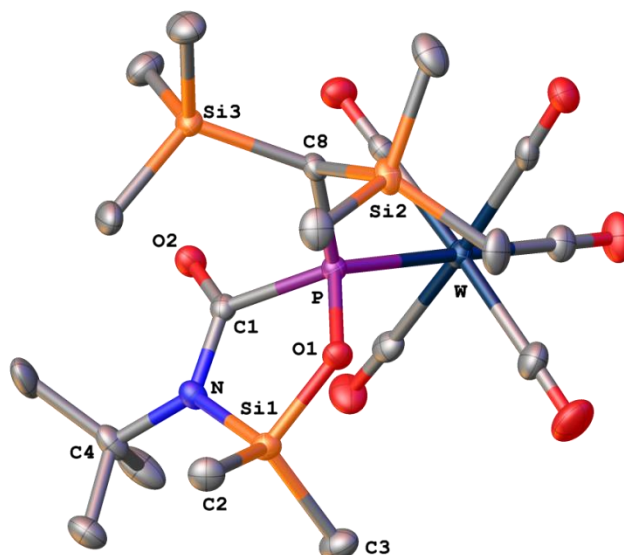


Abbildung 2.4.19: Molekülstruktur von Komplex $40a^0$ im Einkristall; Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die H-Atome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen; für weitere Informationen siehe Anhang 7.1.8.

Die Bindungslängen von Komplex $40a^0$ stimmen weitgehend mit jenen der Komplexe **42** und **43** überein. Der deutlich längere P-C8-Abstand in Komplex **43** kann durch den hohen sterischen Anspruch des Triphenylmethyl-Substituenten verstanden werden. Die Si1-O1-Bindungslänge liegt erwartungsgemäß zwischen den entsprechenden Ge-O1- bzw. C-O1-Bindungslängen der Komplexe **42** und **43**. Die Si1-N-Bindungslänge in $40a^0$ ist erwartungsgemäß größer als die entsprechende C-N-Bindungslänge in **43**. Die Si1-Kohlenstoff-Abstände der Methylgruppen in $40a^0$ sind erwartungsgemäß kürzer als die entsprechenden Ge-Kohlenstoff-Abstände in **42**.

Wie bereits in Abschnitt 2.4.1.1 erwähnt, deutet die im Vergleich zur N-C4-Bindungslänge kurze N-C1-Bindung in $40a^0$ an, dass sich eine Grenzformel $40a^{0r}$ formulieren lässt, in welcher eine endozyklische C=N-Doppelbindung vorliegt, und das exozyklische Sauerstoffatom eine negative Formalladung trägt (Abbildung 2.4.17); übereinstimmend liegt eine elongierte C=O-Doppelbindung^[218,243] sowie eine Winkelsumme von 359.6° am Stickstoffatom vor, welche eine trigonal-planare Umgebung bestätigt. Ein Vergleich der Bindungslängen um das Stickstoffatom in Komplex **43** zeigt, dass auch hier eine ähnliche Resonanz vorliegt; allgemein ist eine solche Bindungssituation für Produkte von monomolekularen FLP's mit organischen Isocyanaten charakteristisch.^[79,80,218] Der Si1-N-Bindungsabstand von $1.772(3) \text{ \AA}$ ist als vergrößert einzuordnen.^[243]

Die Bindungswinkel von Komplex $40a^0$ stimmen ebenfalls weitgehend mit jenen der Komplexe **42** und **43** überein; die Winkel um die Elemente Silizium, Germanium und Phosphor lassen die niedrige Orbitalhybridisierungstendenz der Elemente ab der dritten Periode erkennen, was sich darin manifestiert, dass die eingeschlossenen Winkel dem 90° -Winkel zwischen p-Orbitalen nahekomen.^[244]

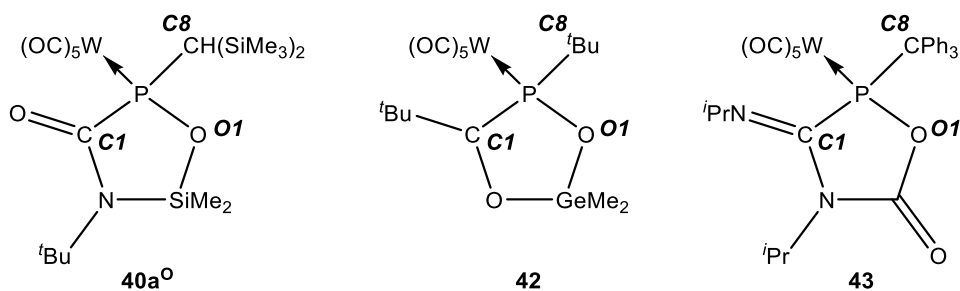


Abbildung 2.4.20: 1,3,5,2-Oxazaphosphasilolidin-4-on ($40a^O$), 1,3,4,2-Dioxaphosphagermolan^[242] (42) und 1,4,2-Oxazaphospholidin-3-*iso*-propylimin-5-on^[77] (43) mit der Festkörper-Atomnummerierung.

Tabelle 2.4.7: Ausgewählte Bindungslängen d und -winkel ϕ von Komplex $40a^O$ sowie Vergleichswerte für 42 ^[242] und 43 ^[77]

(* Ge anstatt Si; ** C anstatt Si).

Komplex	$40a^O$	42 ^[242]	43 ^[77]
Atome	d [Å]		
P-W	2.4926(9)	2.541(2)	2.4935(8)
P-C8	1.810(4)	1.856(12)	1.937(3)
P-C1	1.879(4)	1.914(8)	1.885(3)
P-O1	1.630(2)	1.618(8)	1.671(3)
O1-Si1	1.664(3)	1.811(6)*	1.377(4)**
Si1-N	1.772(3)		1.370(5)**
N-C1	1.380(5)		1.407(4)
N-C4	1.503(5)		1.487(4)
O2-C1	1.221(4)		
Si1-C2	1.845(4)	1.875(16)*	
Si1-C3	1.846(4)	1.907(10)*	
Atome	ϕ [°]		
W-P-C8	116.84(13)	119.1(3)	125.90(10)
W-P-C1	108.10(12)	116.1(3)	113.75(11)
W-P-O1	119.29(9)	108.8(3)	109.52(9)
C8-P-O1	102.97(16)	102.0(4)	99.22(14)
C8-P-C1	112.33(16)	112.4(5)	111.06(14)
C1-P-O1	95.39(16)	94.0(4)	89.82(14)
P-O1-Si1	118.55(16)	117.2(3)*	116.4(2)**
O1-Si1-N	97.91(14)	93.5(3)*	111.2(3)**
Si1-N-C1	114.2(2)		117.2(3)
N-C1-P	112.6(3)	107.2(5)	104.9(2)
Si1-N-C4	125.6(3)		
C1-N-C4	119.8(3)		

Der Ring von **40a^O** liegt in einer Briefumschlagkonformation vor, bei welcher O1 aus der Ebene hervorsteht, welche durch die restlichen Ringatome gebildet wird; der Faltwinkel zwischen den Ebenen P-C1-N-Si1 und P-O1-Si1 beträgt 15.305(5)°.

Um herauszufinden, ob die Reaktion von **30b^{Si}** mit Isocyanaten FLP-artig, also konzertiert, abläuft, wurden theoretische Rechnungen auf CCSD(T)/def2-TZVPecp + COSMO (THF)-Niveau durch *Espinosa Ferao* vollzogen.^[206] Zur Vereinfachung wurde der Bisyl-Substituent in **30b^{Si}** durch eine Methylgruppe (**30b^{Si'}**) ersetzt und Methylisocyanat als Substrat herangezogen; für **30b^{Si'}** wurde auch das Kation berücksichtigt, wohingegen alle weiteren Werte unter Nichtberücksichtigung des Kations berechnet und zum Wert von **30b^{Si'}** mit Kation referenziert wurden. Die Berechnungen offenbarten, dass die Reaktion von **30b^{Si'}** mit dem Isocyanat durch eine Ion-Dipol-Wechselwirkung induziert wird, auf welchen ein nukleophiler Angriff des Phosphoratoms auf das Kohlenstoffatom des Isocyanats folgt; im Übergangszustand (**30b^{Si'}+MeNCO**) beträgt der P-C-Abstand 2.818 Å, das Stickstoffatom geht indes noch keine Wechselwirkung mit dem Siliziumatom ein, da dieses von letzterem abgewandt ist (Abbildungen 2.4.21 und 2.4.22). Nach erfolgter Orientierung des Stickstoffatoms in Richtung des Siliziumatoms erfolgt ein nukleophiler Angriff des Amidats (**30b^{Si'}NCO**) über das Stickstoffatom auf das Siliziumatom, wobei zunächst ein Intermediat (**40a^{O'}·Cl⁻**) gebildet wird, in welchem das Chlorid-Ion als Abgangsgruppe durch σ -Loch-Wechselwirkung^[245–247] über eine lange Bindung (3.588 Å) weiterhin an das Siliziumatom gebunden ist; in einem letzten Schritt wird das Chlorid-Ion abgespalten und das finale Produkt **40a^{O'}** gebildet. Energetisch gesehen verläuft die Reaktion über einen moderat hohen Übergangszustand von 24.99 kcal·mol⁻¹ und ist über -25.52 kcal·mol⁻¹ exergonisch (Abbildung 2.4.23); verglichen mit der Reaktion von Komplex **27a** mit CO₂ liegt hier eine deutlich höhere Energiebarriere vor (Vergleich: 9.1 kcal·mol⁻¹), die Reaktion ist jedoch insgesamt deutlich exergonischer (Vergleich: -19.9 kcal·mol⁻¹).

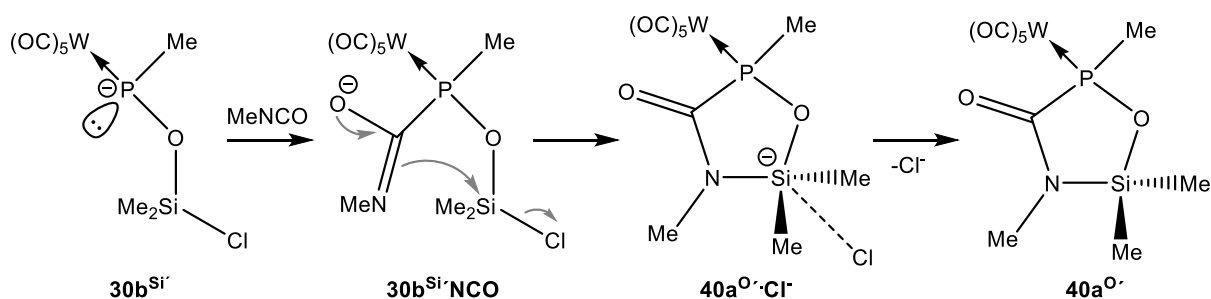


Abbildung 2.4.21: Berechneter Mechanismus der Bildung von **40a^{O'}**.

Wie die Berechnungen zeigten, liegt bei der Reaktion von Komplex **30b^{Si}** mit einem Isocyanat ein schrittweiser, ionischer Mechanismus vor, weshalb es sich bei diesem im Gegensatz zu Komplex **27a** nicht um ein klassisches FLP, sondern um ein Kryto-FLP handelt; im Falle eines FLP's entspräche eine

konzertierte Reaktion des Phosphoratoms und des Siliziumatoms mit der C=N-Doppelbindung des Isocyanats der Erwartung.

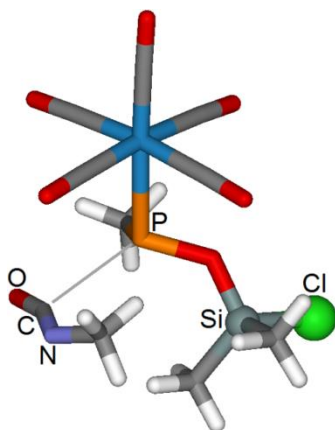


Abbildung 2.4.22: Übergangszustand ($30b^{Si} + MeNCO$) der Reaktion von $30b^{Si}$ mit Methylisocyanat (CCSD(T)/def2-TZVPecp + COSMO (THF)).

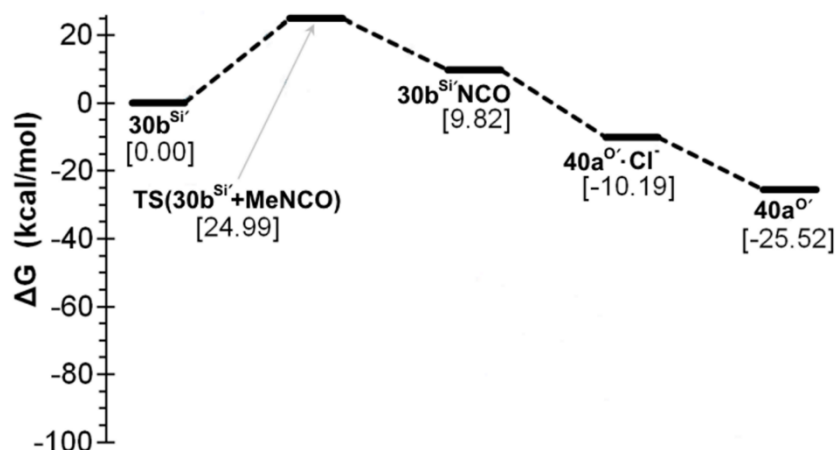
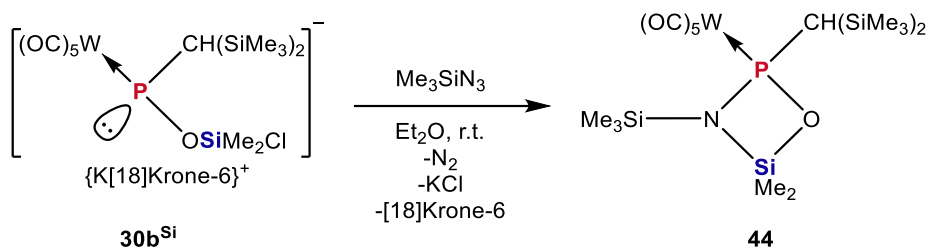


Abbildung 2.4.23: Energiediagramm für die Reaktion von Komplex $30b^{Si}$ mit Methylisocyanat.

2.4.2.2 Vierring-Strukturen mit P-O-Si-Strukturmotiv

Ähnlich wie bereits in Abschnitt 2.4.1.2 für Komplex **27a** beschrieben, wurde auch im Falle einer Reaktion von Komplex $30b^{Si}$ mit einem organischen Azid die Bildung einer Vierring-Struktur erwartet. Wenn Komplex $30b^{Si}$ in Diethylether mit Trimethylsilylazid umgesetzt wurde, konnte neben einer raschen Entfärbung der intensiv orangenen Eduktlösung eine Gasentwicklung beobachtet werden. Hieraus konnte geschlossen werden, dass bei der Reaktion Distickstoff abgespalten und infolgedessen eine Vierring-Struktur gebildet wurde (Schema 2.4.6).



Schema 2.4.6: Erwartete Reaktion von Komplex **30b^{Si}** mit Trimethylsilylazid unter Extrusion von Distickstoff.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigte die Bildung zweier Signale ohne direkter P-H-Kopplung bei 119.3 ppm ($^1J_{\text{W,P}} = 320.8$ Hz; $^2J_{\text{P,H}} = 13.7$ Hz) und 117.1 ppm ($^1J_{\text{W,P}} = 309.8$ Hz; $^2J_{\text{P,H}} = 2.0$ Hz) im Verhältnis 95:5 an, welche zunächst den P-C-Atropisomeren des gewünschten Produkts **44** zugeordnet wurden; das Nebenprodukt bei 77.0 ppm ($^1J_{\text{W,P}} = 279.1$ Hz; $^1J_{\text{P,H}} = 325.0$ Hz), welches ca. 23 % des Produktgemischs ausmachte (nach Integration im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum) kann Komplex **7a^{Si}** zugeordnet werden (Vergleich: **7a^{Si}** $\delta(^{31}\text{P}) = 76.4$ ppm; $^1J_{\text{W,P}} = 275.8$ Hz; $^1J_{\text{P,H}} = 326.3$ Hz). Die $^2J_{\text{P,C}}$ -Kopplungskonstanten überraschten jedoch, da sie ob ihrer Größe darauf hindeuteten, dass hauptsächlich das ungünstigere *s-trans*-Isomer vorliegt (siehe Abschnitt 2.1.4); weiterhin verwunderte die Tatsache, dass hier scheinbar erstmals das Signal des *s-trans*-Isomers Tieffeld-verschoben zum *s-cis*-Isomer liegt.

Das Produkt konnte durch Waschen mit Acetonitril bei -40 °C gereinigt werden; die ^{31}P - und ^1H -NMR-Spektren offenbarten jedoch, dass das Produkt zwar keine Phosphor-haltigen Nebenprodukte mehr enthält, allerdings noch ein Äquivalent an [18]Krone-6, was an dem charakteristischen Signal bei 3.53 ppm erkannt werden konnte.^[163] Die Isolierung (und sukzessive Charakterisierung) in einer Ausbeute von 18 % gelang durch Kristallisation des Kronenethers aus *n*-Pentan bei -40 °C.

Das ^1H -NMR-Spektrum zeigte die für Komplex **44** erwarteten Signale, auch das $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bestätigte das Vorliegen vier verschiedener Siliziumatome. Die Auswertung des $^1\text{H}^{29}\text{Si}$ -HMBC-NMR-Spektrums stellte die Zuordnung des erhaltenen Produkts zur erwarteten Struktur **44** jedoch in Frage, da das Signal des Methin-Protons nur einen Kreuzpeak zu einer, anstatt zweien Trimethylsilylgruppen zeigte. Stattdessen wies das Spektrum überraschenderweise einen Kreuzpeak zum Ring-Siliziumatom, welches zwei Methylgruppen trägt, auf (Abbildung 2.4.24; Tabelle 2.4.8). Da die beiden verbliebenen Signale im $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -Spektrum Trimethylsilylgruppen zugeordnet werden können, erschien es plausibel, dass nicht der erwartete Komplex **44**, sondern Komplex **45** mit einer 1,2,4-Azaphosphasiletidin-Struktur vorliegt, was später durch eine erhaltene Kristallstruktur bestätigt werden konnte (siehe unten); das Signal bei 2.5 ppm wurde aufgrund einer fehlenden $^2J_{\text{P,Si}}$ -Kopplung dem exozyklischen, über das Stickstoffatom gebundenen Siliziumatom zugeschrieben, da im Falle von sp^3 -hybridisierten Stickstoffatomen als Brücke zwischen einem Phosphor- und einem Siliziumatom

generell kleine $^2J_{P,Si}$ -Kopplungen beobachtet werden.^[144] Das Dublett bei 12.5 ppm ($^2J_{P,Si} = 25.3$ Hz) wurde hingegen dem über das Sauerstoffatom gebundenen Stickstoffatom zugeschrieben, da auch die azyklischen Siloxyphosphankomplexe **7b-d**^{Si} eine $^2J_{P,Si}$ -Kopplung zeigen (siehe Abschnitt 2.1.2).

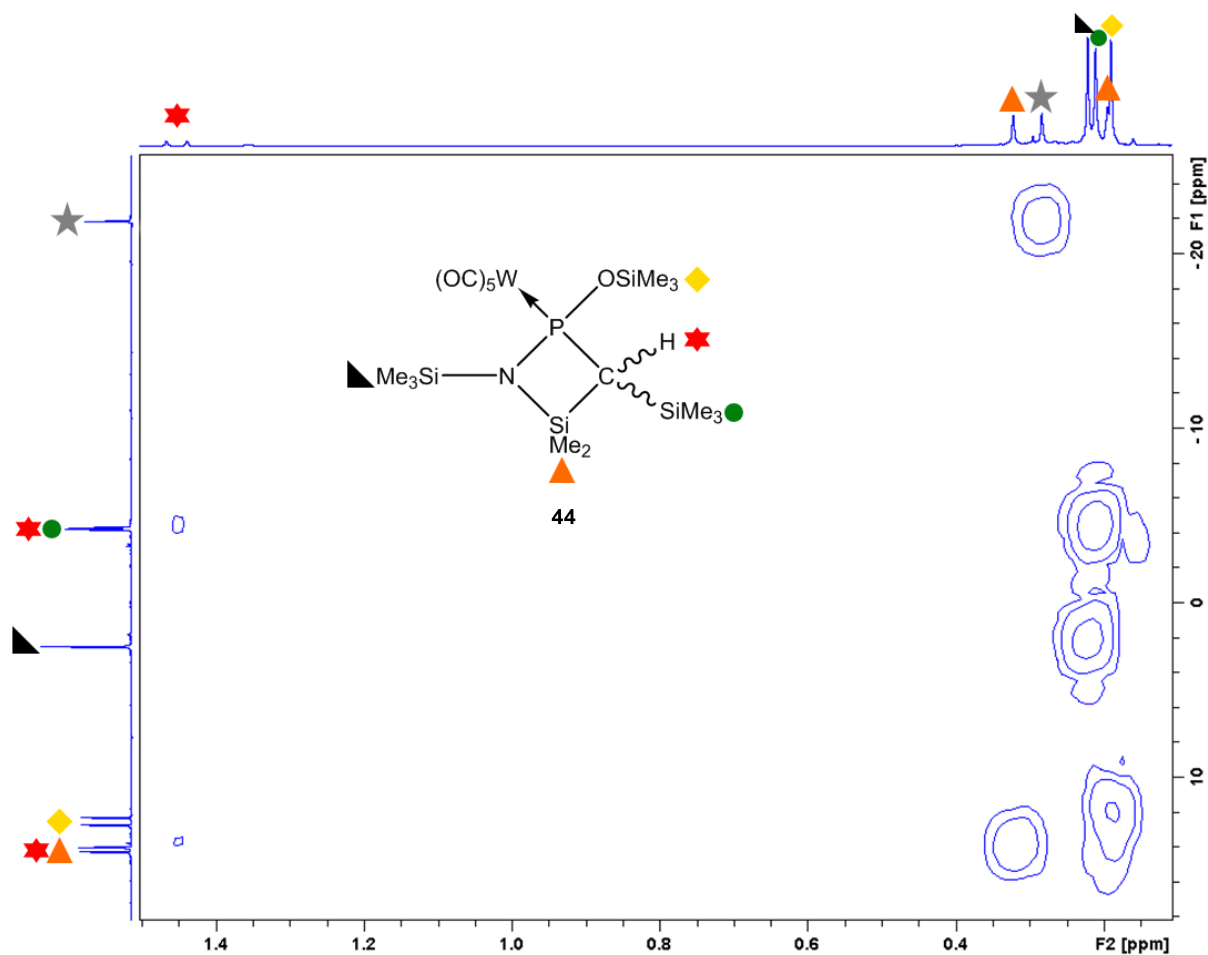


Abbildung 2.4.24: Ausschnitt des 1H - ^{29}Si -HMBC-NMR-Spektrums (Zuordnung durch farbige geometrische Figuren; x: 1H ; y: ^{29}Si). Die mit einem grauen, fünfeckigen Stern markierten Signale stammen von Spuren an Schliff fett.^[163]

Tabelle 2.4.8: Zuordnung der Signale im 1H - und $^{29}Si\{^1H\}$ -NMR-Spektrum.

δ (1H) [ppm]	M	$^2J_{P,H}$ [Hz]	δ (^{29}Si) [ppm]	M	$^2J_{P,Si}$ [Hz]	Zuordnung
0.19	s					-O-Si(CH ₃) ₃
0.19	s					-Si-CH ₃
0.21	s					-P-CH-Si(CH ₃) ₃
0.22	s					-N-Si(CH ₃) ₃
0.32	s					-Si-CH ₃
1.45	d	13.8				-P-CH
			-4.3	d	5.6	-P-CH-SiMe ₃
			2.5	s	-	-N-SiMe ₃
			12.5	d	25.3	-O-SiMe ₃
			14.1	d	15.3	-SiMe ₂

Die beiden gebildeten Isomere entsprechen demnach keinen P-C-Atropisomeren, sondern echten *cis*-/*trans*-Isomeren, von welchen das *cis*-Isomer das Hauptprodukt darstellt.

Durch Verdampfen einer konzentrierten *n*-Pentan-Lösung bei Raumtemperatur konnten messbare Einkristalle erhalten werden; die Molekülstruktur im Einkristall bestätigt das Vorliegen von Komplex **45** mit einer 1,2,4-Azaphosphasiletidin-Struktur (Abbildung 2.4.25). Die Elementarzelle enthält zwei unabhängige Moleküle; das Sauerstoffatom O1 des ersten unabhängigen Moleküls ist fehlgeordnet und wurde infolgedessen auf Splitpositionen (0.76:0.24) verfeinert. Das zweite unabhängige Molekül weist neben einer Fehlordnung von O1' (0.57:0.43) auch eine Fehlordnung von C1 und N1 (0.51:0.49) auf, so dass zwei Spiegelbilder vorliegen.

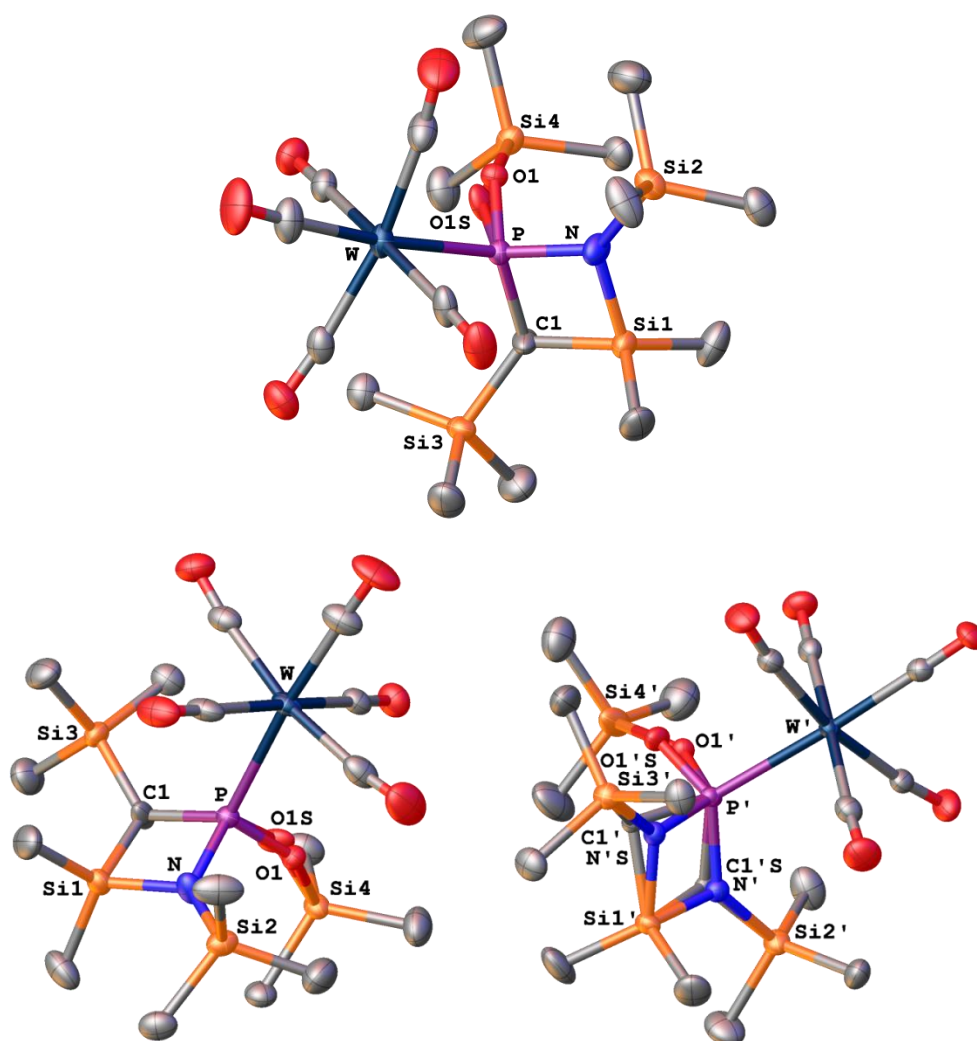


Abbildung 2.4.25: Oben: Molekülstruktur von Komplex **45** im Einkristall; Unten: Darstellung beider unabhängigen Moleküle in der Elementarzelle; Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die H-Atome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen; für weitere Informationen siehe Anhang 7.1.9.

Recherchen zeigten, dass nur wenige 1,2,4-Azaphosphasiletidine bekannt sind. So berichtete *Scherer* im Jahre 1982 die Bildung einer Spiro-Verbindung (**46**) durch Reaktion eines Phosphazens mit $(OC)_5MnBr$.^[248,249] Im Jahre 1988 berichtete *Neilson* ein Iminophosphan mit diesem Strukturmotiv,

welches er durch intramolekulare Extrusion von Chlortrimethylsilan bei thermischer Behandlung eines azyklischen Iminophosphans erhielt.^[250] Chernyshev berichtete die Synthese eines entsprechenden freien Phosphans durch die Reaktion einer azyklischen Vorstufe, welche über P-Cl- sowie Si-Cl-Funktionen verfügt, mit einem primären Amin.^[251] Es folgt eine vergleichende Diskussion ausgewählter Bindungslängen und -winkel mit **46** (Abbildung 2.4.26; Tabelle 2.4.9).^[249]

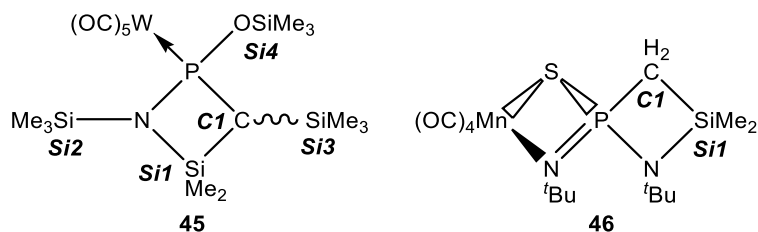


Abbildung 2.4.26: **45** und **46**^[248,249] mit der Festkörper-Atomnummerierung.

Tabelle 2.4.9: Ausgewählte Bindungslängen d und -winkel ϕ von Komplex **45** sowie Vergleichswerte für **46**^[249].

Komplex	45	45'	46 ^[249]
Atome	d [Å]		
P-W	2.5184(7)	2.5303(7)	
P-O1	1.612(4)	1.612(4)	
P-N	1.714(2)	1.744(5)	1.680(5)
P-C1	1.803(3)	1.789(7)	1.826(7)
N-Si1	1.772(3)	1.748(6)	1.758(6)
Si1-C1	1.859(3)	1.882(8)	1.881(7)
O1-Si4	1.674(5)	1.707(5)	
N-Si2	1.769(3)	1.812(6)	
Si1-C5	1.856(3)	1.854(3)	
Si1-C6	1.854(4)	1.850(3)	
C1-Si3	1.836(3)	1.824(8)	
Atome	ϕ [°]		
W-P-O1	106.83(13)	109.04(15)	
W-P-N	119.92(9)	116.7(3)	
W-P-C1	125.18(11)	128.0(3)	
P-N-Si1	94.67(12)	95.0(3)	97.6(3)
P-C1-Si1	88.83(14)	89.0(4)	88.5(3)
C1-P-N	89.46(13)	89.4(3)	88.8(3)
N-Si1-C1	85.92(12)	86.4(3)	84.8(3)
P-O1-Si4	146.8(5)	143.2(5)	
P-N-Si2	134.79(15)	135.9(3)	
Si1-N-Si2	130.13(14)	128.8(3)	

Ein Vergleich der Bindungslängen und -winkel der beiden unabhängigen Moleküle **45** und **45'** zeigt, dass diese in guter Übereinstimmung liegen, weshalb sich eine weitere Diskussion erübrigt.

Die Winkelsumme um das Stickstoffatom von Komplex **45** beträgt 359.59° bzw. 359.70° (**45'**) was bedeutet, dass es planar umgeben ist; dies kann durch negative Hyperkonjugation (α -Silyl-Effekt) des freien Elektronenpaares des Stickstoffatoms in ein s^* -Orbital der in Nachbarschaft gelegenen Siliziumatome erklärt werden.^[112,149]

Im Gegensatz zur Struktur des entsprechenden Rings in **46**^[248,249] ist diejenige in **45** und **45'** gefaltet; der Faltwinkel zwischen den Ebenen C1-P-N und C1-Si1-N beträgt für die beiden unabhängigen Moleküle $11.1479(4)^\circ$ bzw. $8.9408(7)^\circ$.

Das Infrarotspektrum von Komplex **45** zeigt erwartungsgemäß drei Carbonyl-Schwingungen bei 2066 cm^{-1} , 1973 cm^{-1} und 1907 cm^{-1} . Eine weitere starke Bande bei 1253 cm^{-1} lässt sich der gekoppelten P-O-Si-Schwingung zuordnen.^[156]

Das Massenspektrum von Komplex **45** zeigt neben dem Molekülionenpeak (m/z 675.1, 19 %) drei weitere Peaks, die sich auf den sukzessiven Verlust dreier (m/z 591.1, 100 %) und fünfer Carbonyl-Liganden (m/z 535.1, 67 %) sowie des Wolframatoms (m/z 351.1, 38 %) zurückführen lassen; ein weiterer Peak bei m/z 73.0 (32 %) lässt sich einem Trimethylsilyl-Kation zuordnen.

Um die Bildung des erhaltenen Produkts besser nachvollziehen zu können, wurden theoretische Berechnungen auf B3LYP-D3/def2-TZVPecp + COSMO (THF)-Niveau durch *Espinosa Ferao* durchgeführt.^[206] Zur Vereinfachung wurde H_3SiN_3 als Modellsubstrat herangezogen; **30b**^{Si} wurde als Modell mit einem *P*-Methyl-Substituenten (**30b**^{Si'}), jedoch unter Berücksichtigung des Kations berechnet (siehe auch Abschnitt 2.4.2.1). Die übrigen Energien wurden unter Nichtberücksichtigung des Kations berechnet und zur Energie von **30b**^{Si'} mit Kation referenziert. Die Berechnungen offenbarten, dass bei der Reaktion tatsächlich zunächst das erwartete 1,3,2,4-Oxazaphosphasiletidin **44'** gebildet werden muss; überraschend war jedoch der komplizierte, mehrschrittige Mechanismus (Abbildungen 4.2.27 und 4.2.28): So findet zunächst ein Angriff des Phosphoratoms am terminalen Stickstoffatom des Azids statt; durch einen folgenden Angriff des α -Stickstoffatoms des Azids am Phosphoratom wird ein anionisches Triazaphosphet (**47**) gebildet, welches Teil eines anionischen Metalla-Phosphorans ist. Die thermodynamische Triebkraft der Reaktion liegt in der folgenden Extrusion von molekularem Distickstoff, wobei ein anionisches Metalla-Iminophosphoran (**48**) gebildet wird; hiernach erfolgt der Ringschluss durch zwei Rotamere des selbigen, welche als *transoid* (**48**[†]) und *gauche* (**48**^g) bezeichnet werden und bei einer zueinander ähnlichen Energetik zu Produkten führt, in welchen das

Chlorid-Ion über eine σ -Loch-Wechselwirkung^[245–247] noch schwach gebunden ist. Je nachdem, von welchem Rotamer ausgehend die Zyklisierung stattfindet, ist das Chlorid-Ion entweder gegenüber dem Sauerstoffatom (**49^O**) bzw. dem Stickstoffatom (**49^N**) gebunden; nach Verlust des Chlorid-Ions wird das 1,3,2,4-Oxazaphosphasiletidin **44'** gebildet, welches zwar dem ursprünglich erwarteten, jedoch nicht dem beobachteten Produkt entspricht. Insgesamt ist die Reaktion um $91.26 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ stark exergonisch und verläuft über eine moderate Aktivierungsenergie von $21.58 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$.

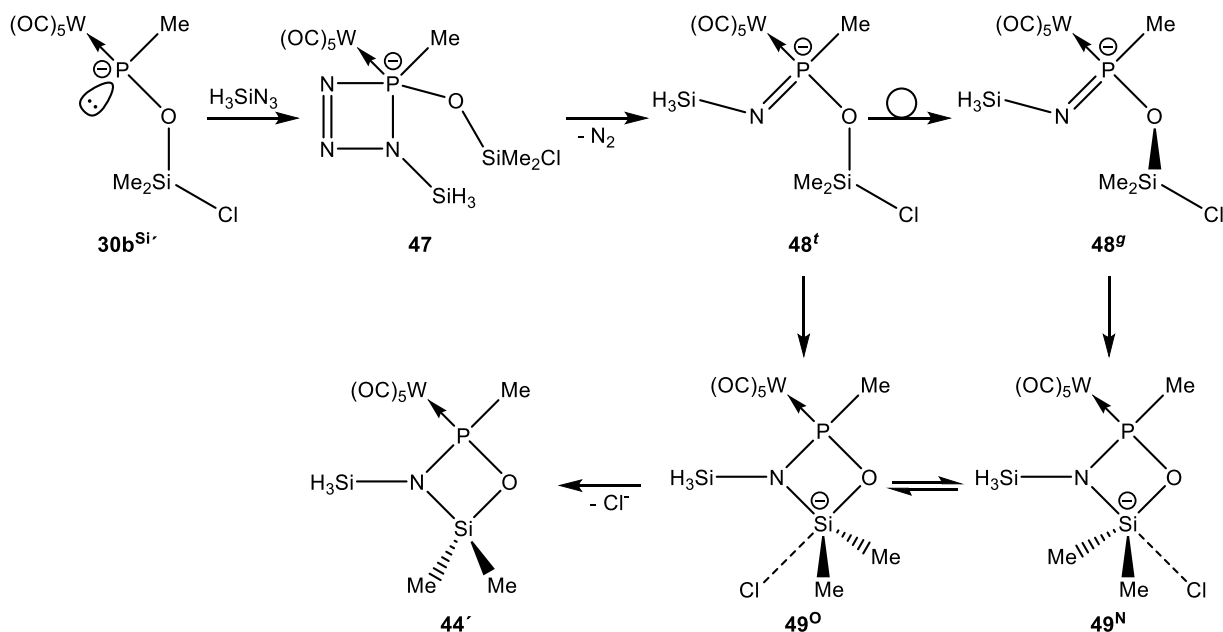


Abbildung 2.4.27: Berechneter Mechanismus der Bildung von **44'**.

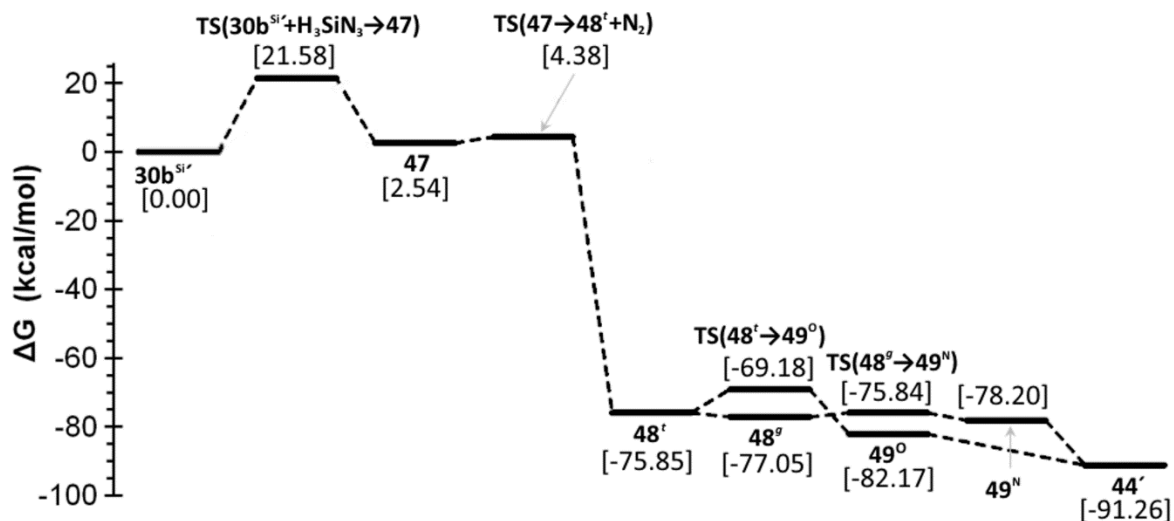


Abbildung 2.4.28: Energiediagramm für die Reaktion von Komplex **30b^{Si'}** mit Silylazid.

Die ersten Schritte der Reaktion entsprechen somit einer *Staudinger*-Reaktion;^[252] die Bildung von Triazaphosphet-Zwischenstufen im Verlaufe dieser Reaktion wurde schon lange vermutet^[253] und später durch theoretische Berechnungen^[254] gestützt, die ersten stabilen Triazaphosphet-Derivate

wurden jedoch unlängst durch *Scheer* beschrieben.^[255] Der hier berechnete Reaktionsverlauf ist insofern bemerkenswert, da *Staudinger*-Reaktionen von anionischen Phosphor(III)-Spezies bisher unbekannt waren; lediglich *Bertrand* und *Dillon* beschrieben im Jahre 1985 gemeinsam die Reaktion eines Phosphoranids^[256] mit organischen Aziden, wobei eine *Staudinger*-Reaktion vermutet wurde, die Produkte indes nicht isoliert werden konnten.^[257] Überraschend war auch der intermediäre formale Wechsel der Oxidationsstufe des Phosphoratoms während der Reaktion zur Oxidationsstufe 5 und die damit verbundene Bildung von Metalla-Phosphoranen; Letztere sind zwar bereits länger bekannt,^[256,258] jedoch war ein solcher formaler Oxidationsstufenwechsel im Falle der Reaktion von Phosphinidenoidkomplexen mit Substraten bisher unbekannt.

Da der Bisyl-Substituent offensichtlich an der Bildung des beobachteten Produkts **45** involviert ist, wurden weitere Berechnungen auf CCSD(T)/def2-TZVPecp + COSMO (THF)-Niveau durchgeführt, um die Konversion von **44'** zu verstehen.^[206] Hierzu wurde der Methyl-Substituent des berechneten Produkts **44'** durch einen 2-Silaethyl-Substituenten (**44''**) ersetzt, um angesichts des hohen Rechenaufwands ein Minimum des Bisyl-Substituenten darzustellen; die Energie dieses modifizierten Produkts **44''** wurde, um weiteren Rechenaufwand zu sparen, mit jener von **44'** gleichgesetzt. Die Rechnung, die ebenfalls unter Nichtberücksichtigung des Kations erfolgte, offenbarte, dass es zwei mögliche Wege zur Bildung des Produkts **45'** gibt, welche beide eine ähnliche Energetik aufweisen (Abbildungen 2.4.29 und 2.4.30): So kann die Umwandlung über eine doppelte [1,3]-Silyl-Verschiebung (C→O) bzw. (N→C) initiiert werden, wobei ein Iminophosphankomplex (**50**) gebildet wird; ein Konformer dieses Komplexes (**50^{conf}**) kann das Produkt **45'** über einen konzertierten Angriff des Stickstoffatoms am entsprechenden Siliziumatom und einer [1,3]-Siloxy-Verschiebung (Si→P) bilden. Eine weitere Möglichkeit besteht in einer anfänglichen [1,3]-Silyl-Verschiebung (C→O), wobei ein Phosphaalkenkomplex (**51**) gebildet wird; ein Konformer dieses Komplexes (**51^{conf}**) kann durch einen konzertierten Angriff des Kohlenstoffatoms am entsprechenden Siliziumatom sowie einer [1,3]-Siloxy-Verschiebung (Si→P) das Produkt **45'** bilden. In beiden Reaktionspfaden treten zwar jeweils zwei moderat hohe Energiebarrieren auf und das 1,2,4-Azaphosphasiletidin (**45'**) ist lediglich ca. 1 kcal·mol⁻¹ stabiler als das 1,3,2,4-Oxazaphosphasiletidin (**44''**), indes können diese Ergebnisse in Anbetracht der getroffenen Vereinfachungen am Molekül, sowie der Annahme der selben Energie für das *P*-Methyl- (**44'**) sowie das *P*-2-Silaethyl-substituierte 1,3,2,4-Oxazaphosphasiletidin (**44''**) und der Nichtberücksichtigung des Kations als akzeptable Erklärung für die Bildung des beobachteten Produkts **45** angesehen werden; die berechneten Silyl-Verschiebungen gehören zu einem charakteristischen Reaktionstyp in der Organosiliziumchemie.^[259]

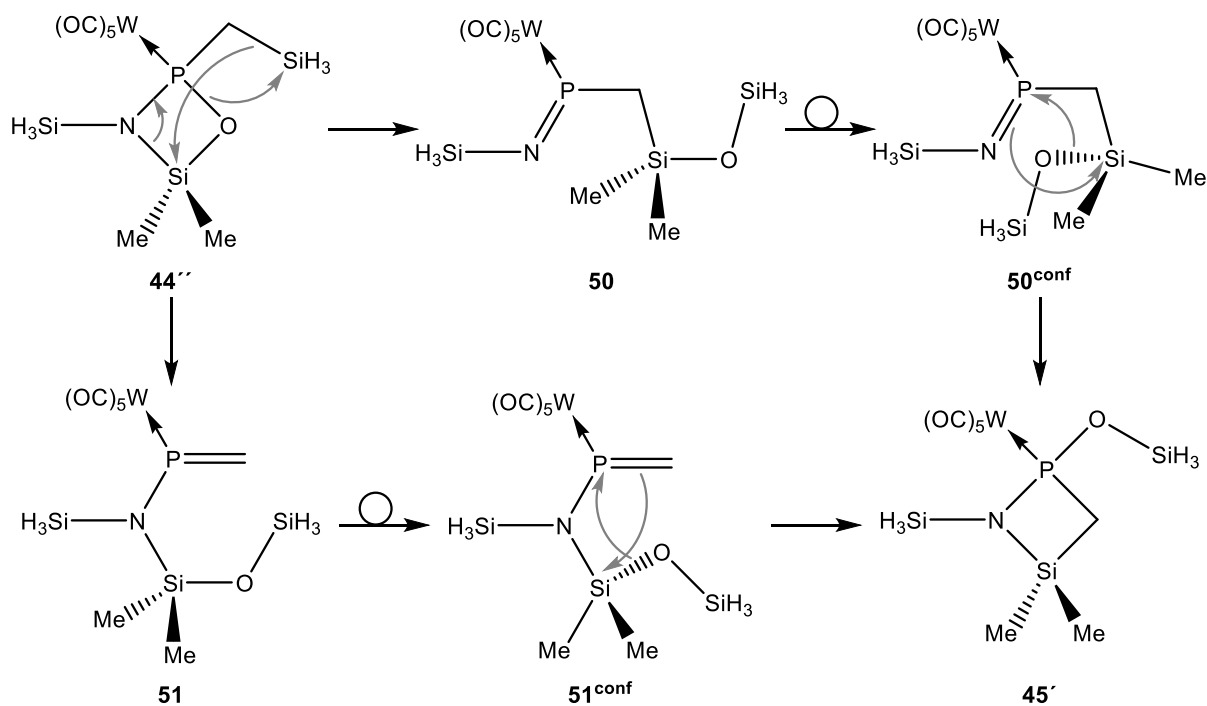


Abbildung 2.4.29: Berechneter Mechanismus der Umwandlung von 44''.

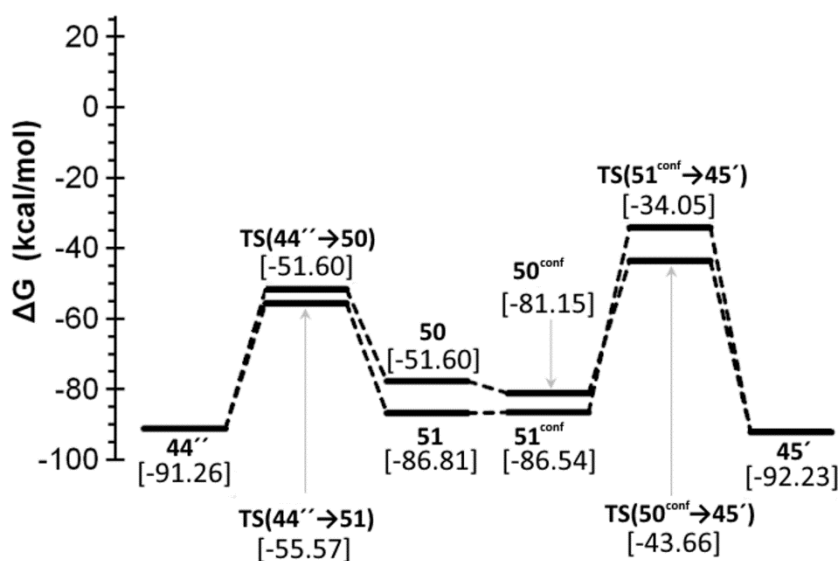
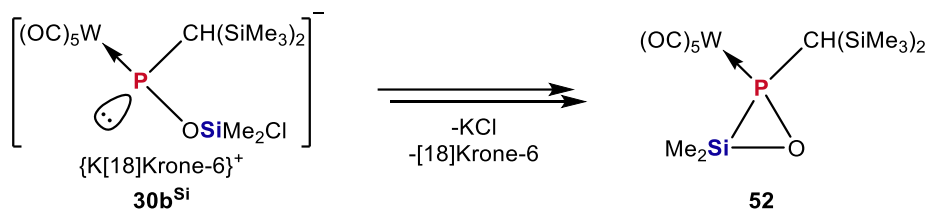


Abbildung 2.4.30: Energiediagramm der Umwandlung von Komplex 44''.

2.4.2.3 Dreiring-Strukturen mit P-O-Si-Strukturmotiv

Die neuartigen 1,3-ambiphilen Phosphinidenoidkomplexe **30b-d**^{Si} sind auch denkbare Vorstufen für bisher unbekannte Oxaphosphasilirankomplexe, welche durch eine intramolekulare nukleophile Substitution gebildet werden könnten (Schema 2.4.7); das beobachtete Ausbleiben einer solchen Reaktion unter Normalbedingungen ist jedoch die Grundlage der in den vorangegangenen Abschnitten präsentierten FLP-Chemie dieser Verbindungen.



Schema 2.4.7: Denkbare Ringschlussreaktion durch intramolekulare nukleophile Substitution in Komplex **30b^{Si}**.

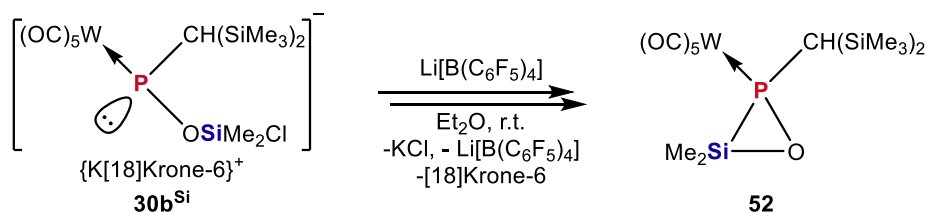
Angesichts der erwähnten Stabilität der Komplexe **30b-d^{Si}** sind zwei Möglichkeiten denkbar, um eine intramolekulare nukleophile Substitutionsreaktion zu provozieren: Erstens durch thermische Energie und zweitens durch eine externe *Lewis*-Säure, welche ein Chlorid-Ion am Siliziumatom abstrahieren kann.

Zur Überprüfung der erstgenannten Möglichkeit wurde eine geringe Menge von Komplex **30b^{Si}** in THF-*d*₈ gelöst, um eine ³¹P{¹H}-NMR-spektroskopische Untersuchung bei variabler Temperatur in 10-Grad-Schritten, beginnend bei 30 °C bis zu einer Temperatur von 70 °C durchzuführen. Die Messung offenbarte, dass **30b^{Si}** über den gesamten Temperaturbereich stabil ist; ab einer Temperatur von 60 °C ließ sich lediglich die Bildung von Spuren zweier AB-Systeme beobachten, deren Natur indes nicht aufgeklärt werden konnte. Tabelle 2.4.10 gibt die Signale der AB-Systeme samt der P-P-Kopplungskonstanten wieder, welche sich der Größe nach als ¹J_{P,P}-Kopplungen einordnen lassen.^[134]

Tabelle 2.4.10: Übersicht über die gefundenen AB-Systeme (M = Multiplizität).

AB-System	δ(³¹ P) [ppm]	M	¹ J _{P,P} [Hz]
1	123.3	d	185.4
	-13.5	d	185.4
2	120.6	d	225.3
	-0.1	d	225.3

Um die zweite Möglichkeit zu untersuchen, wurde Komplex **30b^{Si}** mit Li[B(C₆F₅)₄] in Diethylether umgesetzt (Schema 2.4.8).



Schema 2.4.8: Umsetzung von Komplex **30b^{Si}** mit Li[B(C₆F₅)₄] zwecks Bildung von **52**.

Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte, dass mehrere Produkte gebildet wurden, wobei jedoch das Signal bei 89.9 ppm das Hauptprodukt darstellt (Abbildung 2.4.31). Dieses Signal weist eine recht niedrige $^1J_{\text{W,P}}$ -Kopplungskonstante von 247.2 Hz auf, und zeigt im ^{31}P -NMR-Spektrum keine direkte P-H-Kopplung, sondern lediglich eine $^2J_{\text{P,H}}$ -Kopplungskonstante von 20.9 Hz. Insgesamt könnte dies auf die Bildung des gewünschten Produkts hinweisen.

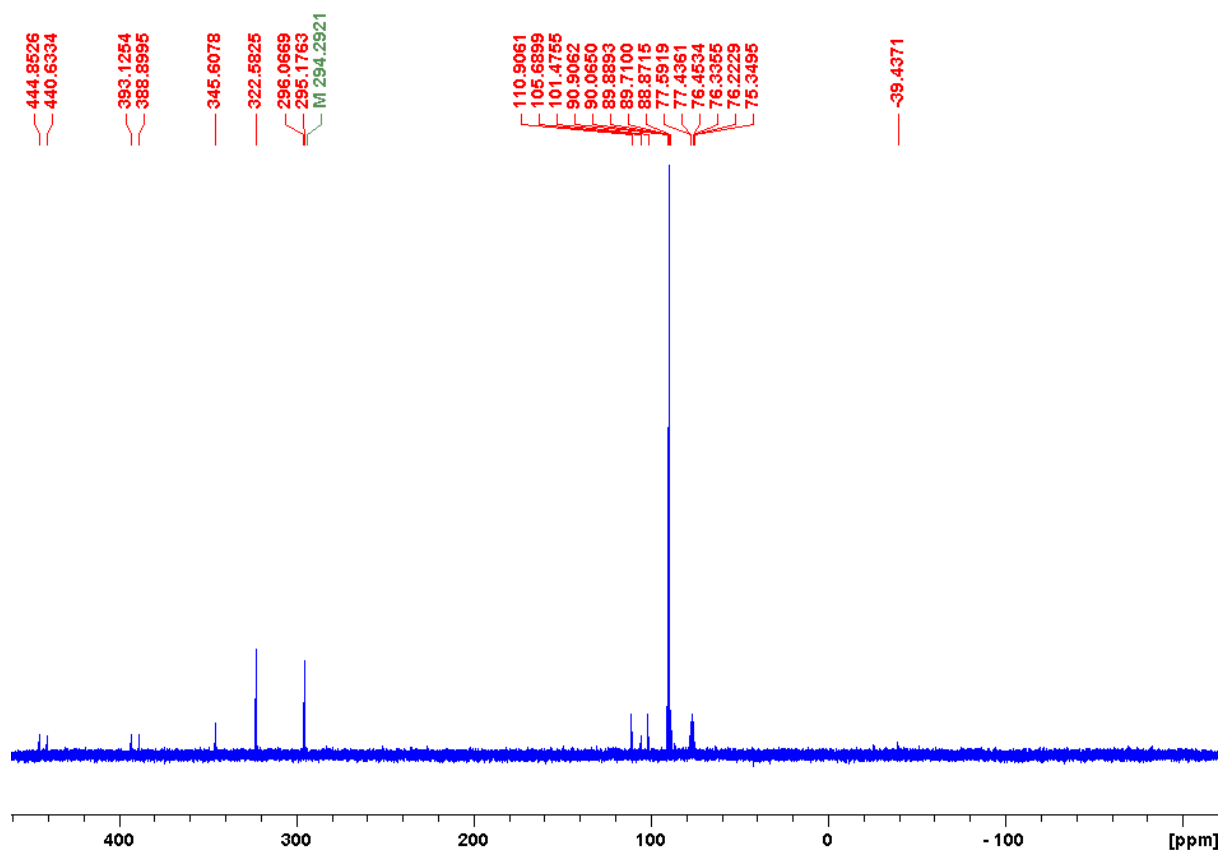


Abbildung 2.4.31: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Produktlösung.

Das Signal des Hauptprodukts weist neben den ^{183}W -Satelliten ein weiteres Satellitenpaar mit einer Kopplungskonstante von 43.1 Hz auf, wobei es sich um ^{29}Si -Satelliten handeln könnte (Abbildung 2.4.32). Ein Vergleich mit einem von *Drieß* berichteten Thiaphosphasiliran ($^1J_{\text{P,Si}} = 72 \text{ Hz}$)^[260], einem Telluraphosphasiliran ($^1J_{\text{P,Si}} = 34 \text{ Hz}$)^[260] sowie einem Phosphasiliran ($^1J_{\text{P,Si}} = 49.7 \text{ Hz}$)^[261] zeigt, dass die beobachtete Kopplungskonstante in der richtigen Größenordnung für $^1J_{\text{P,Si}}$ -Kopplungskonstanten in verwandten Systemen liegt. Im $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum kann ein entsprechendes Dublett bei 21.1 ppm mit einer P,Si-Kopplungskonstante von 43.1 Hz gefunden werden, welches die ^{29}Si -Satelliten im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bestätigt.

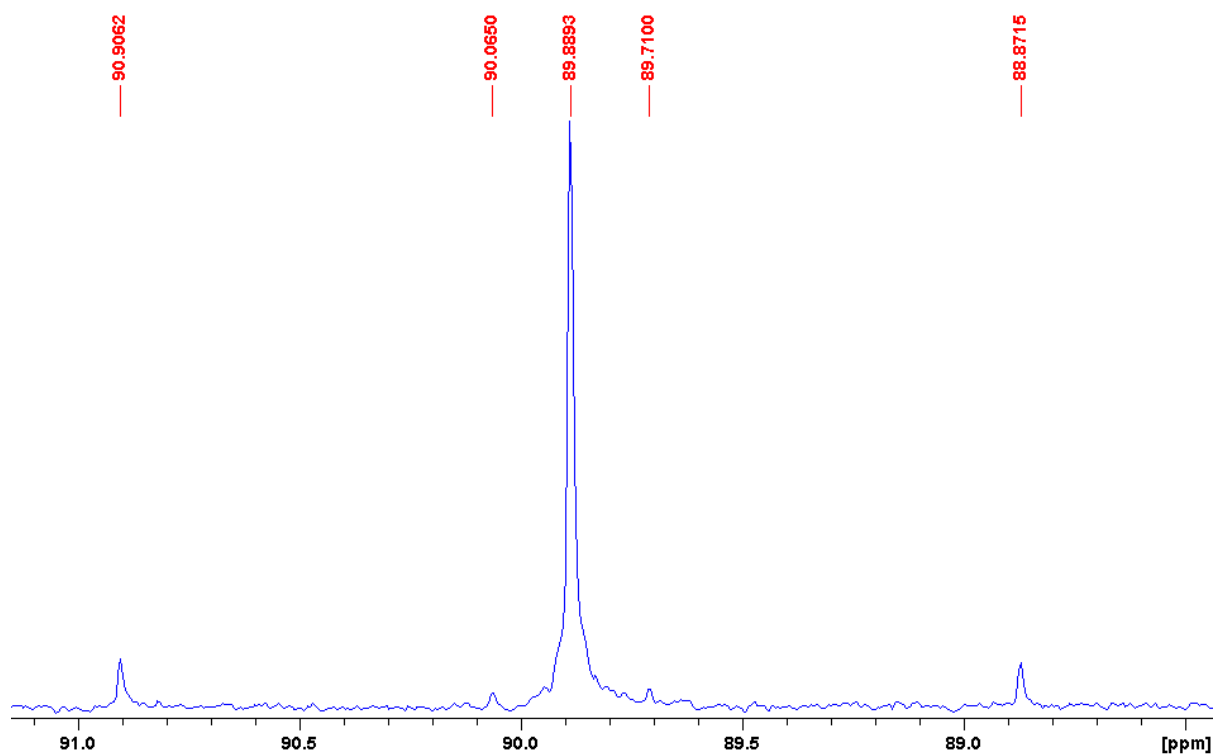


Abbildung 2.4.32: Ausschnitt des $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums der Reaktionslösung.

Die im tiefen Feld gelegenen Nebenprodukte lassen sich bekannten Diphosphenkomplex-Derivaten zuordnen (Abbildung 2.4.33): So entspricht das AB-System mit Dubletts bei 442.7 ppm und 391.0 ppm sowie einer $^1J_{\text{P,P}}$ -Kopplungskonstante von 513.0 Hz dem Diphosphenkomplex **53**; ^[262] die Signale bei 345.6 ppm und 322.6 ppm entsprechen dem *trans*-^[262] bzw. *cis*-Derivat^[49] von Diphosphenkomplex **54**.

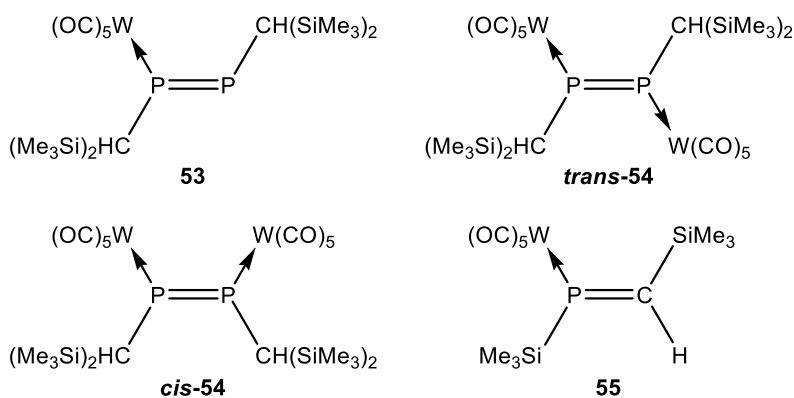
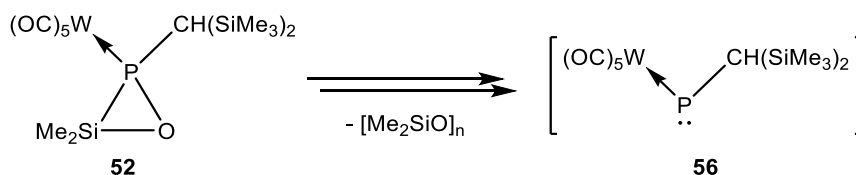


Abbildung 2.4.33: Diphosphenkomplexe **53-54** sowie Phosphaalkenkomplex **55**.

Das Nebenprodukt bei 295.2 ppm lässt sich einem bekannten Phosphaalkenkomplex **55** zuordnen (Abbildung 2.4.33); ^[263] selbiger hat mit den zuvor genannten Diphosphenkomplexen gemeinsam, dass deren Bildung ausgehend von intermediär gebildeten terminalen Phosphinidenkomplexen erklärt wurde. ^[34,49,139,262,263] Im ersteren Falle wird das Produkt formal durch eine [1,2]-Silyl-Verschiebung ($\text{C} \rightarrow \text{P}$) erhalten, wohingegen die Diphosphenkomplexe formal durch Dimerisierung und

im Falle von **53** zusätzlich durch den sukzessiven Verlust eines Metallfragments gebildet werden. Für die Bildung von **55** muss jedoch eine geringe Konzentration des Phosphinidenkomplexes vorliegen,^[263] da ansonsten bevorzugt die Dimerisierungsprodukte **53-54** gebildet werden.

Die Bildung dieser Nebenprodukte könnte infolgedessen als langsame Zersetzung des möglicherweise gebildeten Oxaphosphasilirankomplexes **52** gedeutet werden, welcher durch eine formale Ringspaltung einen terminalen Phosphinidenkomplex **56** nebst Sila-Aceton bilden könnte (Schema 2.4.9); die wahrscheinlich hohe Aktivierungsbarriere für die Ringspaltung lässt einen solchen Weg jedoch unwahrscheinlich erscheinen, auch wenn die infolge der Instabilität des Sila-Acetons instantan ablaufende Polymerisationsreaktion viel Energie freisetzen würde. Eine wiederholte Messung des $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums der Reaktionslösung nach drei Tagen bestätigte die Annahme einer langsamen Zersetzung des Produkts bei 89.9 ppm, da die Intensität dieses Signals schwach abnahm.



Schema 2.4.9: Theoretische Zersetzung von Komplex **52** unter Bildung eines transienten terminalen Phosphinidenoidkomplexes (**56**).

Eine Isolierung des Produkts wurde per Tieftemperatur-Säulenchromatographie an Al_2O_3 versucht. Hierbei zeigte sich, dass selbst bei Verwendung eines polaren Eluenten keine Fraktion erhalten werden konnte, welche das Signal bei 89.9 ppm enthielt; dies steht im Einklang mit der erwarteten Hydrolyseempfindlichkeit eines Oxaphosphasilirankomplexes. Eine Reinigung durch Waschen bzw. Extraktion erwies sich ebenfalls als ungeeignet, da hier eine Zersetzung des Produkts beobachtet wurde.

Theoretische Berechnungen auf B3LYP-D3/def2-TZVPecp + COSMO (THF)-Niveau durch *Espinosa Ferao*, welche zur Vereinfachung mit einem *P*-Methyl-Substituenten durchgeführt wurden, offenbarten, dass die Überführung des Anions **30bSi'** in den entsprechenden Oxaphosphasilirankomplex **52'** um $29.24 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ endergonisch ist; es konnte zudem gezeigt werden, dass ein entsprechendes Dimer **57'** $32.72 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ stabiler als ersterer ist (Abbildung 2.4.34).^[206] In Anbetracht dieser Ergebnisse könnte das beobachtete Signal auch dem Dimer **57** entsprechen; angesichts des Fehlens weiterer Daten infolge der missglückten Isolierung des Produkts kann keine Unterscheidung zwischen **52** und **57** erfolgen. Die observierte $^1J_{\text{P,Si}}$ -Kopplungskonstante sowie die typischen Folgeprodukte von terminalen Phosphinidenkomplexen legen das Vorliegen einer dieser beiden Spezies indes nahe.

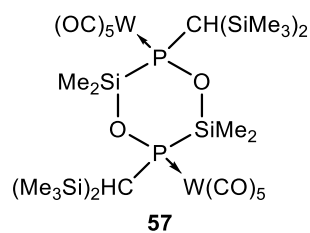
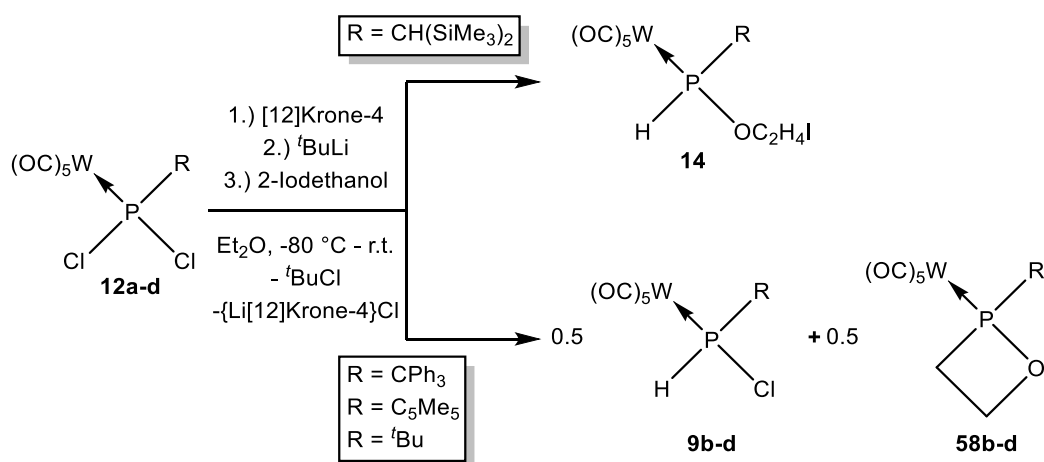


Abbildung 2.4.34: Denkbares Produkt 57.

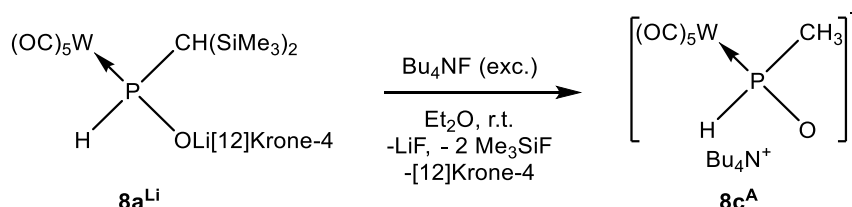
2.5 Synthese eines *P*-Methyl-substituierten Lithium-Phosphinitokomplexes

Wie bereits in Abschnitt 2.1.2 erwähnt, ist über die in Schema 2.5.1 gezeigte Syntheseroute ausschließlich der Phosphinitokomplex **8a^{Li}** mit einem *P*-Bisyl-Substituenten zugänglich. Der Grund hierfür liegt in der Spezifität der Bildung des unmittelbaren Präkursors, dem 2-Iodethoxyphosphankomplex **14**, welche es unmöglich macht, auf selbigem Wege analoge Komplexe mit den ebenfalls in der Phosphinidenoidkomplex-Chemie etablierten *P*-Pentacyclopentadienyl-, *P*-Triphenylmethyl- sowie *P*-*tert*-Butyl-Substituenten darzustellen. So wird bei der Umsetzung von Li/Cl-Phosphinidenoidkomplexen mit den drei zuletzt genannten *P*-Substituenten mit 2-Iodethanol nicht der entsprechende 2-Iodethoxyphosphankomplex, sondern ein ungefähres 1:1-Gemisch des 1,2-Oxaphosphetankomplexes **58b-d** und des Monochlorphosphankomplexes **9b-d** gebildet,^[126,139] die erhaltenen Produkte lassen sich durch die partielle Bildung des gewünschten 2-Iodethoxyphosphankomplexes und dessen sukzessiver P-H-Deprotonierung durch noch verbliebenen Phosphinidenoidkomplex verstehen. Infolge der Deprotonierung kann der beobachtete 1,2-Oxaphosphetankomplex **58b-d** durch eine intramolekulare nukleophile Substitution gebildet werden; der Monochlorphosphankomplex **9b-d** entsteht unmittelbar durch die P-H-Deprotonierung.



Schema 2.5.1: Sukzessive Reaktion der Komplexe **12a-d** mit ^tBuLi und 2-Iodethanol (R = CH(SiMe₃)₂ (**a**), CPh₃ (**b**), C₅Me₅ (**c**), ^tBu (**d**)).

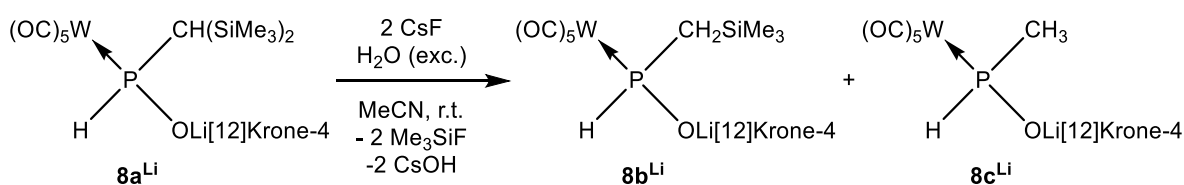
Der Zugang zu weiteren Derivaten von Phosphinitokomplex **8a^{Li}** muss daher über Umwege erfolgen; eine Möglichkeit zur Überführung des Bisyl-Substituenten in **8a^{Li}** in einen Methyl-Substituenten (**8c^A**) beschrieb *Duan* bereits im Jahre 2012 (Schema 2.5.2), einen weiteren Hinweis zum möglichen Erhalt eines P-Methyl-substituierten Derivats lieferte die (ungewollte) Bildung des entsprechenden Derivats **8c^K** mit einem Kalium-Ion und [18]Krone-6, dessen Isolierung ich in meiner Masterarbeit beschrieb.^[51]



Schema 2.5.2: Überführung von Komplex **8a^{Li}** in Komplex **8c^A** nach *Duan*.^[46]

Duan's Syntheseprotokoll ist ob des Kationen-Austauschs gegen ein Tetra-*n*-butylammonium-Ion problematisch, da bei Folgereaktionen mit einem Chlorsilan neben der Bildung des gewünschten Siloxyphosphankomplexes auch Tetra-*n*-butylammoniumchlorid gebildet würde. Letzteres ließe sich aufgrund der Eigenschaft des Tetrabutylammonium-Ions als Phasentransfer-Aganz nur schwer von ersterem abtrennen.

Aus diesem Grunde wurde die analoge Reaktion mit Cäsiumfluorid als Fluorid-Ionenquelle untersucht, da dieses aufgrund des großen, polarisierbaren Cäsium-Ions eine hinreichende Löslichkeit in polaren organischen Lösungsmitteln besitzt;^[264] in späteren Schritten gebildete Cäsiumsalze sollten folglich gut abtrennbar sein. Da bei der Abspaltung der Trimethylsilylgruppen formal Carbanionen gebildet werden, wurde Wasser als Protonenquelle gewählt; folglich wurde Phosphinitokomplex **8a^{Li}** in Acetonitril und unter Einsatz zweier Äquivalente Cäsiumfluorid sowie einem Überschuss von 20 Äquivalenten Wasser umgesetzt (Schema 2.5.3).



Schema 2.5.3: Umsetzung von **8a^{Li}** mit zwei Äquivalenten Cäsiumfluorid bei Raumtemperatur.

Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum der Reaktionslösung nach einem Tag zeigte die selektive Bildung zweier Produkte bei 35.4 ppm und 34.4 ppm im Verhältnis von ca. 3:1, welche somit ähnliche Charakteristika zu **8a^{Li}** aufweisen (Tabelle 2.5.1). Die Kopplungsmuster im ³¹P-NMR-Spektrum ließen eine Zuord-

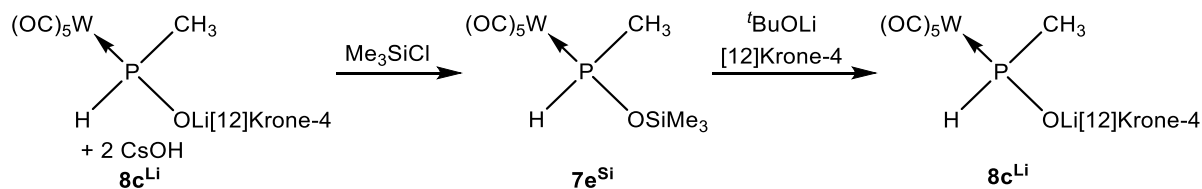
nung der Signale zu **8b^{Li}**, mit einem Silaneopentyl-Substituenten (ddd) und dem gewünschten Produkt **8c^{Li}** mit einem Methyl-Substituenten (dq) zu.

Tabelle 2.5.1: Vergleich der $^1J_{W,P^-}$, $^1J_{P,H^-}$ sowie $^2J_{P,H^-}$ -Kopplungskonstanten der Komplexe **8a^{Li[47,126]}**, **8b^{Li}** und **8c^{Li}**.

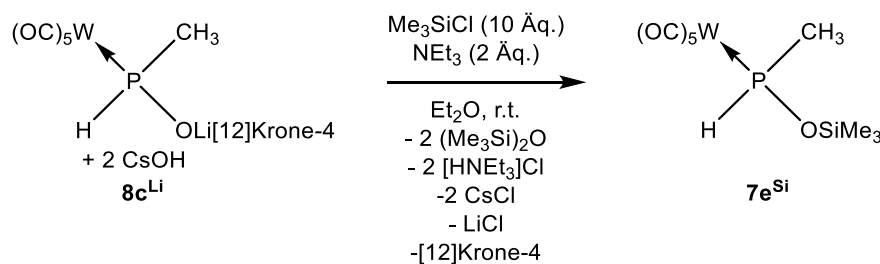
Komplex	$\delta(^{31}\text{P})$ [ppm]	$^1J_{W,P}$ [Hz]	$^1J_{P,H}$ [Hz]	$^2J_{P,H}$ [Hz]	$^2J_{P,H}$ [Hz]
8a^{Li[47,126]}	46.4	244.1	302.6	-	-
8b^{Li}	35.4	227.9	300.4	11.4	2.7
8c^{Li}	34.4	228.3	304.0	7.6	-

Das Vorliegen von Komplex **8b^{Li}** implizierte eine geringe Umsetzungsgeschwindigkeit; zur Beschleunigung wurde die Durchführung der Reaktion bei 60 °C untersucht. Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigte, dass hier bereits nach 12 Stunden eine vollständige Umsetzung zum gewünschten Produkt **8c^{Li}** stattfand.

Eine Isolierung des Produkts ist an dieser Stelle indes nicht möglich, da **8c^{Li}** ähnliche Lösungseigenschaften aufweist, wie das als Nebenprodukt gebildete Cäsiumhydroxid. Infolgedessen wurde überlegt, das Rohprodukt mit einem Überschuss an Chlortrimethylsilan umzusetzen; der hierbei gebildete Siloxyphosphankomplex **7e^{Si}** sollte sich nach dessen Reinigung durch Umsetzung mit Lithium-*tert*-butanolat wieder in **8c^{Li}** zurücküberführen lassen (Schema 2.5.4).



Unter Beachtung, dass das vorliegende Cäsiumhydroxid ebenfalls mit Chlortrimethylsilan reagiert, wobei neben Hexamethyldisiloxan auch Cäsiumchlorid und Chlorwasserstoff gebildet wird, wurde das Rohprodukt mit 10 Äquivalenten Chlortrimethylsilan und unter Einsatz zweier Äquivalente Triethylamin zur Bindung des Chlorwasserstoffs umgesetzt (Schema 2.5.5).



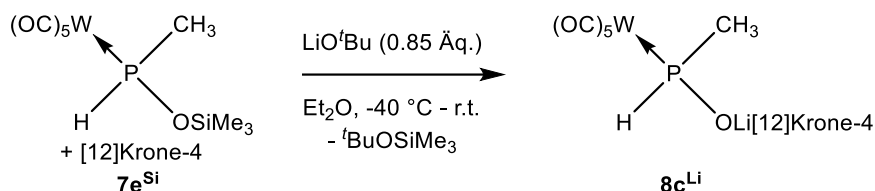
Im Gegensatz zu den in Abschnitt 2.1 beschriebenen Reaktionen von Komplex **8a^{Li}** mit Chlorsilanen wurde die instantane Bildung eines Niederschlags beobachtet, was in Einklang mit der Erwartung steht, dass **8c^{Li}** infolge des kleineren Methyl-Substituenten ein besseres Nukleophil darstellen muss. Das ³¹P-NMR-Spektrum zeigte (nach zwei Stunden) die hochselektive Bildung eines einzigen Produktes bei 68.2 ppm, welches **7e^{Si}** zugeordnet wurde; das Signal liegt somit, wie bereits jenes von **8c^{Li}**, Hochfeld-verschoben zum analogen Bisyl-substituierten Komplex. Nach der Aufarbeitung (analog zu **7b-d^{Si}**, siehe Abschnitt 2.1.2) offenbarte das ¹H-NMR-Spektrum, dass das Produkt überraschenderweise ein Äquivalent [12]Krone-4 enthielt, woraus sich zurückschließen lässt, dass, anders als in den in Abschnitt 2.1 beschriebenen Reaktionen von **8a^{Li}**, kein Komplexsalz, sondern Lithiumchlorid nebst Kronenether gebildet wurde; auf eine Abtrennung des Kronenethers wurde an dieser Stelle indes verzichtet, da dieser ohnehin für den nachfolgenden Schritt gebraucht wurde. Die Tabelle 2.5.2 zeigt einen Vergleich ausgewählter NMR-Charakteristika der Komplexe **7a^{Si}** und **7e^{Si}**.

Tabelle 2.5.2: Vergleich ausgewählter NMR-spektroskopischer Daten der Komplexe **7a^{Si}** und **7e^{Si}**.

	$\delta(^{31}\text{P})$ [ppm]	$^1J_{\text{W,P}}$ [Hz]	$^1J_{\text{P,H}}$ [Hz]	$\delta(^1\text{H})$ P-H [ppm]	$\delta(^{31}\text{P})$ CH(SiMe ₃) ₂ /CH ₃ [ppm]
7a^{Si}	76.4	275.8	326.3	8.20	0.83
7e^{Si}	68.2	273.6	338.5	7.19	1.39

Ein Vergleich der Werte aus Tabelle 2.5.2 offenbart, dass nicht nur das Phosphoratom von Komplex **7a^{Si}** entschirmt ist, sondern auch das daran gebundene Wasserstoffatom; eine Erklärung für die Entschirmung des Phosphoratoms könnte im α -Silyl-Effekt^[112,149] liegen, durch welchen Elektronendichte aus der P-C-Bindung entzogen wird. Wiewohl die $^1J_{\text{W,P}}$ -Kopplungskonstanten von **7a^{Si}** und **7e^{Si}** nahezu gleich sind, ist die $^1J_{\text{P,H}}$ -Kopplungskonstante im Falle von letzterem deutlich größer; dies steht im Gegensatz zur Erwartung, nach welcher das Wasserstoffatom von **7e^{Si}** infolge eines hieraus abgeleiteten höheren s-Anteils der Bindung am Phosphoratom entschirmt sein sollte als jenes in **7a^{Si}**. Das Methin-Proton von **7a^{Si}** ist vermutlich durch den elektronenschiebenden Effekt der benachbarten Silylgruppen stärker geschirmt als die Wasserstoffatome der Methylgruppe von **7e^{Si}**.

Im folgenden Schritt wurde Komplex **7e^{Si}** bei -40 °C mit Lithium-*tert*-butanolat in Diethylether umgesetzt, da aufgrund der Erfahrungen aus Abschnitt 2.3 ein nukleophiler Angriff durch die Base bei tiefen Temperaturen bevorzugt ist (Schema 2.5.6). Angesichts der Ungewissheit, ob ein exaktes 1:1 Verhältnis von **7e^{Si}** und [12]Krone-4 vorlag, wurde ein leichter Unterschuss der Base eingesetzt, da sich ein eventueller Rückstand an **7e^{Si}** aufgrund unterschiedlicher Lösungseigenschaften leicht von **8c^{Li}** abtrennen lassen sollte.



Schema 2.5.6: Umsetzung von $7e^{Si}$ mit Lithium-*tert*-butanolat.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigte, dass der gewünschte Phosphinitokomplex $8c^{Li}$ hochselektiv als einziges Phosphor-haltiges Produkt gebildet wurde. Durch Waschen des Rohprodukts mit *n*-Pentan konnte dieses in einer Ausbeute von 71 % als beige-weißes Pulver isoliert und nachfolgend charakterisiert wurde. Die Tabelle 2.5.3 zeigt einen Vergleich ausgewählter ^1H -NMR-spektroskopischer Daten der Komplexe $8a^{Li}$ und $8c^{Li}$; hierbei lässt sich derselbe Trend für die Verschiebung des Wasserstoffatoms am Phosphoratome sowie jener an der Methylgruppe feststellen, wie bereits weiter oben für die Komplexe $7a,e^{Si}$ festgestellt wurde.

Tabelle 2.5.3: Vergleich ausgewählter ^1H -NMR-spektroskopischer Daten der Komplexe $8a^{Li}$ und $8c^{Li}$.

Komplex	$\delta(^1\text{H})$ P-H [ppm]	$\delta(^{31}\text{P})$ CH(SiMe ₃) ₂ / P-CH ₃ [ppm]
$8a^{Li}$	8.59	0.82
$8c^{Li}$	8.02	1.83

Durch Verdampfen einer gesättigten Diethylether-Lösung konnten messbare Einkristalle von $8c^{Li}$ erhalten werden; die Molekülstruktur im Einkristall bestätigt das Strukturmotiv (Abbildung 2.5.1). Tabelle 2.5.4 zeigt einen Vergleich ausgewählter Bindungslängen und -winkel der Komplexe $8a^{Li}$ und $8c^{Li}$ (Abbildung 2.5.2).

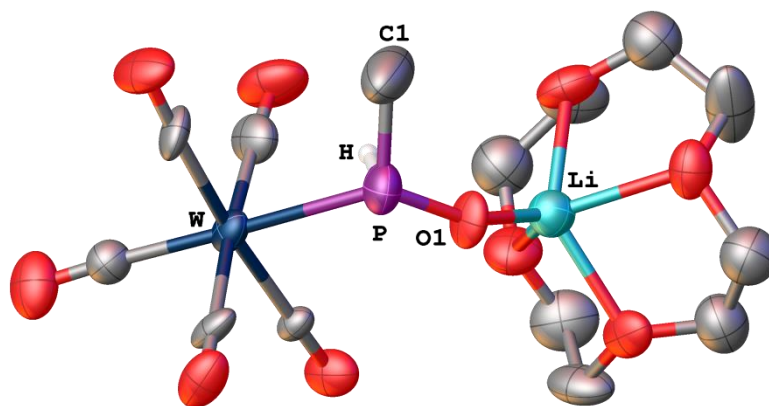


Abbildung 2.5.1: Molekülstruktur von Komplex $8c^{Li}$ im Einkristall; Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die H-Atome wurden bis auf die P-H-Funktion der Übersichtlichkeit halber weggelassen; für weitere Informationen siehe Anhang 7.1.10.

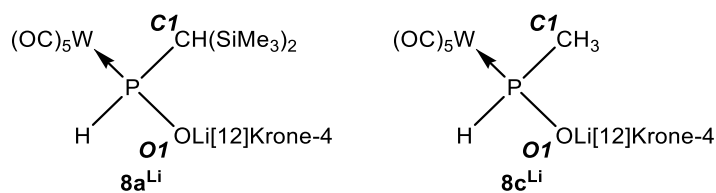


Abbildung 2.5.2: Phosphinitokomplexe $8a^{Li}$ und $8c^{Li}$ mit der Festkörper-Atomnummerierung.

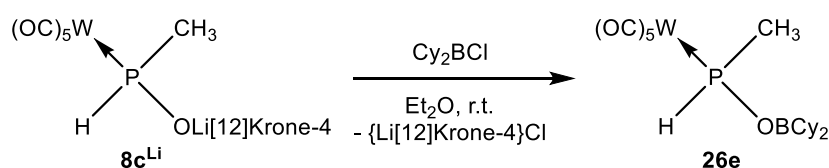
Tabelle 2.5.4: Ausgewählte Bindungslängen d und -winkel ϕ der Komplexe $8c^{Li}$ und $8a^{Li}$.^[47]

Komplex	$8a^{Li[47]}$	$8c^{Li}$
Raumgruppe	$P2_1/n$	$P2_1/c$
Atome	d [Å]	
W-P	2.5483(17)	2.559(5)
P-C1	1.822(7)	1.74(2)
P-O1	1.505(6)	1.496(11)
O1-Li	1.777(14)	1.79(3)
Atome	ϕ [°]	
W-P-C1	115.9(3)	113.6(8)
W-P-O1	121.4(2)	118.2(5)
C1-P-O1	109.1(3)	112.7(10)
P-O1-Li	166.7(5)	151.2(12)

Ein Vergleich der Bindungslängen in Tabelle 2.5.4 zeigt, dass diese sich weitgehend ähneln, lediglich die P-C1-Bindungslänge ist im Falle von $8c^{Li}$ infolge des sterisch wenig anspruchsvollen Methyl-Substituenten erwartungsgemäß deutlich kürzer. Auch die Bindungswinkel der Komplexe $8a^{Li}$ und $8c^{Li}$ stehen in weitgehender Übereinstimmung zueinander, lediglich der P-O-Li-Bindungswinkel ist im Falle von $8a^{Li}$ größer; dies kann anhand des sterischen Anspruchs der Bisylgruppe erklärt werden, welcher dazu führt, dass der P-O-Li-Bindungswinkel gestreckt wird, um dem zusätzlich vorliegenden sterischen Druck durch den Kronenether auszuweichen.

2.5.1 Reaktion von Phosphinitokomplex $8c^{Li}$ mit Chlordicyclohexylboran

Um die Reaktivität von Phosphinitokomplex $8c^{Li}$ zu untersuchen, wurde dieser zunächst mit Chlordicyclohexylboran unter den gleichen Reaktionsbedingungen^[51] wie $8a^{Li}$ umgesetzt, wobei abweichend die instantane Bildung eines Niederschlags beobachtet wurde (Schema 2.5.7).



Schema 2.5.7: Umsetzung von $8c^{Li}$ mit einem Äquivalent Chlordicyclohexylboran.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte, dass eine hochselektive Reaktion stattfand, bei welcher nur ein Produkt bei 72.3 ppm gebildet wurde, welches dem gewünschten Komplex **26e** zugeordnet wurde; auch hier ist der Methyl-substituierte Komplex leicht Hochfeld-verschoben zum Bisyl-Derivat (siehe Tabelle 2.5.5).

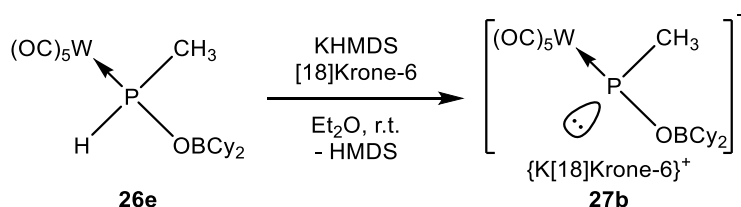
Die Isolierung von Komplex **26e** erfolgte analog zu jener der Komplexe **7b-d**^{Si} (Abschnitt 2.1.2); hierdurch wurde ein farbloses Öl in quantitativer Ausbeute erhalten, welches nachfolgend charakterisiert wurde. Im Unterschied zu **26e** handelt es sich dagegen bei **26b** um einen beige-weißen Feststoff.^[51,131] Das ^1H -NMR-Spektrum offenbarte, dass bei der Reaktion $\{\text{Li}[12]\text{Krone-4}\}\text{Cl}$ als Komplexsalz gebildet wurde, da kein Signal für den Kronenether zu beobachten war. Die Tabelle 2.5.5 zeigt einen Vergleich ausgewählter NMR-Charakteristika der Komplexe **26b** und **26e**; es wird derselbe Trend, wie er bereits weiter oben für die Komplexe **8a**^{Li} und **8c**^{Li} bzw. **7a**^{Si} und **7e**^{Si} beschrieben wurde, beobachtet. Die chemische Verschiebung der Boratome liegt erwartungsgemäß in weitgehender Übereinstimmung zueinander.

Tabelle 2.5.5: Vergleich ausgewählter NMR-spektroskopischer Daten der Komplexe **26b** und **26c**.

Komplex	$\delta(^{31}\text{P})$	$^1J_{\text{W,P}}$	$^1J_{\text{P,H}}$	$\delta(^1\text{H})$ P-H	$\delta(^1\text{H})$ $\text{CH}_3/\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$	$\delta(^{11}\text{B})$
26b ^[51]	81.5 ppm	277.9 Hz	330.9 Hz	8.35 ppm	1.05 ppm	52.2 ppm
26e	72.3 ppm	272.5 Hz	341.5 Hz	7.32 ppm	1.41 ppm	55.2 ppm

2.5.1.1 Untersuchung der P-H-Deprotonierung von Komplex **26e**

Nachdem Komplex **26e** isoliert werden konnte, wurde die P-H-Deprotonierung desselben untersucht, um den Einfluss des Raumanpruchs des *P*-Substituenten in diesem Zusammenhang zu untersuchen; **26e** wurde analog zu **26b** umgesetzt (Schema 2.5.8; siehe Abschnitt 2.3.1).

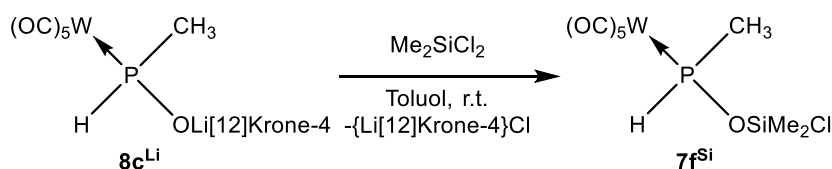


Schema 2.5.8: Umsetzung von Komplex **26e** mit KHMDS in Anwesenheit von [18]Krone-6 zwecks Deprotonierung.

Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte eine Vielzahl von Signalen, was darauf schließen lässt, dass eine P-H-Deprotonierung von Komplex **26b** unter den gewählten Bedingungen nicht möglich ist und, dass der *P*-Substituent, neben den direkt am Boratom befindlichen Substituenten, ebenfalls eine wichtige Rolle in der Abschirmung des letzteren spielt.

2.5.2 Reaktion von Komplex $8c^{Li}$ mit Dimethyldichlorsilan

Da im Falle der Komplexe $7a-d^{Si}$ eine P-H-Deprotonierung auch ohne sterisch anspruchsvollen Gruppen am Siliziumatom möglich ist, erschien die Synthese analoger Komplexe mit einem *P*-Methyl-Substituenten interessant. Daher wurde $8c^{Li}$ mit Dichlordimethylsilan unter den für $7b-d^{Si}$ optimierten Bedingungen umgesetzt (Schema 2.5.9; siehe Abschnitt 2.1.2).



Schema 2.5.9: Reaktion von Phosphinitokomplex $8c^{Li}$ mit Dimethyldichlorsilan in Toluol.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte die Bildung dreier Produkte bei 73.5 ppm ($^1J_{W,P} = 276.6$ Hz), 72.5 ppm ($^1J_{W,P} = 277.6$ Hz) und 72.2 ppm ($^1J_{W,P} = 277.5$ Hz), welche alle im erwarteten Bereich des Produkts $7f^{Si}$, d. h. Hochfeld-verschoben zu $7b^{Si}$ liegen (Abbildung 2.5.3); nach den in den Abschnitten 2.1.2 und 2.1.4 gemachten Erfahrungen, legte das Vorliegen dreier Produkte nahe, dass neben dem gewünschten Produkt $7f^{Si}$ auch das Doppelsubstitutionsprodukt $15b^{Si}, 15b'^{Si}$ in den erwarteten *meso*- und *rac*-Isomeren gebildet wurde, was durch die Anteile der Produkte (nach Integration der Signale im $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum) von ca. 28 % und zweimal ca. 36 % bestätigt wurde. Die kleine Differenz der chemischen Verschiebung beider zu $15b^{Si}, 15b'^{Si}$ zugeordneten Signale zu von ca. 0.3 ppm ähnelt jener des analogen Doppelsubstitutionsprodukts $15a^{Si}, 15a'^{Si}$ von ca. 0.5 ppm. Folglich kann das Signal bei 73.5 ppm $7f^{Si}$ zugeordnet werden.

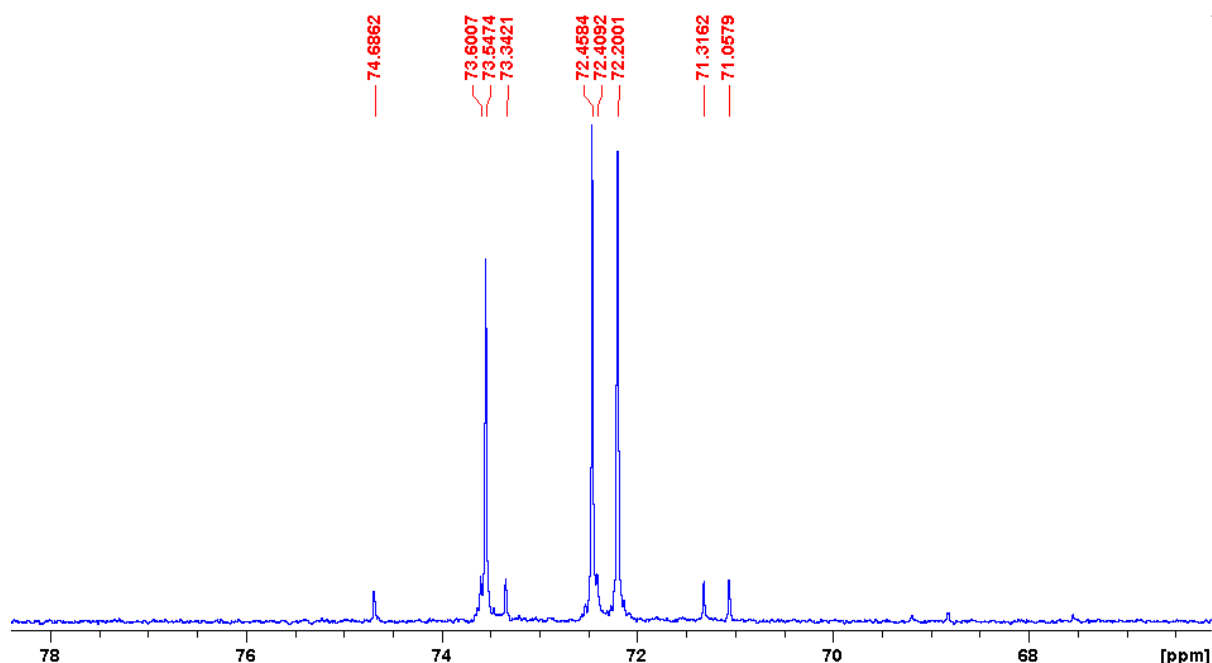


Abbildung 2.5.3: $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum der Produktlösung.

Die Bildung des Doppelsubstitutionsprodukts unter den angewendeten Reaktionsbedingungen deutet ebenfalls auf die höhere Reaktivität von Phosphinitokomplex **8c^{Li}** im Vergleich zu **8a^{Li}** hin. Der geringere sterische Anspruch des *P*-Methyl-Substituenten führt im Falle des Doppelsubstitutionsprodukts **15b^{Si}**, **15b^{Si}** dazu, dass im Gegensatz zum analogen **15a^{Si}**, **15a^{Si}** keine breiten Signale beobachtet werden.

Zwecks Unterdrückung der Bildung von **15b^{Si}**, **15b^{Si}** wurde die Reaktion abweichend unter langsamer Zugabe einer Suspension von **8c^{Li}** zu einer Lösung mit einem zehnfachen Überschuss an Dichlordimethylsilan wiederholt. Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte, dass diesmal zu ca. 64 % das gewünschte Produkt **7f^{Si}** (nach Integration), jedoch weiterhin zu ca. 36 % **15b^{Si}**, **15b^{Si}** gebildet wurde.

Der Umstand der Bildung des Doppelsubstitutionsprodukts selbst bei umgekehrter Zugabe und zehnfachem Überschuss des Silans implizierte, dass es infolge des kleinen *P*-Methyl-Substituenten von **8c^{Li}** diffizil ist, das Monosubstitutionsprodukt mit Dichlordimethylsilan selektiv darzustellen; eine Erhöhung des sterischen Anspruchs der Substituenten am Siliziumatom, z. B. durch Nutzung von Dichlordiphenylsilan könnte dem entgegen wirken, jedoch wurde auf tiefergehende Studien zugunsten der Untersuchung der Folgechemie der im Abschnitt 2.3 vorgestellten 1,3-ambiphilen Phosphinidenoidkomplexe verzichtet.

3 Zusammenfassung

Die Untersuchungen in dieser Arbeit konzentrierten sich auf die Chemie neuartiger, monomolekularer 1,3-ambiphiler Phosphinidenoidkomplexe mit einem anionischen Donorzentrum und einer Akzeptorfunktion, welche optional eine potentielle Abgangsgruppe tragen kann (Abbildung 3.1). Hierbei sollte ein Sauerstoffatom als Brücke zwischen Donor- und Akzeptorfunktion etabliert werden, was insofern auch bemerkenswert ist, da in geminalen FLP's bislang fast ausschließlich Kohlenstoffatome als Brückenatome beschrieben wurden. Zudem wurde geprüft, ob solche Phosphinidenoidkomplexe mit Heterokumulenen für die einfache Synthese komplizierter heterozyklischer *P*-Liganden eingesetzt werden können.

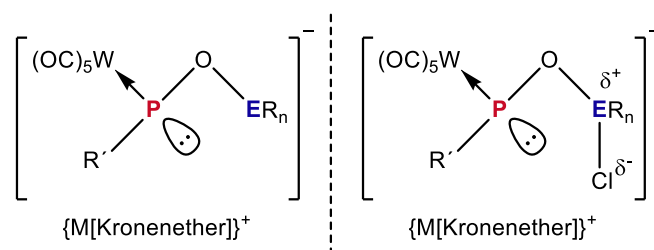
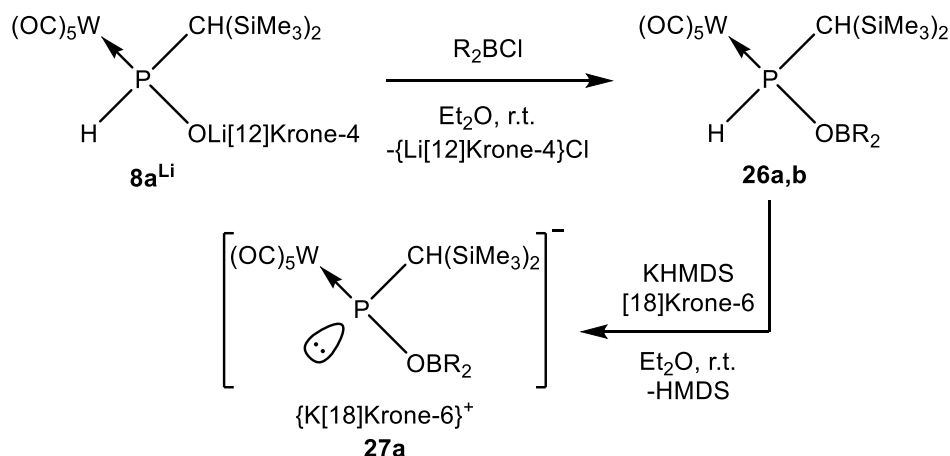


Abbildung 3.1: Allgemeine Formel der geplanten 1,3-ambiphilen Phosphinidenoidkomplexe ohne (links) und mit potenzieller Abgangsgruppe (rechts) (E = B, Si, Ge, Sn; R = beliebiger Rest; R' = organischer Rest).

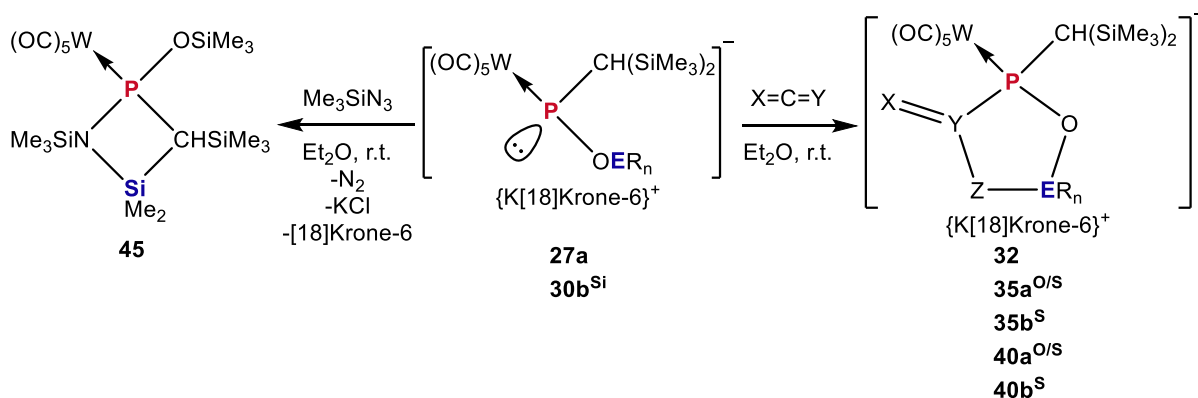
Aufgrund früherer Voruntersuchungen zu sekundären Phosphankomplexen war bekannt, dass diese als Präkursoren für 1,3-ambiphile Phosphinidenoidkomplexe in Frage kommen. Infolgedessen wurde zunächst die Synthese solcher Komplexe verfolgt, d. h. z. B. durch die Reaktion des bekannten Phosphinitokomplexes **8a^{Li}** mit Chlorboranen konnten **26a,b** dargestellt werden (Schema 3.1). Nach intensiven Optimierungsstudien konnte so durch die Reaktion von **26b** mit KHMDS auch der Phosphinidenoidkomplex **27a** zugänglich gemacht werden; **27a** konnte als stabiler Feststoff isoliert werden, was angesichts der Instabilität der meisten bekannten Phosphinidenoidkomplexe außergewöhnlich ist.



Schema 3.1: Bildung von Präkursoren mit einem P-O-B-Strukturmotiv und Umsetzung zum 1,3-ambiphilen Phosphinidenoidkomplex **27a** (**26a**: R = Katechol; **26b**: R = Cy; **27a**: R = Cy).

Eine Übertragung auf eine entsprechende Siliziumchemie gelang durch Einführung einer Si-Cl-Funktion, welche als potenzielle Abgangsgruppe dient, d.h. **8a^{Li}** wurde mit Chlorsilanen der allgemeinen Formel $\text{Me}_n\text{SiCl}_{4-n}$ ($n = 0, 1, 2, 3$) umgesetzt und die erhaltenen Präkursoren **7b-d^{Si}** wurden anschließend unter denselben Bedingungen wie **26b** mit KHMDS in die Phosphinidenoidkomplexe **30b-d^{Si}** überführt (Abbildung 3.1 rechts); eine Abstraktion auf analoge Germanium- und Zinn-Systeme erwies sich unter den gewählten Bedingungen als nicht realisierbar. Die Komplexe **30b,c^{Si}** konnten überraschenderweise als stabile Feststoffe isoliert werden.

Anschließend wurde die Reaktivität der Phosphinidenoidkomplexe **27a** und **30b^{Si}** gegenüber CO_2 , *tert*-Butylisocyanat, *tert*-Butylisothiocyanat, Methylisothiocyanat sowie Trimethylsilylazid untersucht (Schema 3.2). Komplex **27a** reagierte in hochselektiver Weise mit den vier erstgenannten Heterokumulenen zu den fünfgliedrigen Heterozyklen **32** sowie **35a,b^{O/S}**, wobei der erstere eine seltene und die letzteren eine bisher unbekannte Ringstruktur aufweisen. Theoretische Berechnungen durch *Grimme* und Mitarbeiter zur Reaktion von **27a** mit CO_2 bestätigten, dass ein konzertierter, d. h. FLP-artiger Mechanismus vorliegt, infolgedessen stellt **27a** das erste bekannte monomolekulare anionische FLP dar. Für Komplex **30b^{Si}** wurde hingegen im Falle der vier letztgenannten Heterokumulene hochselektive Reaktionen beobachtet, wobei die fünfgliedrigen Heterozyklen **40a,b^{O/S}** mit einer bisher unbekannten sowie der viergliedrige Heterozyklus **45** mit einer singulären Ringstruktur gebildet wurden; Letzterer entsprach indes nicht dem erwarteten Produkt. Bemerkenswert bei den Reaktionen der Komplexe **27a** und **30b^{Si}** mit dem Isocyanat bzw. den Isothiocyanaten ist der Umstand, dass in allen Fällen eine ausschließliche Reaktion mit der C=N-Doppelbindung (und nicht der C=O- bzw. C=S-Doppelbindung) beobachtet wurde, da für die Reaktion vergleichbarer geminaler FLP's mit Isocyanaten beide Möglichkeiten bekannt sind und teilweise auch inseparable Mischungen gebildet werden; Reaktionen von FLP's mit Isothiocyanaten waren bisher kaum erforscht gewesen.



Schema 3.2: Umsetzung der Komplexe **27a** und **30b^{Si}** mit Heterokumulenen (**27**, **32**, **35**: ER_n = BCy₂; **30**: ER_n = SiMe₂Cl; **40**: ER_n = SiMe₂; ^O: X = O; ^S: X = S; **a**: Y = N^tBu; **b**: Y = NMe).

Theoretische Berechnungen durch *Espinosa Ferao* zeigten, dass bei der Reaktion von **30b^{Si}** mit Isocyanaten ein schrittweiser, ionischer Mechanismus vorliegt, infolgedessen kann **30b^{Si}** als Krypto-FLP bezeichnet werden. Zudem offenbarten die Berechnungen, dass im Falle der Reaktion von **30b^{Si}** mit Trimethylsilylazid ein komplizierter mehrstufiger Mechanismus vorliegt, dessen erster Teil eine bisher unbekannte *Staudinger*-Reaktion mit einem anionischen Phosphor(III)-Zentrum darstellt und zunächst zum eigentlich erwarteten viergliedrigen Heterozyklus **44** führt. Über Silyl-Verschiebungsreaktionen wird letztlich das beobachtete Produkt **45** gebildet (Abbildung 3.2). Überraschend ist das Auftreten von Metalla-Phosphoran-Zwischenstufen im berechneten Reaktionspfad, da bisher unbekannt war, dass bei Reaktionen von Phosphinidenoidkomplexen Intermediate mit Phosphor in formaler Oxidationsstufe 5 vorliegen können.

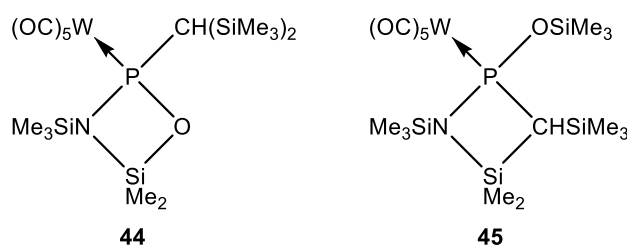


Abbildung 3.2: Berechnetes (und erwartetes) Produkt der *Staudinger*-Reaktion (**44**) sowie finales Produkt **45**.

Insofern stellen die neuartigen, anionischen 1,3-ambiphilen Phosphinidenoidkomplexe **27a** und **30b^{Si}** hochinteressante Substrate zur Synthese komplizierter Heterozyklen im Rahmen der FLP-Chemie dar, welche im Falle der gezeigten Reaktionen mit Isocyanaten und Isothiocyanaten eine beachtliche Chemoselektivität aufweisen.

4 Experimenteller Teil

4.1 Allgemeiner Teil

Alle Arbeiten wurden, falls nicht anders beschrieben, unter Inertgasbedingungen, d. h. unter Ausschluss von Sauerstoff und Wasser durch Anwendung der *Schlenk*-Technik^[265] durchgeführt. Als Schutzgas wurde kommerziell erhältliches Argon der Firma *Air Liquide* mit einem Reinheitsgrad von 99.999 % verwendet. Dieses wurde vor Verwendung von Restwasser befreit, indem es durch mit Phosphorpentoxid und Calciumchlorid befüllte Säule geleitet wurde. Der Restsauerstoff wurde durch Durchleiten des Gases durch eine auf 140 °C erwärmte, mit BTS-Katalysator^[266] befüllte Säule entfernt.

Ferner wurde ein Teil der Arbeiten Intergasbedingungen in einer Glovebox unter durchgeführt; auch hier war das verwendete Schutzgas Argon. Der Restsauerstoffgehalt sowie der Restwassergehalt innerhalb der Glovebox betrug jeweils <0.1 ppm.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden, falls nicht anders beschrieben, vor Verwendung frisch von einem geeigneten Trocknungsmittel abdestilliert.^[162] Im Falle der Lösungsmittel *n*-Pentan, Toluol, Petrolether, Triethylamin, Diethylether und THF wurde Natriumdraht verwendet. Die Qualität der Lösungsmittel Diethylether und THF wurden durch Zufügen von Benzophenonenon einer zusätzlichen Kontrolle in Bezug auf Wasserfreiheit unterzogen. Letzteres bildet infolge von Reduktion durch das Natrium zunächst ein Radikalanion, und in einem weiteren Schritt ein Dianion;^[267] dies zeigt sich makroskopisch durch eine blaue Farbe im ersteren, sowie eine violette Farbe im letzteren Falle an.^[267,268] Angesichts der Empfindlichkeit dieser Spezies gegenüber Wasser, kann deren Anwesenheit als Indiz der Wasserfreiheit gelten.^[188]

Flüssige Reagenzien wurden, falls nicht anders beschrieben, ebenfalls vor der Nutzung von einem geeigneten Trocknungsmittel^[162] abdestilliert und anschließend in einem geeigneten Gefäß gelagert; im Falle der Silane wurden Glasgefäße mit *Young*-Verschluss^[269] verwendet.

Das verwendete Kohlenstoffdioxid (*Air Liquide*) wurde unmittelbar vor der Verwendung durch vierstündige Lagerung in einem mit Molekularsieb (3 Å) befüllten Druckbehälter von Restwasser befreit.^[162]

Alle Glasgeräte wurden in einem Wasser-/iso-Propanol-Bad, welches Kaliumhydroxid enthält, gereinigt. Nach dieser Behandlung wurden die Glasgeräte in ein mit verdünnter Salzsäure versetztes Spül-

mittelbad eingelegt. Anschließend wurden die Glasgeräte nacheinander mit Leitungswasser, Aceton und Petrolether durchgespült, um anschließend über Nacht in einem 75 °C warmen Ofen getrocknet zu werden.

Zur Schmierung von Glas-Schliffen wurde Silikonschliffett (OKS 1112) verwendet. Alle eingesetzten Glasgeräte wurden (falls benötigt, zusammen mit einem sich darin befindlichen Magnetrührstäbchen) unmittelbar vor der Nutzung unter Vakuum (10^{-2} mbar) mit einer Heizpistole auf ca. 400 °C erhitzt, und im heißen Zustand dreimal mit Argon wieder befüllt und anschließend erneut evakuiert. Zur Erzeugung des Unterdrucks wurde eine Pumpe der Firma *Vacuubrand* (Modell RZ6) eingesetzt, welche einen theoretischen Enddruck von $4 \cdot 10^{-4}$ mbar erreichen kann.

Die Überführung von Lösungsmitteln erfolgte mithilfe von Plastikspritzen, unter Verwendung von Kanülen aus rostfreiem Edelstahl. Die Filtration von Lösungen erfolgte unter Verwendung spezieller Kanülen aus rostfreiem Edelstahl, welche einen speziellen Kopf besitzen, auf welchem ein Filter angebracht und mit Teflonband fixiert werden kann. Es wurden Papierfilter der Firma *Schleicher & Schuell* sowie Whatman-Glasfilter des Typs GF/B der Firma *General Electric* eingesetzt; letztere wurden zur Abtrennung von Alkali-Salzen bzw. deren Kronenether-Komplexen eingesetzt.

Tiefe Temperaturen bis -80 °C wurden mithilfe von Ethanol-Kühlbädern in Halbschalen-*Dewar*-Gefäßen realisiert; das Ethanol wurde vorab mittels flüssigem Stickstoff bis zum Erreichen der gewünschten Temperatur heruntergekühlt.

Säulenchromatographische Reinigungen erfolgten unter Verwendung spezieller Glassäulen, welche einen Kühlmantel und hierüber, zwecks Verhinderung von Reifbildung, einen zusätzlichen Vakuummantel besitzen. Fernerhin besaßen die Säulen entsprechende Anschlüsse, um diese unter Inertgas verwenden zu können. Als stationäre Phase wurde entweder Siliziumdioxid (Merck 60-200) oder Aluminiumoxid (Merck 90 neutral) der Firma *Merck* verwendet. Generell wurde, falls nicht anders beschrieben, die stationäre Phase vor dem Erhitzen der Säule in diese gefüllt, sodass das Material ebenfalls (partiell) entwässert werden konnte.

4.2 Analytische Methoden

4.2.1 Kernspinresonanzspektroskopie (NMR)

Alle NMR-Spektren wurden an Geräten der Firma *Bruker* aufgenommen. Hierbei kamen die Modelle Avance I 300 MHz, Avance I 400 MHz, Avance I 500 MHz sowie Avance III HD 500 MHz Prodigy zum Einsatz. Es wurden deuterierte Lösungsmittel verwendet (C_6D_6 und THF- d_8), welche vor Verwendung

entsprechend von Restwasser befreit wurden. Im Falle von C_6D_6 wurde Molekularsieb (3 \AA) zum Trocknen verwendet; im Falle von THF- d_8 wurde Kalium als Trockenmittel verwendet.^[162] 1H und $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektren wurden zum Signal der Restprotonen bzw. zum ^{13}C -Signal des jeweiligen deuterierten Lösungsmittels referenziert. Tabelle 4.1 zeigt die zur Referenzierung genutzten Standards.

Tabelle 4.1: Genutzte Standards zwecks Referenzierung von NMR-Spektren.

Kern	Standard
1H	Me_4Si in $CDCl_3$
7Li	1 M $LiCl$ in D_2O
^{11}B	15 % $BF_3 \cdot OEt_2$ in $CDCl_3$
^{13}C	Me_4Si in $CDCl_3$
^{15}N	flüssiges NH_3
^{29}Si	Me_4Si in $CDCl_3$
^{31}P	85 % H_3PO_4 in H_2O
^{119}Sn	90 % Me_4Sn in C_6D_6

Die chemische Verschiebung wird in parts per million, ppm angegeben; im Falle von ^{15}N -Spektren wurden die Signale gemäß IUPAC-Standard ($MeNO_2$) umgerechnet, indem ein Wert von 380.5 ppm subtrahiert wurde. Eine dem jeweiligen Standard gegenüber weiter im Hochfeld liegende chemische Verschiebung wird durch einen positiven ppm-Wert gekennzeichnet; eine weiter im Tieffeld liegende chemische Verschiebung wird mit einem negativen ppm-Wert gekennzeichnet. Tabelle 4.2 gibt die zur Charakterisierung der Signale verwendeten Abkürzungen für die Multiplizitäten wieder.

Tabelle 4.2: Verwendete Abkürzungen für die Signal-Multiplizitäten.

Signaltyp	Abkürzung
Singulett	s
Dublett	d
Triplett	t
Quartett	q
Multiplett	m
breites Signal	br

Kopplungskonstanten wurden im Schema $^nJ_{X,Y}$ notiert, wobei X und Y die miteinander koppelnden Kerne bezeichnen und n die Anzahl der Bindungen, über die sie miteinander verbunden sind, wiedergibt; für Kopplungen mit Zinn wurden zusätzlich die Isotope angegeben.

Alle NMR-Spektren wurden (falls nicht anders beschrieben) bei einer Temperatur von 25 °C aufgenommen.

4.2.2 Massenspektrometrie

Alle Massenspektren wurden auf den Geräten *Thermo Finnigan* MAT 95 XL (EI), *Thermo Finnigan* MAT 90 (EI), *Bruker Daltonik* micrOTOF-Q (ESI +/-) sowie *Thermo Fischer Scientific* Orbitrap XL (ESI +/-) aufgenommen.

Neutrale Verbindungen wurden per Elektronenstoßionisation (EI) vermessen; ionische Verbindungen wurden per Elektronensprayionisation (ESI) vermessen.

Alle angegebenen Werte stellen das jeweilige Masse-zu-Ladung-Verhältnis (m/z) dar. Es wurde generell jeweils der Peak des Isotopomers mit der größten relativen Häufigkeit angegeben. Neben dem Molekülionenpeak wurden plausible Fragmentierungen mit ihren zugehörigen m/z -Werten und der Intensität angegeben.

4.2.3 Elementaranalyse

Die Elementaranalysen wurden durch das MikroanalySELabor des Instituts für organische Chemie der Universität Bonn an einem Gaschromatographen der Firma *Elementa*, Typ Vario EL vermessen. Die Proben wurden durch den Elementaranalysen-Service des Arbeitskreises von Prof. Dr. Filippou unter Schutzgasatmosphäre in einer Glovebox eingewogen. Für chlorfreie Verbindungen wurden hierbei Zinnschiffchen, im Falle chlorhaltiger Verbindungen hingegen Silberschiffchen verwendet.

Aufgrund institutsinterner, apparativer Probleme konnten ab Februar 2019 keine Elementaranalysen durchgeführt werden, sodass für hiernach erhaltene Verbindungen dementsprechend diesbezüglich keine Werte vorliegen, und ferner auch keine Möglichkeit bestand, (bei Bedarf) ältere Resultate durch bessere zu ersetzen.

4.2.4 Infrarotspektroskopie (IR)

Alle Infrarotspektren wurden an einem Infrarotspektrometer der Firma *Bruker*, Typ Alpha Diamond ATR FTIR unter Schutzgasatmosphäre in einer Glovebox aufgenommen. Es wurden ausschließlich reine Verbindungen vermessen.

Die zugeordneten Banden wurden mit ihrer zugehörigen Wellenzahl $\tilde{\nu}$ in cm^{-1} angegeben. Ferner erfolgte eine Charakterisierung der Banden bezüglich ihrer Intensität. Die nachfolgende Tabelle 4.3 gibt die verwendeten Abkürzungen mit ihren jeweiligen Bedeutungen wieder.

Tabelle 4.3: Verwendete Abkürzungen zur Beschreibung von IR-Banden.

Bandenstärke	Abkürzung
sh	Schulter
w	schwach
m	mittel
s	stark
vs	sehr stark

4.2.5 UV/VIS-Spektroskopie

Messungen von UV/VIS-Spektren wurden an einem *Shimadzu* UV-1650PC Spektrometer ($\lambda = 190\text{--}900\text{ nm}$) bei Raumtemperatur durchgeführt. Es wurden Quartz-Küvetten der Firma *Hellma* mit einer Schichtdicke von 10 mm verwendet, welche mit einem PTFE-Stopfen verschlossen werden können; als Lösungsmittel wurde Diethylether verwendet.

4.2.6 Schmelzpunktbestimmung

Schmelzpunkte wurden mithilfe eines Schmelzpunktbestimmungsgeräts nach *Tottoli* des Herstellers *Büchi* bestimmt; die erhaltenen Werte wurden keiner Korrektur unterzogen.

4.2.7 Einkristallröntgendiffraktometrie

Alle erhaltenen Einkristalle wurden durch den Einkristallröntgenbeugungsservice der chemischen Institute der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn vermessen. Es wurden Diffraktometer des Typs KappaCCD (*Nonius*), IPDS-2T (*STOE*), sowie X8-KappaApexII und D8-Venture (beide *Bruker* AXS) verwendet, welche monochromatisierte Mo-K α - bzw. Cu-K α -Strahlung ($\lambda = 0.71073\text{ \AA}$ bzw. $\lambda = 1.54178\text{ \AA}$) nutzen. Die Proben wurden bei einer Temperatur von $-173\text{ }^\circ\text{C}$ (100 K) bzw. $-150\text{ }^\circ\text{C}$ (123 K) in einem Schutzgasstrom (Argon) vermessen; die tiefen Temperaturen wurden durch Kühlaggregate der Typen Kryoflex (*Bruker*) oder Cryostream (*Oxford Cryosystems*) erzeugt. Die Strukturlösung erfolgte ebenfalls durch den oben genannten Einkristallröntgenbeugungsservice. Die hierfür verwendeten Programme sind ShelxS-97, ShelxL-97, ShelxS-2014, ShelxL-2014 sowie ShelxT-2014.^[270] Bis auf Wasserstoff wurden alle Atome anisotrop verfeinert; Wasserstoffatome wurden als

festen oder reitenden Gruppen berücksichtigt. Adsorptionskorrekturen wurden teilweise semiempirisch über Symmetrie-äquivalente Reflexe, und teilweise durch Integration nach *Busing* und *Levy* durchgeführt; bei letzterer Methode wird der Kristall durch ein beliebiges Gitter in Polyeder unterteilt, um die Absorptionskorrektur über eine anschließende Integration der Weglängen der Röntgenstrahlen zu allen Gitterpunkten zu erhalten.^[271] Zum Schutze der Kristalle wurden diese vor der Vermessung mit dem Perfluorpolyether Fomblin® H-VAC benetzt.

Alle in dieser Arbeit verwendeten Bilder von Molekülstrukturen wurden mit dem Programm *Olex*, Version 2.1.2 erstellt. Die Ellipsoide geben eine fünfzigprozentige Aufenthaltswahrscheinlichkeit wieder; nicht strukturelevante Wasserstoffatome wurden der Übersicht halber nicht dargestellt.

4.2.8 Quantenchemische Untersuchungen

Die quantenchemischen Berechnungen wurden teilweise von *Grimme* (und Mitarbeiter) und teilweise von *Espinosa Ferao* durchgeführt.

Grimme führte die theoretischen Berechnungen im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie durch. Die Strukturen wurden auf TPSS-D3-Niveau berechnet; dieses bietet ein TPSS-Funktional^[272] mit BJ-gedämpfter D3-Dispersionskorrektur^[273,274], einen def2-TZVP-Basissatz^[275–277] sowie das COSMO-Solvatisierungsmodell^[278]; die finalen Lösungsenergien wurden jedoch unter Zugrundelegung der erhaltenen TPSS-D3-optimierten Strukturen mithilfe des zuverlässigeren COSMO-RS-Modells des *COSMOtherm*-Programmpaket^[279] berechnet. In Übereinstimmung mit den Experimenten wurde hierbei Diethylether als Lösungsmittel herangezogen. Zur Beschleunigung der Geometrieoptimierung sowie der Frequenzberechnung wurde der RI-J-Ansatz^[280] genutzt. Zur Bestimmung der Natur der gefundenen Stationärpunkte wurde eine Vibrationsfrequenzanalyse durchgeführt; weiterhin diente diese der Korrektur der thermischen und freien Energie gemäß des modifizierten idealen-Gas-/starren-Rotor/harmonischer-Oszillator-Modells^[281]. *Single-point-energy*- (SPE-) Berechnungen erfolgten unter Nutzung des meta-GGA TPSS-D3-Funktionals und eines def2-QZVP-Basissatzes.^[282] Die finalen Reaktions- und freien Energien wurden aus der Summe der Gasphasen-SPEs sowie der entsprechenden korrigierten thermischen und COSMO-RS-Energien berechnet. Als Software diente das Programm *TURBOMOLE*^[283] in der Version 7.0.^[284]

Espinosa Ferao nutzte für die Berechnungen das *ORCA*-Programm-Paket.^[285] Strukturoptimierungen erfolgten unter Nutzung der B3LYP-Hybridfunktionals^[286] und des def2-TZVP-Basissatzes^[275,276], zur Beschleunigung der Berechnungen wurde der RIJCOSM-Algorithmus^[287] angewendet und ferner das Wolframatom durch ein effektives Kernpotential^[288] repräsentiert. Lösungsmittelleffekte wurden

durch Anwendung des COSMO-Solvatisierungsmodell^[278,289] Rechnung getragen; hierbei wurde THF als Modell herangezogen. Allgemein wurden alle so berechneten Energien einer semiempirischen DFT-D3-Korrektur unterzogen.^[273,274] Zur Bestimmung der Natur der gefundenen Stationärpunkte wurde eine Vibrationsfrequenzanalyse durchgeführt. *Single-point-energy*- (SPE-) Berechnungen erfolgten unter Nutzung des oben genannten Funktionals und des stärker polarisierten def2-TZVPP Basis-satzes^[275,276,290]. Die freie Energie wurde unter Nutzung der DPLNO-Methode^[291] korrigiert, um CCSD(T)-Niveau^[292] zu erreichen.

4.2.9 Verwendete Chemikalien

- [12]Krone-4	Acros
- [18]Krone-6	Fluorochem
- 2-Iodoethanol	Acros
- Aceton	JULI.O
- Acetonitril	VWR
- Aluminiumoxid Merck 90 neutral (70-230 mesh ASTM)	Merck
- Benzol- <i>d</i> ₆	deutero
- Cäsiumfluorid	-
- Chlordicyclohexylboran (1 M in <i>n</i> -Hexan)	Aldrich
- Chlortrimethylgerman	Fluorochem
- Chlortrimethylsilan	Acros
- Chlortrimethylstannan	Acros
- Dichlormethan	Fischer
- Diethylether	VWR
- Dichlordimethylgerman	Fluorochem
- Dichlordimethylsilan	Alfa Aesar
- Dichlordimethylstannan	-
- Ethanol	VWR
- Hexamethyldisilazan	ABCR
- Kohlenstoffdioxid	Air Liquide
- Lithium- <i>tert</i> -butoxid (2.2 M in THF)	Acros
- Methylisothiocyanat	Aldrich
- <i>n</i> -Butyllithium (1.6 M in <i>n</i> -Hexan)	Acros
- <i>n</i> -Pentan	VWR
- Petrolether 40/60	Hoesch

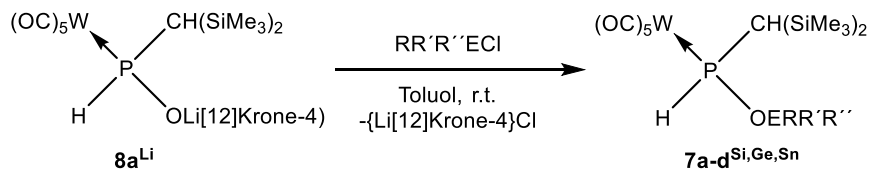
- Phosphortrichlorid	Acros
- Siliziumdioxid Merck 60-200	Merck
- <i>tert</i> -Butyllithium (1.7 M in <i>n</i> -Pentan)	Aldrich
- <i>tert</i> -Butylisocyanat	Acros
- <i>tert</i> -Butylisothiocyanat	Alfa Aesar
- Tetrahydrofuran (THF)	Fischer
- Tetrahydrofuran- <i>d</i> ₈	deutero
- Toluol	Aldrich
- Triethylamin	Acros
- Trimethylamin- <i>N</i> -oxid dihydrat	Alfa-Aesar
- Trichlormethylsilan	Merck
- Trimethylsilylazid	Acros
- Tetrachlorgerman	-
- Tetrachlorsilan	Aldrich
- Tetrachlorstannan	Riedel-de Haën
- Wolframhexacarbonyl	abcr

4.2.10 Nach Literaturvorschrift synthetisierte Chemikalien

- Acetonitril(pentacarbonyl)wolfram(0)^[293]
- Dichlor[bis(trimethylsilyl)methyl]phosphan^[294]
- Pentacarbonyl{dichlor[bis(trimethylsilyl)methyl]phosphan-κP}wolfram(0)^[125]
- Pentacarbonyl{(2-iodoethoxy)[bis(trimethylsilyl)methyl]phosphan-κP}wolfram(0)^[126,139]
- {Lithium[12]Krone-4}pentacarbonyl{[bis(trimethylsilyl)methyl]phosphinito-κP}wolfram(0)^[126,139]
- Kaliumhexamethyldisilazid^[295]

5 Synthese und analytische Daten

5.1 Synthese von Tetreloxyphosphankomplexen



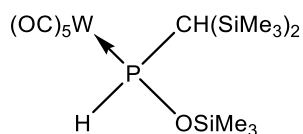
Zu einer Suspension von Phosphinitokomplex $\mathbf{8a^{Li}}$ in Toluol wurde bei Raumtemperatur das entsprechende Methyltetrelchlorid bzw. eine Lösung desselben in Toluol (im Falle von Chlortrimethylstanan) gegeben. Die Reaktionslösung wurde für eine Dauer von drei Tagen gerührt.

Tabelle 5.1 Liste der synthetisierten Komplexe.

Komplex	E	R	R'	R''
$\mathbf{7a^{Si}}$	Si	Me	Me	Me
$\mathbf{7b^{Si}}$	Si	Me	Me	Cl
$\mathbf{7c^{Si}}$	Si	Me	Cl	Cl
$\mathbf{7d^{Si}}$	Si	Cl	Cl	Cl
$\mathbf{7a^{Ge}}$	Ge	Me	Me	Me
$\mathbf{7b^{Ge}}$	Ge	Me	Me	Cl
$\mathbf{7d^{Ge}}$	Ge	Cl	Cl	Cl
$\mathbf{7a^{Sn}}$	Sn	Me	Me	Me

Tabelle 5.2 Mengen der verwendeten Edukte und der erhaltenen Produkte (A = Ausbeute).

$\mathbf{8a^{Li}}$		Substrat				Produkt			
m	n	V	m	n		m	n	A	
[mg]	[mmol]	[μL]	[mg]	[mmol]		[mg]	[mmol]	[%]	
302.0	0.42	Me_3SiCl	269	315.1	2,48	$\mathbf{7a^{Si}}$	-	-	-
2010.0	2.81	Me_2SiCl_2	3400	3604.0	27.9	$\mathbf{7b^{Si}}$	1272.0	2.04	72.4
992.3	1.33	MeSiCl_3	800	1032.0	6.90	$\mathbf{7c^{Si}}$	629.8	0.98	70.3
1000.0	1.40	SiCl_4	800	1184.0	6.97	$\mathbf{7d^{Si}}$	641.8	0.96	68.9
300.1	0.42	Me_3GeCl	60	102.4	0.53	$\mathbf{7a^{Ge}}$	220.3	0.34	80.8
637.9	0.89	Me_2GeCl_2	620	936.2	5.39	$\mathbf{7b^{Ge}}$	456.4	0.68	76.6
330.2	0.46	GeCl_4	60	112.8	0.53	$\mathbf{7d^{Ge}}$	236.5	0.33	72.3
356.8	0.50	Me_3SnCl	-	99.5	0.50	$\mathbf{7a^{Sn}}$	283.3	0.41	81.7

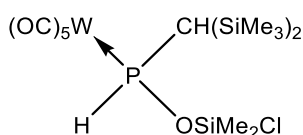
5.1.1 Pentacarbonyl[trimethylsiloxy{bis(trimethylsilyl)methyl}phosphan- κP]wolfram(0) (**7a^{Si}**)

Aufarbeitung: Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck (10^{-2} mbar) entfernt. Anschließend wurde der Rückstand viermal mit je 5 mL *n*-Pentan extrahiert, um das Produkt von dem entstandenen Salz abzutrennen. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck (10^{-2} mbar) wurde das Produkt als beige-weißer Feststoff erhalten. Die Charakteristika entsprechen jenen in der Literatur,^[123] es wurde erstmals die chemische Verschiebung der Siliziumatome bestimmt.

Summenformel: $C_{15}H_{29}O_6PSi_3W$

Molare Masse: 604.460 g/mol

$^{29}Si\{^1H\}$ NMR (59.6 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 0.2 (d_{sat} , $^2J_{P,Si} = 5.8$ Hz, $SiMe_3$), 1.8 (d , $^2J_{P,Si} = 9.8$ Hz, $SiMe_3$), 20.3 (d , $^2J_{P,Si} = 12.3$ Hz, $OSiMe_3$).

5.1.2 Pentacarbonyl[chlor(dimethyl)siloxy{bis(trimethylsilyl)methyl}phosphan- κP]wolfram(0) (**7b^{Si}**)

Aufarbeitung: Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck (10^{-2} mbar) entfernt. Anschließend wurde der Rückstand viermal mit je 5 mL *n*-Pentan extrahiert, um das Produkt von dem entstandenen Salz abzutrennen. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck (10^{-2} mbar) wurde das Produkt als beige-weißer Feststoff erhalten.

Summenformel: $C_{14}H_{26}ClO_6PSi_3W$

Molare Masse: 624.875 g/mol

Schmelzpunkt: 76 °C

Ausbeute: 72.4 %

^1H NMR (300.1 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 0.02 (s, 9 H, Si- CH_3), 0.22 (s, 9 H, Si- CH_3), 0.26 (s, 3 H, O-Si- CH_3), 0.37 (s, 3 H, O-Si- CH_3), 0.87 (d, 1 H, $^2J_{\text{P,H}} = 2.9$ Hz, P- CH), 8.33 (dd, 1 H, $^1J_{\text{P,H}} = 334.2$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 1.2$ Hz, PH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR 125.5 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 0.2 (d_{sat} , $^3J_{\text{P,C}} = 2.1$ Hz, $^1J_{\text{Si,C}} = 52.8$ Hz, Si- CH_3), 2.0 (d_{sat} , $^3J_{\text{P,C}} = 3.6$ Hz, $^1J_{\text{Si,C}} = 53.0$ Hz, Si- CH_3), 3.2 (d_{sat} , $^1J_{\text{Si,C}} = 72.2$ Hz, O-Si- CH_3), 3.2 (d_{sat} , $^1J_{\text{Si,C}} = 72.7$ Hz, O-Si- CH_3), 26.5 (d_{sat} , $^1J_{\text{P,C}} = 10.0$ Hz, $^1J_{\text{Si,C}} = 34.7$ Hz, P-C), 197.3 (d_{sat} , $^2J_{\text{P,C}} = 7.5$ Hz, $^1J_{\text{W,C}} = 125.7$ Hz, *cis*-CO), 199.3 (d_{sat} , $^2J_{\text{P,C}} = 26.1$ Hz, $^1J_{\text{W,C}} = 139.3$ Hz, *trans*-CO).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (59.6 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 0.3 (d_{sat} , $^2J_{\text{P,Si}} = 5.6$ Hz, SiMe₃), 2.2 (d, $^2J_{\text{P,Si}} = 9.5$ Hz, SiMe₃), 13.1 (d, $^2J_{\text{P,Si}} = 14.8$ Hz, SiMe₂Cl).

^{31}P NMR (121.4 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 82.3 (d_{sat} , $^1J_{\text{W,P}} = 278.5$ Hz, $^1J_{\text{P,H}} = 334.2$ Hz).

MS (EI, 70 eV, ^{184}W , ausgewählte Signale): m/z (%) = 624.0 (20) [M]⁺⁺, 596.0 (8) [M-1 CO]⁺⁺, 568.0 (48) [M-2 CO]⁺⁺, 540.0 (10) [M-3 CO]⁺⁺, 512.0 (34) [M-4 CO]⁺⁺, 484.0 (30) [M-5 CO]⁺⁺, 146.9 (48) [C₃H₈OPSi₂]⁺⁺, 73.0 (100) [SiMe₃]⁺⁺.

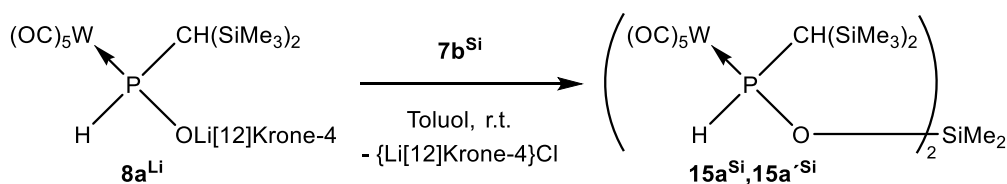
IR (ATR Diamant, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹], ausgewählte Banden): 2364 (w, $\nu(\text{PH})$), 2070 (s, $\nu(\text{CO})$), 1979 (w, $\nu(\text{CO})$), 1896 (vs, $\nu(\text{CO})$), 1250 (vs, $\nu(\text{P-O-Si})$).

Elementaranalyse:

	C	H
berechnet	26.91	4.19
gefunden	27.44	4.30
Abweichung (%)	2.0	2.6

Einkristallröntgenstrukturanalyse: GSTR552

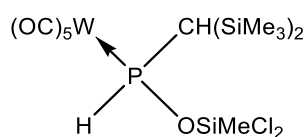
5.1.2.1 Umsetzung von Komplex 7b^{Si} mit 8a^{Li} zu Komplex 15a^{Si} , $15\text{a}'^{\text{Si}}$



Zu einer Suspension von 22.6 mg Phosphinitokomplex **8a^{Li}** in 1.5 mL Toluol wurde eine Lösung von 19.8 mg Komplex **15a^{Si}**, **15a^{Si}** in 1.5 mL Toluol getropft. Die Reaktionslösung wurde für eine Dauer von vier Tagen gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck (10^{-2} mbar) entfernt.

³¹P NMR (121.4 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 80.0 (d, $^1J_{P,H}$ = 338.4 Hz), 80.6 (d, $^1J_{P,H}$ = 338.4 Hz).

5.1.3 Pentacarbonyl[dichlor(methyl)siloxy{bis(trimethylsilyl)methyl}phosphan- κ P]wolfram(0) (**7c^{Si}**)



Aufarbeitung: Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck (10^{-2} mbar) entfernt. Anschließend wurde der Rückstand viermal mit je 5 mL *n*-Pentan extrahiert, um das Produkt von dem entstandenen Salz abzutrennen. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck (10^{-2} mbar) wurde das Produkt als beige-weißer Feststoff erhalten.

Summenformel: C₁₃H₂₃Cl₂O₆PSi₃W

Molare Masse: 645.295 g/mol

Schmelzpunkt: 83 °C

Ausbeute: 70 %

¹H NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 0.00 (s, 9 H, Si-CH₃), 0.21 (s, 9 H, Si-CH₃), 0.47 (s, 3 H, O-Si-CH₃), 0.88 (d, 1 H, $^2J_{P,H}$ = 3.8 Hz, P-CH), 8.42 (dd, 1 H, $^1J_{P,H}$ = 339.1 Hz, $^3J_{H,H}$ = 0.9 Hz, PH).

¹³C{¹H} NMR 125.8 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 0.1 (d_{sat}, $^3J_{P,C}$ = 2.4 Hz, $^1J_{Si,C}$ = 52.9 Hz, Si-CH₃), 1.9 (d_{sat}, $^3J_{P,C}$ = 3.5 Hz, $^1J_{Si,C}$ = 53.1 Hz, Si-CH₃), 5.3 (s_{sat}, $^1J_{Si,C}$ = 93.5 Hz, O-Si-CH₃), 26.4 (d_{sat}, $^1J_{P,C}$ = 9.1 Hz, $^1J_{Si,C}$ = 34.0 Hz, P-C), 196.8 (d_{sat}, $^2J_{P,C}$ = 7.4 Hz, $^1J_{W,C}$ = 125.8 Hz, *cis*-CO), 199.0 (d_{sat}, $^2J_{P,C}$ = 27.4 Hz, $^1J_{W,C}$ = 138.7 Hz, *trans*-CO).

²⁹Si{¹H} NMR (99.3 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = -12.5 (d, $^2J_{P,Si}$ = 16.8 Hz, SiMeCl₂), 0.6 (d_{sat}, $^2J_{P,Si}$ = 5.6 Hz, SiMe₃), 2.6 (d, $^2J_{P,Si}$ = 9.4 Hz, SiMe₃).

³¹P NMR (121.4 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 89.7 (dd_{sat}, $^1J_{W,P}$ = 281.7 Hz, $^1J_{P,H}$ = 339.0 Hz, $^2J_{P,H}$ = 2.8 Hz).

MS (EI, 70 eV, ^{184}W , ausgewählte Signale): m/z (%) = 643.9 (18) $[\text{M}]^{++}$, 615.9 (7) $[\text{M-CO}]^{++}$, 687.95 (37) $[\text{M-2 CO}]^{++}$, 559.95 (18) $[\text{M-3CO}]^{++}$, 531.9 (18) $[\text{M-4CO}]^{++}$, 523.9 (38) $[\text{M-5CO}]^{++}$, 73.1 (100) $[\text{TMS}]^{++}$.

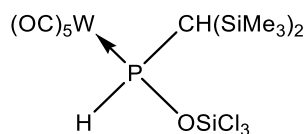
IR (ATR Diamant, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}], ausgewählte Banden): 2348 (w, $\nu(\text{PH})$), 2073 (s, $\nu(\text{CO})$), 1986 (w, $\nu(\text{CO})$), 1906 (vs, $\nu(\text{CO})$), 1255 (vs, $\nu(\text{P-O-Si})$).

Elementaranalyse:

	C	H
berechnet	24.20	3.59
gefunden	24.97	3.77
Abweichung (%)	3.2	5.0

Einkristallröntgenstrukturanalyse: GSTR622

5.1.4 Pentacarbonyl[trichlorsiloxy{bis(trimethylsilyl)methyl}phosphan- κP]wolfram(0) (7d^{Si})



Aufarbeitung: Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck (10^{-2} mbar) entfernt. Anschließend wurde der Rückstand viermal mit je 5 mL *n*-Pentan extrahiert, um das Produkt von dem entstandenen Salz abzutrennen. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck (10^{-2} mbar) wurde das Produkt als beige-weißer Feststoff erhalten.

Summenformel: $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{Cl}_3\text{O}_6\text{PSi}_3\text{W}$

Molare Masse: 665.705 g/mol

Schmelzpunkt: 87 °C

Ausbeute: 69 %

^1H NMR (500.1 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = -0.03 (s, 9 H, Si- CH_3), 0.22 (s, 9 H, Si- CH_3), 0.87 (d, 1 H, $^2J_{\text{P,H}} = 5.3$ Hz, P- CH), 8.46 (dd, 1 H, $^1J_{\text{P,H}} = 340.9$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 0.9$ Hz, PH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR 125.5 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 0.0 (d_{sat} , $^3J_{\text{P,C}} = 2.4$ Hz, $^1J_{\text{Si,C}} = 52.9$ Hz, Si- CH_3), 1.8 (d_{sat} , $^3J_{\text{P,C}} = 3.6$ Hz, $^1J_{\text{Si,C}} = 53.2$ Hz, Si- CH_3), 26.6 (d_{sat} , $^1J_{\text{P,C}} = 8.5$ Hz, $^1J_{\text{Si,C}} = 33.6$ Hz, P-C), 196.4 (d_{sat} , $^2J_{\text{P,C}} = 7.2$ Hz,

$^1J_{W,C} = 125.7$ Hz, *cis*-CO), 198.6 (d_{sat}, $^2J_{P,C} = 28.5$ Hz, $^1J_{W,C} = 138.4$ Hz, *trans*-CO).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (99.3 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = -44.6 (d, $^2J_{P,S} = 17.0$ Hz, SiCl_3), 0.9 (d, $^2J_{P,Si} = 5.7$ Hz, SiMe_3), 2.9 (d, $^2J_{P,Si} = 9.6$ Hz, SiMe_3).

^{31}P NMR (121.4 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 98.8 (dd_{sat}, $^1J_{W,P} = 285.0$ Hz, $^1J_{P,H} = 340.9$ Hz, $^2J_{P,H} = 4.9$ Hz).

MS (EI, 70 eV, ^{184}W , ausgewählte Signale): m/z (%) = 663.9 (10) $[\text{M}]^{++}$, 635.9 (4) $[\text{M-CO}]^{++}$, 607.9 (12) $[\text{M-2 CO}]^{++}$, 579.9 (17) $[\text{M-3CO}]^{++}$, 551.9 (9) $[\text{M-4CO}]^{++}$, 523.9 (16) $[\text{M-5CO}]^{++}$, 73.0 (100) $[\text{TMS}]^{++}$.

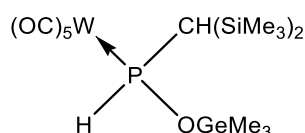
IR (ATR Diamant, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}], ausgewählte Banden): 2357 (w, $\nu(\text{PH})$), 2075 (vs, $\nu(\text{CO})$), 1989 (m, $\nu(\text{CO})$), 1958 (sh, $\nu(\text{CO})$), 1908 (vs, $\nu(\text{CO})$), 1254 (vs, $\nu(\text{P-O-Si})$).

Elementaranalyse:

	C	H
berechnet	21.65	3.03
gefunden	22.62	3.18
Abweichung (%)	4.5	5.0

Einkristallröntgenstrukturanalyse: GSTR651

5.1.5 Pentacarbonyl[trimethylgermoxy{bis(trimethylsilyl)methyl}phosphan- κP]wolf-ram(0) (7a^{Ge})



Aufarbeitung: Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck (10^{-2} mbar) entfernt. Anschließend wurde der Rückstand viermal mit je 5 mL *n*-Pentan extrahiert, um das Produkt von dem entstandenen Salz abzutrennen. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck (10^{-2} mbar) wurde das Produkt als beige-weißer Feststoff erhalten.

Summenformel: $\text{C}_{15}\text{H}_{29}\text{GeO}_6\text{PSi}_2\text{W}$

Molare Masse: 649.005 g/mol

Schmelzpunkt: 60 °C

Ausbeute: 81 %

^1H NMR (500.1 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 0.05 (s, 9 H, Si- CH_3), 0.27 (s, 9 H, Si- CH_3), 0.29 (s, 9 H, Ge- CH_3), 0.87 (d, 1 H, $^1J_{\text{P,H}} = 1.4$ Hz, P-CH), 8.22 (dd, 1 H, $^1J_{\text{P,H}} = 315.0$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 0.6$ Hz, PH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR 125.5 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 0.4 (d_{sat} , $^3J_{\text{P,C}} = 2.0$ Hz, $^1J_{\text{Si,C}} = 52.4$ Hz, Si- CH_3), 1.7 (d, $^3J_{\text{P,C}} = 1.3$ Hz, Ge- CH_3), 2.3 (d_{sat} , $^3J_{\text{P,C}} = 3.1$ Hz, $^1J_{\text{Si,C}} = 52.7$ Hz, Si- CH_3), 27.4 (d_{sat} , $^1J_{\text{P,C}} = 10.4$ Hz, $^1J_{\text{Si,C}} = 35.9$ Hz, P-C), 198.4 (d_{sat} , $^2J_{\text{P,C}} = 7.9$ Hz, $^1J_{\text{W,C}} = 125.8$ Hz, *cis*-CO), 200.3 (d_{sat} , $^2J_{\text{P,C}} = 22.9$ Hz, $^1J_{\text{W,C}} = 139.5$ Hz, *trans*-CO).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (99.3 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = -0.1 (d_{sat} , $^2J_{\text{P,Si}} = 6.0$ Hz, $^1J_{\text{Si,C}} = 52.6$ Hz, SiMe₃), 1.4 (d_{sat} , $^2J_{\text{P,Si}} = 9.5$ Hz, $^1J_{\text{Si,C}} = 51.3$ Hz, SiMe₃).

^{31}P NMR (121.4 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 75.7 (d_{sat} , $^1J_{\text{W,P}} = 270.5$ Hz, $^1J_{\text{P,H}} = 315.3$ Hz).

MS (EI, 70 eV, ^{184}W , ausgewählte Signale): m/z (%) = 650.0 (48) [M]⁺⁺, 622.0 (35) [M-1 CO]⁺⁺, 147.1 (62) [C₃H₈OPSi₂]⁺⁺, 119.0 (72) [Me₃Ge]⁺⁺, 73.0 (100) [SiMe₃]⁺⁺.

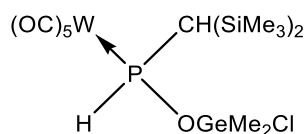
IR (ATR Diamant, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹], ausgewählte Banden): 2367 (w, $\nu(\text{PH})$), 2065 (s, $\nu(\text{CO})$), 1974 (m, $\nu(\text{CO})$), 1946 (m, $\nu(\text{CO})$), 1886 (vs, $\nu(\text{CO})$).

Elementaranalyse:

	C	H
berechnet	27.76	4.50
gefunden	28.26	4.51
Abweichung (%)	1.8	0.2

Einkristallröntgenstrukturanalyse: GSTR654

5.1.6 Pentacarbonyl[chlor(dimethyl)germoxy{bis(trimethylsilyl)methyl}phosphan- κP]wolfram(0) (**7b**^{Ge})



Aufarbeitung: Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck (10^{-2} mbar) entfernt. Anschließend wurde der Rückstand viermal mit je 5 mL *n*-Pentan extrahiert, um das Produkt von dem entstandenen Salz abzutrennen. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck (10^{-2} mbar) wurde das Produkt als beige-weißer Feststoff erhalten.

Summenformel: $C_{14}H_{26}ClGeO_6PSi_2W$

Molare Masse: 669.42 g/mol

Schmelzpunkt: 62 °C

Ausbeute: 76 %

1H NMR (500.1 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 0.07 (s, 9 H, Si- CH_3), 0.26 (s, 9 H, Si- CH_3), 0.46 (s, 3 H, Ge- CH_3), 0.62 (s, 3 H, Ge- CH_3), 0.95 (s, 1 H, P- CH), 8.38 (dd, 1 H, $^1J_{P,H} = 325.9$ Hz, $^3J_{H,H} = 1.5$ Hz, PH).

$^{13}C\{^1H\}$ NMR 125.8 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 0.4 (d_{sat} , $^3J_{P,C} = 1.7$ Hz, $^1J_{Si,C} = 52.2$ Hz, Si- CH_3), 2.3 (d_{sat} , $^3J_{P,C} = 3.4$ Hz, $^1J_{Si,C} = 52.5$ Hz, Si- CH_3), 6.3 (d, $^3J_{P,C} = 0.7$ Hz, Ge- CH_3), 6.3 (d, $^3J_{P,C} = 0.8$ Hz, Ge- CH_3), 27.3 (d_{sat} , $^1J_{P,C} = 8.7$ Hz, $^1J_{Si,C} = 35.2$ Hz, P-C), 197.9 (d_{sat} , $^2J_{P,C} = 7.6$ Hz, $^1J_{W,C} = 125.7$ Hz, *cis*-CO), 199.9 (d_{sat} , $^2J_{P,C} = 24.4$ Hz, $^1J_{W,C} = 138.8$ Hz, *trans*-CO).

$^{29}Si\{^1H\}$ NMR (99.3 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 0.1 (d, $^2J_{P,Si} = 5.5$ Hz, SiMe₃), 1.9 (d, $^2J_{P,Si} = 9.0$ Hz, SiMe₃).

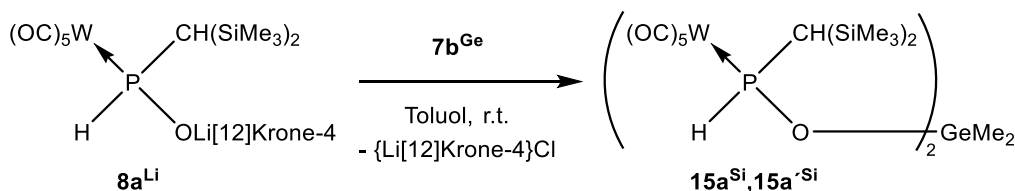
^{31}P NMR (121.4 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 81.5 (d_{sat} , $^1J_{W,P} = 273.7$ Hz, $^1J_{P,H} = 325.7$ Hz).

MS (EI, 70 eV, ^{184}W , ausgewählte Signale): m/z (%) = 670.0 (12) [M]⁺⁺, 642.0 (8) [M-1 CO]⁺⁺, 614.0 (10) [M-2 CO]⁺⁺, 586.0 (12) [M-3 CO]⁺⁺, 558.0 (68) [M-4 CO]⁺⁺, 529.9 (21) [M-5 CO]⁺⁺, 146.9 (48) [C₃H₈OPSi₂]⁺⁺, 73.0 (100) [SiMe₃]⁺⁺.

IR (ATR Diamant, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹], ausgewählte Banden): 2363 (w, ν (PH)), 2069 (s, ν (CO)), 1979 (sh, ν (CO)), 1895 (vs, ν (CO)).

Elementaranalyse:

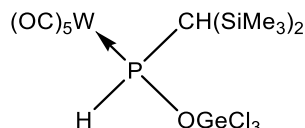
	C	H
berechnet	25.12	3.92
gefunden	25.44	3.90
Abweichung (%)	1.3	0.5

Einkristallröntgenstrukturanalyse: GSTR6625.1.6.1 Umsetzung von Komplex **7b^{Ge}** mit **8a^{Li}** zu Komplex **15a^{Ge}**, **15a^{Si}**

Zu einer Suspension von 97.8 mg Phosphinitokomplex **8a^{Li}** in 3.5 mL Toluol wurde eine Lösung von 91.6 mg Komplex 3 in 2.0 mL Toluol getropft. Die Reaktionslösung wurde für eine Dauer von drei Tagen gerührt. Abschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck (10^{-2} mbar) entfernt.

³¹P NMR (121.4 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 82.2 (d_{br}, HWB = 49.8 Hz, $^1J_{\text{P,H}} = 324.2$ Hz), 81.6 (d_{br}, $^1J_{\text{P,H}} = 324.2$ Hz).

MS (EI, 70 eV, ¹⁸⁴W, ausgewählte Signale): m/z (%) = 1165.5 (0.15) [M]⁺⁺, 1026.0 (0.1) [M-5CO]⁺⁺, 842.0 (0.15) [M-W(CO)₅]⁺⁺, 812.2 (0.85) [M-W(CO)₅-2Me]⁺⁺, 73.0 (100) [SiMe₃]⁺⁺.

5.1.7 Pentacarbonyl[trimethylgermyoxy{bis(trimethylsilyl)methyl}phosphan-κP]wolfram(0) (**7d^{Ge}**)

Aufarbeitung: Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck (10^{-2} mbar) entfernt. Anschließend wurde der Rückstand viermal mit je 5 mL *n*-Pentan extrahiert, um das Produkt von dem entstandenen Salz abzutrennen. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck (10^{-2} mbar) wurde das Produkt als beige-weißer Feststoff erhalten.

Summenformel: C₁₂H₂₀Cl₃GeO₆PSi₂W

Molare Masse: 710.25 g/mol

Schmelzpunkt: 86 °C

Ausbeute: 72 %

^1H NMR (500.1 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 0.13 (s_{br} , 9 H, HWB = 5.7 Hz, Si- CH_3), 0.24 (d, 9 H, HWB = 4.6 Hz, $^4J_{\text{P,H}} = 1.8$ Hz, Si- CH_3), 0.91-0.97 (m_{br} , 1 H, HWB = 39.8 Hz, P- CH), 8.55 (dm_{br} , 1 H, HWB = 9.8 Hz, $^1J_{\text{P,H}} = 334.2$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR 125.8 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 0.9 (d_{br} , HWB = 18.0 Hz, Si- CH_3), 2.2 (d_{br} , HWB = 10.7 Hz, Si- CH_3), 28.6 (d_{br} , HWB = 3.1 Hz + 5.3 Hz, $^1J_{\text{P,C}} = 24.2$ Hz, P-C), 196.7 (t_{sat} , HWB = 1.9 Hz + 2.7 Hz + 2.1 Hz, $^2J_{\text{P,C}} = 7.2$ Hz, $^1J_{\text{W,C}} = 125.9$ Hz, *cis*-CO), 198.5 (d_{sat} , HWB = 4.5 Hz + 4.5 Hz, $^2J_{\text{P,C}} = 29.0$ Hz, $^1J_{\text{W,C}} = 137.5$ Hz, *trans*-CO).

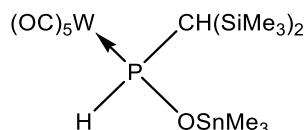
$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (99.3 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 0.5 (s_{br} , HWB = 11.5 Hz, SiMe₃), 2.1 (s_{br} , HWB = 12.2 Hz, SiMe₃).

^{31}P NMR (121.4 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 100.9 ($d_{\text{sat,br}}$, HWB = 196.1 Hz, $^1J_{\text{P,H}} = 323.3$ Hz).

MS (EI, 70 eV, ^{184}W , ausgewählte Signale): m/z (%) = 709.8 (36) [M]⁺⁺, 597.9 (5) [M-4CO]⁺⁺, 569.9 (4) [M-5CO]⁺⁺, 72.9 (100) [SiMe₃]⁺⁺.

IR (ATR Diamant, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹], ausgewählte Banden): 2293 (w, $\nu(\text{PH})$), 2075 (s, $\nu(\text{CO})$), 2000 (w, $\nu(\text{CO})$), 1965 (sh, $\nu(\text{CO})$), 1931 (s, $\nu(\text{CO})$), 1899 (vs, $\nu(\text{CO})$).

5.1.8 Pentacarbonyl[trimethylstannoxy{bis(trimethylsilyl)methyl}phosphan- κP]wolfram(0) (**7a^{Sn}**)



Aufarbeitung: Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck (10^{-2} mbar) entfernt. Anschließend wurde der Rückstand viermal mit je 5 mL *n*-Pentan extrahiert, um das Produkt von dem entstandenen Salz abzutrennen. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck (10^{-2} mbar) wurde das Produkt als beige-weißer Feststoff erhalten.

Summenformel: C₁₅H₂₉O₆PSi₂SnW

Molare Masse: 695.08 g/mol

Schmelzpunkt: 64°C

Ausbeute: 82 %

^1H NMR (500.1 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 0.07 (s, 9 H, Si- CH_3), 0.23 (s_{sat} , 9 H, $^2J_{117\text{Sn,H}} = 55.4$ Hz, $^2J_{119\text{Sn,H}} = 57.9$ Hz, Sn- CH_3), 0.29 (s, 9 H, Si- CH_3), 0.88 (s, 1 H, P- CH), 8.35 (dd, 1 H, $^1J_{\text{P,H}} = 311.6$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 0.9$ Hz, PH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR 125.5 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = -2.9 (s_{sat} , $^1J_{117\text{Sn,C}} = 374.0$ Hz, $^1J_{119\text{Sn,C}} = 391.4$ Hz, Sn- CH_3), 0.4 (d_{sat} , $^3J_{\text{P,C}} = 21.9$ Hz, $^1J_{\text{Si,C}} = 52.3$ Hz, Si- CH_3), 2.5 (d_{sat} , $^3J_{\text{P,C}} = 3.1$ Hz, $^1J_{\text{Si,C}} = 52.8$ Hz, Si- CH_3), 28.0 (d_{sat} , $^1J_{\text{P,C}} = 8.8$ Hz, $^1J_{\text{Si,C}} = 37.2$ Hz, P-C), 198.9 (d_{sat} , $^2J_{\text{P,C}} = 8.0$ Hz, $^1J_{\text{W,C}} = 125.7$ Hz, *cis*-CO), 201.1 (d_{sat} , $^2J_{\text{P,C}} = 21.6$ Hz, $^1J_{\text{W,C}} = 140.4$ Hz, *trans*-CO).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (99.4 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = -0.3 (d_{sat} , $^2J_{\text{P,Si}} = 6.1$ Hz, $^1J_{\text{Si,C}} = 52.5$ Hz, SiMe₃), 9.7 (d, $^2J_{\text{P,Si}} = 9.7$ Hz, $^1J_{\text{Si,C}} = 52.3$ Hz, SiMe₃).

^{31}P NMR (202.4 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 75.8 (d_{sat} , $^1J_{\text{W,P}} = 265.1$ Hz $^1J_{\text{P,H}} = 311.8$ Hz, $^2J_{117\text{Sn,H}} = 113.3$ Hz, $^2J_{119\text{Sn,H}} = 117.4$ Hz).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ NMR (186.4 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 173.7 (d, $^2J_{\text{Sn,P}} = 118.1$ Hz).

MS (EI, 70 eV, ^{184}W , ausgewählte Signale): m/z (%) = 696.0 (38) [M]⁺⁺, 668.0 (40) [M-1 CO]⁺⁺, 612.0 (20) [M-3 CO]⁺⁺, 770.0 (35) [M-4 CO]⁺⁺, 164.9 (42) [SnMe₃]⁺⁺, 73.0 (100) [SiMe₃]⁺⁺.

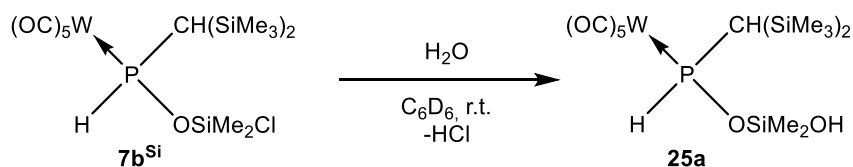
IR (ATR Diamant, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹], ausgewählte Banden): 2303 (w, ν (PH)), 2063 (s, ν (CO)), 1967 (sh, ν (CO)), 1941 (sh, ν (CO)), 1882 (vs, ν (CO)).

Elementaranalyse:

	C	H
berechnet	25.92	4.21
gefunden	27.06	4.57
Abweichung (%)	4.4	8.6

Einkristallröntgenstrukturanalyse: GSTR564

5.2 Hydrolysereaktionen von Tetreloxyphosphankomplexen

5.2.1 Hydrolyse von Pentacarbonyl[chlor(dimethyl)siloxy{bis(trimethylsilyl)methyl}]phosphan- κ P]wolfram(0) (**7b^{Si}**)

Zu einer Lösung von Komplex **7b^{Si}** in Benzol- d_6 wurden zwei Tropfen von mit Argon gesättigtem Wasser gegeben. Nach einer Stunde wurde das Lösungsmittel sowie alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck (10^{-2} mbar) entfernt.

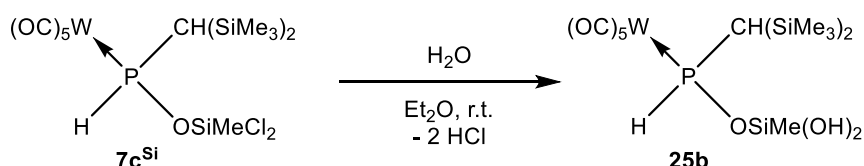
Summenformel: $C_{14}H_{27}O_7PSi_3W$

Molare Masse: 606.432 g/mol

1H NMR (500.1 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 0.04 (s, 9 H, Si- CH_3), 0.05 (s, 3 H, O-Si- CH_3), 0.09 (s, 3 H, O-Si- CH_3), 0.25 (s, 9 H, Si- CH_3), 0.84 (d, 1 H, P- CH , $^2J_{P,H} = 2.6$ Hz), 8.24 (dd, 1 H, $^1J_{P,H} = 330.5$ Hz, $^3J_{H,H} = 1.0$ Hz, PH).

$^{29}Si\{^1H\}$ NMR (99.3 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = -4.0 (d_{sat} , $^2J_{P,Si} = 11.5$ Hz, SiMe₂OH), 0.4 (d, $^2J_{P,Si} = 5.9$ Hz, SiMe₃), 2.0 (d, $^2J_{P,Si} = 6.6$ Hz, SiMe₃).

^{31}P NMR (202.4 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 76.2 (d_{sat} , $^1J_{W,P} = 274.7$ Hz $^1J_{P,H} = 330.5$ Hz).

5.2.2 Hydrolyse von Pentacarbonyl[dichlor(methyl)siloxy{bis(trimethylsilyl)methyl}]phosphan- κ P]wolfram(0) (**7c^{Si}**)

Zu einer Lösung von Komplex **7c^{Si}** in Diethylether wurden einem Tropfen von mit Argon gesättigtem Wasser gegeben. Nach einer Stunde wurde das Lösungsmittel sowie alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck (10^{-2} mbar) entfernt.

Summenformel: C₁₃H₂₅O₈PSi₃W

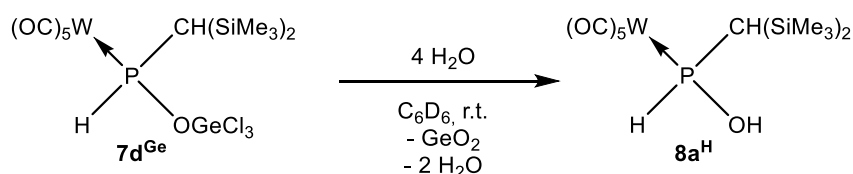
Molare Masse: 608.404 g/mol

¹H NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 0.05 (s, 9 H, Si-CH₃), 0.09 (s, 3 H, O-Si-CH₃), 0.29 (s, 9 H, Si-CH₃), 0.86 (d, 1 H, P-CH, ²J_{P,H} = 2.4 Hz), 8.34 (dd, 1 H, ¹J_{P,H} = 334.8 Hz, ³J_{H,H} = 1.1 Hz, PH).

²⁹Si{¹H} NMR (99.3 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = -44.1 (d_{sat}, ²J_{P,Si} = 9.9 Hz, SiMe(OH)₂), 0.6 (d, ²J_{P,Si} = 6.1 Hz, SiMe₃), 2.0 (d, ²J_{P,Si} = 9.7 Hz, SiMe₃).

³¹P NMR (202.4 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 77.7 (d_{sat}, ¹J_{W,P} = 274.3 Hz ¹J_{P,H} = 336.8 Hz).

5.2.3 Hydrolyse von Pentacarbonyl[trimethylgermyloxy{bis(trimethylsilyl)methyl}phosphan-κP]wolfram(0) (**7d^{Ge}**)



Zu einer Lösung von Komplex **7d^{Ge}** in Benzol-*d*₆ wurden einem Tropfen von mit Argon gesättigtem Wasser gegeben. Nach einer Stunde wurde das Lösungsmittel sowie alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck (10⁻² mbar) entfernt.

Summenformel: C₁₂H₂₁O₆PSi₂W

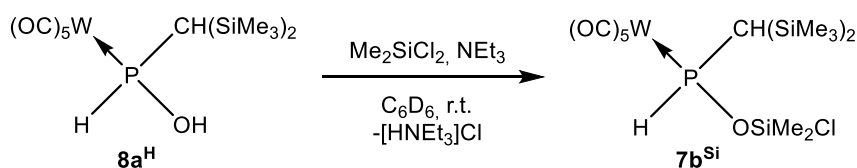
Molare Masse: 532.278 g/mol

¹H NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = -0.02 (s, 9 H, Si-CH₃), 0.15 (s, 9 H, Si-CH₃), 0.87 (d, 1 H, ²J_{P,H} = 3.3 Hz, P-CH), 1.57 (d, 1 H, ⁴J_{P,H} = 1.7 Hz, Si-OH), 7.53 (dd, 1 H, ¹J_{P,H} = 344.0 Hz, ³J_{H,H} = 3.2 Hz, PH).

¹³C{¹H} NMR 125.5 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 0.1 (d_{sat}, ³J_{P,C} = 3.1 Hz, ¹J_{Si,C} = 52.7 Hz, Si-CH₃), 2.3 (d_{sat}, ³J_{P,C} = 3.1 Hz, ¹J_{Si,C} = 52.9 Hz, Si-CH₃), 24.5 (d_{sat}, ¹J_{P,C} = 10.8 Hz, ¹J_{Si,C} = 34.7 Hz, P-C), 197.1 (d_{sat}, ²J_{P,C} = 7.5 Hz, ¹J_{W,C} = 125.4 Hz, *cis*-CO), 199.7 (d_{sat}, ²J_{P,C} = 24.0 Hz, ¹J_{W,C} = 139.8 Hz, *trans*-CO).

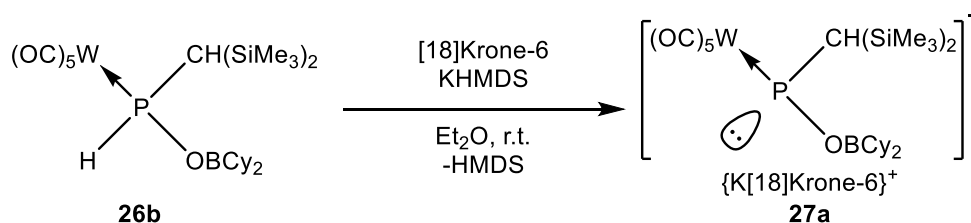
²⁹Si{¹H} NMR (99.3 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 0.8 (d, ²J_{P,Si} = 6.1 Hz, SiMe₃), 1.4 (d, ²J_{P,Si} = 7.2 Hz, SiMe₃).

³¹P NMR (202.4 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 84.6 (d_{sat}, ¹J_{W,P} = 263.9 Hz ¹J_{P,H} = 344.1 Hz).

5.2.3.1 Reaktion von Pentacarbonyl[hydroxy{bis(trimethylsilyl)methyl}phosphan- κ P}]wolfram(0) (**8a^H**) mit Dichlordimethylsilan

Zu einer Lösung von Komplex **8a^H** in Benzol-*d*⁶ wurde ein Tropfen Dichlordimethylsilan und anschließend ein Tropfen Triethylamin gegeben.

³¹P NMR (202.4 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 82.3 (d_{sat} , $^1J_{\text{W,P}} = 278.5$ Hz, $^1J_{\text{P,H}} = 334.2$ Hz).

5.3 Synthese von {Kalium[18]Krone-6}pentacarbonyl[dicyclohexylboroxy{bis(trimethylsilyl)methyl}phosphanido- κ P}]wolfram(0) (**27a**)

Zu einer Suspension von Komplex **26b** (1103.7 mg, 1.56 mmol) in 16 mL Diethylether wurde bei Raumtemperatur langsam eine Lösung von [18]Krone-6 (411.5 mg, 1.56 mmol) und KHMDS (310.8 mg, 1.56 mmol) in 16 mL Diethylether getropft. Die Reaktionslösung wurde anschließend für eine Dauer von 30 Minuten gerührt.

Aufarbeitung: Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck (10^{-2} mbar) entfernt. Anschließend wurde der Rückstand fünfmal mit je 6 mL *n*-Pentan gewaschen. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck (10^{-2} mbar) wurde das Produkt (1267.6 mg, 1.25 mmol) als orangener Feststoff erhalten.

Summenformel: C₃₆H₆₅BKO₁₂PSi₂W

Molare Masse: 1010.8 g/mol

Schmelzpunkt: 85 °C

Ausbeute: 80 %

^1H NMR (500.1 MHz, THF- d_8): δ [ppm] = 0.07 (d, 9 H, $^3J_{\text{P,C}} = 1.6$ Hz, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.19 (s, 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.89 (dd, 1 H, $^2J_{\text{P,H}} = 6.9$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$ Hz P-CH), 1.18-1.68 (m, 22 H, CH_2).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (96.3 MHz, THF- d_8): δ [ppm] = 51.2 (s).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR 125.8 MHz, THF- d_8): δ [ppm] = 1.1 (d_{sat} , $^1J_{\text{Si,C}} = 51.1$ Hz, $^3J_{\text{P,C}} = 13.6$ Hz, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 4.2 (s_{sat} , $^1J_{\text{Si,C}} = 51.0$ Hz, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 27.7 (d, $^1J_{\text{P,C}} = 9.8$ Hz, P-C), 28.2-28.9 (10x s, CH_2), 31.8 (d, $^3J_{\text{P,C}} = 8.0$ Hz, B-CH), 71.0 (s, O- CH_2), 207.2 (d_{sat} , $^1J_{\text{W,P}} = 127.8$ Hz, $^2J_{\text{P,C}} = 5.6$ Hz, *cis*-CO), 210.9 (d, $^1J_{\text{W,P}} = 153.6$ Hz, $^2J_{\text{P,C}} = 15.1$ Hz, *trans*-CO).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (199.7 MHz, THF- d_8): δ [ppm] = -5.9 (d, $^2J_{\text{P,Si}} = 32.2$ Hz, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), -2.0 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).

^{31}P NMR (121.5 MHz, THF- d_8): δ [ppm] = 190.2 (s_{sat} , $^1J_{\text{W,P}} = 71.8$ Hz).

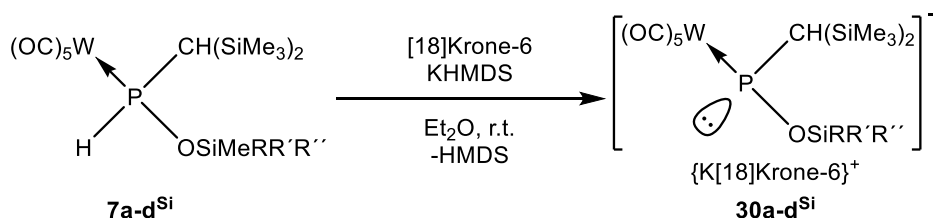
MS (ESI positiv, m/z (%)) = 303.1 (100) $[\text{M}]^{*+}$.

MS (ESI negativ, m/z (%)) = 707.2 (50) $[\text{M}]^*$, 678.9 (12) $[\text{M}-\text{CO}]^*$, 623.1 (6) $[\text{M}-3 \text{CO}]^*$, 531.0 (12) $[\text{M}-(\text{C}_2\text{B})+\text{H}]^*$, 461.3 (100) $[\text{M}-(\text{C}_2\text{B})-2(\text{CO})-\text{CH}_2+\text{H}]^*$.

IR (ATR Diamant, $\tilde{\nu}$ $[\text{cm}^{-1}]$, ausgewählte Banden): 2028 (m, $\nu(\text{CO})$), 1929 (sh, $\nu(\text{CO})$), 1901 (s, $\nu(\text{CO})$), 1873 (vs, $\nu(\text{CO})$), 1844 (vs, $\nu(\text{CO})$).

UV/VIS (Et_2O): λ_{max} [nm] / (abs.) = 422 (0.230). $\epsilon_{422} = 1.3949 \cdot 10^{-4} \frac{\text{L}}{\text{mg} \cdot \text{cm}}$.

5.4 Synthese von Siloxyphosphanidokomplexen



Zu einer Lösung des entsprechenden Siloxyphosphankomplexes in Diethylether wurde bei Raumtemperatur langsam eine Lösung von [18]Krone-6 und KHMDS in Diethylether getropft. Anschließend wurde die Reaktionslösung für eine Dauer von 20 Minuten gerührt.

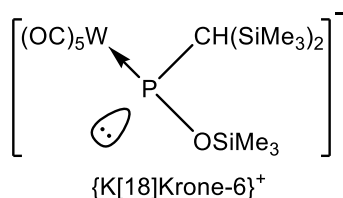
Tabelle 9.3 Liste der synthetisierten Komplexe.

Komplex	R	R'	R''
30a^{Si}	Me	Me	Me
30b^{Si}	Me	Me	Cl
30c^{Si}	Me	Cl	Cl
30d^{Si}	Cl	Cl	Cl

Tabelle 5.4: Mengen der verwendeten Edukte und der erhaltenen Produkte (A = Ausbeute).

KHMDS		[18]Krone-6		Edukt		Produkt				
m	n	m	n	m	n	m	n	A		
[mg]	[mmol]	[mg]	[mmol]	[mg]	[mmol]	[mg]	[mmol]	[%]		
26.7	0.13	35.4	0.13	7a^{Si}	81.0	0.13	30a^{Si}	-	-	-
405.9	2.04	537.6	2.04	7b^{Si}	1272.0	2.04	30b^{Si}	1651.0	1.78	87.5
129.5	0.65	171.5	0.65	7c^{Si}	419.0	0.65	30c^{Si}	454.7	0.48	73.0
9.1	0.05	12.1	0.05	7d^{Si}	30.5	0.05	30d^{Si}	-	-	-

5.4.1 {Kalium[18]Krone-6}pentacarbonyl[trimethylsiloxy{bis(trimethylsilyl)methyl}phosphanido-κP]wolfram(0) (**30a^{Si}**)



Das Produkt wurde selektiv gebildet, ließ sich jedoch infolge ähnlicher Lösungseigenschaften nicht vom Nebenprodukt trennen; infolgedessen wurde die Produktmischung charakterisiert.

Summenformel: C₂₇H₅₂KO₁₂PSi₃W

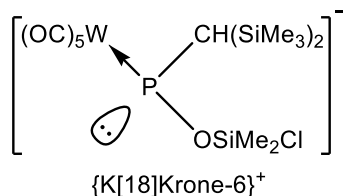
Molare Masse: 906.868 g/mol

¹H NMR (300.1 MHz, THF-*d*₈): δ [ppm] = 0.06 (s, 18 H, Si(CH₃)₃), 0.17 (s, 9 H, OSi(CH₃)₃), 1.63 (s, 1 H, P-CH), 3.63 (s, 24 H, CH₂).

²⁹Si{¹H} NMR (59.6 MHz, THF-*d*₈): δ [ppm] = -6.1 (d, ²J_{P,Si} = 26.9 Hz, SiMe₃), -1.2 (d, ²J_{P,Si} = 3.2 Hz, SiMe₃), 7.9 (d, ²J_{P,Si} = 11.7 Hz, O-SiMe₂).

^{31}P NMR (121.4 MHz, THF- d_8): δ [ppm] = 190.6 (s_{sat} , $^1J_{\text{W,P}} = 68.2$ Hz).

5.4.2 {Kalium[18]Krone-6}pentacarbonyl[chlor(dimethyl)siloxy{bis(trimethylsilyl)methyl}phosphanido- κP]wolfram(0) (**30b^{Si}**)



Aufarbeitung: Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck (10^{-2} mbar) entfernt. Anschließend wurde der Rückstand fünfmal mit je 3 mL *n*-Pentan gewaschen. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck (10^{-2} mbar) wurde das Produkt als orangener Feststoff erhalten.

Summenformel: $\text{C}_{26}\text{H}_{49}\text{ClKO}_{12}\text{PSi}_3\text{W}$

Molare Masse: 927.283 g/mol

Schmelzpunkt: 89 °C

Ausbeute: 88 %

^1H NMR (300.1 MHz, THF- d_8): δ [ppm] = 0.07 (d, 9 H, $^4J_{\text{P,H}} = 1.2$ Hz, Si(CH₃)₃), 0.19 (s, 9 H, Si(CH₃)₃), 0.36 (s, 3 H, O-SiCH₃), 0.42 (s, 3 H, O-SiCH₃), 1.68 (s, 1 H, P-CH), 3.62 (s, 24 H, CH₂).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR 75.5 MHz, THF- d_8): δ [ppm] = 1.6 (d_{sat} , $^3J_{\text{P,H}} = 12.6$ Hz, $^1J_{\text{Si,C}} = 51.5$ Hz, Si(CH₃)₃), 3.7 (d, $^3J_{\text{P,C}} = 5.2$ Hz, O-Si-CH₃), 3.8 (s_{sat} , $^1J_{\text{Si,C}} = 50.8$ Hz, Si(CH₃)₃), 4.0 (d, $^3J_{\text{P,C}} = 0.9$ Hz, O-Si-CH₃), 26.9 (d, $^1J_{\text{P,C}} = 70.8$ Hz, P-CH), 71.1 (s, CH₂), 206.8 (d_{sat} , $^1J_{\text{W,C}} = 127.6$ Hz, $^2J_{\text{P,C}} = 6.7$ Hz, *cis*-CO), 210.6 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 15.4$ Hz, *trans*-CO).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (59.6 MHz, THF- d_8): δ [ppm] = -5.7 (d, $^2J_{\text{P,Si}} = 27.5$ Hz, SiMe₃), -1.1 (d, $^2J_{\text{P,Si}} = 3.2$ Hz, SiMe₃), 6.0 (d, $^2J_{\text{P,Si}} = 11.9$ Hz, O-SiMe₂).

^{31}P NMR (121.4 MHz, THF- d_8): δ [ppm] = 214.5 (s_{sat} , $^1J_{\text{W,P}} = 72.1$ Hz).

MS (ESI positiv, m/z (%)) = 303.120 (100) [M]⁺.

MS (ESI negativ, m/z (%)) = 530.998 (40) [M-SiMe₂Cl+H]⁻.

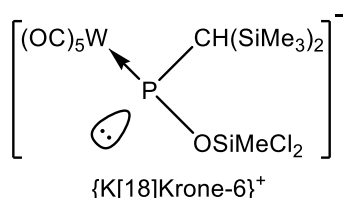
IR (ATR Diamant, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹], ausgewählte Banden): 2071 (w, $\nu(\text{CO})$), 2029 (m, $\nu(\text{CO})$), 1983 (sh, $\nu(\text{CO})$), 1933 (sh, $\nu(\text{CO})$), 1856 (vs, $\nu(\text{CO})$).

UV/VIS (Et₂O): λ_{max} [nm] / (abs.) = 432 (0.582). $\epsilon_{432} = 2.5606 \cdot 10^{-4} \frac{\text{L}}{\text{mg} \cdot \text{cm}}$.

Elementaranalyse:

	C	H
berechnet	33.68	5.33
gefunden	33.39	5.37
Abweichung (%)	0.9	1.0

5.4.3 {Kalium[18]Krone-6}pentacarbonyl[dichlor(methyl)siloxy{bis(trimethylsilyl)methyl}phosphanido- κP]wolfram(0) (**30c^{Si}**)



Aufarbeitung: Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck (10⁻² mbar) entfernt. Anschließend wurde der Rückstand fünfmal mit je 3 mL *n*-Pentan gewaschen. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck (10⁻² mbar) wurde das Produkt als orangener Feststoff erhalten.

Summenformel: C₂₅H₄₆Cl₂KO₁₂PSi₃W

Molare Masse: 947.698 g/mol

Schmelzpunkt: 96 °C

Ausbeute: 74 %

¹H NMR (500.1 MHz, THF-*d*₈): δ [ppm] = 0.08 (s, 9 H, Si(CH₃)₃), 0.20 (s, 9 H, Si(CH₃)₃), 0.70 (s, 3 H, O-SiCH₃), 1.77 (s, 1 H, P-CH), 3.61 (s, 24 H, CH₂).

¹³C{¹H} NMR 125.8 MHz, THF-*d*₈): δ [ppm] = 1.4 (d_{sat}, ³J_{P,C} = 12.3 Hz, ¹J_{Si,C} = 51.7 Hz, Si(CH₃)₃), 3.7 (s_{sat}, ¹J_{Si,C} = 51.0 Hz, Si(CH₃)₃), 6.2 (d_{sat}, ³J_{P,C} = 2.2 Hz, ¹J_{Si,C} = 92.5 Hz, O-Si-CH₃), 27.6 (d, ¹J_{P,C} = 71.7 Hz, P-CH), 71.1 (s, CH₂), 205.7 (d_{sat}, ¹J_{W,C} = 127.2 Hz, ²J_{P,C} = 6.7 Hz, *cis*-CO), 209.9 (d_{sat}, ¹J_{W,P} = 151.0 Hz, ²J_{P,C} = 15.2 Hz, *trans*-CO).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (99.4 MHz, THF- d_8): δ [ppm] = -17.0 (d, $^2J_{\text{P,Si}}$ = 11.2 Hz, O-Si-Me), -5.5 (d, $^2J_{\text{P,Si}}$ = 28.2 Hz, SiMe₃), -1.1 (d_{sat}, $^2J_{\text{P,Si}}$ = 3.3 Hz, $^1J_{\text{Si,C}}$ = 50.8 Hz, SiMe₃).

^{31}P NMR (202.5 MHz, THF- d_8): δ [ppm] = 245.0 (s_{sat} , $^1J_{\text{W,P}}$ = 74.4 Hz).

MS (ESI positiv, m/z (%)) = 303.120 (100) [M]⁺.

MS (ESI negativ, m/z (%)) = 530.998 (100) [M-SiMe₂Cl+H]⁻.

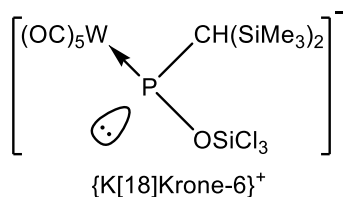
IR (ATR Diamant, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹], ausgewählte Banden): 2073 (w, $\nu(\text{CO})$), 2033 (m, $\nu(\text{CO})$), 1986 (sh, $\nu(\text{CO})$), 1932 (sh, $\nu(\text{CO})$), 1861 (vs, $\nu(\text{CO})$).

UV/VIS (Et₂O): λ_{max} [nm] / (abs.) = 422 (0.866). ϵ_{422} = $1.8954 \cdot 10^{-4} \frac{\text{L}}{\text{mg} \cdot \text{cm}}$.

Elementaranalyse:

	C	H
berechnet	31.68	4.89
gefunden	31.55	4.91
Abweichung (%)	0.4	0.4

5.4.4 {Kalium[18]Krone-6}pentacarbonyl[trichlorsiloxy{bis(trimethylsilyl)methyl}]phosphanido- κP wolfram(0) (**30d^{Si}**)



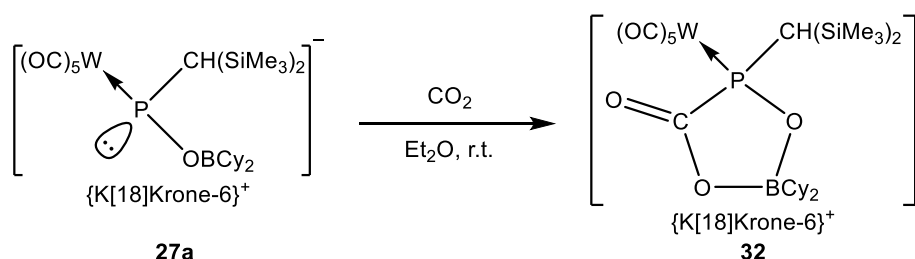
Das Produkt wurde hochselektiv gebildet, ließ sich jedoch aufgrund dessen Instabilität nicht isolieren; infolgedessen wurde die Produktmischung charakterisiert.

Summenformel: C₂₃H₄₀Cl₃KO₁₂PSi₃W

Molare Masse: 968.113 g/mol

^{31}P NMR (121.4 MHz, THF- d_8): δ [ppm] = 278.6 (s_{sat} , $^1J_{\text{W,P}}$ = 76.2 Hz).

5.5 Synthese Bor-haltiger heterozyklischer Phosphankomplexe

5.5.1 Synthese von {Kalium[18]Krone-6}pentacarbonyl[2-dicyclohexyl-4-bis(trimethylsilyl)methyl]-1,3,4,2-dioxaphosphaborolan-5-onido- κP]wolfram(0) (**32**)

Eine Lösung von Komplex **27a** (112.5 mg, 0.11 mmol) in 7 mL Diethylether wurde unter CO_2 -Atmosphäre für 18 Stunden gerührt.

Aufarbeitung: Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck (10^{-2} mbar) entfernt. Anschließend wurde der Rückstand viermal mit je 1.5 mL *n*-Pentan gewaschen. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck (10^{-2} mbar) wurde das Produkt als weißer Feststoff (71.0 mg, 0.07 mmol) erhalten.

Summenformel: $\text{C}_{37}\text{H}_{65}\text{BKO}_{14}\text{PSi}_2\text{W}$

Molare Masse: 1054.805 g/mol

Zersetzungstemperatur: 163 °C

Ausbeute: 61 %

^1H NMR (500.1 MHz, THF- d_8): δ [ppm] = 0.26 (s, 9 H, Si- CH_3), 0.36 (s, 9 H, Si- CH_3), 1.27 (d, 1 H, $^2J_{\text{P,H}} = 2.4$ Hz, CH), 1.01- 1.87 (m, 22 H, Cy-CH, Cy- CH_2), 3.64 (s, 24 H, O- CH_2).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (96.3 MHz, THF- d_8): δ [ppm] = 13.8 (s).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR 125.8 MHz, THF- d_8): δ [ppm] = 2.8 (d, $^1J_{\text{Si,C}} = 51.7$ Hz, $^3J_{\text{P,C}} = 1.2$ Hz, Si- CH_3), 2.9 (d, $^1J_{\text{Si,C}} = 52.4$ Hz, $^3J_{\text{P,C}} = 2.5$ Hz, Si- CH_3), 29.0-31.5 (s, 10x Cy- CH_2), 34.6 (d, $^1J_{\text{Si,C}} = 35.8$ Hz, $^3J_{\text{P,C}} = 6.0$ Hz, P-CH), 37.2 (d, $^1J_{\text{P,C}} = 118.5$ Hz, Cy-CH), 70.9 (s, O- CH_2), 183.3 (d, $^1J_{\text{P,C}} = 43.3$ Hz, P-CO), 199.5 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 8.3$ Hz, $^1J_{\text{W,C}} = 126.4$ Hz, *cis*-CO), 202.8 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 21.6$ Hz, $^1J_{\text{W,C}} = 141.2$ Hz, *trans*-CO).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (59.6 MHz, THF- d_8): δ [ppm] = -2.4 (d, $^2J_{\text{P,Si}} = 11.2$ Hz, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), -0.6 (d, $^2J_{\text{P,Si}} = 5.9$ Hz, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).

^{31}P NMR (121.4 MHz, THF- d_8): δ [ppm] = Isomer 1 (90 %): 86.0 (d_{sat} , $^1J_{\text{W,P}} = 267.4$ Hz, $^2J_{\text{P,H}} = 2.5$ Hz); Isomer 2 (10 %): 82.0 (d_{sat} , $^1J_{\text{W,P}} = 273.3$ Hz, $^2J_{\text{P,H}} = 18.0$ Hz).

MS (ESI positiv, m/z (%)) = 303.1 (100) [M] $^{++}$.

MS (ESI negativ, m/z (%)) = 751.2 (100) [M] $^+$, 707.2 (55) [M-CO $_2$] $^+$.

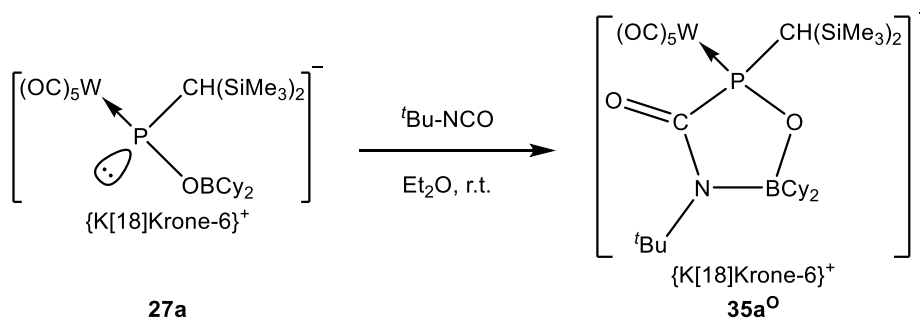
IR (ATR Diamant, $\tilde{\nu}$ [cm $^{-1}$], ausgewählte Banden): 2064 (m, $\nu(\text{CO})$), 1973 (w, $\nu(\text{CO})$), 1921 (s, $\nu(\text{CO})$), 1897 (s, $\nu(\text{CO})$), 1656 (m, $\nu(\text{C}=\text{O})$).

Elementaranalyse:

	C	H
berechnet	42.13	6.21
gefunden	43.28	6.54
Abweichung (%)	2.7	5.3

Einkristallröntgenstrukturanalyse: GSTR476

5.5.2 Synthese von {Kalium[18]Krone-6}pentacarbonyl[2-dicyclohexyl-5-{bis(trimethylsilyl)methyl}-3-trimethylsilyl-1,3,5,2-oxazaphosphaborolidin-4-onido- κP]wolfram(0) (**35a $^{\ominus}$**)



Eine Lösung von Komplex **27a** (202.2 mg, 0.20 mmol) in 6 mL Diethylether wurde langsam mit einer Lösung von *tert*-Butylisocyanat (100.0 μL , 0.88 mmol) in 2 mL Diethylether versetzt und für drei Stunden gerührt.

Aufarbeitung: Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck (10^{-2} mbar) entfernt. Anschließend wurde der Rückstand fünfmal mit je 1.0 mL Diethylether bei einer Temperatur von -40 °C gewa-

schen. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck (10^{-2} mbar) wurde das Produkt als beige-weißer Feststoff (71.8 mg, 0.07 mmol) erhalten.

Summenformel: $C_{41}H_{74}BKNO_{13}PSi_2W$

Molare Masse: 1109.929 g/mol

Schmelztemperatur: 182 °C

Ausbeute: 32 %

1H NMR (500.1 MHz, THF- d_8): δ [ppm] = 0.26 (s, 9 H, Si- CH_3), 0.33 (s, 9 H, Si- CH_3), 1.25 (d, 1 H, $^2J_{P,H} = 2.8$ Hz, P-CH), 1.02-1.92 (m, 22 H, Cy-CH, Cy- CH_2), 1.29 (s, 9 H, t Bu), 3.62 (s, 24 H, O- CH_2).

$^{11}B\{^1H\}$ NMR (96.3 MHz, THF- d_8): δ [ppm] = 14.1 (s).

$^{13}C\{^1H\}$ NMR 125.5 MHz, THF- d_8): δ [ppm] = 3.2 (d, $^3J_{P,C} = 2.4$ Hz, $^1J_{Si,C} = 52.8$ Hz, Si- CH_3), 3.5 (d, $^3J_{P,C} = 0.8$ Hz, $^1J_{Si,C} = 51.3$ Hz, Si- CH_3), 29.2-32.1 (s, 10x Cy- CH_2), 30.6 (s, t Bu- CH_3), 35.8 (d, $^1J_{P,C} = 8.0$ Hz, $^1J_{Si,C} = 37.0$ Hz, P-CH), 37.6 (d, $^3J_{P,C} = 26.1$ Hz, Cy-CH), 53.9 (d, $^3J_{P,C} = 15.4$ Hz, t Bu-C), 71.0 (s, O- CH_2), 169.2 (d, $^1J_{P,C} = 67.9$ Hz, P-CO), 200.4 (d_{sat} , $^2J_{P,C} = 8.7$ Hz, $^1J_{W,C} = 126.7$ Hz, *cis*-CO), 204.0 (d, $^2J_{P,C} = 21.0$ Hz, *trans*-CO).

$^{29}Si\{^1H\}$ NMR (59.6 MHz, THF- d_8): δ [ppm] = -2.9 (d, $^2J_{P,Si} = 10.9$ Hz, SiMe₃), -1.1 (d, $^2J_{P,Si} = 5.5$ Hz, SiMe₃).

^{31}P NMR (121.4 MHz, THF- d_8): δ [ppm] = Isomer 1 (95 %): 94.5 (s_{sat} , $^1J_{W,P} = 274.6$ Hz); Isomer 2 (5 %): 90.7 (d, $^2J_{P,H} = 16.6$ Hz).

MS (ESI positiv, m/z (%)) = 303.120 (50) [M]⁺⁺, 287.146 (100) [{Na[18]Krone-6}]⁺⁺, 282.191 (33) [{NH₄[18]Krone-6}]⁺⁺, 265.165 (4) [{H[18]Krone-6}]⁺⁺.

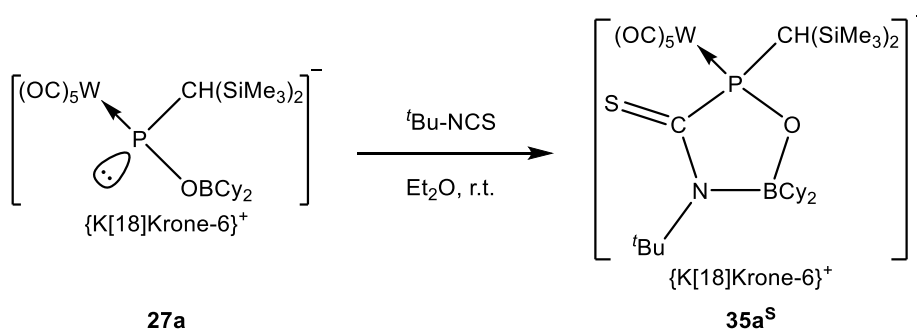
MS (ESI negativ, m/z (%)) = 806.243 (1) [M]⁻, 778.004 (0.3) [M-CO]⁻, 750.254 (1) [M-2CO]⁻, 558.031 (12) [M-(t Bu-N=BCy₂)]⁻, 502.041 (3) [M-(t Bu-N=BCy₂)-2CO]⁻, 458.963 (100) [M-(t Bu-N=BCy₂)-2CO-CO₂+H]⁻, 430.968 (77) [M-(t Bu-N=BCy₂)-3CO-CO₂+H]⁻, 356.976 (95) [M-(t Bu-N=BCy₂)-3CO-CO₂-TMS]⁻.

IR (ATR Diamant, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹], ausgewählte Banden): 2059 (m, ν (CO)), 1970 (m, ν (CO)), 1936 (s, ν (CO)), 1903 (vs, ν (CO)), 1877 (vs, ν (CO)), 1638 (m, ν (C=O)).

Elementaranalyse:

	C	H	N
berechnet	44.37	6.72	1.26
gefunden	41.31	6.29	1.13
Abweichung (%)	6.9	6.4	10.3

5.5.3 Synthese von {Kalium[18]Krone-6}pentacarbonyl[2-dicyclohexyl-5-{bis(trimethylsilyl)methyl}-3-*tert*-butyl-1,3,5,2-oxazaphosphaborolidin-4-thionido-κP]wolfram(0) (**35a^S**)



Eine Lösung von Komplex **27a** (159.0 mg, 0.16 mmol) in 6 mL Diethylether wurde langsam mit einer Lösung von *tert*-Butylisothiocyanat (100.0 μL , 0.79 mmol) in 2 mL Diethylether versetzt und für 21 Stunden gerührt.

Aufarbeitung: Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck (10^{-2} mbar) entfernt. Anschließend wurde der Rückstand dreimal mit je 0.5 mL Diethylether bei einer Temperatur von -40 °C gewaschen. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck (10^{-2} mbar) wurde das Produkt als beige-weißer Feststoff (128.4 mg, 0.11 mmol) erhalten.

Summenformel: $\text{C}_{41}\text{H}_{74}\text{BKNO}_{12}\text{PSSi}_2\text{W}$

Molare Masse: 1125.990 g/mol

Schmelztemperatur: 142 °C

Ausbeute: 73 %

^1H NMR (500.1 MHz, 347 K, THF-*d*₈): δ [ppm] = 0.32 (*s*_{br}, HWB = 17.9 Hz, 18 H, Si-CH₃), 1.10-1.94 (m, 23 H, Cy-CH, Cy-CH₂, P-CH), 1.44 (*s*, 9 H, *t*Bu).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (160.5 MHz, THF-*d*₈): δ [ppm] = 19.7 (*s*).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR 125.5 MHz, 347 K, THF- d_8): δ [ppm] = 3.8 (d_{sat} , $^3J_{\text{P,C}} = 2.2$ Hz, $^1J_{\text{Si,C}} = 52.0$ Hz, Si-CH₃), 4.4 (d_{sat} , $^3J_{\text{P,C}} = 1.6$ Hz, $^1J_{\text{Si,C}} = 51.5$ Hz, Si-CH₃), 29.1-32.9 (s, 10x Cy-CH₂), 28.5 (s, ^tBu-CH₃), 22.8 (d, $^1J_{\text{P,C}} = 22.8$ Hz, P-CH), 38.9 (d, $^3J_{\text{P,C}} = 133.1$ Hz, Cy-CH), 58.1 (d, $^3J_{\text{P,C}} = 22.2$ Hz, ^tBu-C), 71.0 (s, O-CH₂), 182.4 (d, $^1J_{\text{P,C}} = 45.8$ Hz, P-CS), 200.8 (d_{sat} , $^2J_{\text{P,C}} = 8.5$ Hz, $^1J_{\text{W,C}} = 126.6$ Hz, *cis*-CO), 203.3 (d_{sat} , $^2J_{\text{P,C}} = 22.8$ Hz, *trans*-CO).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (59.6 MHz, 347 K, THF- d_8): δ [ppm] = 0.7 (s, SiMe₃), 7.7 (s, SiMe₃).

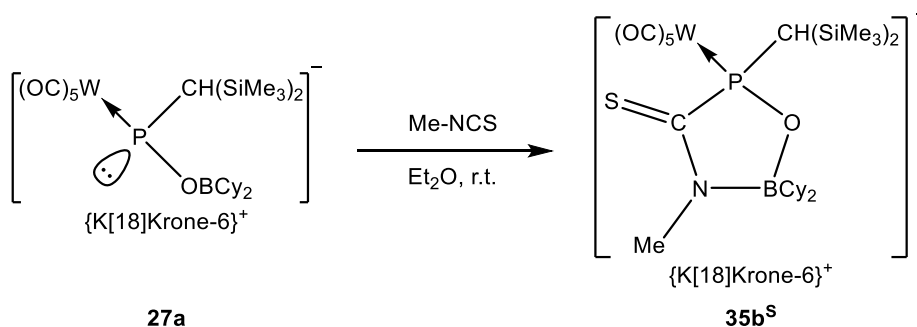
^{31}P NMR 202.4 MHz, THF- d_8): δ [ppm] = Isomer 1 (60 %): 128.3 (s_{sat} , $^1J_{\text{W,P}} = 276.7$ Hz); Isomer 2 (40 %): 127.9 (s_{sat} , $^1J_{\text{W,P}} = 277.4$ Hz).

MS (ESI positiv, m/z (%)) = 303.120 (11) [M]⁺⁺, 287.146 (32) [{Na[18]Krone-6}]⁺⁺, 282.191 (100) [{NH₄[18]Krone-6}]⁺⁺, 265.164 (10) [{H[18]Krone-6}]⁺⁺.

MS (ESI negativ, m/z (%)) = 1149.031 (13) [{2M-(^tBuN=BCy₂)+H}]⁻, 574.011 (100) [M-(^tBuN=BCy₂)]⁻, 546.017 (74) [M-(^tBuN=BCy₂)-CO]⁻, 518.021 (85) [M-(^tBuN=BCy₂)-2CO]⁻, 458.966 (17) [M-(^tBuN=BCy₂)-2CO-COS+H]⁻, 430.971 (5) [M-(^tBuN=BCy₂)-3CO-COS+H]⁻, 356.979 (85) [M-(^tBuN=BCy₂)-3CO-COS-TMS]⁻.

IR (ATR Diamant, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹], ausgewählte Banden): 2059 (m, $\nu(\text{CO})$), 1972 (m, $\nu(\text{CO})$), 1935 (s, $\nu(\text{CO})$), 1898 (vs, $\nu(\text{CO})$), 1872 (vs, $\nu(\text{CO})$), 1557 (m, $\nu(\text{C}=\text{S})$).

5.5.4 Synthese von {Kalium[18]Krone-6}pentacarbonyl[2-dicyclohexyl-5-{bis(trimethylsilyl)methyl}methyl]-3-methyl-1,3,5,2-oxazaphosphaborolidin-4-thionido- κP]wolfram(0) (**35b^S**)



Eine Lösung von Komplex **27a** (60.1 mg, 0.06 mmol) in 6 mL Diethylether wurde langsam mit einer Lösung von Methylisothiocyanat (7.4 mg, 0.10 mmol) in 2 mL Diethylether versetzt und für zwei Stunden gerührt.

Aufarbeitung: Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck (10^{-2} mbar) entfernt. Anschließend wurde der Rückstand viermal mit je 1.0 mL *n*-Pentan gewaschen. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck (10^{-2} mbar) wurde das Produkt als beige-weißer Feststoff (44.9 mg, 0.04 mmol) erhalten.

Summenformel: $C_{38}H_{68}BKNO_{12}PSSi_2W$

Molare Masse: 1083.909 g/mol

Schmelztemperatur: 128 °C

Ausbeute: 70 %

1H NMR (500.1 MHz, THF- d_8): δ [ppm] = Isomer 1: 0.25 (s, 9 H, Si-CH₃), 0.29 (s, 9 H, Si-CH₃), 1.05-1.86 (m, 23 H, Cy-CH, Cy-CH₂, P-CH), 2.99 (s, 3 H, N-CH₃), 3.62 (s, 24 H, O-CH₂). Isomer 2: 0.38 (s, 18 H, Si-CH₃), 1.05-1.86 (m, 23 H, Cy-CH, Cy-CH₂, P-CH), 2.96 (s, 3 H, N-CH₃), 3.62 (s, 24 H, O-CH₂).

$^{11}B\{^1H\}$ NMR (160.5 MHz, THF- d_8): δ [ppm] = 11.9 (s).

$^{13}C\{^1H\}$ NMR 125.5 MHz, THF- d_8): δ [ppm] = Isomer 1: 4.3 (s, Si-CH₃), 4.5 (s, Si-CH₃), 28.4-32.6 (s, 10x Cy-CH₂), 28.8 (d, $^1J_{P,C}$ = 5.9 Hz, P-CH), 33.9 (s, Cy-CH), 38.3 (d, $^3J_{P,C}$ = 8.5 Hz, N-CH₃), 71.0 (s, O-CH₂), 200.8 (d_{sat}, $^2J_{P,C}$ = 8.2 Hz, $^1J_{W,C}$ = 126.8 Hz, *cis*-CO), 203.5 (d, $^1J_{P,C}$ = 24.4 Hz, P-CS), 203.8 (d_{sat}, $^2J_{P,C}$ = 24.3 Hz, *trans*-CO). Isomer 2: 3.9 (s, Si-CH₃), 3.9 (s, Si-CH₃), 28.4-32.6 (s, 10x Cy-CH₂), 35.6 (d, $^3J_{P,C}$ = 5.2 Hz, N-CH₃), 36.5 (s, Cy-CH), 37.5 (d, $^1J_{P,C}$ = 5.3 Hz, P-CH), 71.0 (s, O-CH₂), 200.3 (d_{sat}, $^2J_{P,C}$ = 8.2 Hz, $^1J_{W,C}$ = 121.8 Hz, *cis*-CO), 202.2 (d_{sat}, $^2J_{P,C}$ = 24.5 Hz, *trans*-CO), 203.7 (d, $^1J_{P,C}$ = 28.4 Hz, P-CS).

$^{29}Si\{^1H\}$ NMR (199.7 MHz, THF- d_8): δ [ppm] = Isomer 1: -0.9 (d, $^2J_{P,Si}$ = 6.1 Hz, SiMe₃), -0.0 (d, $^2J_{P,Si}$ = 6.1 Hz, SiMe₃). Isomer 2: -2.4 (d, $^2J_{P,Si}$ = 11.8 Hz, SiMe₃), -1.0 (d, $^2J_{P,Si}$ = 4.2 Hz, SiMe₃).

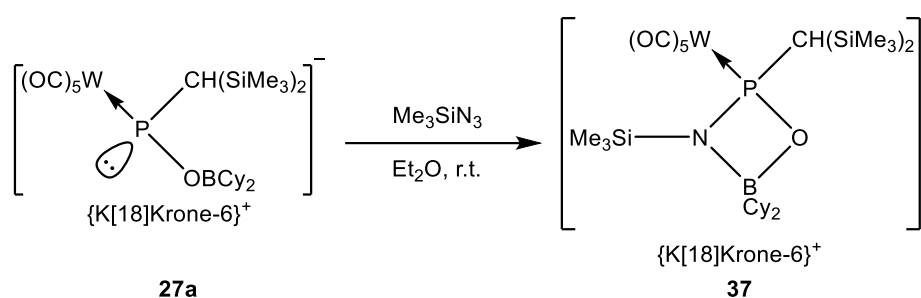
^{31}P NMR 202.4 MHz, THF- d_8): δ [ppm] = Isomer 1 (60 %): 131.2 (s_{sat}, $^1J_{W,P}$ = 287.0 Hz); Isomer 2 (40 %): 127.0 (d_{sat}, $^2J_{P,H}$ = 17.3 Hz, $^1J_{W,P}$ = 290.7 Hz).

MS (ESI positiv, m/z (%)) = 303.120 (11) [M]⁺.

MS (ESI negativ, m/z (%)) = 806.179 (100) [M]⁻, 752.184 (4) [M-CO]⁻, 724.188 (4) [M-2CO]⁻.

IR (ATR Diamant, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹], ausgewählte Banden): 2061 (m, $\nu(\text{CO})$), 1973 (m, $\nu(\text{CO})$), 1909 (vs, $\nu(\text{CO})$), 1884 (vs, $\nu(\text{CO})$), 933 (m, $\nu(\text{C}=\text{S})$).

5.5.5 Reaktion von Komplex **27a** mit Trimethylsilylazid



Eine Lösung von Komplex **27a** (202.2 mg, 0.20 mmol) in 8 mL Diethylether wurde tropfenweise mit einer Lösung von Me_3SiN_3 (100.0 μL , 0.75 mmol) in 2 mL Diethylether versetzt. Anschließend wurde für vier Stunden gerührt.

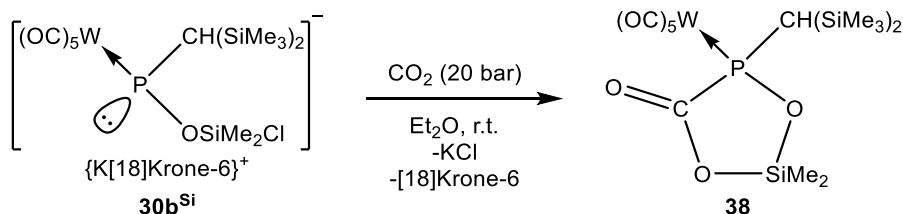
Summenformel: $\text{C}_{39}\text{H}_{74}\text{BKNO}_{12}\text{PSi}_3\text{W}$

Molare Masse: 1125.356 g/mol

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (96,3 MHz, THF- d_8): δ [ppm] = 2.7 (s).

^{31}P NMR (121.4 MHz, THF- d_8): δ [ppm] = 60.8 (s_{sat} , $^1J_{\text{W,P}} = 275.9$ Hz).

5.6 Synthese Silizium-haltiger heterozyklischer Phosphankomplexe

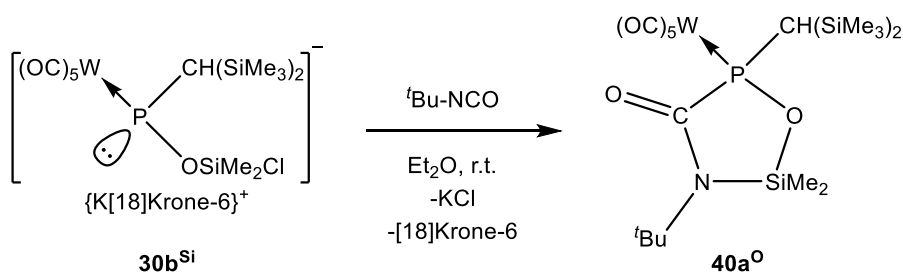
5.6.1 Reaktion von {Kalium[18]Krone-6}pentacarbonyl[chlor(dimethyl)siloxy{bis(trimethylsilyl)methyl}phosphanido- κP]wolfram(0) (**30b^{Si}**) mit CO₂

Eine Lösung von Komplex **27a** (911.3 mg, 0.98 mmol) in 10 mL Diethylether wurde für vier Tage unter 20 bar CO₂-Atmosphäre gerührt. Das Produkt ließ sich infolge seiner Instabilität nicht isoliert; infolgedessen wird es als Produktmischung beschrieben.

Summenformel: C₁₅H₂₅O₈PSi₃W

Molare Masse: 632.426 g/mol

³¹P NMR (121.4 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 108.9 (s_{sat} , $^1J_{\text{W,P}} = 281.2$ Hz), 105.7 (s_{br} , HWB = 241.2 Hz).

5.6.2 Synthese von Pentacarbonyl[2-dimethyl-5-{bis(trimethylsilyl)methyl}-3-*tert*-butyl-1,3,5,2-oxazaphosphasilolidin-4-on- κP]wolfram(0) (**40a^O**)

Eine Lösung von Komplex **30b^{Si}** (503.4 mg, 0.54 mmol) in 6 mL Diethylether wurde langsam mit einer Lösung von *tert*-Butylisocyanat (200.0 μ L, 1.75 mmol) in 2 mL Diethylether versetzt und für anderthalb Stunden gerührt.

Aufarbeitung: Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck (10⁻² mbar) entfernt. Anschließend wurde das erhaltene Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt (-20 °C; $\phi = 3.5$ cm; h = 3 cm; Al₂O₃ (nicht ausgeheizt); Eluent: *n*-Pentan/Diethylether 96:4). Es wurde die erste, farblose

Fraktion (200 mL) gesammelt. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck (10^{-2} mbar) wurde das Produkt als beige-weißer Feststoff (85.2 mg, 0.12 mmol) erhalten.

Summenformel: $C_{19}H_{34}NO_7PSi_3W$

Molare Masse: 687.55 g/mol

Schmelztemperatur: 94 °C

Ausbeute: 23 %

1H NMR (500.1 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 0.11 (s, 3 H, O-Si-CH₃), 0.24 (s, 9 H, Si-CH₃), 0.29 (s, 3 H, O-Si-CH₃), 0.34 (s, 9 H, Si-CH₃), 1.25 (s, 9 H, ^tBu), 1.43 (d, 1 H, $^2J_{P,H} = 2.3$ Hz, P-CH).

$^{13}C\{^1H\}$ NMR 125.5 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 2.7 (d_{sat} , $^3J_{P,C} = 1.8$ Hz, $^1J_{Si,C} = 52.3$ Hz, Si-CH₃), 2.9 (s_{sat} , $^1J_{Si,C} = 69.2$ Hz, O-Si-CH₃), 2.9 (d_{sat} , $^3J_{P,C} = 3.1$ Hz, $^1J_{Si,C} = 53.1$ Hz, Si-CH₃), 3.9 (s_{sat} , $^1J_{Si,C} = 69.1$ Hz, O-Si-CH₃), 28.8 (s, N-C(CH₃)₃), 32.0 (d_{sat} , $^1J_{P,C} = 6.6$ Hz, $^1J_{Si,C} = 31.2$ Hz, P-CH), 55.8 (d, $^1J_{P,C} = 3.7$ Hz, N-C(CH₃)₃), 183.6 (d, $^1J_{P,C} = 45.5$ Hz, P-C-N), 197.6 (d_{sat} , $^2J_{P,C} = 7.4$ Hz, $^1J_{W,C} = 126.2$ Hz, *cis*-CO), 199.6 (d_{sat} , $^2J_{P,C} = 26.8$ Hz, $^1J_{W,C} = 139.1$ Hz, *trans*-CO).

$^{15}N\{^1H\}$ NMR 50.7 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = -232.2 (s).

$^{29}Si\{^1H\}$ NMR (59.6 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 0.5 (d, $^2J_{P,Si} = 4.5$ Hz, SiMe₃), 0.9 (d, $^2J_{P,Si} = 10.4$ Hz, SiMe₃), 16.2 (d, $^2J_{P,Si} = 9.4$ Hz, O-SiMe₂).

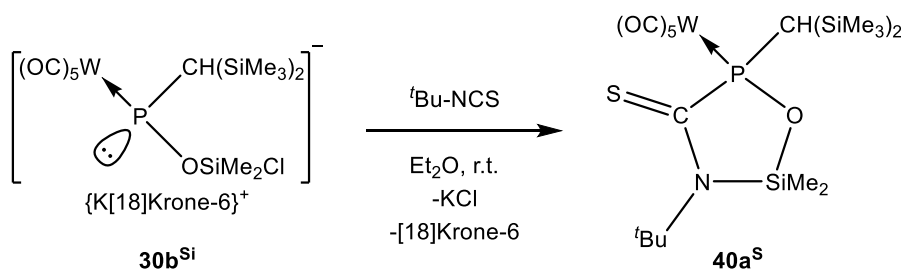
^{31}P NMR (121.4 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 116.5 (s_{sat} , $^1J_{W,P} = 283.5$ Hz).

MS (EI, 70 eV, ^{184}W , ausgewählte Signale): m/z (%) = 687.1 (38) [M]⁺⁺, 631.1 (30) [M-2CO]⁺⁺, 603.1 (86) [M-3CO]⁺⁺, 575.1 (100) [M-4CO]⁺⁺, 547.1 (76) [M-5CO]⁺⁺, 474.0 (15) [M-3CO-(^tBuN=SiMe₂)]⁺⁺, 73.1 (58) [SiMe₃]⁺⁺.

IR (ATR Diamant, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹], ausgewählte Banden): 2070 (m, ν (CO)), 1986 (m, ν (CO)), 1950 (sh, ν (CO)), 1940 (sh, ν (CO)), 1905 (vs, ν (CO)), 1641 (m, ν (C=O)).

Einkristallröntgenstrukturanalyse: GSTR636

5.6.3 Synthese von Pentacarbonyl[2-dimethyl-5-{bis(trimethylsilyl)methyl}-3-*tert*-butyl-1,3,5,2-oxazaphosphasilolidin-4-thion- κP]wolfram(0) (**40a^S**)



Eine Lösung von Komplex **30b^{Si}** (207.2 mg, 0.22 mmol) in 6 mL Diethylether wurde langsam mit einer Lösung von *tert*-Butylisothiocyanat (100.0 μL , 0.79 mmol) in 2 mL Diethylether versetzt und für 20 Stunden gerührt.

Aufarbeitung: Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck (10^{-2} mbar) entfernt. Anschließend wurde das erhaltene Rohprodukt durch fünfmalige Extraktion mit jeweils 1 mL *n*-Pentan gewonnen. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck (10^{-2} mbar) wurde das Rohprodukt in 3.5 mL *n*-Pentan gelöst und für 20 Stunden bei -40 °C aufbewahrt, um den Kronenether auszukristallisieren; hiernach wurde die gelbe Lösung abgenommen und nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck (10^{-2} mbar) wurde das Produkt als blass-gelber wachsartiger Feststoff erhalten (52.6 mg, 0.08 mmol).

Summenformel: $\text{C}_{19}\text{H}_{34}\text{NO}_6\text{SPSi}_3\text{W}$

Molare Masse: 703.611 g/mol

Ausbeute: 67 %

¹H NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 0.15 (s, 3 H, O-Si-CH₃), 0.25 (s, 9 H, Si-CH₃), 0.34 (s, 3 H, O-Si-CH₃), 0.36 (s, 9 H, Si-CH₃), 1.42 (s, 9 H, ^tBu), 1.61 (d, 1 H, ²J_{P,H} = 3.2 Hz, P-CH).

¹³C{¹H} NMR 125.5 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = Isomer 1: 3.0 (s_{sat}, ¹J_{Si,C} = 68.8 Hz, O-Si-CH₃), 3.6 (d_{sat}, ³J_{P,C} = 2.9 Hz, ¹J_{Si,C} = 53.5 Hz, Si-CH₃), 4.0 (d_{sat}, ³J_{P,C} = 1.7 Hz, ¹J_{Si,C} = 53.2 Hz, Si-CH₃), 4.3 (s_{sat}, ¹J_{Si,C} = 69.5 Hz, O-Si-CH₃), 28.0 (s, N-C(CH₃)₃), 33.7 (d_{sat}, ¹J_{P,C} = 9.9 Hz, ¹J_{Si,C} = 31.9 Hz, P-CH), 60.7 (d, ¹J_{P,C} = 5.2 Hz, N-C(CH₃)₃), 198.6 (d_{sat}, ²J_{P,C} = 7.5 Hz, ¹J_{W,C} = 126.9 Hz, *cis*-CO), 199.6 (d_{sat}, ²J_{P,C} = 29.2 Hz, ¹J_{W,C} = 139.2 Hz, *trans*-CO), 220.9 (d, ¹J_{P,C} = 17.2 Hz, P-C-N). Isomer 2: 2.0 (d, ³J_{P,C} = 3.4 Hz, Si-CH₃), 3.3 (s, O-Si-CH₃), 3.8 (d, ³J_{P,C} = 2.5 Hz, Si-CH₃), 4.2 (s, O-Si-CH₃), 28.1 (s, N-C(CH₃)₃), 32.4 (d, ¹J_{P,C} = 12.5 Hz, P-CH), 60.3 (d, ¹J_{P,C} = 6.2 Hz, N-C(CH₃)₃), 197.8 (d_{sat}, ²J_{P,C} = 7.8 Hz, ¹J_{W,C} = 126.1 Hz, *cis*-CO), 199.8 (d,

$^2J_{P,C} = 24.7$ Hz, *trans*-CO), 221.8 (d, $^1J_{P,C} = 25.2$ Hz, P-C-N).

$^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ NMR 50.7 MHz, C_6D_6 : δ [ppm] = -188.7 (s).

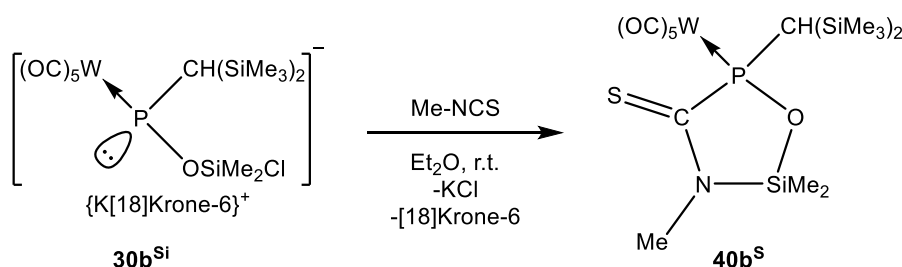
$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (99.3 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = Isomer 1: 0.3 ($d_{\text{sat}}, ^2J_{P,\text{Si}} = 3.0$ Hz, $^1J_{\text{Si,C}} = 53.4$ Hz, SiMe₃), 0.4 ($d_{\text{sat}}, ^2J_{P,\text{Si}} = 11.0$ Hz, $^1J_{\text{Si,C}} = 52.5$ Hz, SiMe₃), 21.2 ($d_{\text{sat}}, ^2J_{P,\text{Si}} = 8.7$ Hz, $^1J_{\text{Si,C}} = 69.1$ Hz, O-SiMe₂). Isomer 2: 1.3 (d, $^2J_{P,\text{Si}} = 4.6$ Hz, SiMe₃), 1.8 (d, $^2J_{P,\text{Si}} = 9.8$ Hz, SiMe₃), 20.3 (d, $^2J_{P,\text{Si}} = 12.3$ Hz, O-SiMe₂).

^{31}P NMR (202.4 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = Isomer 1 (96 %): 138.2 ($d_{\text{sat}}, ^1J_{W,P} = 295.8$ Hz, $^2J_{P,H} = 2.7$ Hz); Isomer 2 (4 %): 128.9 ($d_{\text{sat}}, ^1J_{W,P} = 288.1$ Hz, $^2J_{P,H} = 14.3$ Hz).

MS (EI, 70 eV, ^{184}W , ausgewählte Signale): m/z (%) = 619.0 (67) [M-3CO]⁺⁺, 591.1 (20) [M-4CO]⁺⁺, 563.0 (72) [M-5CO]⁺⁺, 518.0 (14) [M-2CO-(^tBuN=SiMe₂)]⁺⁺, 73.0 (81) [SiMe₃]⁺⁺.

IR (ATR Diamant, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹], ausgewählte Banden): 2069 (s, $\nu(\text{CO})$), 1982 (m, $\nu(\text{CO})$), 1908 (vs, $\nu(\text{CO})$), 1304 (s, $\nu(\text{C}=\text{S})$).

5.6.4 Synthese von Pentacarbonyl[2-dimethyl-5-{bis(trimethylsilyl)methyl}-3-methyl-1,3,5,2-oxazaphosphasilolidin-4-thion- κP]wolfram(0) (**40b^S**)



Eine Lösung von Komplex **30b^{Si}** (100.7 mg, 0.11 mmol) in 6 mL Diethylether wurde langsam mit einer Lösung von Methylisothiocyanat (12.3 mg, 0.17 mmol) in 2 mL Diethylether versetzt und für vier Stunden gerührt.

Aufarbeitung: Das Produkt konnte infolge Zeitmangels nicht isoliert werden, da dessen Bildung gegen Ende der aktiven Laborzeit untersucht wurde; infolgedessen erfolgt eine Beschreibung als Produktgemisch.

Summenformel: C₁₆H₂₈NO₆SPSi₃W

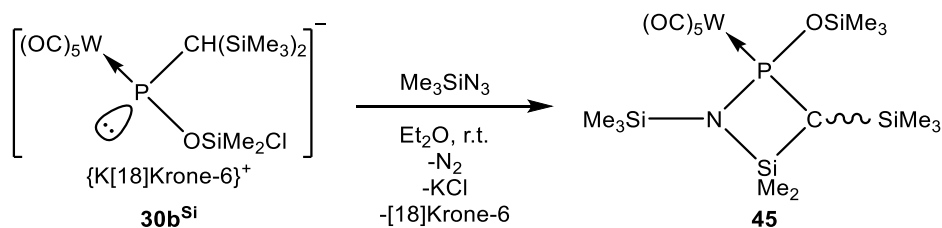
Molare Masse: 661.530 g/mol

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.5 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 1.4 (s, Si-CH₃), 3.4 (d, $^3J_{\text{P,C}} = 3.2$ Hz, O-Si-CH₃), 3.6 (d, $^3J_{\text{P,C}} = 1.8$ Hz, O-Si-CH₃), 31.6 (d, $^1J_{\text{P,C}} = 2.6$ Hz, N-C(CH₃)₃), 32.5 (d, $^1J_{\text{P,C}} = 6.6$ Hz, P-CH), 198.3 (d_{sat}, $^2J_{\text{P,C}} = 7.8$ Hz, $^1J_{\text{W,C}} = 126.8$ Hz, *cis*-CO), 199.9 (d_{sat}, $^2J_{\text{P,C}} = 29.0$ Hz, $^1J_{\text{W,C}} = 139.5$ Hz, *trans*-CO), 218.7 (d, $^1J_{\text{P,C}} = 16.0$ Hz, P-C-N).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (99.3 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 0.6 (d, $^2J_{\text{P,Si}} = 4.5$ Hz, SiMe₃), 0.7 (d, $^2J_{\text{P,Si}} = 3.0$ Hz, $^1J_{\text{Si,C}} = 52.5$ Hz, SiMe₃), 23.3 (d_{sat}, $^2J_{\text{P,Si}} = 9.8$ Hz, O-SiMe₂).

^{31}P NMR (202.4 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = Isomer 1 (90 %): 144.0 (s_{sat}, $^1J_{\text{W,P}} = 293.3$ Hz); Isomer 2 (10 %): 133.2 (d_{sat}, $^1J_{\text{W,P}} = 289.9$ Hz, $^2J_{\text{P,H}} = 14.8$ Hz).

5.6.2 Synthese von Pentacarbonyl[4-dimethyl-1,3-bis(trimethylsilyl)-2-trimethylsilyloxy-1,2,4-azaphosphasiletidin- κP]wolfram(0) (**45**)



Eine Lösung von Komplex **30b^{Si}** (412.3 mg, 0.45 mmol) in 6 mL Diethylether wurde tropfenweise mit einer Lösung von Me₃SiN₃ (80.0 μL , 0.60 mmol) in 2 mL Diethylether versetzt. Anschließend wurde für zwei Stunden gerührt.

Aufarbeitung: Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck (10^{-2} mbar) entfernt. Anschließend wurde der Rückstand fünfmal mit je 1.5 mL *n*-Pentan extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels bei vermindertem Druck (10^{-2} mbar) wurde der Rückstand bei einer Temperatur von -40 °C achtmal mit je 0.5 mL Acetonitril gewaschen. Hiernach wurde der verbliebene Kronenether durch Auskristallisieren in 1.0 mL *n*-Pentan bei einer Temperatur von -40 °C entfernt. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck (10^{-2} mbar) wurde das Produkt als weißer Feststoff (52.4 mg, 0.08 mmol) erhalten.

Summenformel: C₁₇H₃₄NO₆PSi₄W

Molare Masse: 675.614 g/mol

Schmelzpunkt: 141 °C

Ausbeute: 18 %

^1H NMR (500.1 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 0.19 (s, 3 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 0.19 (s, 9 H, O-Si-(CH_3)₃), 0.21 (s, 9 H, P-CH-Si- CH_3), 0.22 (s, 9 H, N-Si(CH_3)₃), 0.32 (s, 3 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 1.45 (d, 1 H, $^2J_{\text{P,H}} = 13.8$ Hz, P-CH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR 125.5 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 1.4 (d_{sat} , $^3J_{\text{P,C}} = 3.6$ Hz, $^1J_{\text{Si,C}} = 52.7$ Hz, O-Si(CH_3)₃), 2.1 (d, $^3J_{\text{P,C}} = 0.6$ Hz, N-Si- CH_3), 2.2 (d_{sat} , $^3J_{\text{P,C}} = 2.2$ Hz, $^1J_{\text{Si,C}} = 56.7$ Hz, P-CH-Si(CH_3)₃), 3.4 (s_{sat} , $^1J_{\text{Si,C}} = 56.9$ Hz, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 7.2 (d_{sat} , $^3J_{\text{P,C}} = 2.3$ Hz, $^1J_{\text{Si,C}} = 53.4$ Hz, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 38.2 (d_{sat} , $^3J_{\text{P,C}} = 9.7$ Hz, $^1J_{\text{Si,C}} = 46.3$ Hz, P-CH), 199.5 (d_{sat} , $^1J_{\text{W,C}} = 126.1$ Hz, $^2J_{\text{P,C}} = 9.1$ Hz, *cis*-CO), 200.0 (d_{sat} , $^1J_{\text{W,C}} = 135.7$ Hz, $^2J_{\text{P,C}} = 28.3$ Hz, *trans*-CO).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (59.6 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = -4.3 (d_{sat} , $^2J_{\text{P,Si}} = 5.6$ Hz, $^1J_{\text{Si,C}} = 52.8$ Hz, CH-SiMe₃), 2.5 (s_{sat} , $^1J_{\text{Si,C}} = 56.9$ Hz, N-SiMe₃), 12.5 (d, $^2J_{\text{P,Si}} = 25.3$ Hz, O-SiMe₃), 14.1 (d, $^2J_{\text{P,Si}} = 15.3$ Hz, CH-SiMe₂).

^{31}P NMR (121.4 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = Isomer 1 (95 %): 118.4 (d_{sat} , $^1J_{\text{W,P}} = 318.3$ Hz, $^2J_{\text{P,H}} = 13.8$ Hz); Isomer 2 (5 %): 117.1 ppm (d_{sat} , $^1J_{\text{W,P}} = 310.7$ Hz, $^2J_{\text{P,H}} = 2.0$ Hz).

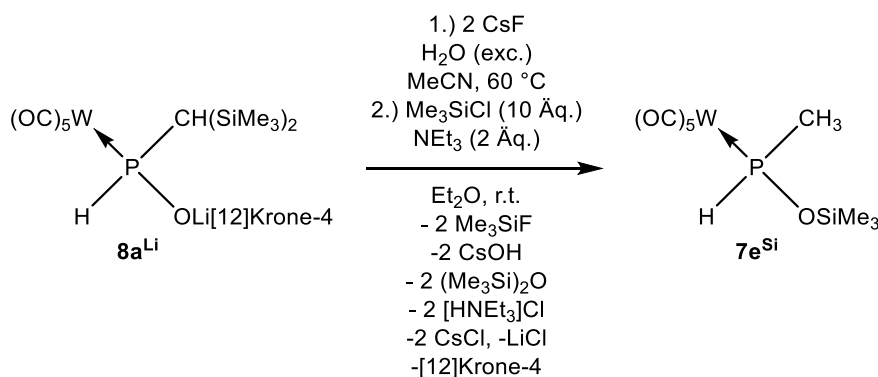
MS (EI, 70 eV, ^{184}W , ausgewählte Signale): m/z (%) = 675.1 (19) $[\text{M}]^{++}$, 591.1 (100) $[\text{M}-3\text{CO}]^{++}$, 535.1 (64) $[\text{M}-5\text{CO}]^{++}$, 351.1 (39) $[\text{M}-5\text{CO} - \text{W}]^{++}$, 73.0 (32) $[\text{SiMe}_3]^{++}$.

IR (ATR Diamant, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}], ausgewählte Banden): 2066 (s, $\nu(\text{CO})$), 1973 (w, $\nu(\text{CO})$), 1907 (vs, $\nu(\text{CO})$).

Einkristallröntgenstrukturanalyse: GSTR655

5.7 Synthese und Reaktionen des *P*-Methyl-substituierten Phosphinitokomplexes **8c^{Li}**

5.7.1 Reaktion von Komplex **8a^{Li}** mit Cäsiumfluorid und Chlortrimethylsilan



Eine Suspension von Komplex **8a^{Li}** (894.5 mg, 1.25 mmol) und Cäsiumfluorid (380.3 mg, 2.5 mmol) in 60 mL Acetonitril wurde mit Wasser, welches zuvor mit Argon gesättigt wurde (100 µL, 5.55 mmol) versetzt und anschließend für 17 Stunden bei einer Temperatur von 60 °C gerührt. Nachdem das Lösungsmittel bei vermindertem Druck (10⁻² mbar) entfernt wurde, wurde der Rückstand in 55 mL Et₂O suspendiert und mit Triethylamin (360 µL, 2.60 mmol) sowie Chlortrimethylsilan (1.60 mL, 12.58 mmol) versetzt; die Reaktionslösung wurde 5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

Aufarbeitung: Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck (10⁻² mbar) entfernt. Anschließend wurde der Rückstand sechsmal mit je 15 mL *n*-Pentan extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde ein Öl aus Komplex **7e^{Si}** und [12]Krone-4 (596.0 mg) erhalten.

Summenformel: C₉H₁₃O₆PSiW

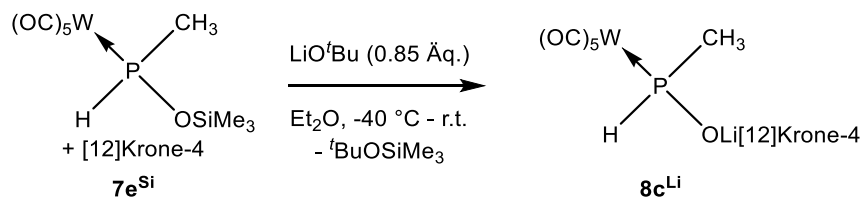
Molare Masse: 460.096 g/mol

¹H NMR (400.1 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = -0.06 (s, 9 H, O-Si-CH₃), 1.35 (dd, 1 H, ²J_{P,H} = 6.3 Hz, ³J_{H,H} = 6.0 Hz, P-CH₃), 7.16 (dq, ¹J_{P,H} = 338.3 Hz, ³J_{H,H} = 5.9 Hz, P-H).

²⁹Si{¹H} NMR (99.4 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 21.4 (d, ²J_{P,Si} = 16.8 Hz, O-SiMe₃).

³¹P NMR (202.4 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 67.6 (dq_{sat}, ¹J_{W,P} = 273.8 Hz, ¹J_{P,H} = 338.3 Hz, ²J_{P,H} = 6.4 Hz).

³¹P{¹H} NMR (202.4 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 67.6 (s_{sat}, ¹J_{W,P} = 273.8 Hz, ²J_{P,Si} = 16.7 Hz).

5.7.2 Synthese von {Lithium[12]Krone-4}pentacarbonyl[methylphosphinito-κP]wolfram(0) (**8c^{Li}**)

Zu einer Lösung des Produktgemischs (aus Komplex **7e^{Si}** und [12]Krone-4), das aus der in Abschnitt 6.7.1 beschriebenen Reaktion erhalten wurde, in 8 mL Diethylether, wurde bei einer Temperatur von -40 °C eine ^tBuOLi-Lösung (2.2 M in THF, 0.36 mL, 0.79 mmol) hinzuge tropft. Anschließend wurde die Reaktionslösung für eine Dauer von zwei Stunden gerührt, wobei nicht weiter gekühlt wurde.

Aufarbeitung: Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck (10⁻² mbar) entfernt. Anschließend wurde der Rückstand viermal mit je 15 mL *n*-Pentan gewaschen. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck (10⁻² mbar) wurde das Produkt als beige-weißer Feststoff (509.0 mg, 0.89 mmol) erhalten.

Summenformel: C₁₄H₂₀LiO₁₀PW

Molare Masse: 570.058 g/mol

Ausbeute: 71 %

¹H NMR (500.1 MHz, THF-*d*₈): δ [ppm] = 1.83 (dd, 3 H, ²J_{P,H} = 7.0 Hz, ³J_{H,H} = 5.6 Hz, P-CH₃), 3.59 (s, O-CH₂), 8.02 (dq, 1 H, ¹J_{P,H} = 310.9 Hz, ³J_{H,H} = 5.4 Hz, P-H).

⁷Li{¹H} NMR (194.4 MHz, THF-*d*₈): δ [ppm] = -0.5 (s).

¹³C{¹H} NMR 125.5 MHz, THF-*d*₈): δ [ppm] = 27.1 (d, ¹J_{P,C} = 25.4 Hz, P-CH), 71.2 (s, O-CH₂), 200.6 (d_{sat}, ¹J_{W,C} = 125.4 Hz, ²J_{P,C} = 9.2 Hz, *cis*-CO), 203.8 (d_{sat}, ¹J_{W,C} = 142.6 Hz, ²J_{P,C} = 13.7 Hz, *trans*-CO).

³¹P NMR (121.4 MHz, THF-*d*₈): δ [ppm] = 42.6 (d_{sat}, ¹J_{W,P} = 243.9 Hz, ¹J_{P,H} = 308.8 Hz).

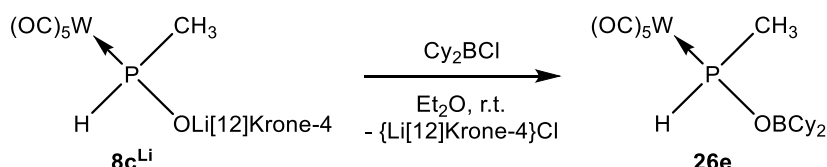
MS (ESI positiv, m/z (%)) = 199.094 (100) [[12]Krone-4+Na]⁺⁺.

MS (ESI negativ, m/z (%)) = 386.9 (50) [M]⁻, 358.9 (5) [M-CO]⁻; 330.9 (94) [M-2CO]⁻.

IR (ATR Diamant, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹], ausgewählte Banden): 2212 (w, ν (PH)), 2053 (m, ν (CO)), 1872 (vs, ν (CO)).

Einkristallröntgenstrukturanalyse: GSTR661

5.7.3 Synthese von Pentacarbonyl[dicyclohexylboroxy{bis(trimethylsilyl)methyl}phosphan- κ P]wolfram(0) (**26e**)



Zu einer Suspension von Komplex **8c^{Li}** (171.0 mg, 0.30 mmol) in 8 mL Diethylether wurde eine Chlor(dicyclohexyl)boran-Lösung (1.0 M in *n*-Hexan, 0.3 mL, 0.30 mmol) gegeben; anschließend wurde die Reaktionslösung für drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

Aufarbeitung: Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck (10⁻² mbar) entfernt. Anschließend wurde der Rückstand viermal mit je 2.0 mL *n*-Pentan extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck (10⁻² mbar) wurde das Produkt als farbloses Öl (169.2 mg, 0.30 mmol) erhalten.

Summenformel: C₁₈H₂₆BO₆PW

Molare Masse: 564.024 g/mol

Ausbeute: 100 %

¹H NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 1.07-1.78 (m, 22 H, Cy-CH, Cy-CH₂), 1.41 (dd, ²J_{P,H} = 6.1 Hz, ³J_{H,H} = 6.1 Hz, P-CH₃), 7.32 (dq, 1 H, ¹J_{P,H} = 341.5 Hz, ³J_{H,H} = 5.9 Hz, P-CH).

¹¹B{¹H} NMR (160.5 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 55.2 (s).

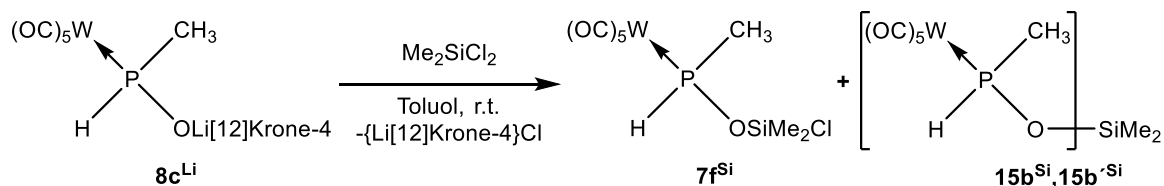
¹³C{¹H} NMR 125.5 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 21.6 (d, ¹J_{P,C} = 32.8 Hz, P-CH), 27.0-28.5 (s, 10x 10x Cy-CH₂), 30.6 (d, ³J_{P,C} = 37.8 Hz, B-CH), 196.2 (d_{sat}, ¹J_{W,C} = 125.2 Hz, ²J_{P,C} = 7.8 Hz, *cis*-CO), 199.4 (d_{sat}, ¹J_{W,C} = 140.7 Hz, ²J_{P,C} = 25.2 Hz, *trans*-CO).

³¹P NMR (121.4 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 72.3 (d_{sat}, ¹J_{W,P} = 272.4 Hz, ¹J_{P,H} = 341.4 Hz, ²J_{P,H} = 6.3 Hz).

MS (EI, 70 eV, ^{184}W , ausgewählte Signale): m/z (%) = 564.1 (10) $[\text{M}]^{++}$, 536.1 (2) $[\text{M-CO}]^{++}$, 508.1 (2) $[\text{M-2 CO}]^{++}$, 194.1 (32) $[\text{Cy}_2\text{BOH}]^{++}$, 111.1 (100) $[\text{CyBOH}]^{++}$.

IR (ATR Diamant, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}], ausgewählte Banden): 2314 (w, $\nu(\text{PH})$), 2074 (s, $\nu(\text{CO})$), 1984 (w, $\nu(\text{CO})$), 1908 (vs, $\nu(\text{CO})$).

5.7.4 Reaktion von Komplex 8c^{Li} mit Dichlordimethylsilan

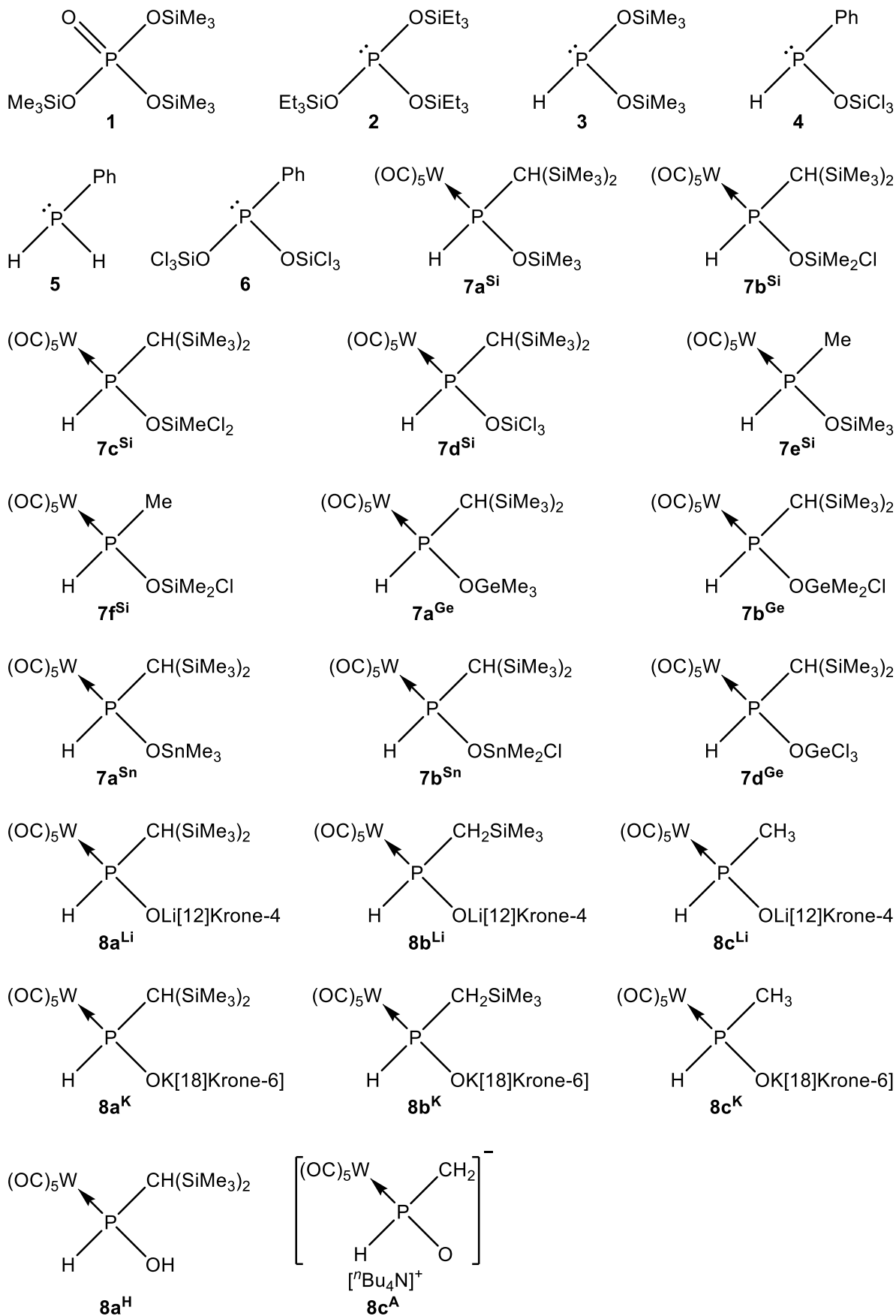


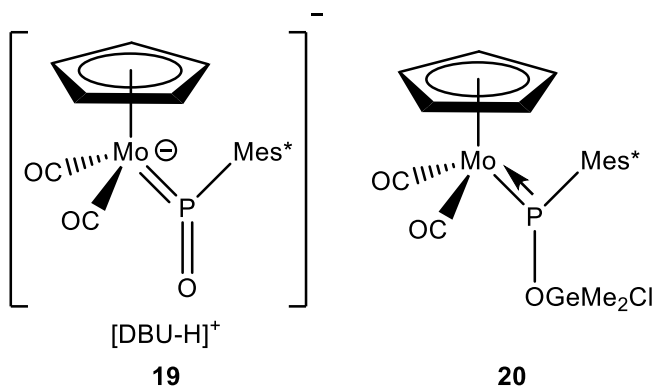
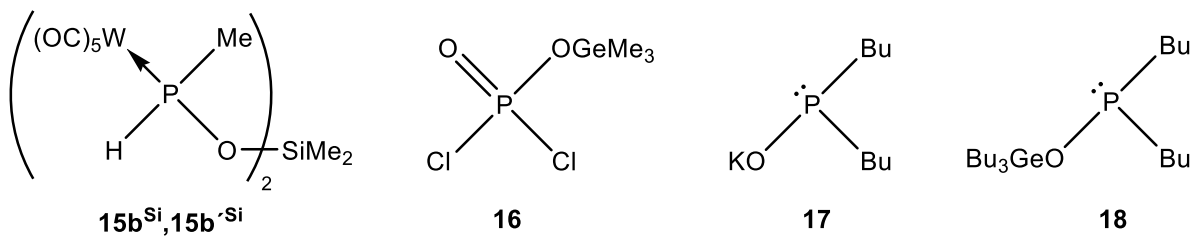
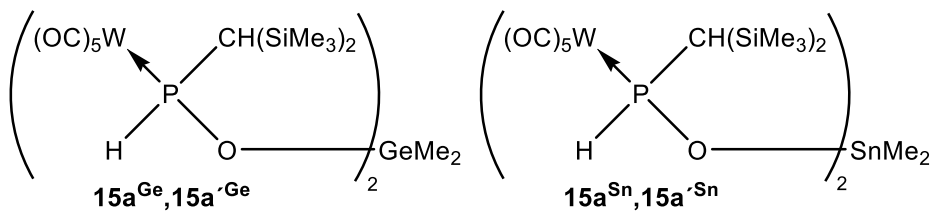
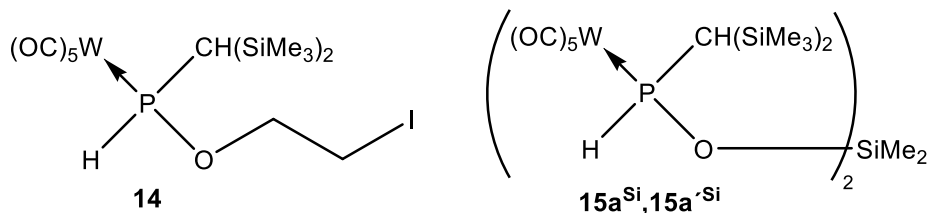
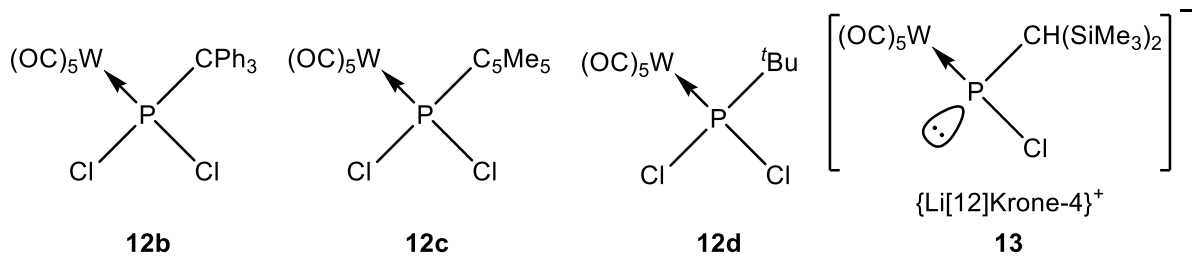
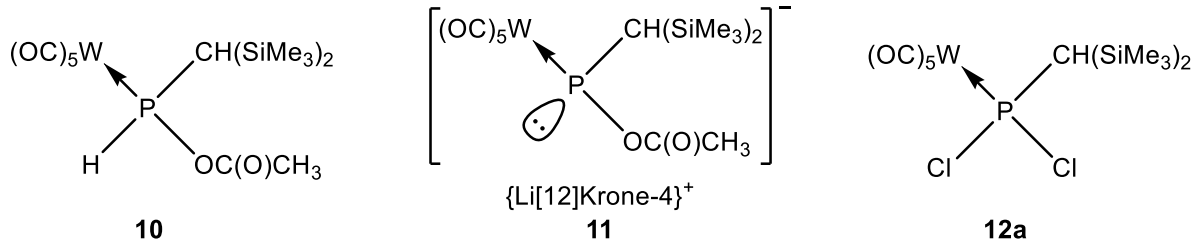
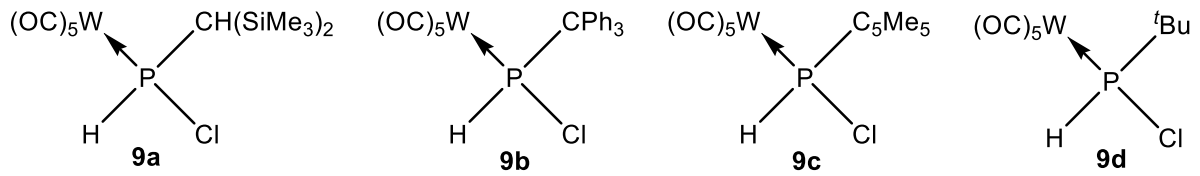
Eine Suspension von Komplex 8c^{Li} (110.6 mg, 0.19 mmol) in 6 mL Toluol wurde langsam in eine Lösung von Dichlordimethylsilan (300.0 μL , 2.46 mmol) in 4 mL Diethylether getropft.

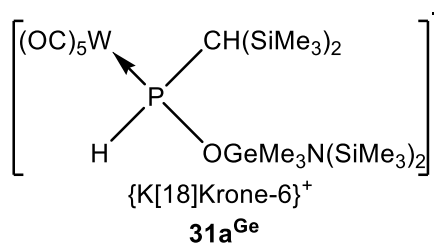
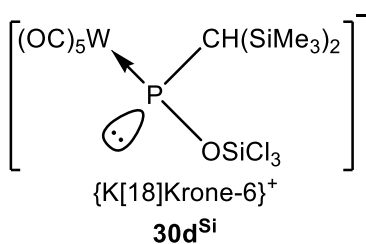
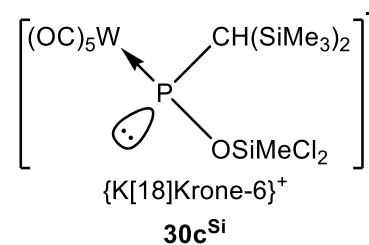
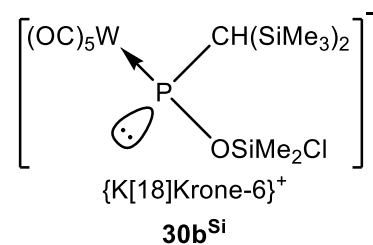
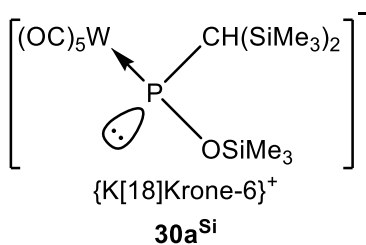
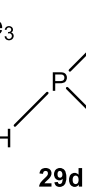
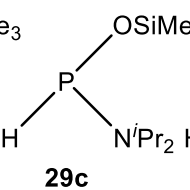
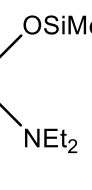
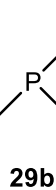
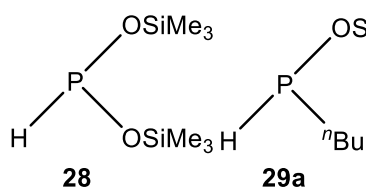
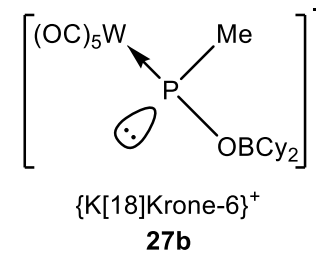
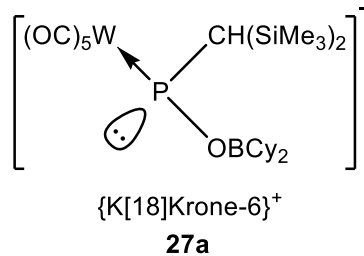
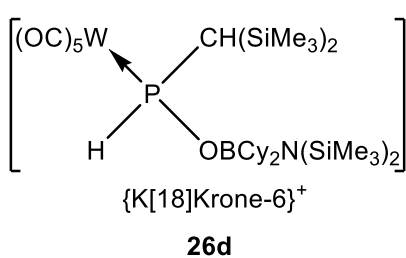
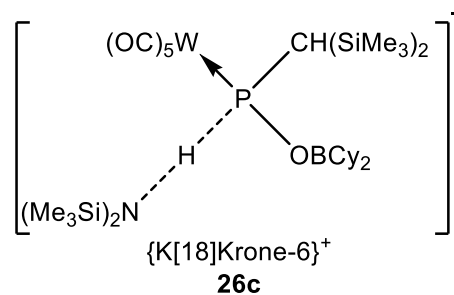
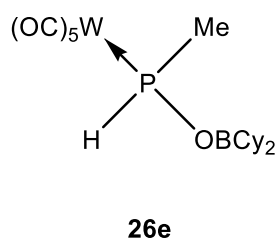
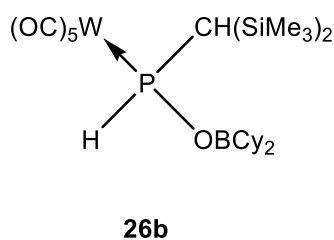
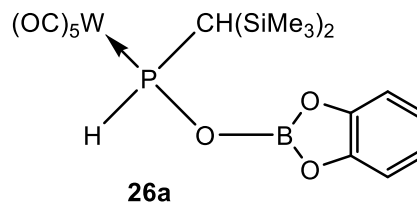
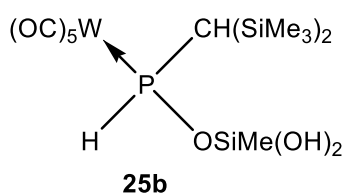
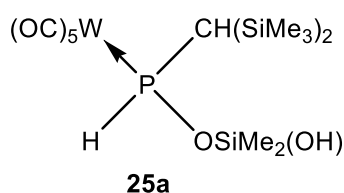
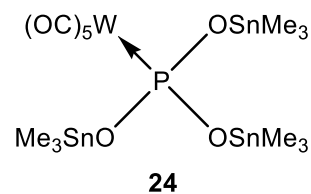
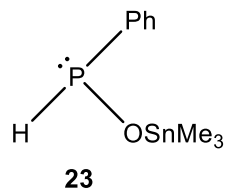
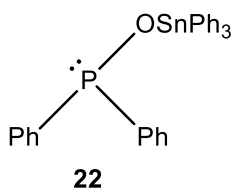
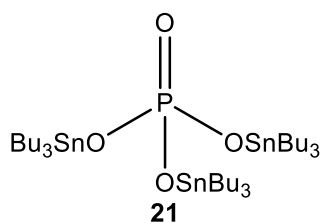
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (121.4 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 72.2 ($d_{\text{sat}}, {}^1J_{\text{W,P}} = 277.3$ Hz), 72.5 ($d_{\text{sat}}, {}^1J_{\text{W,P}} = 277.2$ Hz), 73.6 ($d_{\text{sat}}, {}^1J_{\text{W,P}} = 276.7$ Hz).

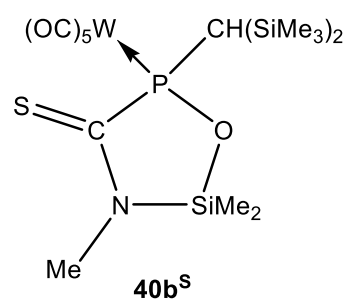
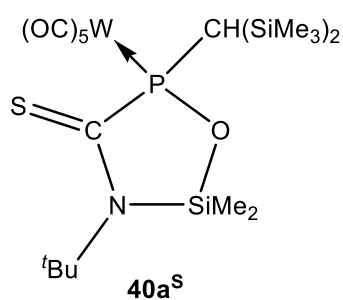
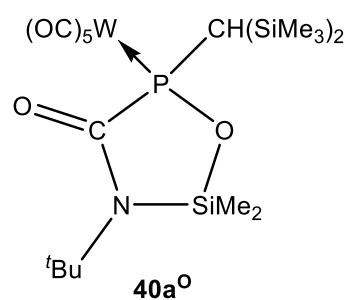
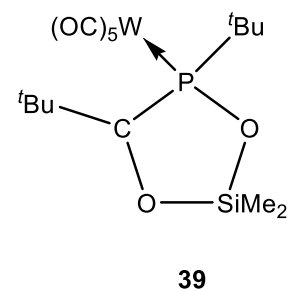
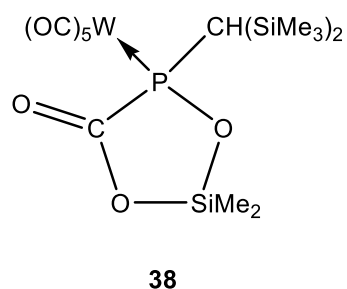
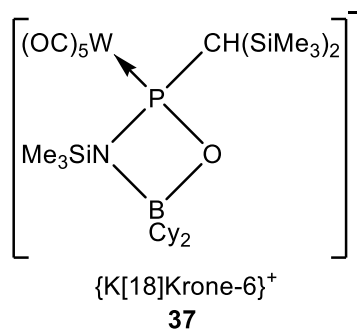
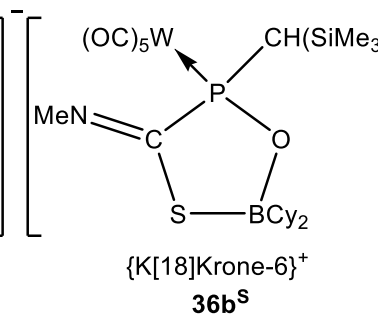
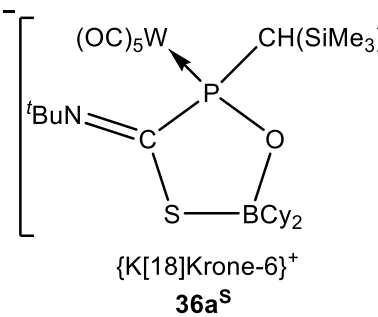
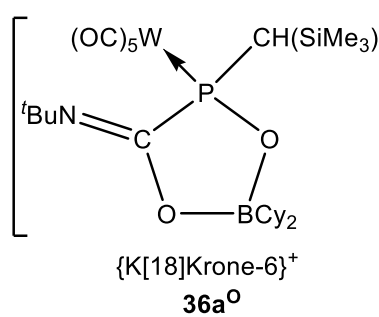
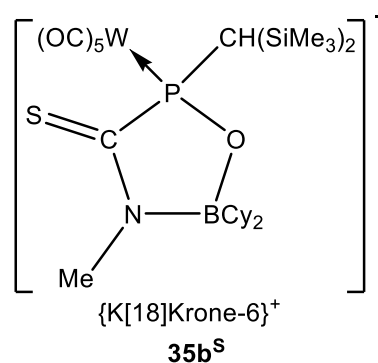
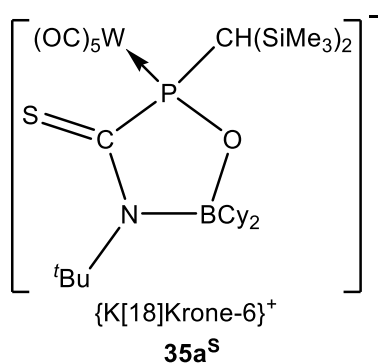
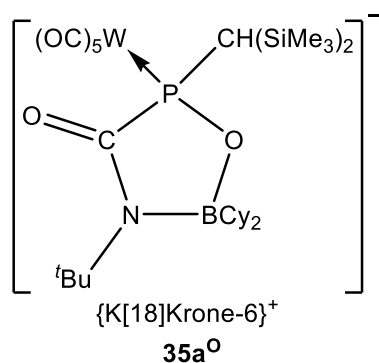
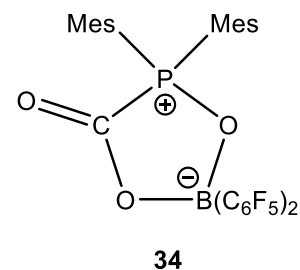
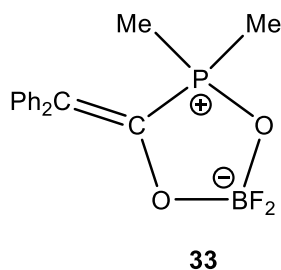
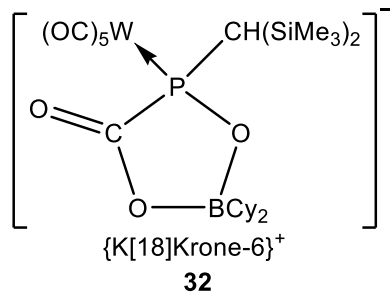
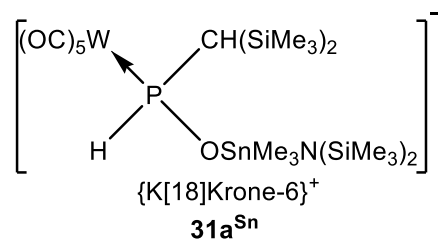
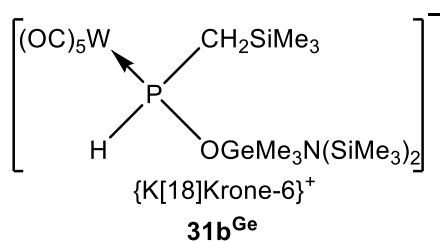
6 Verzeichnis

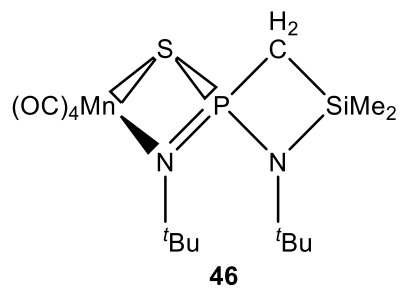
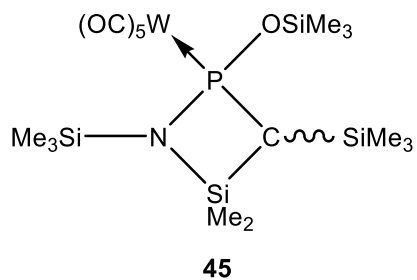
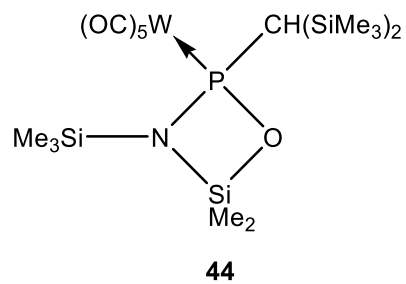
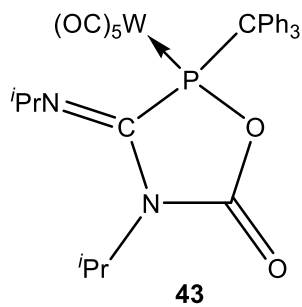
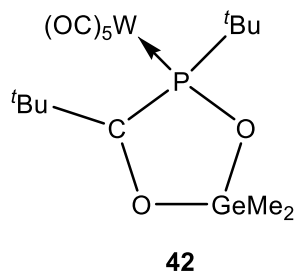
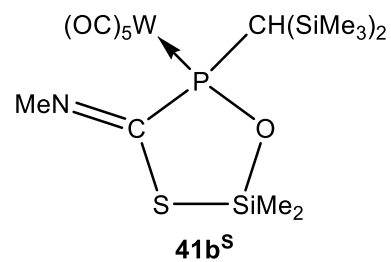
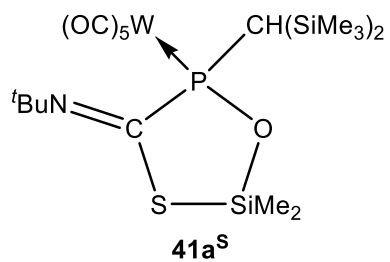
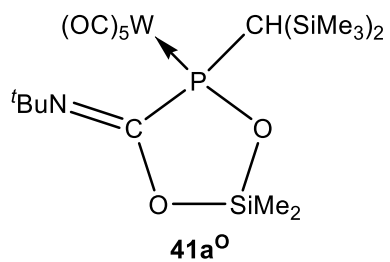
6.1 Verbindungsverzeichnis











6.2 Abbildungsverzeichnis

Abbildungen, Kapitel 1

Nr.	Titel	Seite
1.1	Carbene I und Phosphinidene II	2
1.2	Carben-Derivate nach <i>Bertrand</i> (III-III') und <i>Arduengo</i> (IV)	2
1.3	Bindungsmodell von Fischer-Typ- und Schrock-Typ-Metallphosphinidenkomplexen	3
1.4	Carbenoide XII , Phosphinidenoide XIII und M/X-Phosphinidenoidkomplexe XIV	6
1.5	M/OR- (XIX), M/NR ₂ - (XX) und M/OBR ₂ -Phosphinidenoidkomplexe (XXI)	7
1.6	Klassisches <i>Lewis</i> -Säure-Base-Paar (XXII) und zwei Beispiele für FLP's: In XXIII wird die Bindungsbildung durch sterische Effekte an Donor- sowie Akzeptorfunktion verhindert, in XXIV erschwert die C ₁ -Brücke die Annäherung von Donor- und Akzeptorfunktion	9
1.7	Spektrum der FLP-Reaktivität entlang der Gleichgewichtskonstante	9
1.8	Mesomere Grenzformeln von XXXI . Die Struktur XXXI'' besitzt FLP-Charakter, da sie über eine Donorfunktion am Stickstoffatom sowie über eine Akzeptorfunktion am Phosphoratom verfügt	12
1.9	Mesomere Grenzformeln von XXXIII	13
1.10	Mesomere Grenzformeln von XXXV	14
1.11	Generelle Formel der zu untersuchenden Phosphinidenoidkomplexe im Vergleich zu jener geminaler FLP's	16

Abbildungen, Kapitel 2, Abschnitt 1

Nr.	Titel	Seite
2.1.1	Phosphinidenoidkomplexe mit P-O-B-Strukturmotiv XXXXII und davon abgeleitete, isoelektronische Phosphinidenoidkomplexe mit einem P-O-Si-Strukturmotiv XXXXIII	17
2.1.2	Literaturbekannte P/Si-FLP's XXXXIV und XXXXV sowie die Struktur des erwogenen Phosphinidenoidkomplexes XXXXVI	18
2.1.3	Theoretische Untersuchung der Energetik von S _N 2(Si)-Reaktionen in der Gasphase nach <i>Bickelhaupt</i> Reprinted with permission from A. P. Bento, F. M. Bickelhaupt, <i>J. Org. Chem.</i> 2007 , 72, 2201. Copyright 2007 American Chemical Society.	24
2.1.4	³¹ P{ ¹ H}-Spektrum der Reaktionslösung	27
2.1.5	³¹ P{ ¹ H}-Spektrum der Reaktionslösung	28
2.1.6	Ausschnitt der ³¹ P{ ¹ H}-NMR-Spektren, welche bei Temperaturen von 30 °C bis 70 °C in 10-Grad-Schritten aufgenommen wurden	29
2.1.7	Ausschnitt des ³¹ P{ ¹ H}-NMR-Spektrums der Reaktionslösung bei 70 °C	29
2.1.8	³¹ P{ ¹ H}-Spektrum der Reaktionslösung der Reaktion von 8a^{Li} mit Dichlordimethylsilan in Toluol bei 40 °C	31
2.1.9	Molekülstruktur von Komplex 7b^{Si} im Einkristall; Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die H-Atome wurden bis auf die P-H-Funktion der Übersichtlichkeit halber weggelassen; für weitere Informationen siehe Anhang 7.1.1	33
2.1.10	Molekülstrukturen der Komplexe 7c^{Si} und 7d^{Si} im Einkristall; Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die H-Atome wurden bis auf die P-H-Funktion der Übersichtlichkeit halber weggelassen; für weitere Informationen siehe Anhänge 7.1.2 und 7.1.3	35
2.1.11	Ausschnitt des ³¹ P{ ¹ H}-NMR-Spektrums des Produktgemischs	39
2.1.12	Ausschnitt des ¹ H ²⁹ Si-HMBC-NMR-Spektrums von Komplex 7a^{Ge}	40
2.1.13	¹ H-NMR-Spektrum von 7d^{Ge} . Das mit einem Stern markierte Signal lässt sich auf Spuren des verwendeten Schlifffettes zurückführen; das mit einer roten Raute markierte Signal muss von Lösungsmittelspuren stammen	41

2.1.14	Ausschnitt des $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums von Komplex 7d^{Ge}	42
2.1.15	Ausschnitt des $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums von Komplex 7d^{Ge} bei -80 °C	43
2.1.16	Denkbare Konfigurationen der Bisylgruppe A (<i>s-cis</i>) und B (<i>s-trans</i>), sowie gestaffelte Anordnungen der Germylgruppe X , Y und Z	43
2.1.17	Ausschnitt des ^{31}P -NMR-Spektrums von Komplex 7d^{Ge} bei -80 °C	44
2.1.18	Ausschnitt der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren, welche bei Temperaturen von 30 °C bis 70 °C in 10-Grad-Schritten aufgenommen wurden	46
2.1.19	Ausschnitt des $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums von Komplex 7d^{Ge} bei 70 °C	46
2.1.20	Molekülstrukturen der Komplexe 7a^{Ge} (links) und 7b^{Ge} (rechts) im Einkristall; Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die H-Atome wurden bis auf die P-H-Funktion der Übersichtlichkeit halber wegge-lassen; für weitere Informationen siehe Anhänge 7.1.4 und 7.1.5	47
2.1.21	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktion von 8a^{Li} mit 7b^{Ge}	49
2.1.22	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Produktgemischs	53
2.1.23	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Produktgemischs	53
2.1.24	Molekülstruktur von Komplex 7a^{Sn} im Einkristall; Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die H-Atome wurden bis auf die P-H-Funktion der Übersichtlichkeit halber weggelassen; für weitere Informationen siehe Anhang 7.1.6	55
2.1.25	Verkades Regressionsgerade unter Verwendung der Elektronegativitätswerte nach <i>Sanderson</i>	57
2.1.26	Verkades Reihe nach Hinzufügen des Wertes von Pentacarbonyl(phosphan-κP)wolfram(0) (B). Es fällt die deutliche Abweichung des Wertes von Pentacarbonyl(tri- <i>n</i> -butylphosphan-κP)wolfram(0) (A)	58
2.1.27	Die modifizierte Regressionsgerade für die <i>Sanderson</i> -Elektronegativitätswerte	59

Abbildungen, Kapitel 2, Abschnitt 2

Nr.	Titel	Seite
2.2.1	Silanole 25a (n = 2) und 25b (n = 1)	64

Abbildungen, Kapitel 2, Abschnitt 3

Nr.	Titel	Seite
2.3.1	Molekülstruktur von Komplex 8a^K im Einkristall; Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; die H-Atome wurden bis auf die P-H-Funktion der Übersichtlichkeit halber weggelassen; für weitere Informationen siehe Anhang 7.1.11	69
2.3.2	Phosphinidenoidkomplex und Oxaphosphaborirano-Komplex	70
2.3.3	Molekülstruktur von Komplex 26b im Einkristall; Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; die H-Atome wurden bis auf die P-H-Funktion der Übersichtlichkeit halber weggelassen	71
2.3.4	UV/VIS-Spektrum von Phosphinidenoidkomplex 27a in Diethylether	73
2.3.5	Energiediagramm für die P-H-Deprotonierung von Komplex 26b durch ein Hexamethyldisilazid-Anion	74
2.3.6	Energiediagramm für die Reaktion von Komplex 26a mit einem Hexamethyldisilazid-Anion	75
2.3.7	Grenzfälle der Bindungssituation in 30a-d^{Si} vom Modell eines Phosphanidkomplexes bis zum Modell eines terminalen Phosphinidenkomplexes, an welchen ein Kaliumsilanolat koordiniert	78
2.3.8	UV/VIS-Spektrum von Phosphinidenoidkomplex 30b^{Si} in Diethylether	83
2.3.9	UV/VIS-Spektrum von Phosphinidenoidkomplex 30c^{Si} in Diethylether	83
2.3.10	Elektronendifferenz-Iso-Oberflächen des Übergangs bei 450.1 nm	84
2.3.11	Das vermutete Nebenprodukt 31a^{Sn}	85
2.3.12	Ausschnitt des $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums des Produktgemischs	86
2.3.13	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Produktgemischs	87

Abbildungen, Kapitel 2, Abschnitt 4

Nr.	Titel	Seite
2.4.1	Molekülstruktur von Komplex 32 im Einkristall (links) und deren reduzierte Darstellung (rechts); Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; die H-Atome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen; für weitere Informationen siehe Anhang 7.1.7	91
2.4.2	1,3,4,2-Dioxaphosphaborolan-5-onid 32 , 1,3,4,2-Dioxaphosphaborolan 33 und 1,3,4,2-Dioxaphosphaborolan-5-on 34 mit der Festkörper-Atomnummerierung	92
2.4.3	Energiediagramm der Reaktion von 27a mit CO ₂	94
2.4.4	Mögliche Produkte der Umsetzung von Komplex 27a mit <i>tert</i> -Butylisocyanat	95
2.4.5	³¹ P{ ¹ H}-NMR-Spektrum des Produktgemischs	96
2.4.6	Ausschnitt des ³¹ P-NMR-Spektrums und des ³¹ P{ ¹ H}-NMR-Spektrums	96
2.4.7	Infrarotspektren der Komplexe 35a^O (oben), 35a^S (mitte) und 35b^S	100
2.4.8	Resonanz der N-C-E-Einheit von 35a,b^{O/S}	102
2.4.9	³¹ P{ ¹ H}-NMR-Spektren, welche von Raumtemperatur bis 75 °C in THF- <i>d</i> ₈ aufgenommen wurden	104
2.4.10	Ausschnitt des ¹³ C{ ¹ H}-NMR-Spektrums bei Raumtemperatur	105
2.4.11	³¹ P{ ¹ H}-NMR-Spektrum des Produktgemischs	106
2.4.12	³¹ P{ ¹ H}-NMR-Spektrum des Produktgemischs	108
2.4.13	Komplex 38 und Komplex 39	108
2.4.14	Mögliche Produkte der Umsetzung von Komplex 30b^{Si} mit <i>tert</i> -Butylisocyanat	110
2.4.15	Ausschnitt des ³¹ P{ ¹ H}-NMR-Spektrums der Reaktionslösung	112
2.4.16	Ausschnitt des ³¹ P{ ¹ H}-NMR-Spektrums der Reaktionslösung	112
2.4.17	Resonanz der N-C-E-Einheit von 40a^O und 40a^S	114
2.4.18	Infrarotspektren der Komplexe 40a^O (oben) und 40a^S	116
2.4.19	Molekülstruktur von Komplex 40a^O im Einkristall; Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; die H-Atome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen; für weitere Informationen siehe Anhang 7.1.8	118
2.4.20	1,3,5,2-Oxazaphosphasilolidin-4-on (40a^O), 1,3,4,2-Dioxaphosphagermolan (42) und 1,4,2-Oxazaphospholidin-3- <i>iso</i> -propylimin-5-on (43) mit der Festkörper-Atomnummerierung	119
2.4.21	Berechneter Mechanismus der Bildung von 40a^O	120
2.4.22	Übergangszustand (30b^{Si} +MeNCO) der Reaktion von 30b^{Si} mit Methylisocyanat	121
2.4.23	Energiediagramm für die Reaktion von Komplex 30b^{Si} mit Methylisocyanat	121
2.4.24	Ausschnitt des ¹ H ²⁹ Si-HMBC-NMR-Spektrums	123
2.4.25	<u>Oben</u> : Molekülstruktur von Komplex 45 im Einkristall; <u>Unten</u> : Darstellung beider unabhängiger Moleküle in der Elementarzelle; Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; die H-Atome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen; für weitere Informationen siehe Anhang 7.1.9	124
2.4.26	45 und 46 mit der Festkörper-Atomnummerierung	125
2.4.27	Berechneter Mechanismus der Bildung von 44'	127
2.4.28	Energiediagramm für die Reaktion von Komplex 30b^{Si} mit Silylazid	127
2.4.29	Berechneter Mechanismus der Umwandlung von 44''	129
2.4.30	Energiediagramm der Umwandlung von Komplex 44''	129
2.4.31	³¹ P{ ¹ H}-NMR-Spektrum der Produktlösung	131
2.4.32	Ausschnitt des ³¹ P{ ¹ H}-NMR-Spektrums der Reaktionslösung	132
2.4.33	Diphosphenkomplexe 53-54 sowie Phosphaalkenkomplex 55	132
2.4.34	Denkbares Produkt 57	134

Abbildungen, Kapitel 2, Abschnitt 5

Nr.	Titel	Seite
2.5.1	Molekülstruktur von Komplex 8c^{Li} im Einkristall; Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; die H-Atome wurden bis auf die P-H-Funktion der Übersichtlichkeit halber weggelassen; für weitere Informationen siehe Anhang 7.1.10	138
2.5.2	Phosphinitokomplexe 8a^{Li} und 8c^{Li} mit der Festkörper-Atomnummerierung	139
2.5.3	³¹ P{ ¹ H}-NMR-Spektrum der Produktlösung	141

Abbildungen, Kapitel 3

Nr.	Titel	Seite
3.1	Allgemeine Formel der geplanten 1,3-ambiphilen Phosphinidenoidkomplexe ohne und mit potenzieller Abgangsgruppe	143
3.2	Berechnetes (und erwartetes) Produkt der <i>Staudinger</i> -Reaktion (44) sowie finales Produkt 45	145

6.3 Schemenverzeichnis

Schemata, Kapitel 1

Nr.	Titel	Seite
1.1	7-Phosphanorbordienkomplexe V zur Erzeugung von Phosphinidenkomplexen (VI) und deren Abfangreaktionen mit Alkenen und Alkinen	4
1.2	2 <i>H</i> -Azaphosphirenkomplexe (IX) als Präkursoren für Phosphinidenkomplexe (VI) und deren Abfangreaktionen mit Tolan und Benzaldehyd	5
1.3	Generierung von XVII und Reaktion zum Oxaphosphirankomplex XVIII nach <i>Streubel</i>	6
1.4	Reversible Aktivierung von H ₂ nach <i>Stephan</i>	10
1.5	Von <i>Stephan</i> berichtete reversible Bindung von CO ₂ durch (maskiertes) FLP XXVII	10
1.6	Reaktion des maskierten FLPs XXIX mit CO ₂ nach <i>Uhl</i> und <i>Lammertsma</i>	11
1.7	Reaktion von XXXI mit CO ₂ nach <i>Stephan</i>	12
1.8	FLP-artige Reaktion von Phosphastanniran XXXIII nach <i>Wesemann</i>	13
1.9	Reaktionen von XXXV mit Phenylisocyanat und CO ₂ nach <i>Streubel</i>	14
1.10	Reaktion von XXXVIII mit CO ₂ nach <i>Cavell</i>	15
1.11	Von <i>Schmidpeter</i> berichtete [2+2]-Zykloaddition von XXXX mit CO ₂	15

Schemata, Kapitel 2, Abschnitt 1

Nr.	Titel	Seite
2.1.1	Darstellung von Tris(trimethylsiloxy)phosphanoxid (1) nach <i>Sauer</i>	19
2.1.2	Synthese von Tris(triethylsiloxy)phosphan (2) nach <i>Yakovlev</i>	19
2.1.3	Synthese von Bis(trimethylsiloxy)phosphan (3) nach <i>Voronkov</i>	20
2.1.4	Vermutete Bildung von 4 durch eine retro- <i>McCormack</i> -Reaktion	20
2.1.5	Synthese von 7a^{Si} nach <i>Streubel</i>	20
2.1.6	Gezielte Synthese von 7a^{Si} nach <i>Duan</i>	21
2.1.7	Geplante Synthese der Si-Cl-funktionalisierten Siloxyphosphankomplexe 7b-d^{Si}	22
2.1.8	Synthese von Lithium-Phosphinitokomplex 8a^{Li} nach <i>Duan</i>	22
2.1.9	Syntheseroute von Lithium-Phosphinitokomplex 8a^{Li} nach <i>Streubel</i>	23
2.1.10	Reaktion von Phosphinitokomplex 8a^{Li} zur Darstellung von Komplex 7b^{Si}	25
2.1.11	Zersetzung von Phosphinitokomplex 8a^{Li} in Diethylether	26
2.1.12	Umsetzung von Phosphinitokomplex 8a^{Li} mit Dichlordimethylsilan zwecks Bildung von 15a^{Si}, 15a^{Si}	26
2.1.13	Umsetzung von Phosphinitokomplex 8a^{Li} mit Komplex 7b^{Si} zwecks Bildung von 15a^{Si}, 15a^{Si}	27
2.1.14	Reaktion von 8a^{Li} mit Dimethyldichlorsilan in Toluol	30
2.1.15	Allgemeines Reaktionsschema für die Reaktion von 8a^{Li} mit Me _n SiCl _{4-n}	32
2.1.16	Synthese von Dichlor(trimethylgermoxy)phosphanoxid (16) nach <i>Schmidt</i>	36
2.1.17	Synthese von Di- <i>n</i> -butyl(tri- <i>n</i> -butylgermoxy)phosphan (18) nach <i>Issleib</i>	37
2.1.18	Synthese von 20 nach <i>Alonso</i>	37
2.1.19	Allgemeines Reaktionsschema für die Reaktion von 8a^{Li} mit Me _n GeCl _{4-n}	37
2.1.20	Umsetzung von 8a^{Li} mit Komplex 7b^{Ge} zwecks Bildung von 15a^{Ge}, 15a^{Ge}	49
2.1.21	Bildung von Tris(tri- <i>n</i> -butylstannoxy)phosphanoxid (21) nach <i>Church</i>	50
2.1.22	Bildung von Diphenyl(triphenylstannoxy)phosphan (22) nach <i>Schumann</i>	50
2.1.23	Bildung von Phenyl(trimethylstannoxy)phosphan (23) nach <i>Zuckermann</i>	50
2.1.24	Synthese von Pentacarbonyl{tris(trimethylstannoxy)phosphan-κP}wolfram(0) (24) nach <i>Grenz</i>	51
2.1.25	Allgemeines Reaktionsschema für die Reaktion von Komplex 8a^{Li} mit Me _n SnCl _{4-n}	52

Schemata, Kapitel 2, Abschnitt 2

Nr.	Titel	Seite
2.2.1	Hydrolyse von Komplex 7d ^{Ge} in C ₆ D ₆	62
2.2.2	Reaktion von 8a ^H mit Dichlordimethylsilan in Benzol- <i>d</i> ₆	63
2.2.3	Hydrolyse der Komplexe 7b-d ^{Si} , 7a,b ^{Ge} und 7a ^{Sn}	63

Schemata, Kapitel 2, Abschnitt 3

Nr.	Titel	Seite
2.3.1	Bildung von Phosphinidenoidkomplexen durch P-H-Deprotonierung	67
2.3.2	Reaktion von Komplex 26a mit ^t BuLi in THF bei -78 °C	68
2.3.3	Vermutete Bildung von 7a ^{Si} bei Reaktion von Komplex 26a mit KHMDS in Diethylether bei -78 °C	69
2.3.4	Reaktion von Komplex 26b mit KHMDS in Diethylether bei -78 °C	70
2.3.5	Reaktion von Komplex 26b mit KHMDS in Diethylether bei Raumtemperatur	71
2.3.6	Reaktionen unter nukleophilem Angriff von Basen, und darauffolgender Spaltung der Si-O-Bindung nach <i>Lutsenko</i>	76
2.3.7	P-H-Deprotonierung der Komplexe 7a-d ^{Si} mit KHMDS bei Raumtemperatur	76
2.3.8	Deprotonierung der Komplexe 7a,b,d ^{Ge} und 7a ^{Sn} mit KHMDS in Diethylether bei Raumtemperatur zwecks Bildung der Phosphinidenoidkomplexe 30a,b,d ^{Ge} und 30a ^{Sn}	84

Schemata, Kapitel 2, Abschnitt 4

Nr.	Titel	Seite
2.4.1	Umsetzung von Komplex 27a mit CO ₂ bei einem Druck von 20 bar	89
2.4.2	Umsetzung von Komplex 27a mit <i>tert</i> -Butylisocyanat, <i>tert</i> -Butylisothiocyanat und Methylisothiocyanat	94
2.4.3	Umsetzung von Komplex 27a mit Trimethylsilylazid	105
2.4.4	Umsetzung von Komplex 30b ^{Si} mit CO ₂ (20 bar)	107
2.4.5	Reaktion von Komplex 30b ^{Si} mit <i>tert</i> -Butylisocyanat, <i>tert</i> -Butylisothiocyanat bzw. Methylisothiocyanat in Diethylether	109
2.4.6	Erwartete Reaktion von Komplex 30b ^{Si} mit Trimethylsilylazid unter Extrusion von Distickstoff	122
2.4.7	Denkbare Ringschlussreaktion durch intramolekulare nukleophile Substitution in Komplex 30b ^{Si}	130
2.4.8	Umsetzung von Komplex 30b ^{Si} mit Li[B(C ₆ F ₅) ₄] zwecks Bildung von 52	130
2.4.9	Theoretische Zersetzung von Komplex 52 unter Bildung eines transienten terminalen Phosphinidenoidkomplexes (56)	133

Schemata, Kapitel 2, Abschnitt 5

Nr.	Titel	Seite
2.5.1	Sukzessive Reaktion der Komplexe 12a-d mit ^t BuLi und 2-Iodethanol	134
2.5.2	Überführung von Komplex 8a ^{Li} in Komplex 8c ^A nach <i>Duan</i>	135
2.5.3	Umsetzung von 8a ^{Li} mit zwei Äquivalenten Cäsiumfluorid bei Raumtemperatur	135
2.5.4	Synthesestrategie für die Isolierung von Komplex 8c ^{Li}	136
2.5.5	Umsetzung des Rohprodukts von 8c ^{Li} mit 10 Äquivalenten Chlortrimethylsilan	136
2.5.6	Umsetzung von 7e ^{Si} mit Lithium- <i>tert</i> -butanolat	138
2.5.7	Umsetzung von 8c ^{Li} mit einem Äquivalent Chlordicyclohexylboran	139
2.5.8	Umsetzung von Komplex 26e mit KHMDS in Anwesenheit von [18]Krone-6 zwecks Deprotonierung	140
2.5.9	Reaktion von Phosphinitokomplex 8c ^{Li} mit Dimethyldichlorsilan in Toluol	141

Schemata, Kapitel 3

Nr.	Titel	Seite
3.1	Bildung von Präkursoren mit einem P-O-B-Strukturmotiv und Umsetzung zum 1,3-ambiphilen Phosphinidenoid-Komplex 27a	143
3.2	Umsetzung der Komplexe 27a und 30b^{Si} mit Heterokumulenen	144

6.4 Tabellenverzeichnis

Tabellen, Kapitel 2, Abschnitt 1

Nr.	Titel	Seite
2.1.1	Übersicht über die Optimierungsschritte der Synthese von Komplex 7b^{Si}	30
2.1.2	Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten der Komplexe 7a-d^{Si} in C ₆ D ₆	33
2.1.3	Vergleich des Schmelzpunkts von Komplex 7a^{Si} mit den gemessenen Werten der Komplexe 7b-d^{Si}	34
2.1.4	Vergleich ausgewählter Bindungslängen <i>d</i> und -winkel ϕ der Komplexe 7a^{Si} sowie 7b-d^{Si}	36
2.1.5	Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten der Komplexe 7a,b,d^{Ge}	39
2.1.6	Konfigurationen der P-C- und P-O-Bindungen der erwogenen Konformere	44
2.1.7	P-H-Kopplungskonstanten der Signale 1-4 aus Abbildung 2.1.17	45
2.1.8	Gemessene Schmelzpunkte der Komplexe 7a,b,d^{Ge}	47
2.1.9	Vergleich ausgewählter Bindungslängen <i>d</i> und -winkel ϕ der Komplexe 7a,b^{Ge}	48
2.1.10	Vergleich der Schmelzpunkte der Komplexe 7a^{Si} , 7a^{Ge} und 7a^{Sn}	55
2.1.11	Vergleich ausgewählter Bindungslängen <i>d</i> und -winkel ϕ der Komplexe 7a^{Si} , 7a^{Ge} und 7a^{Sn}	56
2.1.12	Von <i>Verkade</i> ausgewählte Phosphankomplexe, die zugehörigen ¹ J _{W,P} -Kopplungskonstanten, das direkt an das Phosphoratom gebundene Atom, sowie die zugehörigen Elektronegativitätswerte der direkt an das Phosphoratom gebundenen Atome nach <i>Sanderson (A)</i> , <i>Pauling (B)</i> und <i>Allred-Rochow (C)</i>	57
2.1.13	Die Gleichungen der von <i>Verkade</i> erhaltenen Regressionsgeraden, die zugehörige Standardabweichung von γ sowie der zugehörige Korrelationskoeffizient (ρ)	57
2.1.14	Vergleich der Literaturwerte der ¹ J _{W,P} -Kopplungskonstanten von Me ₃ PW(CO) ₅ , Et ₃ PW(CO) ₅ , ⁿ Bu ₃ PW(CO) ₅ und ⁿ Oct ₃ PW(CO) ₅	58
2.1.15	Vergleich der Geraden <i>Verkades</i> mit den modifizierten Gleichungen	59
2.1.16	Berechnete <i>Sanderson</i> -Elektronegativitätswerte für die Tetrel oxygruppen von 7a-d^{Si} , 7a,d^{Ge} sowie 7a^{Sn}	61

Tabellen, Kapitel 2, Abschnitt 2

Nr.	Titel	Seite
2.2.1	Zuordnung der Signale im ¹ H-NMR-Spektrum von Komplex 8a^H	62
2.2.2	Vergleich der ¹ H-Signale der Komplexe 7b^{Si} und 25a	65
2.2.3	Vergleich der ¹ H-Signale der Komplexe 7c^{Si} und 25b	65
2.2.4	Vergleich der Signale im ²⁹ Si{ ¹ H}-NMR-Spektrum der Komplexe 7b^{Si} und 25a	65
2.2.5	Vergleich der Signale im ²⁹ Si{ ¹ H}-NMR-Spektrum der Komplexe 7c^{Si} und 25b	66
2.2.6	Vergleich der Signale im ¹ H-NMR-Spektrum des unbekanntes Hauptprodukts (HP) der Hydrolyse von Komplex 7d^{Si} mit der phosphinigen Säure 8a^H	67

Tabellen, Kapitel 2, Abschnitt 3

Nr.	Titel	Seite
2.3.1	Ausgewählte ¹³ C-NMR-spektroskopische Daten der Komplexe 26b und 27a	72
2.3.2	Ausgewählte ³¹ P-NMR-spektroskopische Daten der Komplexe 30a-d^{Si}	77
2.3.3	Ausgewählte ¹³ C-NMR-spektroskopische Daten der Komplexe 7b,c^{Si} und 30b,c^{Si}	80
2.3.4	Ausgewählte ¹³ C-NMR-spektroskopische Daten der Komplexe 7b,c^{Si} , 26b , 27a , und 30b,c^{Si}	81
2.3.5	Vergleich der Carbonyl-Absorptionsbanden der Komplexe 7b,c^{Si} und 30b,c^{Si}	81

Tabellen, Kapitel 2, Abschnitt 4

Nr.	Titel	Seite
2.4.1	Ausgewählte ^{13}C -NMR-spektroskopische Daten der Komplexe 26b , 27a und 32	90
2.4.2	Ausgewählte Bindungslängen d und -winkel ϕ der Komplexe 32 , 33 und 34	92
2.4.3	Vergleich ausgewählter NMR-Charakteristika von Komplex 32,32' und der Hauptprodukte der Reaktion von 27a mit <i>tert</i> -Butylisocyanat, <i>tert</i> -Butylisothiocyanat und Methylisothiocyanat	97
2.4.4	Vergleich der ^{13}C -NMR-Charakteristika der Ring-Kohlenstoffatome von 32 und der Hauptprodukte der Reaktion von 27a mit <i>tert</i> -Butylisocyanat, <i>tert</i> -Butylisothiocyanat und Methylisothiocyanat	98
2.4.5	Vergleich der Carbonyl-Schwingungsbanden der Komplexe 35a,b ^{0/s}	102
2.4.6	Vergleich der ^{13}C -NMR-Charakteristika der Ring-Kohlenstoffatome der Komplexe 32 , 35a ⁰ , 35a ^s , 35b ^s , 40a ⁰ 40a ^s und 40b ^s	113
2.4.7	Ausgewählte Bindungslängen d und -winkel ϕ von Komplex 40a ⁰ sowie Vergleichswerte für 42 und 43	119
2.4.8	Zuordnung der Signale im ^1H - und $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum	123
2.4.9	Ausgewählte Bindungslängen d und -winkel ϕ von Komplex 45 sowie Vergleichswerte für 46	125
2.4.10	Übersicht über die gefundenen AB-Systeme	130

Tabellen, Kapitel 2, Abschnitt 5

Nr.	Titel	Seite
2.5.1	Vergleich der $^1J_{\text{W,P}^-}$, $^1J_{\text{P,H}^-}$ sowie $^2J_{\text{P,H}^-}$ -Kopplungskonstanten der Komplexe 8a ^{Li} , 8b ^{Li} und 8c ^{Li}	135
2.5.2	Vergleich ausgewählter NMR-spektroskopischer Daten der Komplexe 7a ^{Si} und 7e ^{Si}	137
2.5.3	Vergleich ausgewählter ^1H -NMR-spektroskopischer Daten der Komplexe 8a ^{Li} und 8c ^{Li}	138
2.5.4	Ausgewählte Bindungslängen d und -winkel ϕ der Komplexe 8c ^{Li} und 8a ^{Li}	139
2.5.5	Vergleich ausgewählter NMR-spektroskopischer Daten der Komplexe 26b und 26c	140

Tabellen, Kapitel 4

Nr.	Titel	Seite
4.1	Genutzte Standards zwecks Referenzierung von NMR-Spektren	148
4.2	Verwendete Abkürzungen für die Signal-Multiplizitäten	148
4.3	Verwendete Abkürzungen zur Beschreibung von IR-Banden	150

Tabellen, Kapitel 5

Nr.	Titel	Seite
5.1	Liste der synthetisierten Komplexe	154
5.2	Mengen der verwendeten Edukte und der erhaltenen Produkte	154
5.3	Liste der synthetisierten Komplexe	169
5.4	Mengen der verwendeten Edukte und der erhaltenen Produkte	169

6.5 Abkürzungsverzeichnis

[12]Krone-4	1,4,7,10-Tetraoxacyclododecan (Kronenether)
[18]Krone-6	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecan (Kronenether)
Å	Ångström ($1\text{Å} = 1 \cdot 10^{-10} \text{ m}$)
Äq.	Äquivalent
Bisyl	Bis(trimethylsilyl)methyl
CID	<i>collision-induced dissociation</i> , Kollisionsinduzierte Dissoziation
Cp*	1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl
Cy	Cyclohexyl
Δ	thermische Energie
DFT	Dichtefunktionaltheorie
EI	Elektronenstoß-Ionisation
ESI	Elektrospray-Ionisation
HMBC	<i>heteronuclear single quantum correlation</i> (heteronukleare einfache Quantenkorrelation)
HOMO	<i>highest occupied molecular orbital</i> (höchstes besetztes Molekülorbital)
IR	Infrarot
IUPAC	international union of pure and applied chemistry
KHMDS	Kaliumhexamethyldisilazid
LUMO	<i>lowest unoccupied molecular orbital</i> (niedrigstes unbesetztes Molekülorbital)
MS	Massenspektrometrie
NHC	<i>N</i> -heterozyklisches Carben
NMR	nuclear magnetic resonance (Kernspinresonanz)
ppm	parts per million (Einheit der chemischen Verschiebung)
r.t.	Raumtemperatur
THF	Tetrahydrofuran

6.4 Literaturverzeichnis

- [1] H. W. Prinzler, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1993**, *78*, 1-13.
- [2] H. Brandl in *Photochemie. Konzepte, Methoden, Experimente* (Eds.: D. Wöhrle, M. W. Tausch, W.-D. Stohrer), Wiley-VCH, Weinheim, **2005**, 231-269.
- [3] F. Krafft, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 634-645; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 660-671.
- [4] C. Priesner, *SdW* **1995**, *18*, 78-89.
- [5] D. Böttcher, *brand eins* **2016**, *18*.
- [6] G. W. von Leibniz, *Miscellanea berolinensia ad incrementum scientiarum* **1710**, *1*, 91-98.
- [7] K. Bodendorf, *Kurzes Lehrbuch der Pharmazeutischen Chemie. Auch zum Gebrauch für Mediziner*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, s.l., **1939**.
- [8] I. Kirsner, I. Nord, H. Schroeter-Wittke, *Und den Mond als Licht für die Nacht. Andachten zur Nacht im Kirchenjahr*, Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen, **2013**.
- [9] *Grundlagen und Hauptgruppenelemente*, De Gruyter, Berlin, Boston, **2016**.
- [10] M. Ruck, D. Hoppe, B. Wahl, P. Simon, Y. Wang, G. Seifert, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7788-7792; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7616-7619.
- [11] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, De Gruyter, Berlin, **2007**.
- [12] D. I. Mendeleev, *Zh. Russ. Fiz.-Khim. O-va.* **1869**, *1*, 60-67.
- [13] H. Sicius, *Pnictogene: Elemente der fünften Hauptgruppe. Eine Reise durch das Periodensystem*, Springer Spektrum, Wiesbaden, **2015**.
- [14] K. B. Dillon, F. Mathey, J. F. Nixon, *Phosphorus. The carbon copy ; from organophosphorus to phospho-organic chemistry*, Wiley, Chichester, **1998**.
- [15] M. Baudler, D. Düster, D. Ouzounis, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, *544*, 87-94.
- [16] G. D. Frey, V. Lavallo, B. Donnadiou, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Science* **2007**, *316*, 439-441.
- [17] a) C. Chiappe, D. Pieraccini, D. Zhao, Z. Fei, P. J. Dyson, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 68-74; b) Z. Fei, D. Zhao, D. Pieraccini, W. H. Ang, T. J. Geldbach, R. Scopelliti, C. Chiappe, P. J. Dyson, *Organometallics* **2007**, *26*, 1588-1598; c) W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher, G. R. J. Artus, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2602-2605; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2371-2374; d) J. Izquierdo, G. E. Hutson, D. T. Cohen, K. A. Scheidt, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 11854-11866; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 11686-11698; e) B. F. Straub, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 6129-6132; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5974-5978; f) T. M. Trnka, R. H. Grubbs, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 18-29; g) W. A. Herrmann, C. Köcher, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2256-2282; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2162-2187.
- [18] A. Igau, H. Grutzmacher, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6463-6466.
- [19] A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361-363.
- [20] H. Aktaş, J. C. Sloatweg, K. Lammertsma, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 2148-2159; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2102-2113.
- [21] L. Liu, D. A. Ruiz, D. Munz, G. Bertrand, *Chem* **2016**, *1*, 147-153.
- [22] K. H. Dötz, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 573-594; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 587-608.
- [23] F. Mathey, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1616-1643; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1578-1604.
- [24] F. Mathey, N. H. T. Huy, A. Marinetti, *Helv. Chim. Acta* **2001**, *84*, 2938-2957.
- [25] K. Lammertsma in *Topics in Current Chemistry*, 220, etc (Ed.: J.-P. Majoral), Springer, Berlin, New York, **2004**, 95-119.
- [26] K. Lammertsma, M. J. M. Vlaar, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 2002, 1127-1138.
- [27] F. Mathey, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 285-296; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 275-286.

- [28] A. Marinetti, F. Mathey, J. Fischer, A. Mitschler, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4484-4485.
- [29] A. Marinetti, F. Mathey, *Organometallics* **1984**, *3*, 456-461.
- [30] R. Streubel, A. Kusenber, J. Jeske, P. G. Jones, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2564-2566; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *33*, 2427-2428.
- [31] G. Köbrich, A. Akhtar, F. Ansari, W. E. Breckoff, H. Büttner, W. Drischel, R. H. Fischer, K. Flory, H. Fröhlich, W. Goyert et al., *Angew. Chem.* **1967**, *79*, 15-27; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1967**, *6*, 41-52.
- [32] W. Kirmse, *Angew. Chem.* **1965**, *77*, 1-10; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1965**, *4*, 1-10.
- [33] G. Boche, J. C. W. Lohrenz, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 697-756.
- [34] A. Özbolat, G. von Frantzius, J. M. Pérez, M. Nieger, R. Streubel, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 9488-9491; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 9327-9330.
- [35] A. Özbolat, G. von Frantzius, W. Hoffbauer, R. Streubel, *Dalton Trans.* **2008**, 2674-2676.
- [36] P. K. Majhi, A. W. Kyri, A. Schmer, G. Schnakenburg, R. Streubel, *Chem. - Eur. J.* **2016**, *22*, 15413-15419.
- [37] M. Bode, J. Daniels, R. Streubel, *Organometallics* **2009**, *28*, 4636-4638.
- [38] V. Nesterov, G. Schnakenburg, A. Espinosa, R. Streubel, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 12343-12349.
- [39] J. Faßbender, N. Künemund, A. Espinosa Ferao, G. Schnakenburg, R. Streubel, *Organometallics* **2018**, *37*, 1331-1336.
- [40] S. Fankel, H. Helten, G. von Frantzius, G. Schnakenburg, J. Daniels, V. Chu, C. Müller, R. Streubel, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 3472-3481.
- [41] R. Streubel, J. M. V. Franco, G. Schnakenburg, A. E. Ferao, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 5986-5988.
- [42] R. Streubel, A. Schmer, A. W. Kyri, G. Schnakenburg, *Organometallics* **2017**, *36*, 1488-1495.
- [43] A. W. Kyri, V. Nesterov, G. Schnakenburg, R. Streubel, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 10985-10988; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 10809-10812.
- [44] R. Streubel, A. W. Kyri, L. Duan, G. Schnakenburg, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 2088-2097.
- [45] R. Streubel, M. Klein, G. Schnakenburg, *Organometallics* **2012**, *31*, 4711-4715.
- [46] L. Duan, G. Schnakenburg, J. Daniels, R. Streubel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *2012*, 3490-3499.
- [47] L. Duan, G. Schnakenburg, R. Streubel, *Organometallics* **2011**, *30*, 3246-3249.
- [48] L. Duan, *Dissertation*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Bonn, **2011**.
- [49] L. Duan, G. Schnakenburg, J. Daniels, R. Streubel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *2012*, 2314-2319.
- [50] G. N. Lewis, *Valence and the Structure of Atoms and Molecules*, Chemical Catalogue Company, Inc., New York, **1923**.
- [51] R. Kunzmann, *Masterarbeit*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Bonn, **2015**.
- [52] R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 725-739; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 711-724.
- [53] T. Wang, D. W. Stephan, *Chem. - Eur. J.* **2014**, *20*, 3036-3039.
- [54] D. W. Stephan, *Science* **2016**, *354*, aaf7229-1-aaf7229-8.
- [55] G. Erker, D. W. Stephan, *Frustrated Lewis Pairs II. Expanding the Scope*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin/Heidelberg, **2013**.
- [56] D. W. Stephan, *Org. Biomol. Chem.* **2008**, *6*, 1535-1539.
- [57] a) S. A. Weicker, D. W. Stephan, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2015**, *88*, 1003-1016; b) G. Kehr, G. Erker, *Chem. Rec.* **2017**, *17*, 803-815; c) J. M. Bayne, D. W. Stephan, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 765-774; d) D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 10018-10032; e) D. W. Stephan, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 306-316; f) D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 50-81; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 46-76; g) D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 6498-6541; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 6400-6441.
- [58] F.-G. Fontaine, É. Rochette, *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 454-464.

- [59] G. Erker, D. W. Stephan, *Frustrated Lewis Pairs I. Uncovering and Understanding*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin/Heidelberg, **2013**.
- [60] A. R. Jupp, D. W. Stephan, *Trends in Chemistry* **2019**, *1*, 35-48.
- [61] F.-G. Fontaine, D. W. Stephan, *Philos. Trans. R. Soc. A* **2017**, *375*.
- [62] T. C. Johnstone, G. N. J. H. Wee, D. W. Stephan, *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 5983-5986; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 5881-5884.
- [63] G. C. Welch, R. R. San Juan, J. D. Masuda, D. W. Stephan, *Science* **2006**, *314*, 1124-1126.
- [64] P. A. Chase, G. C. Welch, T. Jurca, D. W. Stephan, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8196-8199; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8050-8053.
- [65] a) D. W. Stephan, S. Greenberg, T. W. Graham, P. Chase, J. J. Hastie, S. J. Geier, J. M. Farrell, C. C. Brown, Z. M. Heiden, G. C. Welch et al., *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 12338-12348; b) D. W. Stephan, *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 5740-5746; c) L. J. Hounjet, D. W. Stephan, *Org. Process Res. Dev.* **2014**, *18*, 385-391; d) D. J. Scott, M. J. Fuchter, A. E. Ashley, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 10382-10386; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 10218-10222; e) D. J. Scott, M. J. Fuchter, A. E. Ashley, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 5689-5700; f) D. J. Scott, T. R. Simmons, E. J. Lawrence, G. G. Wildgoose, M. J. Fuchter, A. E. Ashley, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 5540-5544; g) J. Paradies, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 3624-3629; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 3552-3557; h) J. Lam, K. M. Szkop, E. Mosaféri, D. W. Stephan, *Chem. Soc. Rev.* **2019**, *48*, 3592-3612; i) T. vom Stein, M. Peréz, R. Dobrovetsky, D. Winkelhaus, C. B. Caputo, D. W. Stephan, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 10316-10320; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 10178-10182.
- [66] C. M. Mömning, E. Otten, G. Kehr, R. Fröhlich, S. Grimme, D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 6770-6773; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6643-6646.
- [67] a) J. Li, C. G. Daniliuc, G. Kehr, G. Erker, *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 6809-6813; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 6737-6741; b) A. E. Ashley, A. L. Thompson, D. O'Hare, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 10023-10027; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9839-9843; c) G. Ménard, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1796-1797; d) G. Ménard, D. W. Stephan, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 8546-8549; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8396-8399.
- [68] W. Uhl, J. Backs, A. Hepp, L. Keweloh, M. Layh, D. Pleschka, J. Possart, A. Wollschläger, *Z. Naturforsch. B* **2017**, *72*, 821-838.
- [69] J. Backs, M. Lange, J. Possart, A. Wollschläger, C. Mück-Lichtenfeld, W. Uhl, *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 3140-3143; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 3094-3097.
- [70] a) M. Alcarazo, C. Gomez, S. Holle, R. Goddard, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 5924-5927; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5788-5791; b) P. A. Chase, A. L. Gille, T. M. Gilbert, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2009**, 7179-7188; c) P. A. Chase, D. W. Stephan, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7543-7547; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7433-7437; d) D. Holschumacher, T. Bannenberg, C. G. Hrib, P. G. Jones, M. Tamm, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7538-7542; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7428-7432.
- [71] B. Waerder, M. Pieper, L. A. Körte, T. A. Kinder, A. Mix, B. Neumann, H.-G. Stammer, N. W. Mitzel, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 13614-13617; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 13416-13419.
- [72] A. Schäfer, M. Reißmann, A. Schäfer, W. Saak, D. Haase, T. Müller, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 12845-12848; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 12636-12638.
- [73] M. Reißmann, A. Schäfer, S. Jung, T. Müller, *Organometallics* **2013**, *32*, 6736-6744.
- [74] T. A. Kinder, R. Pior, S. Blomeyer, B. Neumann, H.-G. Stammer, N. W. Mitzel, *Chem. - Eur. J.* **2019**, *25*, 5899-5903.
- [75] P. Holtkamp, F. Friedrich, E. Stratmann, A. Mix, B. Neumann, H.-G. Stammer, N. W. Mitzel, *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 5168-5172; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 5114-5118.

- [76] A. Schäfer, M. Reißmann, A. Schäfer, M. Schmidtman, T. Müller, *Chem. - Eur. J.* **2014**, *20*, 9381-9386.
- [77] J. M. Villalba Franco, G. Schnakenburg, T. Sasamori, A. Espinosa Ferao, R. Streubel, *Chem. - Eur. J.* **2015**, *21*, 9650-9655.
- [78] H. S. Zijlstra, J. Pahl, J. Penafiel, S. Harder, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 3601-3610.
- [79] S. Roters, *Dissertation*, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, Münster, **2012**.
- [80] S. Roters, C. Appelt, H. Westenberg, A. Hepp, J. C. Sloopweg, K. Lammertsma, W. Uhl, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 9033-9045.
- [81] J. Boudreau, M.-A. Courtemanche, F.-G. Fontaine, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 11131-11133.
- [82] S. Dong, L. Wang, T. Wang, C. G. Daniliuc, M. Brinkkötter, H. Eckert, G. Kehr, G. Erker, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 4449-4454.
- [83] K.-Y. Ye, C. G. Daniliuc, S. Dong, G. Kehr, G. Erker, *Organometallics* **2017**, *36*, 5003-5012.
- [84] X. Wang, G. Kehr, C. G. Daniliuc, G. Erker, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 3293-3303.
- [85] M.-A. Légaré, M.-A. Courtemanche, É. Rochette, F.-G. Fontaine, *Science* **2015**, *349*, 513-516.
- [86] X. Jie, C. G. Daniliuc, R. Knitsch, M. R. Hansen, H. Eckert, S. Ehlert, S. Grimme, G. Kehr, G. Erker, *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 892-896; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 882-886.
- [87] T. Özgün, K.-Y. Ye, C. G. Daniliuc, B. Wibbeling, L. Liu, S. Grimme, G. Kehr, G. Erker, *Chem. - Eur. J.* **2016**, *22*, 5988-5995.
- [88] C. J. Schürmann, R. Herbst-Irmer, T. L. Teuteberg, D. Kratzert, G. Erker, R. A. Mata, D. Stalke, *Z. Kristallogr. - Cryst. Mater.* **2018**, *233*, 723-731.
- [89] L. J. Hounjet, C. B. Caputo, D. W. Stephan, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 4792-4795; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 4714-4717.
- [90] J. Zhu, K. An, *Chem. - Asian J.* **2013**, *8*, 3147-3151.
- [91] S. Freitag, J. Henning, H. Schubert, L. Wesemann, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 5750-5754; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 5640-5643.
- [92] S. Freitag, K. M. Krebs, J. Henning, J. Hirdler, H. Schubert, L. Wesemann, *Organometallics* **2013**, *32*, 6785-6791.
- [93] G. Oertel, H. Malz, H. Holtschmidt, *Chem. Ber.* **1964**, *97*, 891-902.
- [94] A. Michaelis, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1898**, *31*, 1037-1047.
- [95] K. I. The, L. Vande Griend, W. A. Whitla, R. G. Cavell, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 7379-7380.
- [96] R. G. Cavell, K. I. The, L. van de Griend, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 3813-3818.
- [97] R. G. Cavell, L. Vande Griend, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 2066-2070.
- [98] H. Breederveld, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1962**, *81*, 276-278.
- [99] T. von Criegern, K. Polborn, A. Schmidpeter, *Heteroat. Chem.* **1999**, *10*, 167-170.
- [100] E. J. Corey, *Pure Appl. Chem.* **1967**, *14*, 19-38.
- [101] L. Kollár, G. Keglevich, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4257-4302.
- [102] H. Großekappenberg, M. Reißmann, M. Schmidtman, T. Müller, *Organometallics* **2015**, *34*, 4952-4958.
- [103] a) T. Müller in *Structure and Bonding*, Vol. 155 (Ed.: D. Scheschkewitz), Springer International Publishing, Cham, **2013**, 107-162; b) T. Müller in *Advances in Organometallic Chemistry*, Vol. 53 (Ed.: West), Elsevier Science & Technology, Amsterdam, **2005**, 155-215; c) V. Y. Lee, A. Sekiguchi, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 410-419; d) V. Y. Lee, A. Sekiguchi, *Organometallic Compounds of Low-Coordinate Si, Ge, Sn and Pb*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, **2010**; e) T. A. Kochina, D. V. Vrazhnov, E. N. Sinotova, M. G. Voronkov, *Russ. Chem. Rev.* **2006**, *75*, 95-110; f) J. S. Siegel, *Nat. Rev. Chem.* **2019**, *31*, 325.
- [104] J. C. L. Walker, H. F. T. Klare, M. Oestreich, *Nat. Rev. Chem.* **2019**, *51*, 4526.

- [105] A. Schäfer, M. Reißmann, S. Jung, A. Schäfer, W. Saak, E. Brendler, T. Müller, *Organometallics* **2013**, *32*, 4713-4722.
- [106] I. Mallov, A. J. Ruddy, H. Zhu, S. Grimme, D. W. Stephan, *Chem. - Eur. J.* **2017**, *23*, 17692-17696.
- [107] Q. Wu, E. Irran, R. Müller, M. Kaupp, H. F. T. Klare, M. Oestreich, *Science* **2019**, *365*, 168-172.
- [108] A. A. Nikolin, V. V. Negrebetsky, *Russ. Chem. Rev.* **2014**, *83*, 848-883.
- [109] a) H. Müller, *Z. Chem.* **1967**, *7*, 81-90; b) T. Kar, E. Sánchez Marcos, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *192*, 14-20.
- [110] a) S. Steinhauer, J. Bader, H.-G. Stammer, N. Ignat'ev, B. Hoge, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 5307-5310; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 5206-5209; b) S. Steinhauer, H.-G. Stammer, B. Neumann, N. Ignat'ev, B. Hoge, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 573-575; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 562-564.
- [111] a) C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313-348; b) H. C. Clark, *Isr. J. Chem.* **1976**, *15*, 210-213.
- [112] H. Sakurai in *Encyclopedia of Inorganic Chemistry* (Eds.: R. B. King, R. H. Crabtree, C. M. Lukehart, D. A. Atwood, R. A. Scott), John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, **2006**, 1-30.
- [113] L. Rösch, P. John, R. Reitmeier in *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry* (Ed.: Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry), Wiley-VCH, Weinheim, **2012**, 637-674.
- [114] E. P. Doronina, V. F. Sidorkin, N. F. Lazareva, *Organometallics* **2010**, *29*, 3327-3340.
- [115] A. I. Albanov, N. M. Kudyakov, V. A. Pestonovich, M. G. Voronkov, A. A. Macharashvili, V. E. Shklover, Y. T. Struchkov, *Metalloorg. Khim.* **1991**, *4*, 1228-1232.
- [116] S. Steinhauer, T. Böttcher, N. Schwarze, B. Neumann, H.-G. Stammer, B. Hoge, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 13485-13488; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 13269-13272.
- [117] R. O. Sauer, *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, *66*, 1707-1710.
- [118] B. I. Yakovlev, N. V. Vinogradova, *Zh. Obshch. Khim.* **1959**, *29*, 695-696.
- [119] M. G. Voronkov, L. Z. Marmur, *Zh. Obshch. Khim.* **1970**, *40*, 2135-2136.
- [120] S. H. Langer, S. Connell, I. Wender, *J. Org. Chem.* **1958**, *23*, 50-58.
- [121] L. D. Quin, K. C. Caster, J. C. Kisalus, K. A. Mesch, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 7021-7032.
- [122] K. A. Mesch, L. D. Quin, *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 4791-4794.
- [123] H. Wilkens, A. Ostrowski, J. Jeske, F. Ruthe, P. G. Jones, R. Streubel, *Organometallics* **1999**, *18*, 5627-5642.
- [124] R. Streubel, S. Priemer, F. Ruthe, P. G. Jones, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1253-1259.
- [125] J. Marinas Pérez, *Dissertation*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Bonn, **2010**.
- [126] A. W. Kyri, G. Schnakenburg, R. Streubel, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 8593-8595.
- [127] B. Cordero, V. Gómez, A. E. Platero-Prats, M. Revés, J. Echeverría, E. Cremades, F. Barragán, S. Alvarez, *Dalton transactions (Cambridge, England : 2003)* **2008**, 2832.
- [128] A. P. Bento, F. M. Bickelhaupt, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 2201-2207.
- [129] M. A. van Bochove, F. M. Bickelhaupt, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, *2008*, 649-654.
- [130] K. P. C. Vollhardt, N. E. Schore, H. Butenschön (Eds.) *Organische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **2007**.
- [131] A. W. Kyri, R. Kunzmann, G. Schnakenburg, Z.-W. Qu, S. Grimme, R. Streubel, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 13361-13364.
- [132] H. A. Bent, *Chem. Rev.* **1961**, *61*, 275-311.
- [133] H. O. Pritchard, H. A. Skinner, *Chem. Rev.* **1955**, *55*, 745-786.
- [134] D. G. Gorenstein in *Phosphorus-31 NMR. Principles and applications* (Ed.: D. G. Gorenstein), Academic Press, Orlando, Fla, **1984**, 37-53.
- [135] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, Vieweg+Teubner Verlag / GWV Fachverlage GmbH, Wiesbaden, **2008**.

- [136] H. Schumann, H.-J. Kroth, *Z. Naturforsch. B* **1977**, *32*, 768-770.
- [137] E. O. Fischer, L. Knauss, R. L. Keiter, J. G. Verkade, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *37*, C7-C10.
- [138] J. A. Pople, D. P. Santry, *Mol. Phys.* **1964**, *8*, 1-18.
- [139] A. W. Kyri, *Dissertation*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Bonn, **2017**.
- [140] a) A. W. Kyri, P. Brehm, G. Schnakenburg, R. Streubel, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 2904-2909; b) P. Brehm, *Bachelorarbeit*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Bonn, **2016**.
- [141] a) V. Nesterov, Z.-W. Qu, G. Schnakenburg, S. Grimme, R. Streubel, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 12508-12511; b) V. Nesterov, S. Schwieger, G. Schnakenburg, S. Grimme, R. Streubel, *Organometallics* **2012**, *31*, 3457-3459.
- [142] N. Dufour, A. M. Caminade, M. Basso-Bert, A. Igau, J. P. Majoral, *Organometallics* **1992**, *11*, 1131-1137.
- [143] D. A. Dougherty, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 885-893.
- [144] H. C. Marsmann in *Encyclopedia of spectroscopy and spectrometry* (Eds.: J. C. Lindon, G. E. Tranter, J. L. Holmes), Academic Press, San Diego, CA, **2000**, 2031-2042.
- [145] C. F. Poole, S. A. Schuette in *Contemporary Practice of Chromatography* (Ed.: C. F. Poole), Elsevier Science, Burlington, **2012**, 213-351.
- [146] E. McCafferty, J. P. Wightman, *Surf. Interface Anal.* **1998**, *26*, 549-564.
- [147] D. B. Chambers, F. Glockling, J. R. C. Light, *Q. Rev. Chem. Soc.* **1968**, *22*, 317-337.
- [148] E. A. Williams, J. D. Cargioli in *Annual Reports on NMR Spectroscopy* (Ed.: G. A. Webb), Academic Press, London, New York, San Francisco, **1979**, 221-318.
- [149] F. C. Whitmore, L. H. Sommer, *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, *68*, 481-484.
- [150] U. Niemann, H. C. Marsmann, *Z. Naturforsch. B* **1975**, *30*, 202-206.
- [151] R. L. Keiter, J. G. Verkade, *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 2115-2120.
- [152] J. B. Austin, *J. Am. Chem. Soc.* **1930**, *52*, 1049-1053.
- [153] D. M. Adams, *Metal-ligand and related vibrations. A critical survey of the infrared and Raman spectra of metallic and organometallic compounds*, Arnold, **1967**.
- [154] P. S. Braterman, *Metal carbonyl spectra*, Acad. P, London, **1975**.
- [155] J. F. Hartwig, *Organotransition metal chemistry. From bonding to catalysis*, University Science Books, Mill Valley, California, **2010**.
- [156] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsfrequenzen*, Thieme, Stuttgart, **1981**.
- [157] M. Schmidt, H. Schmidbaur, I. Ruidisch, *Angew. Chem.* **1961**, *73*, 408-409.
- [158] K. Issleib, B. Walther, *Angew. Chem.* **1967**, *79*, 59-60; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1967**, *6*, 88-89.
- [159] M. Alonso, M. A. Alvarez, M. E. García, M. A. Ruiz, H. Hamidov, J. C. Jeffery, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 11595-11605.
- [160] R. T. Sanderson, *Inorganic Chemistry*. Reinhold Chemistry Textbook Series, Reinhold Publishing Corporation, New York, **1967**.
- [161] a) T. Heurich, *Dissertation*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Bonn, **2017**; b) T. Heurich, Z.-W. Qu, G. Schnakenburg, Y. NejatyJahromy, O. Schiemann, S. Grimme, R. Streubel, *Organometallics* **2017**, *36*, 2877-2883.
- [162] W. L. F. Armarego, C. L. L. Chai, *Purification of laboratory chemicals*, Butterworth-Heinemann, Oxford, Waltham, MA, **2013**.
- [163] 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.
- [164] M. Klein, *Dissertation*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Bonn, **2015**.

- [165] J. Marinas Pérez, M. Klein, A. W. Kyri, G. Schnakenburg, R. Streubel, *Organometallics* **2011**, *30*, 5636-5640.
- [166] J. M. Church, US2630436A, **1949**.
- [167] H. Schumann, P. Jutzi, A. Roth, P. Schwabe, E. Schauer, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *10*, 71-79.
- [168] P. G. Harrison, S. E. Ulrich, J. J. Zuckerman, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 25-28.
- [169] W.-W. Du Mont, M. Grenz, *Inorg. Chim. Acta* **1981**, *53*, L81-L82.
- [170] A. G. Davies in *Organotin chemistry* (Ed.: A. G. Davies), Wiley-VCH, Weinheim, **2004**, 67-81.
- [171] D. Klingmüller, B. Watermann, *TBT - Zinnorganische Verbindungen - eine wissenschaftliche Bestandsaufnahme*, Berlin, **2003**.
- [172] A. G. Davies in *Organotin chemistry* (Ed.: A. G. Davies), Wiley-VCH, Weinheim, **2004**, 166-178.
- [173] S. S. Batsanov, *Inorg. Mater.* **2001**, *37*, 871-885.
- [174] P. S. Pregosin, R. W. Kunz, *31P and 13C NMR of Transition Metal Phosphine Complexes*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **1979**.
- [175] S. Bienz, L. Bigler, T. Fox, H. Meier, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **2016**.
- [176] A. L. Allred, E. G. Rochow, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1958**, *5*, 264-268.
- [177] a) E. O. Fischer, E. Louis, W. Bathelt, J. Müller, *Chem. Ber.* **1969**, *102*, 2547-2556; b) E. Moser, E. O. Fischer, W. Bathelt, W. Gretner, L. Knauss, E. Louis, *J. Organomet. Chem.* **1969**, *19*, 377-385.
- [178] F. Nief, F. Mercier, F. Mathey, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *328*, 349-355.
- [179] S. O. Grim, D. A. Wheatland, W. McFarlane, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 5573-5577.
- [180] M. F. Guns, E. G. Claeys, G. P. van der Kelen, *J. Mol. Struct.* **1979**, *54*, 101-109.
- [181] T. J. Malosh, S. R. Wilson, J. R. Shapley, *Inorg. Chim. Acta* **2009**, *362*, 2849-2855.
- [182] G. T. Andrews, I. J. Colquhoun, W. McFarlane, S. O. Grim, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1982**, 2353-2358.
- [183] D. Bergmann, J. Hinze, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 162-176; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 150-163.
- [184] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **1934**, *2*, 782-793.
- [185] F. Gleim, *Bachelorarbeit*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Bonn, **2016**.
- [186] W. Rutz, D. Lange, E. Popowski, H. Kelling, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, *536*, 197-208.
- [187] H. Nöth, B. Wrackmeyer (Eds.) *NMR Basic Principles and Progress / NMR Grundlagen und Fortschritte, Vol. 14*, Springer, Berlin, Heidelberg, **1978**.
- [188] R. Brückner, *Reaktionsmechanismen*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2004**.
- [189] A. Schmer, T. Terschüren, G. Schnakenburg, A. Espinosa Ferao, R. Streubel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, *2019*, 1604-1611.
- [190] M. V. Livantsov, A. A. Prishchenko, I. F. Lutsenko, *Zh. Obshch. Khim.* **1984**, *55*, 1643-1644.
- [191] A. Özbolat-Schön, *Dissertation*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Bonn, **2011**.
- [192] R. Streubel, A. Özbolat-Schön, G. von Frantzius, H. Lee, G. Schnakenburg, D. Gudat, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 3313-3325.
- [193] a) H. Siegel, K. Hiltbrunner, D. Seebach, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 845-846; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 785-786; b) K. Tamao, A. Kawachi, Y. Ito, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3989-3990; c) A. Kawachi, K. Tamao, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1919-1926; d) A. Müller, M. Marsch, K. Harms, J. C. W. Lohrenz, G. Boche, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1639-1640; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1518-1520.
- [194] P. v. R. Schleyer, T. Clark, A. J. Kos, G. W. Spitznagel, C. Rohde, D. Arad, K. N. Houk, N. G. Rondan, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6467-6475.
- [195] T. Clark, P. von Ragué Schleyer, *Tetrahedron Lett.* **1979**, *20*, 4963-4966.

- [196] D. Seebach, H. Siegel, K. Müllen, K. Hiltbrunner, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 844-845; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 784-785.
- [197] T. Clark, P. von Ragué Schleyer, K. N. Houk, N. G. Rondan, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 579-581.
- [198] T. Clark, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 7747-7748.
- [199] G. Boche, F. Bosold, J. C. W. Lohrenz, A. Opel, P. Zulauf, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1873-1885.
- [200] G. Boche, A. Opel, M. Marsch, K. Harms, F. Hallera, J. C. W. Lohrenz, C. Thümmeler, W. Koch, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2265-2273.
- [201] H. Hermann, J. C.W. Lohrenz, A. Kühn, G. Boche, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 4109-4115.
- [202] Z.-H. Li, Z.-Y. Geng, C. Zhao, Y.-C. Wang, L.-Y. Liu, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **2007**, *807*, 173-178.
- [203] a) V. Capriati in *Wiley series of reactive intermediates in chemistry and biology, Vol. 7* (Eds.: R. A. Moss, M. P. Doyle), Wiley, Hoboken, NJ, **2014**, 325-362; b) V. Capriati, S. Florio, *Chem. - Eur. J.* **2010**, *16*, 4152-4162; c) S. Molitor, V. Gessner, *Synlett* **2015**, *26*, 861-865.
- [204] V. Nesterov, A. Espinosa, R. Streubel, *The Triphenylmethyl Group in Phosphane Ligand Chemistry. New Aspects and Current Developments*, Quebec, **2013**.
- [205] H.-O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, *13C-NMR-Spektroskopie*, Thieme, Stuttgart, **1984**.
- [206] R. Kunzmann, A. Espinosa Ferao, R. Streubel, *unveröffentlichte Ergebnisse*.
- [207] a) J. H. W. LaFortune, A. Trofimova, H. Cummings, S. A. Westcott, D. W. Stephan, *Chem. - Eur. J.* **2019**, *25*, 12521-12525; b) L. L. Liu, J. Zhou, L. L. Cao, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 16971-16982.
- [208] J. Zhou, L. L. Cao, L. L. Liu, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 9334-9338.
- [209] S. Grimme, H. Kruse, L. Goerigk, G. Erker, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 1444-1447; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1402-1405.
- [210] B. Schirmer, S. Grimme, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 7942-7944.
- [211] R. Haiges, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 806-813.
- [212] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441-451.
- [213] M. Well, A. Fischer, P. G. Jones, R. Schmutzler, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1765-1768.
- [214] Y. Wang, Z. H. Li, H. Wang, *RSC Adv.* **2018**, *8*, 26271-26276.
- [215] C. Rosorius, G. Kehr, R. Fröhlich, S. Grimme, G. Erker, *Organometallics* **2011**, *30*, 4211-4219.
- [216] A. Stute, G. Kehr, R. Fröhlich, G. Erker, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 4288-4290.
- [217] F. Bertini, V. Lyaskovskyy, B. J. J. Timmer, F. J. J. de Kanter, M. Lutz, A. W. Ehlers, J. C. Slootweg, K. Lammertsma, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 201-204.
- [218] F. Bertini, F. Hoffmann, C. Appelt, W. Uhl, A. W. Ehlers, J. C. Slootweg, K. Lammertsma, *Organometallics* **2013**, *32*, 6764-6769.
- [219] T. Grelbig, B. Pötter, K. Seppelt, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 815-817.
- [220] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Anorganische Chemie. Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, De Gruyter, Berlin, **1995**.
- [221] B. A. Arbuzov, G. N. Nikonov, A. S. Balueva, R. M. Kamalov, M. A. Pudovik, R. R. Shagidullin, A. K. Plyamovatyj, R. S. Khadiullin, *Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci. (Engl. Transl.)* **1991**, *40*, 2099-2102.
- [222] S. Moebs-Sanchez, G. Bouhadir, N. Saffon, L. Maron, D. Bourissou, *Chem. Commun.* **2008**, 3435-3437.
- [223] aprentas (Ed.) *Laborpraxis Band 4. Analytische Methoden*, Springer Basel; Springer, Basel, **2017**.
- [224] J. H. Gross, *Massenspektrometrie. Ein Lehrbuch*, Springer, Berlin, Heidelberg, **2013**.
- [225] H. Eyring, *J. Chem. Phys.* **1935**, *3*, 107-115.

- [226] E. Kleinpeter, *Z. Chem.* **1989**, *29*, 196-203.
- [227] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533-3539.
- [228] W. Storch, W. Jackstiess, H. Nöth, G. Winter, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 494-495; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 478-479.
- [229] D. Gudat, E. Niecke, M. Nieger, P. Paetzold, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 565-568.
- [230] C. M. Mömning, G. Kehr, B. Wibbeling, R. Fröhlich, G. Erker, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 7556-7564.
- [231] E. P. A. Couzijn, A. W. Ehlers, J. C. Slootweg, M. Schakel, S. Krill, M. Lutz, A. L. Spek, K. Lammertsma, *Chem. - Eur. J.* **2008**, *14*, 1499-1507.
- [232] D. B. Chesnut, L. D. Quin, *Heteroat. Chem.* **1999**, *10*, 566-572.
- [233] D. B. Chesnut, L. D. Quin, S. B. Wild, *Heteroat. Chem.* **1997**, *8*, 451-457.
- [234] a) L. D. Quin, *The heterocyclic chemistry of phosphorus. Systems based on the phosphorus-carbon bond*, Wiley, New York, **1981**; b) H. Goldwhite, D. Rowsell, L. E. Vertal, M. T. Bowers, M. A. Cooper, S. L. Manatt, *Org. Magn. Reson.* **1983**, *21*, 494-500; c) D. H. Aue, H. M. Webb, W. R. Davidson, M. Vidal, M. T. Bowers, H. Goldwhite, L. E. Vertal, J. E. Douglas, P. A. Kollman, G. L. Kenyon, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5151-5157.
- [235] K. Diemert, A. Hinz, W. Kuchen, D. Lorenzen, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *393*, 379-387.
- [236] R. G. Cooks, *J. Mass Spectrom.* **1995**, *30*, 1215-1221.
- [237] M. B. More, D. Ray, P. B. Armentrout, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 417-423.
- [238] D. Ray, D. Feller, M. B. More, E. D. Glendening, P. B. Armentrout, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 16116-16125.
- [239] S. Berger, S. Braun, H.-O. Kalinowski, *15N-NMR-Spektroskopie*, Thieme, Stuttgart, **1992**.
- [240] a) N. F. Lazareva, A. I. Albanov, I. M. Lazarev, V. A. Pestunovich, *Appl. Organometal. Chem.* **2007**, *21*, 281-287; b) N. F. Lazareva, E. P. Doronina, E. F. Belogolova, B. A. Shainyan, V. F. Sidorkin, *Russ. J. Gen. Chem.* **2007**, *77*, 1177-1186.
- [241] D. Grosskopf, L. Marcus, U. Klingebiel, M. Noltemeyer, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1994**, *97*, 113-123.
- [242] J. Faßbender, *Dissertation*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Bonn, **2018**.
- [243] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1987**, S1-S19.
- [244] W. Kutzelnigg, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 262-286; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 272-295.
- [245] C. Wang, Y. Aman, X. Ji, Y. Mo, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21*, 11776-11784.
- [246] L. Brammer, *Faraday Discuss.* **2017**, *203*, 485-507.
- [247] A. Bauzá, T. J. Mooibroek, A. Frontera, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 12543-12547; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 12317-12321.
- [248] O. J. Scherer, J. Kerth, B. K. Balbach, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 149; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 136-137.
- [249] O. J. Scherer, J. Kerth, B. K. Balbach, M. L. Ziegler, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 169-174.
- [250] D. A. DuBois, R. H. Neilson, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 899-903.
- [251] E. A. Monin, I. A. Bykova, E. A. Chernyshev, *Russ. Chem. Bull.* **1993**, *42*, 954-955.
- [252] H. Staudinger, J. Meyer, *Helv. Chim. Acta* **1919**, *2*, 635-646.
- [253] a) Y. G. Gololobov, I. N. Zhmurova, L. F. Kasukhin, *Tetrahedron* **1981**, *37*, 437-472; b) Y. G. Gololobov, L. F. Kasukhin, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 1353-1406; c) E. F. V. Scriven, K. Turnbull, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 297-368; d) J. E. Leffler, R. D. Temple, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 5235-5246; e) G. L. Hillhouse, G. V. Goeden, B. L. Haymore, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 2064-2071.

- [254] a) C. Widauer, H. Grützmacher, I. Shevchenko, V. Gramlich, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1999, 1659-1664; b) W. Q. Tian, Y. A. Wang, *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 4299-4308.
- [255] M. Seidl, C. Kuntz, M. Bodensteiner, A. Y. Timoshkin, M. Scheer, *Angew. Chem.* **2015**, 127, 2810-2814; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 2771-2775.
- [256] K. B. Dillon, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 1441-1456.
- [257] A. Baceiredo, G. Bertrand, J.-P. Majoral, K. B. Dillon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 562-563.
- [258] a) J. Wachter, B. F. Mentzen, J. G. Riess, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 299-300; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, 20, 284-285.
- [259] E. W. Colvin in *Butterworths Monographs in chemistry and chemical engineering* (Eds.: J. E. Baldwin, A. D. Buckingham, S. Danishefski, G. W. Kirby, W. G. Klemperer, J. W. Mullin, R. Stevens, T. S. West, R. N. Zare), Butterworths, London, **1981**.
- [260] M. Drieß, H. Pritzkow, S. Rell, U. Winkler, *Organometallics* **1996**, 15, 1845-1855.
- [261] M. Drieß, H. Pritzkow, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 775-777; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 751-753.
- [262] H. Lang, O. Orama, G. Huttner, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 291, 293-309.
- [263] E. Ionescu, H. Wilkens, R. Streubel in *Organosilicon Chemistry VI. From Molecules to Materials* (Eds.: N. Auner, J. Weis), Wiley-VCH, Hoboken, **2008**, 202-208.
- [264] D. Wynn, *Talanta* **1984**, 31, 1036-1040.
- [265] T. T. Tidwell, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 343-349; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 331-337.
- [266] I. D. Eubanks, F. J. Abbott, *Anal. Chem.* **1969**, 41, 1708-1709.
- [267] W. Schlenk, J. Appenrodt, A. Michael, A. Thal, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1914**, 47, 473-490.
- [268] J. Geier, H. Rügger, H. Grützmacher, *Dalton Trans.* **2006**, 129-136.
- [269] J. Young, D. J. Young, GB1253205, **1967**.
- [270] a) G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A: Found. Crystallogr.* **2008**, 64, 112-122; b) G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. C: Struct. Chem.* **2015**, 71, 3-8.
- [271] W. R. Busing, H. A. Levy, *Acta Crystallogr.* **1957**, 10, 180-182.
- [272] J. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, 91, 146401-1-146401-4.
- [273] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, 132, 154104-1-154104-19.
- [274] S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* **2011**, 32, 1456-1465.
- [275] A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, 100, 5829-5835.
- [276] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, 7, 3297-3305.
- [277] F. Weigend, M. Häser, H. Patzelt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 294, 143-152.
- [278] A. Klamt, G. Schüürmann, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1993**, 799-805.
- [279] a) F. Eckert, A. Klamt, *COSMOtherm. Version C3.0, Release 14.01*, COSMOlogic GmbH & Co. KG, Leverkusen, **2013**; b) F. Eckert, A. Klamt, *AIChE J.* **2002**, 48, 369-385.
- [280] a) P. Deglmann, K. May, F. Furche, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, 384, 103-107; b) K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, 97, 119-124.
- [281] S. Grimme, *Chem. - Eur. J.* **2012**, 18, 9955-9964.
- [282] F. Weigend, F. Furche, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **2003**, 119, 12753-12762.
- [283] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 162, 165-169.
- [284] R. Ahlrichs, M. K. Armbruster, R. A. Bachorz, M. Bär, H. -P. Baron, R. Bauernschmitt, F. A. Bischoff, S. Böcker, N. Crawford, P. Deglmann et al., *TURBOMOLE. 7.0*, TURBOMOLE GmbH, Karlsruhe, **2015**.

- [285] a) F. Neese, *ORCA. An ab initio, DFT and semiempirical SCF-MO package*, Max Planck Institutue for Bioinorganic Chemistry, Mühlheim an der Ruhr, **2012**; b) F. Neese, *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.* **2012**, 2, 73-78.
- [286] a) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 1372-1377; b) Lee, Yang, Parr, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1988**, 37, 785-789.
- [287] F. Neese, F. Wennmohs, A. Hansen, U. Becker, *Chem. Phys.* **2009**, 356, 98-109.
- [288] D. Andrae, U. Huermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preu, *Theor. Chim. Acta* **1990**, 77, 123-141.
- [289] A. Klamt, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 2224-2235.
- [290] D. Feller, *J. Comput. Chem.* **1996**, 17, 1571-1586.
- [291] C. Riplinger, B. Sandhoefer, A. Hansen, F. Neese, *J. Chem. Phys.* **2013**, 139, 134101-1-134101-13.
- [292] J. A. Pople, M. Head-Gordon, K. Raghavachari, *J. Chem. Phys.* **1987**, 87, 5968-5975.
- [293] U. Koelle, *J. Organomet. Chem.* **1977**, 133, 53-58.
- [294] a) M. J. S. Gynane, A. Hudson, M. F. Lappert, P. P. Power, H. Goldwhite, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1980**, 2428-2433; b) R. R. Ford, R. H. Neilson, *Polyhedron* **1986**, 5, 643-653.
- [295] C. Sreekumar, K. P. Darst, W. C. Still, *J. Org. Chem.* **1980**, 45, 4260-4262.

7 Anhang

7.1 Daten der Röntgeneinkristallstrukturanalysen

7.1.1 Kristallstrukturdaten von

Pentacarbonyl[chlor(dimethyl)siloxy{bis(trimethylsilyl)methyl}phosphan- κ P]wolfram(0) (**7b^{Si}**)

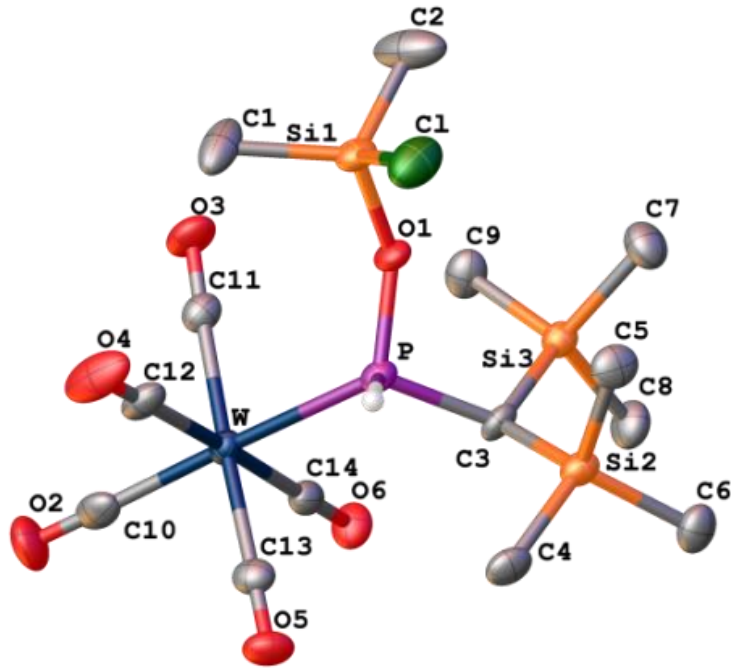


Abbildung 7.1.1: Molekülstruktur von Komplex **7b^{Si}** im Einkristall; Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; die H-Atome wurden bis auf die P-H-Funktion der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

Tabelle 7.1.1: Daten für Pentacarbonyl[chlor(dimethyl)siloxy{bis(trimethylsilyl)methyl}phosphan- κ P]wolfram(0).

Strukturname	GSTR552, RK-189
Kristallhabitus	klare, farblose Platte
Messapparatur	<i>Bruker X8-KappaApexII</i>
Wellenlänge	0.71073 Å
Summenformel	C ₁₄ H ₂₆ O ₆ Si ₃ PCIW
Molare Masse	624.89 g·mol ⁻¹
Temperatur	100 K
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P2 ₁ /c
Einheitszellendimension/-winkel	a = 9.3757(10) Å b = 10.4164(9) Å c = 25.134(3) Å α = 90° β = 93.912(4)° γ = 90°
Volumen	2448.9(4) Å ³
Z; berechnete Dichte	4; 1.695 g·cm ³
Absorptionskoeffizient	5.062 mm ⁻¹
F(000)	1224.0

Kristallgröße	0.08 x 0.06 x 0.02 mm ³
Absorptionskorrektur	empirisch
Gemessener 2θ-Bereich	4.234°-53.996°
Vollständigkeit für Θ	0.997
Indexgrenzen	-11 \leq h \leq 11, -13 \leq k \leq 13, -32 \leq l \leq 28
Gemessene / unabhängige Reflexe	28078 / 5331
Max. und Min. Transmission	0.5641, 0.7460
Güte der Anpassung an F^2	1.111
Endgültige R-Werte ($I > 2 \sigma(I)$)	R ₁ = 0.0569, wR ₂ = 0.0871
R-Werte (sämtliche Daten)	R ₁ = 0.0800, wR ₂ = 0.0962
Daten / Einschränkungen / Parameter	5331 / 0 / 247
Größtes Maximum und Minimum	1.33 e \cdot Å ⁻³ , -1.87 e \cdot Å ⁻³
CCDC-Nummer	1963999

Tabelle 7.1.2: Bindungslängen d für Pentacarbonyl[chlor(dimethyl)siloxy{bis(trimethylsilyl)methyl}phosphan- κ P]wolfram(0).

Atome	d [Å]	Atome	d [Å]	Atome	d [Å]
W-P	2.476(2)	Si1-O1	1.645(5)	Si3-C8	1.864(8)
W-C10	2.069(10)	Si1-C1	1.822(9)	Si3-C9	1.864(8)
W-C11	2.057(8)	Si1-C2	1.814(9)	O2-C10	1.110(11)
W-C12	2.035(8)	Si2-C3	1.899(8)	O3-C11	1.129(9)
W-C13	2.044(8)	Si2-C4	1.864(8)	O4-C12	1.126(9)
W-C14	2.037(8)	Si2-C5	1.868(8)	O5-C13	1.131(9)
Cl-Si1	2.054(3)	Si2-C6	1.877(8)	O6-C14	1.157(9)
P-O1	1.623(5)	Si3-C3	1.904(8)		
P-C3	1.821(7)	Si3-C7	1.869(9)		

Tabelle 7.1.2: Bindungswinkel ϕ für Pentacarbonyl[chlor(dimethyl)siloxy{bis(trimethylsilyl)methyl}phosphan- κ P]wolfram(0).

Atome	ϕ [°]	Atome	ϕ [°]	Atome	ϕ [°]
C10-W-P	178.2(2)	O1-P-W	118.3(2)	C7-Si3-C3	111.3(4)
C11-W-P	89.1(2)	O1-P-C3	103.7(3)	C8-Si3-C3	106.6(4)
C11-W-C10	92.8(3)	C3-P-W	117.4(3)	C8-Si3-C7	110.7(4)
C12-W-P	90.2(3)	O1-Si1-Cl	107.4(2)	C8-Si3-C9	106.0(4)
C12-W-C10	89.5(4)	O1-Si1-C1	113.4(4)	C9-Si-C3	112.7(4)
C12-W-C11	90.8(3)	O1-Si1-C2	106.0(4)	C9-Si3-C7	109.3(4)
C12-W-C13	87.6(3)	C1-Si1-Cl	106.7(3)	P-O1-Si1	141.3(3)
C12-W-C14	178.2(3)	C2-Si1-Cl	109.4(4)	P-C3-Si2	110.9(4)
C13-W-P	88.0(2)	C2-Si1-C1	113.8(5)	P-C3-Si3	114.4(4)
C13-W-C10	90.2(3)	C4-Si2-C3	108.8(4)	Si2-C3-Si3	118.2(4)
C13-W-C11	176.6(3)	C4-Si2-C5	108.4(4)	O2-C10-W	178.8(8)
C14-W-P	90.7(2)	C4-Si2-C6	107.9(4)	O3-C11-W	176.1(7)
C14-W-C10	89.5(3)	C5-Si2-C3	112.4(4)	O4-C12-W	179.2(9)

C14-W-C11	90.7(3)	C5-Si2-C6	109.6(4)	O5-C13-W	179.2(8)
C14-W-C13	91.0(3)	C6-Si2-C3	109.7(4)	O6-C14-W	179.5(8)

7.1.2 Kristallstrukturdaten von

Pentacarbonyl[dichlor(methyl)siloxy{bis(trimethylsilyl)methyl}phosphan- κ P]wolfram(0) ($7c^{Si}$)

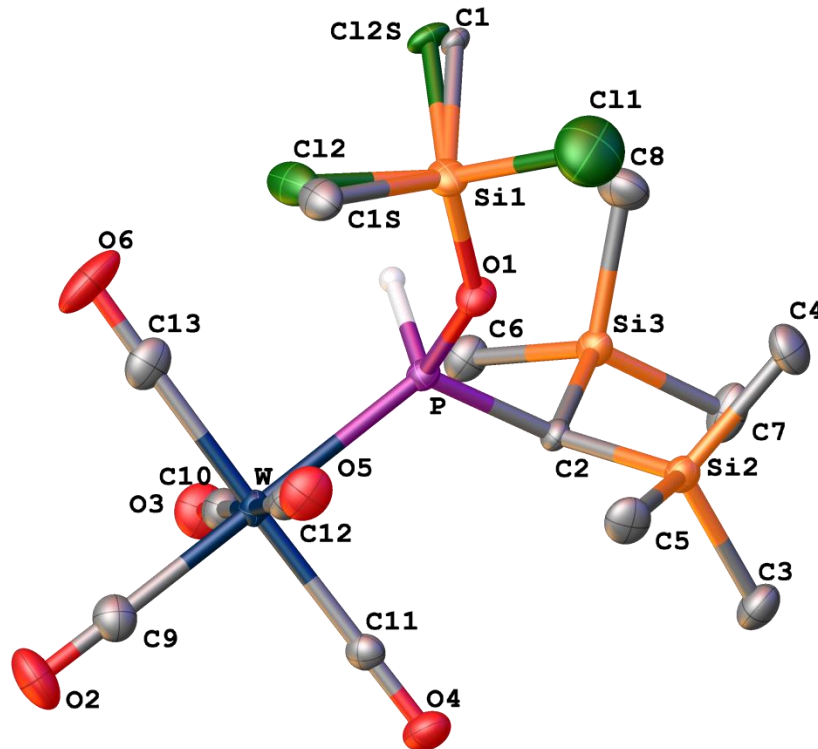


Abbildung 7.1.2: Molekülstruktur von Komplex $7c^{Si}$ im Einkristall; Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; die H-Atome wurden bis auf die P-H-Funktion der Übersichtlichkeit halber weggelassen (Splitpositionen: C1: 0.8:0:2; C12: 0.4:0.6).

Tabelle 7.1.4: Daten für Pentacarbonyl[dichlor(methyl)siloxy{bis(trimethylsilyl)methyl}phosphan- κ P]wolfram(0).

Strukturname	GSTR622, RK-415
Kristallhabitus	klare, blass-gelbe Platte
Messapparatur	Bruker X8-KappaApexII
Wellenlänge	0.71073 Å
Summenformel	$C_{13}H_{23}O_6Si_3PCl_2W$
Molare Masse	$645.30 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Temperatur	100 K
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, $P\bar{1}$
Einheitszellendimension/ -winkel	$a = 9.4686(5) \text{ Å}$ $b = 10.3276(6) \text{ Å}$ $c = 12.7138(7) \text{ Å}$ $\alpha = 80.257(4)^\circ$ $\beta = 85.332(3)^\circ$

	$\gamma = 86.142(3)^\circ$
Volumen	1219.45(12) Å ³
Z; berechnete Dichte	2; 1.757 g·cm ³
Absorptionskoeffizient	5.192 mm ⁻¹
F(000)	628.0
Kristallgröße	0.18 x 0.16 x 0.08 mm ³
Absorptionskorrektur	empirisch
Gemessener 2θ-Bereich	7.058°-55.992°
Vollständigkeit für Θ	0.997
Indexgrenzen	-12 ≤ h ≤ 12, -13 ≤ k ≤ 13, -16 ≤ l ≤ 16
Gemessene / unabhängige Reflexe	36914 / 5871
Max. und Min. Transmission	0.3537, 0.7462
Güte der Anpassung an F^2	1.078
Endgültige R-Werte ($I > 2 \sigma(I)$)	R ₁ = 0.0305, wR ₂ = 0.0792
R-Werte (sämtliche Daten)	R ₁ = 0.0347, wR ₂ = 0.0824
Daten / Einschränkungen / Parameter	5871 / 43 / 264
Größtes Maximum und Minimum	1.33 e·Å ⁻³ , -1.82 e·Å ⁻³

Tabelle 7.1.5: Bindungslängen d für Pentacarbonyl[dichlor(methyl)siloxy{bis(trimethylsilyl)methyl}phosphan- κ P]wolfram(0).

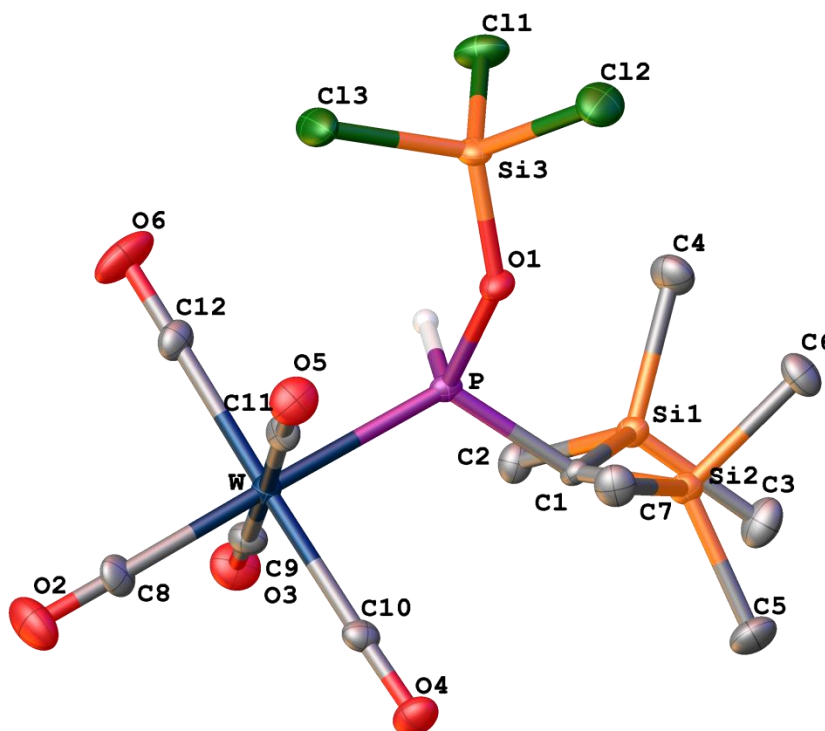
Atome	d [Å]	Atome	d [Å]	Atome	d [Å]
W-P	2.4660(11)	Si3-C6	1.871(5)	Si1-C1	1.953(11)
W-C11	2.053(4)	Si3-C7	1.870(5)	Si1-Cl1	2.001(2)
W-C10	2.046(5)	Si3-C8	1.863(5)	Si1-Cl2S	2.066(4)
W-C12	2.052(4)	Si2-C2	1.914(4)	Si1-C1S	1.910(2)
W-C13	2.031(5)	Si2-C5	1.866(4)	O5-C12	1.134(6)
W-C9	2.026(5)	Si2-C3	1.871(5)	O3-C10	1.142(6)
P-O1	1.642(3)	Si2-C4	1.863(5)	O4-C11	1.131(5)
P-C2	1.807(4)	Si1-O1	1.618(3)	O2-C9	1.134(6)
Si3-C2	1.907(4)	Si1-Cl2	1.948(3)	C13-O6	1.142(6)

Tabelle 7.1.6: Bindungswinkel ϕ für Pentacarbonyl[dichlor(methyl)siloxy{bis(trimethylsilyl)methyl}phosphan- κ P]wolfram(0).

Atome	ϕ [°]	Atome	ϕ [°]	Atome	ϕ [°]
C11-W-P	89.91(12)	C2-P-W	118.86(13)	O1-Si1-C1S	112.6(10)
C10-W-P	87.94(14)	C6-Si3-C2	108.1(2)	Cl2-Si1-C1	110.6(3)
C10-W-C11	91.31(17)	C7-Si3-C2	111.2(2)	Cl2-Si1-Cl1	116.94(14)
C10-W-C12	178.07(17)	C7-Si3-C6	108.2(2)	C1-Si1-Cl1	101.9(3)
C12-W-P	90.78(13)	C8-Si3-C2	111.4(2)	Cl1-Si1-Cl2S	109.97(12)
C12-W-C11	90.13(17)	C8-Si3-C6	108.9(2)	C1S-Si1-Cl1	103.6(9)
C13-W-P	89.02(16)	C8-Si3-C7	109.0(3)	C1S-Si1-Cl2S	116.1(10)
C13-W-C11	178.71(18)	C5-Si2-C2	112.2(2)	Si1-O1-P	140.3(2)
C13-W-C10	89.36(18)	C5-Si2-C3	106.2(2)	P-C2-Si3	110.7(2)
C13-W-C12	89.17(17)	C3-Si2-C2	106.6(2)	P-C2-Si2	115.9(2)

C9-W-P	177.89(13)	C4-Si2-C2	111.7(2)	Si3-C2-Si2	117.3(2)
C9-W-C11	90.11(18)	C4-Si2-C5	109.7(2)	O4-C11-W	179.5(4)
C9-W-C10	89.95(19)	C4-Si2-C3	110.2(2)	O3-C10-W	178.8(4)
C9-W-C12	91.33(19)	O1-Si1-Cl2	112.75(17)	O5-C12-W	178.1(4)
C9-W-C13	91.0(2)	O1-Si1-C1	108.5(4)	O6-C13-W	178.9(5)
O1-P-W	117.86(12)	O1-Si1-Cl1	105.29(14)	O2-C9-W	179.4(5)
O1-P-C2	103.31(17)	O1-Si1-Cl2S	108.52(16)		

7.1.3 Kristallstrukturdaten von

Pentacarbonyl[trichlorsiloxy{bis(trimethylsilyl)methyl}phosphan-κP]wolfram(0) ($7c^{Si}$)Abbildung 7.1.3: Molekülstruktur von Komplex $7d^{Si}$ im Einkristall; Ellipsoide repräsentieren 50 %

Aufenthaltswahrscheinlichkeit; die H-Atome wurden bis auf die P-H-Funktion der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

Tabelle 7.1.7: Daten für Pentacarbonyl[trichlorsiloxy{bis(trimethylsilyl)methyl}phosphan-κP]wolfram(0).

Strukturname	GSTR651, RK-496
Kristallhabitus	klare, farblose Platte
Messapparatur	Bruker X8-KappaApexII
Wellenlänge	0.71073 Å
Summenformel	$C_{12}H_{20}O_6Si_3PCl_3W$
Molare Masse	$665.72 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Temperatur	100 K
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, $P\bar{1}$
Einheitszellendimension/ -winkel	$a = 9.4513(6) \text{ Å}$ $b = 10.2567(7) \text{ Å}$ $c = 12.7082(8) \text{ Å}$

	$\alpha = 79.857(4)^\circ$
	$\beta = 85.308(4)^\circ$
	$\gamma = 86.011(4)^\circ$
Volumen	1206.69(14) Å ³
Z; berechnete Dichte	2; 1.832 g·cm ⁻³
Absorptionskoeffizient	5.357 mm ⁻¹
F(000)	644.0
Kristallgröße	0.31 x 0.25 x 0.08 mm ³
Absorptionskorrektur	empirisch
Gemessener 2θ-Bereich	4.04°-55.998°
Vollständigkeit für Θ	0.995
Indexgrenzen	-12 ≤ h ≤ 12, -13 ≤ k ≤ 13, -16 ≤ l ≤ 16
Gemessene / unabhängige Reflexe	20029 / 5811
Max. und Min. Transmission	0.3587, 0.7462
Güte der Anpassung an F^2	1.017
Endgültige R-Werte ($I > 2 \sigma(I)$)	R ₁ = 0.0430, wR ₂ = 0.1280
R-Werte (sämtliche Daten)	R ₁ = 0.0483, wR ₂ = 0.1336
Daten / Einschränkungen / Parameter	5811 / 0 / 244
Größtes Maximum und Minimum	2.34 e·Å ⁻³ , -3.34 e·Å ⁻³

Tabelle 7.1.8: Bindungslängen d für Pentacarbonyl[trichlorsiloxy{bis(trimethylsilyl)methyl}phosphan- κ P]wolfram(0).

Atome	d [Å]	Atome	d [Å]	Atome	d [Å]
W-P	2.4524(15)	P-O1	1.655(4)	Si2-C7	1.877(6)
W-C8	2.028(6)	P-C1	1.809(5)	Si3-O1	1.598(4)
W-C9	2.034(6)	Si-C1	1.904(5)	O2-C8	1.136(8)
W-C10	2.048(6)	Si1-C2	1.868(6)	O3-C9	1.145(8)
W-C11	2.057(6)	Si1-C3	1.865(6)	O4-C10	1.140(8)
W-C12	2.035(6)	Si1-C4	1.859(6)	O5-C11	1.132(8)
Cl1-Si3	2.020(2)	Si2-C1	1.914(5)	O6-C12	1.142(8)
Cl2-Si3	2.006(2)	Si2-C5	1.866(6)		
Cl3-Si3	2.004(2)	P-O1	1.655(4)		

Tabelle 7.1.9: Bindungswinkel ϕ für Pentacarbonyl[trichlorsiloxy{bis(trimethylsilyl)methyl}phosphan- κ P]wolfram(0).

Atome	ϕ [°]	Atome	ϕ [°]	Atome	ϕ [°]
C8-W-P	177.05(17)	O1-P-W	118.03(15)	Cl2-Si3-Cl1	110.14(10)
C8-W-C9	89.4(2)	O1-P-C1	102.7(2)	Cl3-Si3-Cl1	107.92(10)
C8-W-C10	89.7(2)	C1-P-W	119.64(18)	Cl3-Si3-Cl2	109.73(10)
C8-W-C11	91.0(2)	C2-Si1-C1	108.1(3)	O1-Si3-Cl1	110.34(17)
C8-W-C12	91.5(3)	C3-Si1-C1	110.5(2)	O1-Si3-Cl2	106.50(16)
C9-W-P	87.71(18)	C3-Si1-C2	107.9(3)	O1-Si3-Cl3	112.21(17)
C9-W-C10	91.0(2)	C4-Si1-C1	111.5(3)	Si3-O1-P	139.8(3)
C9-W-C11	178.1(2)	C4-Si1-C2	109.2(3)	P-C1-Si1	110.3(3)

C9-W-C12	89.8(2)	C4-Si1-C3	109.5(3)	P-C1-Si2	115.8(3)
C10-W-P	89.94(18)	C5-Si2-C1	106.7(3)	Si1-C1-Si2	117.8(3)
C10-W-C11	90.8(2)	C5-Si2-C7	106.3(3)	O2-C8-W	179.4(6)
C11-W-P	91.91(17)	C6-Si2-C1	112.1(2)	O3-C9-W	178.8(6)
C12-W-P	88.97(19)	C6-Si2-C5	109.8(3)	O4-C10-W	178.6(6)
C12-W-C10	178.6(2)	C6-Si2-C7	109.4(3)	O5-C11-W	178.6(6)
C12-W-C11	88.4(2)	C7-Si2-C1	112.4(2)	O6-C12-W	179.5(7)

7.1.4 Kristallstrukturdaten von

Pentacarbonyl[trimethylgermoxy{bis(trimethylsilyl)methyl}phosphan- κ P]wolfram(0) (**7a^{Ge}**)

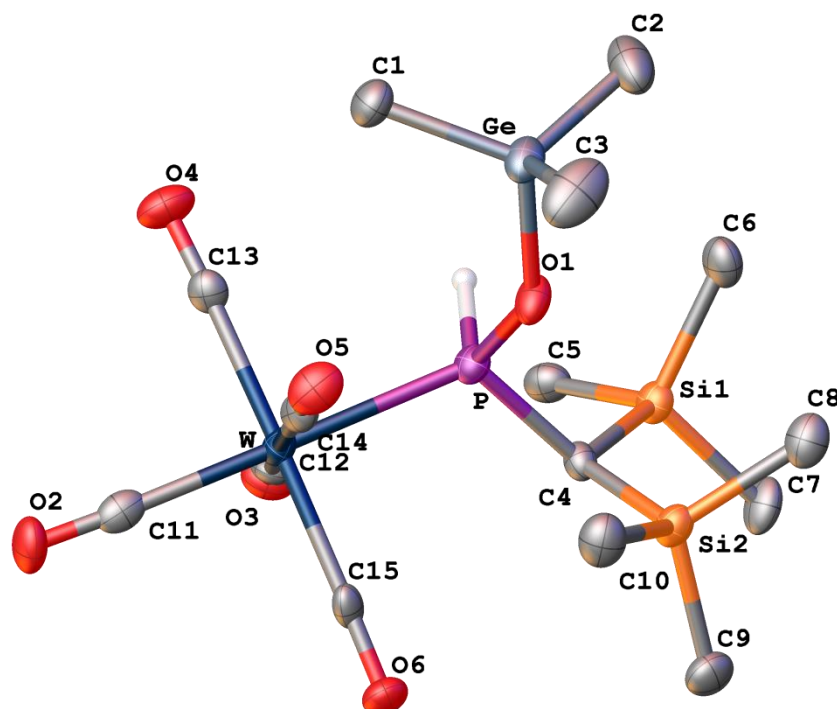


Abbildung 7.1.4: Molekülstruktur von Komplex **7a^{Ge}** im Einkristall; Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; die H-Atome wurden bis auf die P-H-Funktion der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

Tabelle 7.1.10: Daten für Pentacarbonyl[trimethylgermoxy{bis(trimethylsilyl)methyl}phosphan- κ P]wolfram(0).

Strukturname	GSTR654, RK-501
Kristallhabitus	klare, farblose Platte
Messapparatur	Bruker X8-KappaApexII
Wellenlänge	0.71073 Å
Summenformel	C ₁₅ H ₂₉ O ₆ Si ₂ PGeW
Molare Masse	648.97 g·mol ⁻¹
Temperatur	100 K
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, P $\bar{1}$
Einheitszellendimension/-winkel	a = 9.1518(15) Å b = 10.8702(18) Å c = 12.554(2) Å

	$\alpha = 94.086(5)^\circ$
	$\beta = 96.704(5)^\circ$
	$\gamma = 91.417(5)^\circ$
Volumen	1236.5(3) Å ³
Z; berechnete Dichte	2; 1.743 g·cm ⁻³
Absorptionskoeffizient	6.049 mm ⁻¹
F(000)	632.0
Kristallgröße	0.15 x 0.08 x 0.02 mm ³
Absorptionskorrektur	empirisch
Gemessener 2θ-Bereich	4.484°-55.998°
Vollständigkeit für Θ	0.997
Indexgrenzen	-12 $\leq h \leq 12$, -14 $\leq k \leq 14$, -16 $\leq l \leq 16$
Gemessene / unabhängige Reflexe	29627 / 5959
Max. und Min. Transmission	0.4659, 0.7460
Güte der Anpassung an F^2	0.987
Endgültige R-Werte ($I > 2 \sigma(I)$)	$R_1 = 0.0464$, $wR_2 = 0.0905$
R-Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 0.0809$, $wR_2 = 0.1041$
Daten / Einschränkungen / Parameter	5959 / 0 / 247
Größtes Maximum und Minimum	1.43 e·Å ⁻³ , -3.18 e·Å ⁻³

Tabelle 7.1.11: Bindungslängen d für Pentacarbonyl[trimethylgermoxy{bis(trimethylsilyl)methyl}phosphan- κ P]wolfram(0).

Atome	d [Å]	Atome	d [Å]	Atome	d [Å]
W-P	2.4908(19)	Ge-C3	1.921(8)	Si2-C9	1.872(7)
W-C11	2.022(8)	P-O1	1.590(5)	Si2-C10	1.865(7)
W-C12	2.030(7)	P-C4	1.813(6)	O2-C11	1.148(9)
W-C13	2.032(7)	Si1-C4	1.897(6)	O3-C12	1.146(8)
W-C14	2.060(8)	Si1-C5	1.863(7)	O4-C13	1.135(8)
W-C15	2.053(7)	Si1-C6	1.868(8)	O5-C14	1.135(9)
Ge-O1	1.827(5)	Si1-C7	1.866(6)	O6-C15	1.149(8)
Ge-C1	1.920(7)	Si2-C4	1.914(7)		
Ge-C2	1.923(8)	Si2-C8	1.878(8)		

Tabelle 7.1.12: Bindungswinkel ϕ für Pentacarbonyl[trimethylgermoxy{bis(trimethylsilyl)methyl}phosphan- κ P]wolfram(0).

Atome	ϕ [°]	Atome	ϕ [°]	Atome	ϕ [°]
C11-W-P	178.6(2)	O1-Ge-C1	109.9(3)	C8-Si2-C4	112.0(3)
C11-W-C12	91.3(3)	O1-Ge-C2	106.1(3)	C9-Si2-C4	106.7(3)
C11-W-C13	88.7(3)	O1-Ge-C3	101.5(3)	C9-Si2-C8	110.7(3)
C11-W-C14	94.3(3)	C1-Ge-C2	112.5(4)	C10-Si2-C4	114.1(3)
C11-W-C15	90.5(3)	C1-Ge-C3	114.1(3)	C10-Si2-C8	107.1(4)
C12-W-P	87.7(2)	C3-Ge-C2	111.8(4)	C10-Si2-C9	106.0(3)
C12-W-C13	87.1(3)	O1-P-W	120.04(19)	P-O1-Ge	137.0(3)
C12-W-C14	174.2(3)	O1P-C4	103.7(3)	P-C4-Si1	111.6(3)

C12-W-C15	89.8(3)	C4-P-W	116.2(2)	P-C4-Si2	114.4(3)
C13-W-P	90.3(2)	C5-Si1-C4	108.6(3)	Si1C4-Si2	117.1(3)
C13-W-C14	91.2(3)	C5-Si1C6	108.6(3)	O2-C11-W	177.6(6)
C13-W-C15	176.7(3)	C5-Si1-C7	107.5(3)	O3-C12-W	177.9(6)
C14-W-P	86.7(2)	C6-Si1-C4	111.4(3)	O4-C13-W	176.8(7)
C15-W-P	90.36(19)	C7-Si1-C4	110.3(3)	O5-C14-W	175.6(7)
C15-W-C14	92.0(3)	C7-Si1-C6	110.3(3)	O6-C15-W	178.6(6)

7.1.5 Kristallstrukturdaten von

Pentacarbonyl[chlor(dimethyl)germoxy{bis(trimethylsilyl)methyl}phosphan- κ P]wolfram(0)
(7b^{Ge})

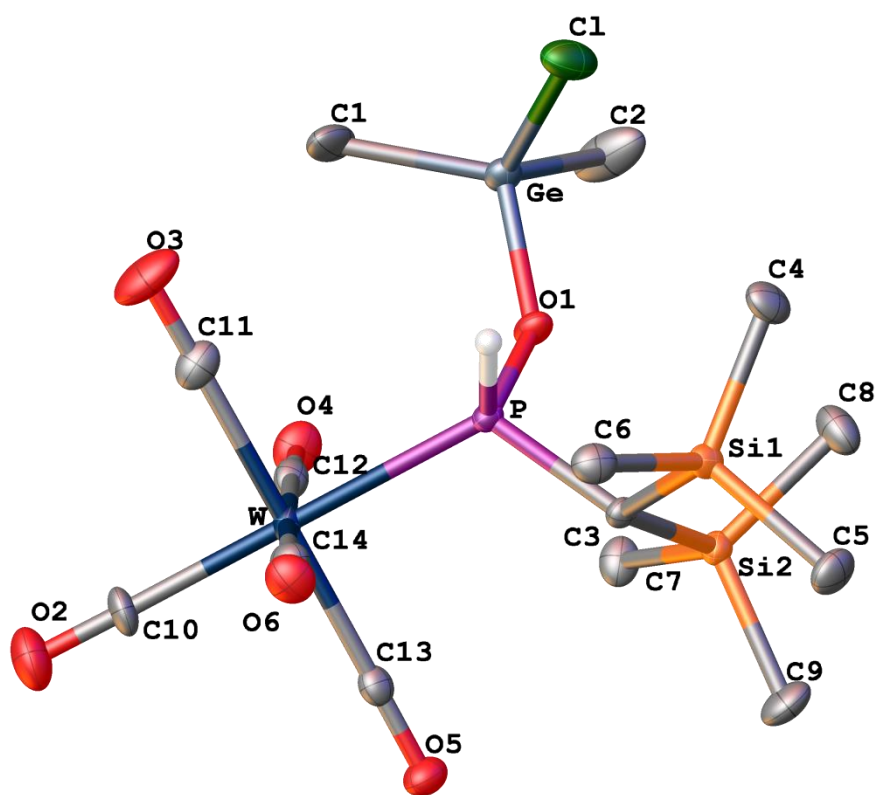


Abbildung 7.1.5: Molekülstruktur von Komplex 7b^{Ge} im Einkristall; Ellipsoide repräsentieren 50 %

Aufenthaltswahrscheinlichkeit; die H-Atome wurden bis auf die P-H-Funktion der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

Tabelle 7.1.13: Daten für Pentacarbonyl[chlor(dimethyl)germoxy{bis(trimethylsilyl)methyl}phosphan- κ P]wolfram(0).

Strukturname	GSTR662, RK-519
Kristallhabitus	klare, farblose Platte
Messapparatur	Bruker X8-KappaApexII
Wellenlänge	0.71073 Å
Summenformel	C ₁₄ H ₂₆ O ₆ ClSi ₂ PGeW
Molare Masse	669.39 g·mol ⁻¹
Temperatur	100 K
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P2 ₁ /c

Einheitszellendimension/ -winkel	a = 9.3892(4) Å b = 10.3952(4) Å c = 25.2820(11) Å $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 93.4844(12)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen	2463.03(18) Å ³
Z; berechnete Dichte	4; 1.805 g·cm ⁻³
Absorptionskoeffizient	6.181 mm ⁻¹
F(000)	1296.0
Kristallgröße	0.29 x 0.22 x 0.06 mm ³
Absorptionskorrektur	empirisch
Gemessener 2θ-Bereich	6°-55.998°
Vollständigkeit für Θ	0.986
Indexgrenzen	-12 ≤ h ≤ 12, -12 ≤ k ≤ 13, -17 ≤ l ≤ 33
Gemessene / unabhängige Reflexe	15595 / 5876
Max. und Min. Transmission	0.3537, 0.7462
Güte der Anpassung an F²	1.045
Endgültige R-Werte (I > 2 σ(I))	R ₁ = 0.0315, wR ₂ = 0.0907
R-Werte (sämtliche Daten)	R ₁ = 0.0363, wR ₂ = 0.0939
Daten / Einschränkungen / Parameter	5876 / 0 / 246
Größtes Maximum und Minimum	1.81 e ⁻ Å ⁻³ , -1.25 e ⁻ Å ⁻³

Tabelle 7.1.14: Bindungslängen d für Pentacarbonyl[chlor(dimethyl)germoxy{bis(trimethylsilyl)methyl}phosphan- κ P]wolfram(0).

Atome	d [Å]	Atome	d [Å]	Atome	d [Å]
W-P	2.4915(9)	Ge-C2	1.913(4)	Si2-C8	1.863(4)
W-C10	2.030(4)	P-O1	1.617(3)	Si2-C9	1.870(4)
W-C11	2.034(4)	P-C3	1.816(3)	O2-C10	1.130(5)
W-C12	2.042(4)	Si1-C3	1.905(3)	O3-C11	1.139(5)
W-C13	2.048(4)	Si1-C4	1.862(4)	O4-C12	1.143(4)
W-C14	2.042(4)	Si1-C5	1.870(4)	O5-C13	1.145(4)
Ge-Cl	2.1562(10)	Si1-C6	1.876(4)	O6-C14	1.145(4)
Ge-O1	1.785(3)	Si2-C3	1.906(3)		
Ge-C1	1.918(4)	Si2-C7	1.877(4)		

Tabelle 7.1.15: Bindungswinkel ϕ für Pentacarbonyl[chlor(dimethyl)germoxy{bis(trimethylsilyl)methyl}phosphan- κ P]wolfram(0).

Atome	ϕ [°]	Atome	ϕ [°]	Atome	ϕ [°]
C10-W-P	179.45(12)	O1-Ge-Cl	105.70(8)	C7-Si2-C3	112.29(15)
C10-W-C11	89.97(18)	O1-Ge-C1	112.18(15)	C8-Si2-C3	111.19(17)
C10-W-C12	92.43(15)	O1-Ge-C2	102.80(16)	C8-Si2-C7	109.68(19)
C10-W-C13	89.70(16)	C1-Ge-Cl	107.20(15)	C8-Si2-C9	111.0(2)

C10-W-C14	90.97(15)	C2-Ge-Cl	108.51(19)	C9-Si2-C3	107.37(17)
C11-W-P	89.94(12)	C2-Ge-C1	119.6(2)	C9-Si2-C7	105.19(19)
C11-W-C12	90.47(15)	O1-P-W	118.08(10)	P-O1-Ge	135.87(15)
C11-W-C13	178.82(14)	O1-P-C3	103.14(14)	P-C3-Si1	111.36(17)
C11-W-C14	87.96(15)	C3-P-W	117.05(12)	P-C3-Si2	114.03(17)
C12-W-P	88.11(10)	C4-Si1-C3	112.28(17)	Si1-C3-Si2	118.04(17)
C12-W-C13	90.68(14)	C4-Si1-C5	110.19(19)	O2-C10-W	179.3(4)
C12-W-C14	176.25(13)	C4-Si1-C6	108.20(19)	O3-C11-W	178.7(4)
C13-W-P	90.37(10)	C5-Si1-C3	109.72(16)	O4-C12-W	176.8(3)
C14-W-P	88.48(10)	C5-Si1-C6	108.11(19)	O5-C13-W	179.4(4)
C14-W-C13	90.91(14)	C6-Si1-C3	108.21(16)	O6-C14-W	178.8(3)

7.1.6 Kristallstrukturdaten von

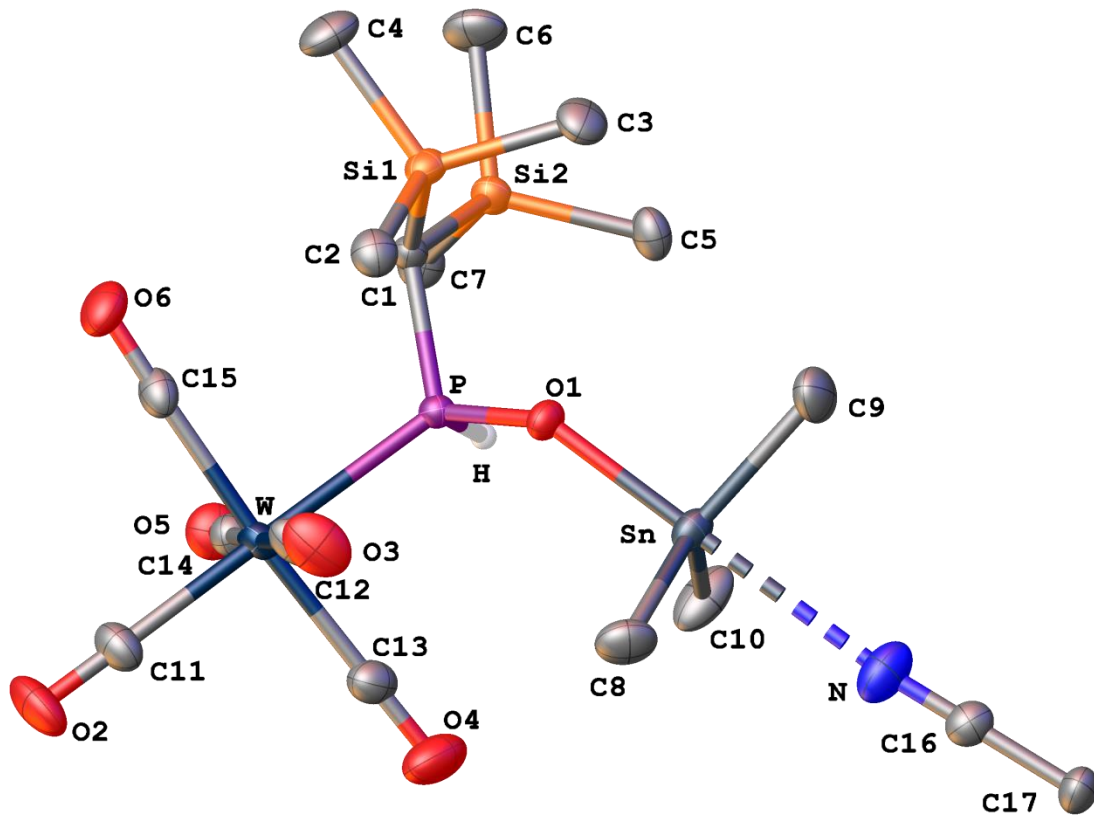
Pentacarbonyl[trimethylstannoxy{bis(trimethylsilyl)methyl}phosphan- κ P]wolfram(0) (**7a^{Sn}**)

Abbildung 7.1.6: Molekülstruktur von Komplex **7a^{Sn}** im Einkristall; Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; die H-Atome wurden bis auf die P-H-Funktion der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

Tabelle 7.1.16: Daten für Pentacarbonyl[trimethylstannoxy{bis(trimethylsilyl)methyl}phosphan- κ P]wolfram(0).

Strukturname	GSTR564, RK-241
Kristallhabitus	klare, farblose Platte
Messapparatur	STOE IPDS 2T

Wellenlänge	0.71073 Å
Summenformel	C ₁₇ H ₃₂ NO ₆ Si ₂ PSnW
Molare Masse	736.12 g·mol ⁻¹
Temperatur	123 K
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P2 ₁ /n
Einheitszellendimension/ -winkel	a = 10.1084(3) Å b = 27.2736(8) Å c = 10.4117(3) Å α = 90° β = 102.359(2)° γ = 90°
Volumen	2803.91(14) Å ³
Z; berechnete Dichte	4; 1.744 g·cm ³
Absorptionskoeffizient	5.160 mm ⁻¹
F(000)	1424.0
Kristallgröße	0.3 x 0.16 x 0.1 mm ³
Absorptionskorrektur	integrativ
Gemessener 2θ-Bereich	5.312°-56°
Vollständigkeit für ⊕	0.998
Indexgrenzen	-13 ≤ h ≤ 13, -36 ≤ k ≤ 36, -10 ≤ l ≤ 13
Gemessene / unabhängige Reflexe	21891 / 6761
Max. und Min. Transmission	0.198, 0.638
Güte der Anpassung an F ²	0.966
Endgültige R-Werte (I > 2 σ(I))	R ₁ = 0.0246, wR ₂ = 0.0528
R-Werte (sämtliche Daten)	R ₁ = 0.0328, wR ₂ = 0.0544
Daten / Einschränkungen / Parameter	5959 / 0 / 247
Größtes Maximum und Minimum	0.84 e·Å ⁻³ , -1.81 e·Å ⁻³

Tabelle 7.1.17: Bindungslängen *d* für Pentacarbonyl[trimethylstannoxy{bis(trimethylsilyl)methyl}phosphan-κP]wolfram(0).

Atome	<i>d</i> [Å]	Atome	<i>d</i> [Å]	Atome	<i>d</i> [Å]
W-P	2.5072(7)	Sn-C10	2.124(4)	Si2-C6	1.876(4)
W-C11	2.017(3)	P-O1	1.564(2)	Si2-C7	1.866(4)
W-C12	2.059(3)	P-C1	1.827(3)	O2-C11	1.137(4)
W-C13	2.052(4)	Si1-C1	1.895(3)	O3-C12	1.121(4)
W-C14	2.034(3)	Si1-C2	1.868(4)	O4-C13	1.129(5)
W-C15	2.041(4)	Si1-C3	1.861(4)	O5-C14	1.137(4)
Sn-O1	2.082(2)	Si1-C4	1.867(4)	O6-C15	1.132(4)
Sn-C8	2.119(4)	Si2-C1	1.899(3)	N-C16	1.129(5)
Sn-C9	2.122(4)	Si2-C5	1.861(3)	C16-C17	1.452(5)

Tabelle 7.1.18: Bindungswinkel ϕ für Pentacarbonyl[trimethylstannoxy{bis(trimethylsilyl)methyl}phosphan-κP]wolfram(0).

Atome	ϕ [°]	Atome	ϕ [°]	Atome	ϕ [°]
C11-W-P	178.28(11)	O1-Sn-C9	96.43(13)	C5-Si2-C7	111.23(17)
C11-W-C12	91.14(14)	O1-Sn-C10	100.24(13)	C6-Si2-C1	111.23(16)

C11-W-C13	92.47(15)	C8-Sn-C9	119.21(17)	C7-Si2-C1	107.17(14)
C11-W-C14	91.21(14)	C8-Sn-C10	118.30(18)	C7-Si2-C6	107.34(18)
C11-W-C15	91.39(14)	C9-Sn-C10	116.42(19)	P-O1-Sn	136.12(13)
C12-W-P	90.40(9)	O1-P-W	119.17(8)	P-C1-Si1	112.88(15)
C13-W-P	86.78(10)	O1-P-C1	105.28(13)	P-C1-Si2	110.17(16)
C13-W-C12	89.55(15)	C1-P-W	117.15(10)	Si1-C1-Si2	117.59(15)
C14-W-P	87.24(9)	C2-Si1-C1	112.53(14)	O2-C11-W	178.9(4)
C14-W-C12	177.63(13)	C3-Si1-C1	111.66(15)	O3-C12-W	179.0(4)
C14-W-C13	90.12(14)	C3-Si1-C2	108.22(17)	O4-C13-W	179.4(3)
C14-W-C15	89.31(13)	C3-Si1-C4	109.93(18)	O5-C14-W	179.2(3)
C15-W-P	89.35(9)	C4-Si1-C1	107.52(16)	O6-C15-W	176.6(3)
C15-W-C12	90.85(15)	C4-Si1-C2	106.85(17)	N-C16-C17	179.7(4)
C15-W-C13	176.11(13)	C5-Si2-C1	110.33(14)		
O1-Sn-C8	98.10(13)	C5-Si2-C6	109.50(18)		

Tabelle 7.1.19: Torsionswinkel ϕ für Pentacarbonyl[trimethylstannoxy{bis(trimethylsilyl)methyl}phosphan- κ P]wolfram(0).

Atome	ϕ [°]	Atome	ϕ [°]
W-P-O1-Sn	82.33(18)	C3-Si1-C1-Si2	-43.2(2)
W-P-C1-Si1	94.09(15)	C4-Si1-C1-P	-152.56(18)
W-P-C1-Si2	-132.24(11)	C4-Si1-C1-Si2	77.4(2)
O1-P-C1-Si1	-40.97(18)	C5-Si2-C1-P	-54.0(2)
O1-P-C1-Si2	92.70(16)	C5-Si2C1-Si1	77.3(2)
C1-P-O1-Sn	-143.71(17)	C6-Si2-C1-P	-175.68(18)
C2-Si1-C1-P	-35.2(2)	C6-Si2-C1-Si1	-44.4(2)
C2-Si1-C1-Si2	-165.16(17)	C7-Si2-C1-P	67.28(19)
C3-Si1-C1-P	86.77(19)	C7-Si2-C1-Si1	-161.48(17)

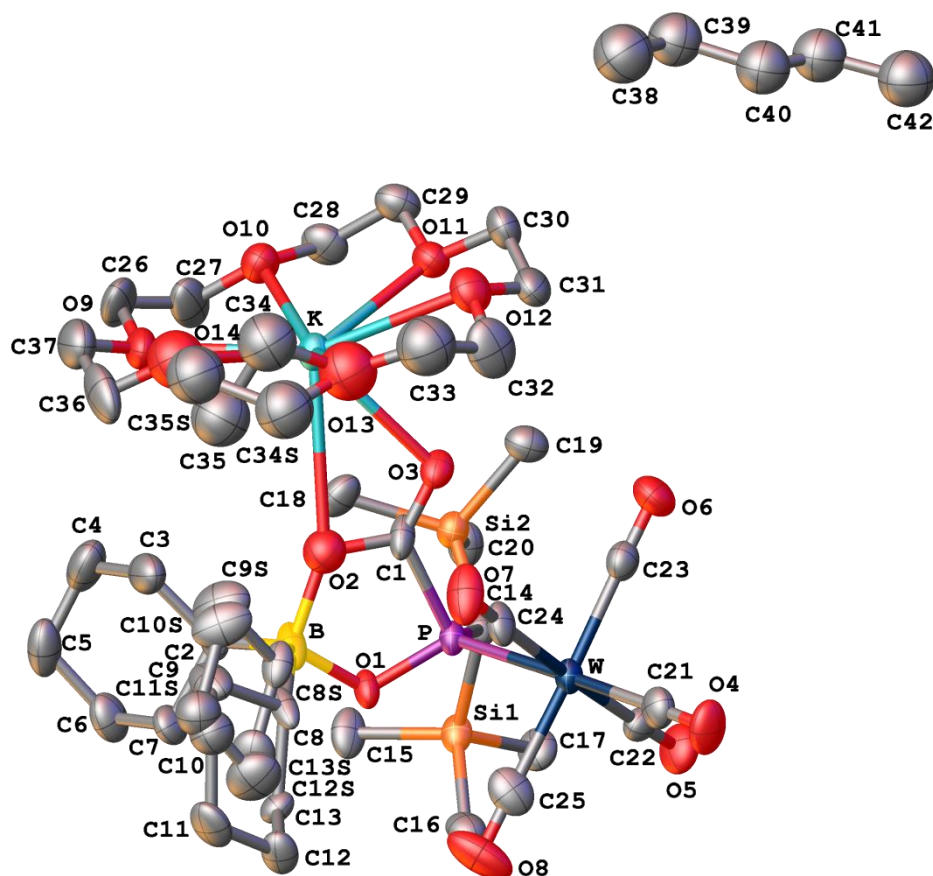
7.1.7 Kristallstrukturdaten von {Kalium[18]Krone-6}pentacarbonyl[2-dicyclohexyl-4-{bis(trimethylsilyl)methyl}-1,3,4,2-dioxaphosphaborolan-5-onido- κ P]wolfram(0) (**32**)

Abbildung 7.1.7: Molekülstruktur von Komplex **32** im Einkristall; Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; die H-Atome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen (Splitpositionen: C8-C13: 0.45235:54765; C34-C35: 0.57231:0.42769).

Tabelle 7.1.20: Daten für {Kalium[18]Krone 6}pentacarbonyl[2-dicyclohexyl-4-{bis(trimethylsilyl)methyl}-1,3,4,2-dioxaphosphaborolan-5-onido- κ P]wolfram(0).

Strukturname	GSTR476, RK-147
Kristallhabitus	klare, farblose Planke
Messapparatur	Bruker D8-Venture
Wellenlänge	1.54178 Å
Summenformel	$C_{79}H_{142}B_2K_2O_{28}Si_4P_2W_2$
Molare Masse	2181.74 g·mol ⁻¹
Temperatur	123 K
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P2 ₁ /c
Einheitszellendimension/ -winkel	a = 10.9829(3) Å b = 19.8205(6) Å c = 24.0592(8) Å α = 90° β = 96.5137(17)° γ = 90°
Volumen	5203.6(3) Å ³

Z; berechnete Dichte	2; 1.392 g·cm ³
Absorptionskoeffizient	6.028 mm ⁻¹
F(000)	2244.0
Kristallgröße	0.1 x 0.03 x 0.02 mm ³
Absorptionskorrektur	empirisch
Gemessener 2θ-Bereich	8.102°-135.49°
Vollständigkeit für Θ	0.985
Indexgrenzen	-11 \leq h \leq 13, -22 \leq k \leq 23, -25 \leq l \leq 28
Gemessene / unabhängige Reflexe	56757 / 9282
Max. und Min. Transmission	0.5693, 0.7536
Güte der Anpassung an F²	1.029
Endgültige R-Werte ($I > 2 \sigma(I)$)	R ₁ = 0.0560, wR ₂ = 0.1286
R-Werte (sämtliche Daten)	R ₁ = 0.0864, wR ₂ = 0.1415
Daten / Einschränkungen / Parameter	9282 / 134 / 633
Größtes Maximum und Minimum	1.58 e·Å ⁻³ , -1.01 e·Å ⁻³
CCDC-Nummer	1470387

Tabelle 7.1.21: Bindungslängen d für {Kalium[18]Krone 6}pentacarbonyl[2-dicyclohexyl-4-{bis(trimethylsilyl)methyl}-1,3,4,2-dioxaphosphaborolan-5-onido- κ P]wolfram(0).

Atome	d [Å]	Atome	d [Å]	Atome	d [Å]
W-P	2.5108(17)	O1-B	1.528(9)	C5-C6	1.524(13)
W-C21	2.006(9)	O2-C1	1.286(8)	C6-C7	1.524(11)
W-C22	2.034(8)	O2-B	1.597(11)	C8-C9	1.55(3)
W-C23	2.039(9)	O3-C1	1.216(9)	C8-C13	1.58(3)
W-C24	2.053(7)	O4-C21	1.155(9)	C8-B	1.76(3)
W-C25	2.055(9)	O5-C22	1.137(9)	C9-C10	1.62(4)
K-O2	3.192(6)	O6-C23	1.151(10)	C10-C11	1.47(4)
K-O3	2.763(5)	O7-C24	1.132(9)	C11-C12	1.47(3)
K-O9	2.855(6)	O8-C25	1.128(10)	C12-C13	1.54(2)
K-O10	2.843(6)	O9-C26	1.416(11)	C8S-C9S	1.52(2)
K-O11	2.846(5)	O9-C37	1.401(11)	C8S-C13S	1.48(3)
K-O12	2.880(6)	O10-C27	1.406(10)	C8S-B	1.51(2)
K-O13	2.734(9)	O10-C28	1.402(10)	C9S-C10S	1.51(2)
K-O-14	2.886(9)	O11-C29	1.417(10)	C10S-C11S	1.45(3)
K-C1	3.336(8)	O11-C30	1.412(9)	C11S-C12S	1.506(10)
K-C32	3.527(10)	O12-C31	1.412(10)	C12S-C13S	1.56(2)
K-C35	3.32(3)	O12-C32	1.421(11)	C26-C27	1.468(14)
P-O1	1.578(4)	O13-C33	1.405(14)	C28-C29	1.482(12)
P-C1	1.874(8)	O13-C34	1.59(2)	C30-C31	1.480(12)
P-C14	1.832(7)	O13-C34S	1.43(3)	C32-C33	1.455(15)
Si1-C14	1.918(7)	O14-C35	1.46(3)	C34-C35	1.566(10)
Si1-C15	1.861(7)	O14-C36	1.396(12)	C36-C37	1.465(15)
Si1-C16	1.862(8)	O14-C35S	1.35(3)	C38-C39	1.527(10)

Si1-C17	1.878(7)	C2-C3	1.535(11)	C39-C40	1.474(10)
Si2-C14	1.899(8)	C2-C7	1.523(10)	C40-C41	1.29(3)
Si2-C18	1.876(8)	C2-B	1.609(12)	C41-C42	1.43(3)
Si2-C19	1.866(8)	C3-C4	1.531(14)	C35S-C34S	1.536(10)
Si2-C20	1.869(8)	C4-C5	1.477(14)		

Tabelle 7.1.22: Bindungswinkel ϕ für {Kalium[18]Krone 6}pentacarbonyl[2-dicyclohexyl-4-{bis(trimethylsilyl)methyl}-1,3,4,2-dioxaphosphaborolan-5-onido- κ P]wolfram(0).

Atome	ϕ [°]	Atome	ϕ [°]	Atome	ϕ [°]
C21-W-P	177.3(2)	O13-K-C32	41.6(2)	C7-C2-C3	108.0(6)
C21-W-C22	91.0(3)	O13-K-C35	40.1(4)	C7-C2-B	115.1(7)
C21-W-C23	92.0(3)	O14-K-O2	95.1(2)	C4-C3-C2	111.7(8)
C21-W-C24	88.3(3)	O14-K-C1	115.3(2)	C5-C4-C3	110.4(8)
C21-W-C25	90.8(3)	O14-K-C32	101.5(3)	C4-C5-C6	111.4(7)
C22-W-P	91.3(2)	O14-K-C35	25.9(5)	C7-C6-C5	110.9(8)
C22-W-C23	89.2(3)	C1-K-C32	79.9(2)	C2-C7-C6	111.3(7)
C22-W-C24	177.6(3)	C35-K-C1	96.1(5)	C9-C8-C13	105.2(19)
C22-W-C25	90.4(3)	C35-K-C32	81.1(4)	C9-C8-B	114(2)
C23-W-P	89.5(2)	O1-P-W	119.2(2)	C13-C8-B	118.9(16)
C23-W-C24	88.5(3)	O1-P-C1	93.6(3)	C8-C9-C10	113(2)
C23-W-C25	177.2(3)	O1-P-C14	106.5(3)	C11-C10-C9	110(2)
C24-W-P	89.5(2)	C1-P-W	108.6(2)	C12-C11-C10	112.9(19)
C24-W-C25	91.9(3)	C14-P-W	116.5(2)	C11-C12-C13	112.0(16)
C25-W-P	87.8(3)	C14-P-C1	109.9(3)	C12-C13-C8	112.5(17)
O2-K-C1	22.59(16)	C15-Si1-C14	111.2(3)	C13S-C8S-C9S	111.0(17)
O2-K-C32	93.6(2)	C15-Si1-C16	107.7(4)	C13S-C8S-B	111.3(15)
O2-K-C35	80.6(4)	C15-Si1-C17	110.4(4)	B-C8S-C9S	118.8(17)
O3-K-O2	42.85(15)	C16-Si1-C14	113.8(3)	C10S-C9S-C8S	112.9(17)
O3-K-O9	128.62(17)	C16-Si1-C17	105.4(4)	C11S-C10S-C9S	107.7(18)
O3-K-O10	110.60(17)	C17-Si1-C14	108.2(3)	C10S-C11S-C12S	115.9(18)
O3-K-O11	75.88(16)	C18-Si2-C14	114.1(3)	C11S-C12S-C13S	107.8(17)
O3-K-O12	73.21(16)	C19-Si2-C14	108.3(3)	C8S-C13S-C12S	111.1(18)
O3-K-O14	130.9(2)	C19-Si2-C18	110.9(4)	P-C14-Si1	109.4(4)
O3-K-C1	20.36(15)	C19-Si2-C20	107.1(4)	P-C14-Si2	119.7(4)
O3-K-C32	66.2(2)	C20-Si2-C14	112.0(4)	Si2-C14-Si2	115.3(4)
O3-K-C35	107.5(5)	C20-Si2-C18	104.3(4)	O4-C21-W	177.6(6)
O9-K-O2	91.67(16)	B-O1-P	117.0(5)	O5-C22-W	178.1(7)
O9-K-O12	157.79(18)	C1-O2-K	85.0(5)	O6-C23-W	178.7(7)
O9-K-O14	57.1(2)	C1-O2-B	116.7(6)	O7-C24-W	178.2(6)
O9-K-C1	110.77(17)	B-O2-K	157.9(4)	O8-C25-W	179.3(10)

O9-K-C32	158.3(2)	C1-O3-K	107.4(4)	O9-C26-C27	109.7(7)
O9-K-C35	79.1(4)	C26-O9-K	118.4(5)	O10-C27-C26	109.9(10)
O10-K-O2	112.73(17)	C37-O9-K	120.3(6)	O10-C28-C29	111.7(7)
O10-K-O9	58.39(17)	C37-O9-C26	111.2(7)	O11-C29-C28	108.5(7)
O10-K-O10	58.86(16)	C27-O10-K	110.9(5)	O11-C30-C31	110.5(7)
O10-K-O11	114.00(18)	C28-O10-K	114.7(5)	O12-C31-C30	109.0(7)
O10-K-O12	109.2(2)	C28-O10-C27	114.0(7)	O12-C32-K	52.0(4)
O10-K-O14	111.81(19)	C29-O11-K	117.9(4)	O12-C32-C33	110.6(10)
O10-K-C1	136.7(2)	C30-O11-K	117.2(5)	C33-C32-K	83.2(7)
O10-K-C32	134.8(5)	C30-O11-C29	112.8(6)	O13-C33-C32	110.1(11)
O11-K-C35	113.10(16)	C31-O12-K	109.4(5)	C35-C34-O13	85.7(16)
O11-K-O2	117.24(19)	C31-O12-C32	113.5(7)	O14-C35-K	60.1(10)
O11-K-O12	59.13(17)	C32-O12-K	105.1(5)	O14-C35-C34	92.0(17)
O11-K-O14	151.7(2)	C33-O13-K	120.4(8)	C34-C35-K	86.2(13)
O11-K-C1	92.87(18)	C33-O13-C34	115.5(11)	O14-C36-C37	109.7(9)
O11-K-C32	79.7(2)	C33-O13-C34S	121.6(15)	O9-C37-C36	108.9(8)
O11-K-C35	157.0(4)	C34-O13-K	108.7(10)	O1-B-O2	102.0(6)
O12-K-O2	110.06(17)	C34S-O13-K	117.9(13)	O1-B-C2	108.4(6)
O12-K-O9	114.3(2)	C35-O14-K	94.0(11)	O1-B-C8	100.4(10)
O12-K-O11	91.44(18)	C36-O14K	113.3(6)	O2-B-C2	105.3(8)
O12-K-O12	22.9(2)	C36-O14-C35	113.8(11)	O2-B-C8	117.4(9)
O12-K-O14	99.5(4)	C35S-O14-K	117.6(12)	C2-B-C8	121.2(10)
O13-K-C1	91.1(2)	C35S-O14-C36	119.6(16)	C8S-B-O1	117.9(11)
O13-K-C32	90.9(2)	P-C1-K	175.0(4)	C8S-B-O2	97.6(10)
O13-K-C35	117.4(2)	O2-C1-K	72.4(4)	C8S-B-C2	121.9(10)
O13-K-O2	155.4(2)	O2-C1-P	109.4(6)	C40-C39-C38	111.0(10)
O13-K-O9	118.6(2)	O3-C1-K	52.2(4)	C41-C40-C39	121(2)
O13-K-O12	59.6(2)	O3-C1-P	126.4(5)	C40-C41-C42	122(2)
O13-K-O14	60.3(3)	O3-C1-O2	124.2(7)	O14-C35S-C34S	117(3)
O13-K-C1	92.6(2)	C3-C2-B	117.1(7)	O13-C34S-C35S	112(2)

Tabelle 7.1.23: Torsionswinkel ϕ für {Kalium[18]Krone 6}pentacarbonyl[2-dicyclohexyl-4-{bis(trimethylsilyl)methyl}-1,3,4,2-dioxaphosphaborolan-5-onido- κ P]wolfram(0).

Atome	ϕ [°]	Atome	ϕ [°]
W-P-O1-B	102.6(6)	C7-C2-B-C8S	-68.1(14)
W-P-C1-O2	-116.7(5)	C8-C9-C10-C11	-55(3)
W-P-C1-O3	60.8(8)	C9-C8-C13-C12	-57(2)
W-P-C14-Si1	95.9(3)	C9-C8-B-O1	-178.6(14)
W-P-C14-Si2	-127.7(3)	C9-C8-B-O2	71.9(18)
K-O2-C1-P	-175.1(4)	C9-C8-B-C2	-59.4(19)

K-O2-C1-O3	7.3(8)	C9-C10-C11-C12	54(3)
K-O2-B-O1	161.8(10)	C10-C11-C12-C13	-57(2)
K-O2-B-C2	48.6(15)	C11-C12-C13-C8	59(2)
K-O2-B-C8	-89.6(17)	C13-C8-C9-C10	54(2)
K-O2-B-C8S	-77.5(16)	C13-C8-B-O1	-53.7(18)
K-O3-C1-P	174.0(5)	C13-C8-B-O2	-163.3(13)
K-O3-C1-O2	-8.8(10)	C13-C8-B-C2	65(2)
K-O9-C26-C27	30.3(11)	C8S-C9S-C10S-C11S	-55(2)
K-O9-C37-C36	-36.1(10)	C9S-C8S-C13S-C12S	-55(2)
K-O10-C27-C26	61.7(8)	C9S-C8S-B-O1	162.2(15)
K-O10-C28-C29	-50.4(9)	C9S-C8S-B-O2	54.3(19)
K-O11-C29-C28	-41.7(8)	C9S-C8S-B-C2	-59(2)
K-O11-C30-C31	34.7(8)	C9S-C10S-C11S-C12S	58(3)
K-O12-C31-C30	60.9(7)	C10S-C11S-C12S-C13S	-58(3)
K-O12-C32-C33	-63.0(10)	C11S-C12S-C13S-C8S	54(2)
K-O13-C33-C32	-25.7(14)	C13S-C8S-C9S-C10S	56(2)
K-O13-C34-C35	63.3(16)	C13S-C8S-B-O1	-67.0(16)
K-O13-C34S-C35S	-44(3)	C13S-C8S-B-O2	-175.0(13)
K-O14-C35-C34	84.5(14)	C13S-C8S-B-C2	71.7(17)
K-O14-C36-C37	-57.1(10)	C14-P-O1-B	-123.0(6)
K-O14-C35S-C34S	-16(4)	C14-P-C1-O2	114.7(6)
K-C32-C33-O13	16.9(10)	C14-P-C1-O3	-67.7(8)
P-O1-B-O2	12.3(8)	C18-Si2-C14-P	-48.8(5)
P-O1-B-C2	123.1(6)	C18-Si2-C14-Si1	85.2(4)
P-O1-B-C8	-108.9(9)	C19-Si2-C14-P	75.3(5)
P-O1-C8S	-93.1(12)	C19-Si2-C14-Si1	-150.8(4)
O1-P-C1-O2	5.8(6)	C20-Si2-C14-P	-166.9(4)
O1-P-C1-O3	-176.6(7)	C20-Si2-C14-Si1	-32.9(4)
O1-P-C14-Si1	-39.9(4)	C26-O9-C37-C36	179.3(9)
O1-P-C14-Si2	96.5(4)	C27-O10-C28-C29	-179.8(8)
O9-C26-C27-O10	-61.6(11)	C28-O10-C27-C26	-167.0(8)
O10-C28-C29-O11	61.0(10)	C29-O11-C30-C31	176.5(7)
O11-C30-C31-O12	-65.4(9)	C30-O11-C29-C28	176.7(7)
O12-C32-C33-O13	62.0(14)	C31-O12-C32-K	-119.5(7)
O13-C34-C35-K	-44.3(10)	C31-O12-C32-C33	177.5(9)
O13-C34-C35-O14	-104.1(16)	C32-O12-C31-C30	177.9(7)
O14-C36-C37-O9	61.3(11)	C33-O13-C34-C35	-157.7(14)
O14-C35S-C34S-O13	39(4)	C33-O13-C34S-C35S	138(2)
C1-P-O1-B	-11.0(6)	C34-O13-C33-C32	-159.6(14)
C1-P-C14-Si1	-140.0(3)	C35-O14-C36-C37	-162.9(14)
C1-P-C14-Si2	-3.6(5)	C36-O14-C35-K	117.6(9)

C1-O2-B-O1	-7.5(10)	C36-O14-C35-C34	-157.9(13)
C1-O2-B-C2	-120.7(7)	C36-O14-C35S-C34S	128(3)
C1-O2-B-C8	101.1(12)	C37-O9-C26-C27	175.7(9)
C1-O2-B-C8S	113.2(10)	B-O2-C1-K	176.0(7)
C2-C3-C4-C5	58.4(10)	B-O2-C1-P	0.9(9)
C3-C2-C7-C6	57.1(9)	B-O2-C1-O3	-176.8(8)
C3-C2-B-O1	-157.5(7)	B-C2-C3-C4	170.4(8)
C3-C2-B-O2	-48.9(9)	B-C2-C7-C6	-170.0(7)
C3-C2-B-C8	87.4(13)	B-C8-C9-C10	-173.6(17)
C3-C2-B-C8S	60.5(15)	B-C8-C13-C12	174.5(14)
C3-C4-C5-C6	-56.2(11)	B-C8S-C9S-C10S	-173.0(17)
C4-C5-C6-C7	56.0(10)	B-C8S-C13S-C12S	170.2(15)
C5-C6-C7-C2	-56.8(9)	C38-C39-C40-C41	-175(3)
C7-C2-C3-C4	-57.8(10)	C39-C40-C41-C42	177(2)
C7-C2-B-O1	73.9(9)	C35S-O14-C36-C37	157.3(18)
C7-C2-B-O2	-177.5(6)	C34S-O13-C33-C32	152.4(18)
C7-C2-B-C8	-41.2(13)		

7.1.8 Kristallstrukturdaten Pentacarbonyl[2-dimethyl-5-{bis(trimethylsilyl)methyl}-3-*tert*-butyl-1,3,5,2-oxazaphosphasilolidin-4-on- κP]wolfram(0) (**40a⁰**)

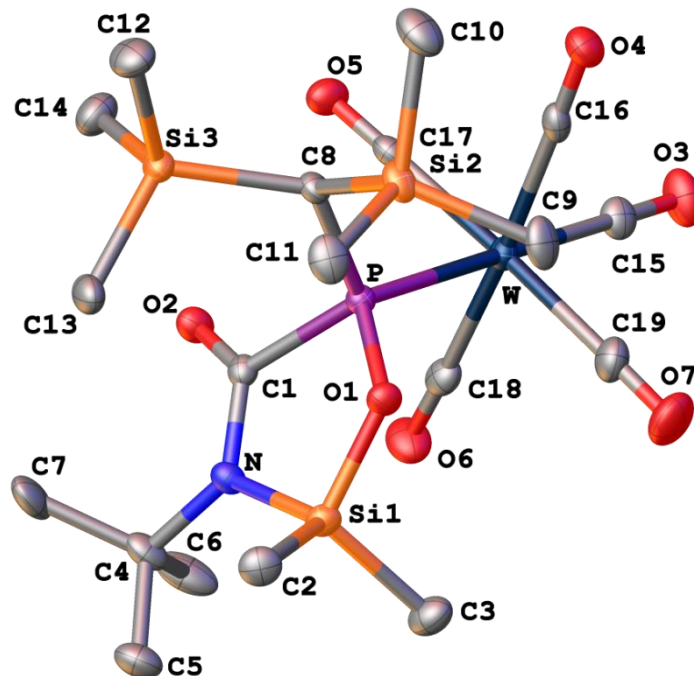


Abbildung 7.1.8: Molekülstruktur von Komplex **40a⁰** im Einkristall; Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; die H-Atome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

Tabelle 7.1.24: Daten für Pentacarbonyl[2-dimethyl-5-{bis(trimethylsilyl)methyl}-3-*tert*-butyl-1,3,5,2-oxazaphosphasilolidin-4-on-κP]wolfram(0).

Strukturname	GSTR636, RK-459
Kristallhabitus	klare, farblose Nadel
Messapparatur	Bruker X8-KappaApexII
Wellenlänge	0.71073 Å
Summenformel	C ₁₉ H ₃₄ NO ₇ Si ₃ PW
Molare Masse	687.56 g·mol ⁻¹
Temperatur	100 K
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorhombisch, P ₂ ₁ 2 ₁ 2 ₁
Einheitszellendimension/-winkel	a = 9.9978(4) Å b = 13.3597(5) Å c = 21.3413(9) Å α = 90° β = 90° γ = 90°
Volumen	2850.5(2) Å ³
Z; berechnete Dichte	4; 1.602 g·cm ³
Absorptionskoeffizient	4.270 mm ⁻¹
F(000)	1368.0
Kristallgröße	0.25 x 0.04 x 0.03 mm ³
Absorptionskorrektur	empirisch
Gemessener 2θ-Bereich	3.596°-55.984°
Vollständigkeit für ⊕	0.995
Indexgrenzen	-13 ≤ h ≤ 13, -17 ≤ k ≤ 17, -22 ≤ l ≤ 28
Gemessene / unabhängige Reflexe	25714 / 6863
Max. und Min. Transmission	0.4896, 0.7462
Güte der Anpassung an F²	1.041
Endgültige R-Werte (I > 2 σ(I))	R ₁ = 0.0175, wR ₂ = 0.0363
R-Werte (sämtliche Daten)	R ₁ = 0.0196, wR ₂ = 0.0371
Daten / Einschränkungen / Parameter	9282 / 134 / 633
Größtes Maximum und Minimum	0.68 e·Å ⁻³ , -0.26 e·Å ⁻³
CCDC-Nummer	1964000

Tabelle 7.1.25: Bindungslängen *d* für Pentacarbonyl[2-dimethyl-5-{bis(trimethylsilyl)methyl}-3-*tert*-butyl-1,3,5,2-oxazaphosphasilolidin-4-on-κP]wolfram(0).

Atome	<i>d</i> [Å]	Atome	<i>d</i> [Å]	Atome	<i>d</i> [Å]
W-P	2.4926(9)	Si1-C2	1.845(4)	O3-C15	1.145(4)
W-C15	2.013(4)	Si1-C3	1.846(4)	O4-C16	1.138(4)
W-C16	2.038(4)	Si2-C8	1.920(4)	O5-C17	1.138(4)
W-C17	2.045(4)	Si2-C9	1.881(4)	O6-C18	1.132(5)
W-C18	2.056(4)	Si2-C10	1.869(5)	O7-C19	1.135(5)
W-C19	2.054(4)	Si2-C11	1.869(4)	N-C1	1.380(5)
P-O1	1.630(2)	Si3-C8	1.919(4)	N-C4	1.503(5)
P-C1	1.879(4)	Si3-C12	1.870(4)	C4-C5	1.531(6)

P-C8	1.810(4)	Si3-C13	1.856(4)	C4-C6	1.525(6)
Si1-O1	1.664(3)	Si3-C14	1.857(4)	C4-C7	1.537(6)
Si1-N	1.772(3)	O2-C1	1.221(4)		

Tabelle 7.1.26: Bindungswinkel ϕ für Pentacarbonyl[2-dimethyl-5-{bis(trimethylsilyl)methyl}-3-*tert*-butyl-1,3,5,2-oxazaphosphasilolidin-4-on- κ P]wolfram(0).

Atome	ϕ [°]	Atome	ϕ [°]	Atome	ϕ [°]
C15-W-P	179.29(13)	C8-P-C1	112.33(16)	C1-N-Si1	114.2(2)
C15-W-C16	89.54(17)	O1-Si1-N	97.91(14)	C1-N-C4	119.8(3)
C15-W-C17	91.79(14)	O1-Si1-C2	108.61(16)	C4-N-Si1	125.6(3)
C15-W-C18	89.48(16)	O1-Si1-C3	107.12(17)	O2-C1-P	120.0(3)
C15-W-C19	90.38(15)	N-Si1-C2	115.09(17)	O2-C1-N	127.0(3)
C16-W-P	91.17(11)	N-Si1-C3	113.52(18)	N-C1-P	112.6(3)
C16-W-C17	88.61(16)	C2-Si1-C3	113.06(19)	N-C4-C5	108.7(3)
C16-W-C18	175.25(16)	C9-Si2-C8	114.78(17)	N-C4-C6	109.1(3)
C16-W-C19	92.40(17)	C10-Si2-C8	107.2(2)	N-C4-C7	110.2(3)
C17-W-P	88.16(10)	C10-Si2-C9	105.9(2)	C5-C4-C7	108.0(3)
C17-W-C18	86.78(16)	C11-Si2-C8	110.69(18)	C6-C4-C5	109.5(3)
C17-W-C19	177.61(15)	C11-Si2-C9	105.7(2)	C6-C4-C7	111.2(4)
C18-W-P	89.81(10)	C11-Si2-C10	112.6(2)	P-C8-Si2	111.05(19)
C19-W-P	89.66(10)	C12-Si3-C8	111.04(18)	P-C8-Si3	119.24(19)
C19-W-C18	92.25(16)	C13-Si3-C8	112.03(17)	Si3-C8-Si2	113.79(19)
O1-P-W	119.29(9)	C13-Si3-C12	107.46(19)	O3-C15-W	179.3(4)
O1-P-C1	95.39(16)	C13-Si3-C14	110.7(2)	O4-C16-W	177.8(4)
O1-P-C8	102.97(16)	C14-Si3-C8	108.98(18)	O5-C17-W	178.5(4)
C1-P-W	108.10(12)	C14-Si3-C12	106.5(2)	O6-C18-W	176.3(4)
C8-P-W	116.84(13)	P-O1-Si1	118.55(16)	O7-C19-W	179.3(4)

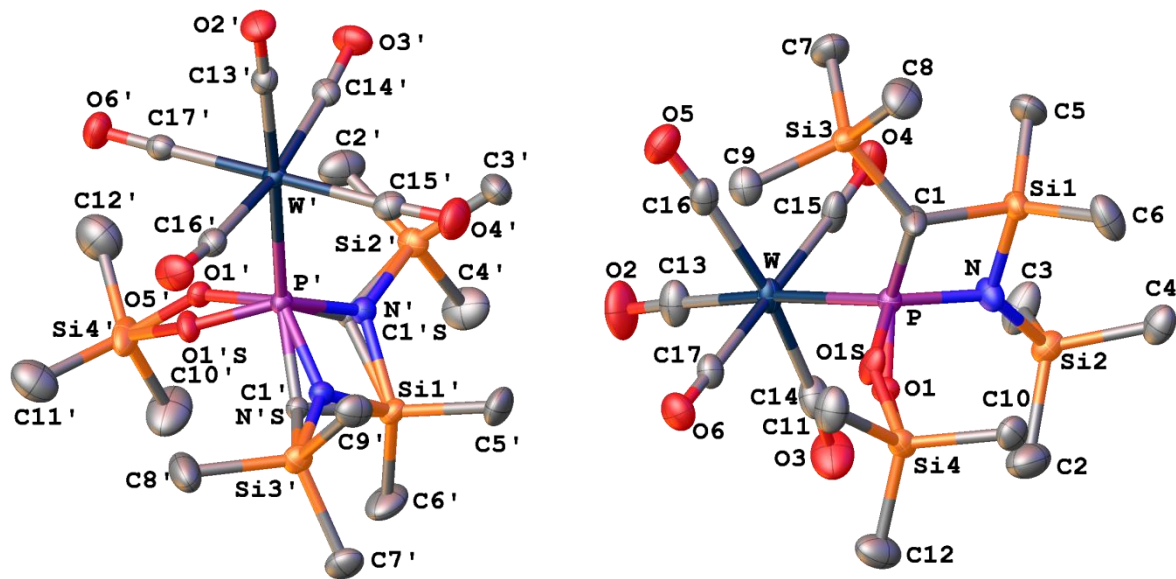
7.1.9 Kristallstrukturdaten Pentacarbonyl[4-dimethyl-1,3-bis(trimethylsilyl)-2-trimethylsiloxy-1,2,4-azaphosphasiletidin- κP]wolfram(0) (**45**)

Abbildung 7.1.9: Molekülstruktur von Komplex **45** im Einkristall; Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; die H-Atome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

Tabelle 7.1.27: Daten für Pentacarbonyl[4-dimethyl-1,3-bis(trimethylsilyl)-2-trimethylsiloxy-1,2,4-azaphosphasiletidin- κP]wolfram(0).

Strukturname	GSTR655, RK-485
Kristallhabitus	klare, farblose Platte
Messapparatur	<i>Bruker X8-KappaApexII</i>
Wellenlänge	0.71073 Å
Summenformel	C ₁₇ H ₃₄ NO ₆ Si ₄ PW
Molare Masse	675.63 g·mol ⁻¹
Temperatur	100 K
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P2 ₁ /c
Einheitszellendimension/ -winkel	a = 15.8672(11) Å b = 16.5104(11) Å c = 22.0806(15) Å α = 90° β = 91.193(3)° γ = 90°
Volumen	5783.3(7) Å ³
Z; berechnete Dichte	8; 1.552 g·cm ³
Absorptionskoeffizient	4.244 mm ⁻¹
F(000)	2688.0
Kristallgröße	0.5 x 0.09 x 0.02 mm ³
Absorptionskorrektur	empirisch
Gemessener 2θ-Bereich	2.568°-56°
Vollständigkeit für ⊕	0.998
Indexgrenzen	-20 ≤ h ≤ 19, -21 ≤ k ≤ 21, -28 ≤ l ≤ 29

Gemessene / unabhängige Reflexe	80534 / 13954
Max. und Min. Transmission	0.4569, 0.7461
Güte der Anpassung an F^2	1.016
Endgültige R-Werte ($I > 2 \sigma(I)$)	$R_1 = 0.0237$, $wR_2 = 0.0513$
R-Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 0.0316$, $wR_2 = 0.0542$
Daten / Einschränkungen / Parameter	13954 / 50 / 611
Größtes Maximum und Minimum	$1.09 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$, $-0.76 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$
CCDC-Nummer	1964001

Tabelle 7.1.28: Bindungslängen d für Pentacarbonyl[4-dimethyl-1,3-bis(trimethylsilyl)-2-trimethylsilyloxy-1,2,4-azaphosphasiletidin- κ P]wolfram(0).

Atome	d [Å]	Atome	d [Å]	Atome	d [Å]
W-P	2.5184(7)	Si4-O1S	1.688(17)	Si1`-C1`S	1.882(8)
W-C13	2.006(3)	Si4-C10	1.848(3)	Si1`-N`S	1.748(6)
W-C14	2.036(4)	Si4-C11	1.840(3)	Si1`-C5`	1.854(3)
W-C15	2.048(3)	Si4-C12	1.845(3)	Si1`-C6`	1.850(3)
W-C16	2.048(3)	O2-C13	1.147(4)	Si2`-N`	1.798(7)
W-C17	2.041(3)	O3-C14	1.141(4)	Si2`-C1`S	1.824(8)
P-Si1	2.5633(10)	O4-C15	1.140(4)	Si2`-C2`	1.860(4)
P-O1	1.612(4)	O5-C16	1.130(4)	Si2`-C3`	1.864(3)
P-O1S	1.556(13)	O6-C17	1.143(3)	Si2`-C4`	1.867(3)
P-N	1.714(2)	W`-P`	2.5303(7)	Si3`-C1`	1.828(7)
P-C1	1.803(3)	W`-C13`	2.004(3)	Si3`-N`S	1.812(6)
Si1-N	1.772(3)	W`-C14`	2.044(3)	Si3`-C7`	1.866(3)
Si1-C1	1.859(3)	W`-C15`	2.043(3)	Si3`-C8`	1.855(3)
Si1-C5	1.856(3)	W`-C16`	2.043(3)	Si3`-C9`	1.866(3)
Si1-C6	1.854(4)	W`-C17`	2.043(3)	Si4`-O1`	1.656(6)
Si2-N	1.769(3)	P`-Si1`	2.5744(10)	Si4`-O1`S	1.707(5)
Si2-C2	1.856(4)	P`-O1`	1.594(5)	Si4`-C10`	1.843(4)
Si2-C3	1.859(3)	P`-O1`S	1.612(4)	Si4`-C11`	1.842(4)
Si2-C4	1.859(3)	P`-N`	1.745(7)	Si4`-C12`	1.850(4)
Si3-C1	1.836(3)	P`-C1`	1.789(7)	O2`-C13`	1.146(3)
Si3-C7	1.858(3)	P`-C1`S	1.789(8)	O3`-C14`	1.141(3)
Si3-C8	1.872(4)	P`-N`S	1.744(5)	O4`-C15`	1.142(4)
Si3-C9	1.867(3)	Si1`-N`	1.759(7)	O5`-C16`	1.144(3)
Si4-O1	1.674(5)	Si1`-C1`	1.872(7)	O6`-C17`	1.139(3)

Tabelle 7.1.29: Bindungswinkel ϕ für Pentacarbonyl[4-dimethyl-1,3-bis(trimethylsilyl)-2-trimethylsiloxy-1,2,4-azaphosphasiletidin- κ P]wolfram(0).

Atome	ϕ [°]	Atome	ϕ [°]	Atome	ϕ [°]
C13-W-P	174.77(11)	C11-Si4-C10	110.70(16)	N`S-Si1`-C1`S	86.4(3)
C13-W-C14	84.31(14)	C11-Si4-C12	110.81(19)	N`S-Si1`-C5`	107.2(3)
C13-W-C15	93.41(13)	C12-Si4-C10	111.21(17)	N`S-Si1`-C6`	123.7(3)
C13-W-C16	84.46(14)	P-O1-Si4	146.8(5)	C5`-Si1`-P`	120.68(12)
C13-W-C17	92.49(13)	P-O1S-Si4	152.1(16)	C5`-Si1`-C1`	121.3(4)
C14-W-P	91.08(9)	P-N-Si1	94.67(12)	C5`-Si1`-C1`S	119.8(3)
C14-W-C15	94.17(14)	P-N-Si2	134.79(15)	C6`-Si1`-P`	130.44(13)
C14-W-C16	168.71(13)	Si2-N-Si1	130.13(14)	C6`-Si1`-C1`	109.6(4)
C14-W-C17	90.70(13)	P-C1-Si1	88.83(14)	C6`-Si1`-C1`S	110.3(3)
C15-W-P	89.36(9)	P-C1-Si3	129.10(18)	C6`-Si1`-C5`	108.88(17)
C15-W-C16	87.65(12)	Si3-C1-Si1	126.68(17)	N`-Si2`-C2`	114.8(3)
C16-W-P	100.10(9)	O2-C13-W	177.8(4)	N`-Si2`C3`	104.2(4)
C17-W-P	85.11(8)	O3-C14-W	173.7(3)	N`-Si2`-C4`	108.2(3)
C17-W-C15	172.69(13)	O4-C15-W	177.3(3)	C1`S-Si2`-C2`	106.1(3)
C17-W-C16	88.63(12)	O5-C16-W	173.4(3)	C1`S-Si2`-C3`	117.2(4)
W-P-Si1	133.30(3)	O6-C17-W	177.8(3)	C1`S-Si2`-C4`	103.6(3)
O1-P-W	106.83(13)	C13`-W`-P`	176.92(8)	C2`-Si2`-C3`	112.89(16)
O1-P-Si1	119.25(15)	C13`-W`-C14`	86.26(11)	C2`-Si2`-C4`	108.93(18)
O1-P-N	104.1(4)	C13`-W`-C15`	91.06(11)	C3`-Si2`-C4`	107.52(18)
O1-P-C1	109.0(3)	C13`-W`-C16`	85.05(11)	C1`-Si3`-C7`	103.9(2)
O1S-P-W	110.0(7)	C13`-W`-C17`	90.56(11)	C1`-Si3`-C8`	103.4(4)
O1S-P-Si1	115.7(9)	C14`-W`-P`	96.74(8)	C1`-Si3`-C9`	120.5(4)
O1S-P-N	116.9(8)	C15`-W`-P`	89.63(8)	N`S-Si3`-C7`	107.2(2)
O1S-P-C1	91.6(18)	C15`-W`-C14`	90.89(12)	N`S-Si3`-C8`	115.8(3)
N-P-W	119.92(9)	C16`-W`-P`	91.91(8)	N`S-Si3`-C9`	105.2(3)
N-P-Si1	43.55(9)	C16`-W`-C14`	170.25(11)	C7`-Si3`-C9`	108.32(15)
N-P-C1	89.46(13)	C16`-W`-C15`	93.68(12)	C8`-Si3`-C7`	108.98(16)
C1-P-W	125.18(11)	C16`-W`-C17`	87.75(11)	C8`-Si3`-C9`	111.07(17)
C1-P-Si1	46.49(10)	C17`-W`-P`	88.82(8)	O1`-Si4`-C10`	111.0(2)
N-Si1-P	41.78(8)	C17`-W`-C14`	87.93(11)	O1`-Si4`-C11`	117.3(4)
N-Si1-C1	85.92(12)	C17`-W`-C15`	177.93(11)	O1`-Si4`-C12`	94.6(4)
N-Si1-C5	112.76(16)	W`-P`-Si1`	135.95(3)	O1`S-Si4`-C10`	111.0(2)
N-Si1-C6	115.77(16)	O1`-P`-W`	104.0(2)	O1`S-Si4`-C11`	97.2(3)
C1-Si1-P	44.68(9)	O1`-P`-Si1`	119.09(19)	O1`S-Si4`-C12`	115.6(3)
C5-Si1-C1	119.34(12)	O1`-P`-N`	105.1(4)	C10`-Si4`-C12`	109.2(2)
C5-Si1-P	116.67(16)	O1`-P`-C1`	109.5(5)	C11`-Si4`-C10`	111.3(2)
C6-Si1-P	130.89(12)	O1`S-P`-W`	109.04(15)	C11`-Si4`-C12`	112.1(2)

C6-Si1-C1	114.50(17)	O1`S-P`-Si1`	113.78(18)	P`-O1`-Si4`	151.5(6)
C6-Si1-C5	109.67(17)	O1`S-P`-C1`S	106.1(4)	P`-O1`S-Si4`	143.2(5)
N-Si2-C2	108.81(17)	O1`S-P`-N`S	104.2(4)	P`-N`-Si1`	94.6(4)
N-Si2-C3	112.01(15)	N`-P`-W	119.7(3)	P`-N`-Si2`	135.6(4)
N-Si2-C4	106.16(14)	N`-P`-Si1`	42.9(2)	Si1`-N`-Si2``	129.5(4)
C2-Si2-C3	111.3(2)	N`-P`-C1`	89.2(3)	P`-C1`-Si1`	89.3(3)
C2-Si2-C4	109.42(17)	C1`-P`-W`	127.4(3)	P`-C1`-Si3`	131.2(5)
C3-Si2-C4	109.03(17)	C1`-P`-Si1`	46.7(2)	Si3`-C1`-Si1`	120.4(5)
C1-Si3-C7	113.03(17)	C1`S-P`-W`	128.0(3)	P`-C1`S-Si1`	89.0(4)
C1-Si3-C8	105.57(16)	C1`S-P`-Si1`	47.0(3)	P`-C1`S-Si2`	130.4(5)
C1-Si3-C9	109.45(15)	N`S-P-W`	116.7(3)	Si2`-C1`S-Si1`	120.5(5)
C7-Si3-C8	108.10(18)	N`S-P`-Si1`	42.57(18)	P`-N`S-Si1`	95.0(3)
C7-Si3-C9	112.10(16)	N`S-P`-C1`S	89.4(3)	P`-N`S-Si3`	135.9(3)
C9-Si3-C8	108.28(17)	N`-Si1`-P`	42.5(2)	Si1`-N`S-Si3`	128.8(3)
O1-Si4-C10	109.9(2)	N`-Si1`-C1`	86.2(3)	O2`-C13`-W`	178.8(3)
O1-Si4-C11	111.8(5)	N`-Si1`-C5`	108.7(3)	O3`-C14`-W`	173.8(2)
O1-Si4-C12	102.2(3)	N`-Si1`C6`	121.5(3)	O4`-C15`-W`	177.1(3)
O1S-Si4-C10	112.2(5)	C1`-Si1`-P`	44.0(2)	O5`-C16`-W`	173.8(3)
O1S-Si4-C11	93.3(14)	C1`S-Si1`-P`	44.0(2)	O6`-C17`-W`	178.6(3)
O1S-Si4-C12	117.3(15)	N`S-Si1`-P`	42.43(18)		

7.1.10 Kristallstrukturdaten von {Lithium[12]Krone-4}pentacarbonyl[methylphosphino- κP]wolfram(0) ($8c^{Li}$)

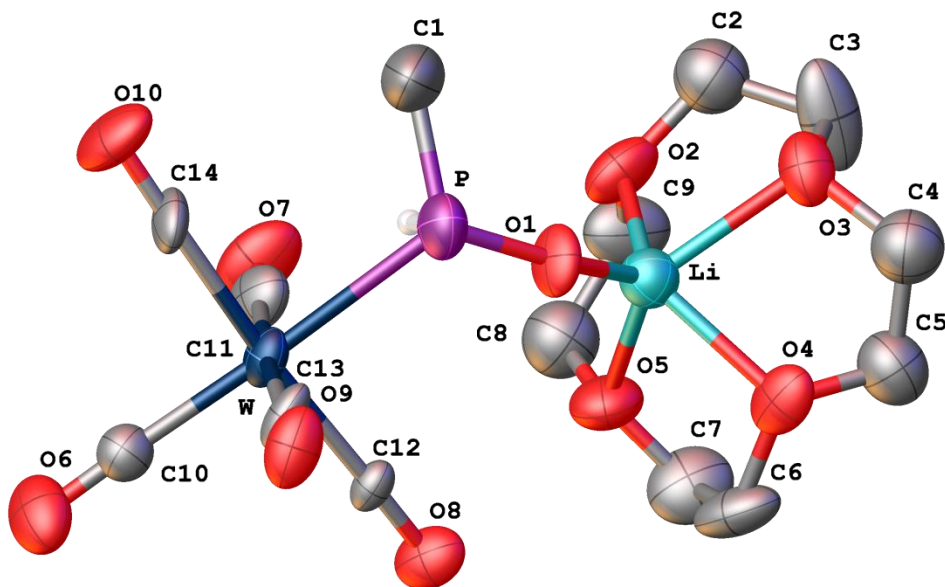


Abbildung 7.1.10: Molekülstruktur von Komplex $8c^{Li}$ im Einkristall; Ellipsoide repräsentieren 50 %

Aufenthaltswahrscheinlichkeit; die H-Atome wurden bis auf die P-H-Funktion der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

Tabelle 7.1.30: Daten für {Lithium[12]Krone-4}pentacarbonyl[methylphosphinto-κP]wolfram(0).

Strukturname	GSTR661, RK-512
Kristallhabitus	klare, farblose Platte
Messapparatur	Bruker X8-KappaApexII
Wellenlänge	0.71073 Å
Summenformel	C ₁₄ H ₂₀ LiO ₁₀ PW
Molare Masse	570.06 g·mol ⁻¹
Temperatur	100 K
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P2 ₁ /c
Einheitszellendimension/ -winkel	a = 11.846(3) Å b = 10.770(3) Å c = 16.961(5) Å α = 90° β = 110.386(8)° γ = 90°
Volumen	2028.4(10) Å ³
Z; berechnete Dichte	4; 1.867 g·cm ³
Absorptionskoeffizient	5.819 mm ⁻¹
F(000)	1104.0
Kristallgröße	0.19 x 0.19 x 0.02 mm ³
Absorptionskorrektur	empirisch
Gemessener 2θ-Bereich	4.568°-56°
Vollständigkeit für ⊕	0.998
Indexgrenzen	-15 ≤ h ≤ 15, -14 ≤ k ≤ 14, -22 ≤ l ≤ 22
Gemessene / unabhängige Reflexe	28193 / 4903
Max. und Min. Transmission	0.4065, 0.7460
Güte der Anpassung an F²	1.019
Endgültige R-Werte (I > 2 σ(I))	R ₁ = 0.0791, wR ₂ = 0.1810
R-Werte (sämtliche Daten)	R ₁ = 0.1711, wR ₂ = 0.2248
Daten / Einschränkungen / Parameter	4903 / 39 / 247
Größtes Maximum und Minimum	2.08 e·Å ⁻³ , -2.61 e·Å ⁻³

Tabelle 7.1.31: Bindungslängen d für {Lithium[12]Krone-4}pentacarbonyl[methylphosphinto-κP]wolfram(0).

Atome	d [Å]	Atome	d [Å]	Atome	d [Å]
W-P	2.559(5)	O2-C9	1.390(9)	O5-Li	2.13(3)
W-C10	1.965(19)	O2-Li	2.16(3)	O6-C10	1.21(2)
W-C11	1.994(19)	O3-C3	1.392(9)	O7-C11	1.18(2)
W-C12	2.040(14)	O3-C4	1.53(2)	O8-C12	1.163(17)
W-C13	2.100(15)	O3-Li	2.20(3)	O9-C13	1.089(16)
W-C14	2.014(16)	O4-C5	1.392(9)	O10-C14	1.181(19)
P-O1	1.496(11)	O4-C6	1.53(2)	C2-C3	1.492(10)
P-C1	1.74(2)	O4-Li	2.09(3)	C4-C5	1.490(10)
O1-Li	1.79(3)	O5-C7	1.37(2)	C6-C7	1.51(3)
O2-C2	1.49(2)	O5-C8	1.50(2)	C8-C9	1.483(10)

Tabelle 7.1.32: Bindungswinkel ϕ für {Lithium[12]Krone-4}pentacarbonyl[methylphosphinto- κ P]wolfram(0).

Atome	ϕ [°]	Atome	ϕ [°]	Atome	ϕ [°]
C10-W-P	176.0(5)	P-O1-Li	151.2(12)	O5-C7-C6	104.4(15)
C10-W-C11	93.0(7)	C2-O2-Li	107.6(13)	C9-C8-O5	111.1(16)
C10-W-C12	93.0(7)	C9-O2-C2	109.9(16)	O2-C9-O8	104.7(16)
C10-W-C13	90.6(7)	C9-O2-Li	114.1(13)	O6-C10-W	176.5(15)
C10-W-C14	91.1(7)	C3-O3-C4	111.9(14)	O7-C11-W	177.3(18)
C11-W-P	89.4(6)	C3-O3-Li	115.3(13)	O8-C12-W	175.3(12)
C11-W-C12	86.9(6)	C4-O3-Li	106.5(13)	O9-C13-W	178.8(17)
C11-W-C13	176.1(7)	C5-O4-C6	112.8(13)	O10-C14-W	174.8(15)
C11-W-C14	90.4(7)	C5-O4-Li	116.2(14)	O1-Li-O2	119.3(16)
C12-W-P	90.3(4)	C6-O4-Li	104.0(13)	O1-Li-O3	116.3(16)
C12-W-C13	91.6(5)	C7-O5-C8	117.2(16)	O1-Li-O4	112.7(16)
C13-W-P	87.0(5)	C7-O5-Li	114.2(15)	O1-Li-O5	119.9(17)
C14-W-P	85.7(5)	C8-O5-Li	108.9(13)	O2-Li-O3	77.0(11)
C14-W-C12	175.2(6)	C3-C2-O2	114.5(17)	O4-Li-O2	127.8(15)
C14-W-C13	90.7(6)	O3-C3-C2	103.4(15)	O4-Li-O3	77.4(11)
O1-P-W	118.2(5)	C5-C4-O3	111.2(15)	O4-Li-O5	80.4(12)
O1-P-C1	112.7(10)	O4-C5-C4	103.7(16)	O5-Li-O2	77.4(11)
C1-P-W	113.6(8)	C7-C6-O4	110.4(15)	O5-Li-O3	123.7(15)

7.1.11 Kristallstrukturdaten von

{Kalium[18]Krone-6}pentacarbonyl[*bis*(trimethylsilyl)methyl]phosphinito- κ P}wolfram(0)
(8a^K)

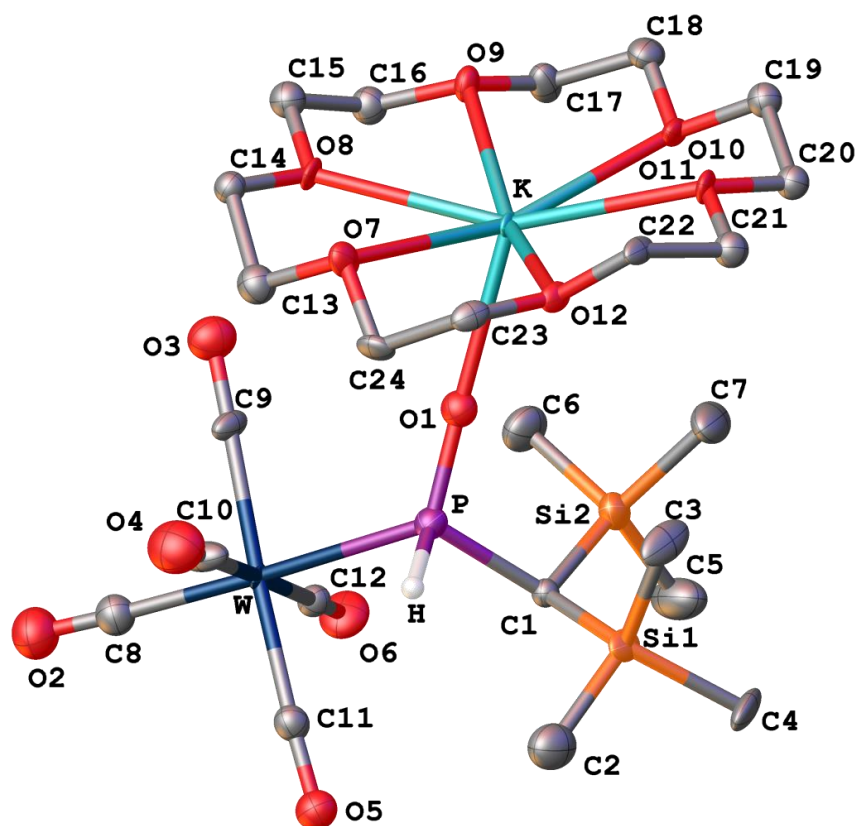


Abbildung 7.1.11: Molekülstruktur von Komplex 8a^K im Einkristall; Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; die H-Atome wurden bis auf die P-H-Funktion der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

Tabelle 7.1.33: Daten für {Kalium[18]Krone-6}pentacarbonyl[*bis*(trimethylsilyl)methyl]phosphinito- κ P}wolfram(0).

Strukturname	GSTR499, RK-170
Kristallhabitus	klarer, gelber Block
Messapparatur	<i>Bruker</i> D8-Venture
Wellenlänge	0.71073 Å
Summenformel	C ₂₄ H ₄₄ KO ₁₂ Si ₂ PW
Molare Masse	834.69 g·mol ⁻¹
Temperatur	123 K
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, P $\bar{1}$
Einheitszellendimension/ -winkel	a = 10.7915(9) Å b = 11.0343(10) Å c = 16.0240(17) Å α = 90.758(4)° β = 108.722(4)° γ = 101.080(3)°
Volumen	1767.7(3) Å ³
Z; berechnete Dichte	2; 1.568 g·cm ³
Absorptionskoeffizient	3.550 mm ⁻¹
F(000)	840.0

Kristallgröße	0.11 x 0.08 x 0.04 mm ³
Absorptionskorrektur	empirisch
Gemessener 2θ-Bereich	4.456°-56°
Vollständigkeit für Θ	0.997
Indexgrenzen	-14 \leq h \leq 13, -14 \leq k \leq 14, -21 \leq l \leq 21
Gemessene / unabhängige Reflexe	51278 / 8531
Max. und Min. Transmission	0.2317, 0.7459
Güte der Anpassung an F^2	1.457
Endgültige R-Werte ($I > 2 \sigma(I)$)	$R_1 = 0.1496$, $wR_2 = 0.3446$
R-Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 0.1692$, $wR_2 = 0.3613$
Daten / Einschränkungen / Parameter	8531 / 109 / 373
Größtes Maximum und Minimum	13.76 e \cdot Å ⁻³ , -15.63 e \cdot Å ⁻³

Tabelle 7.1.34: Bindungslängen d für {Kalium[18]Krone-6}pentacarbonyl[*bis*(trimethylsilyl)methyl]phosphinito- κ P]wolfram(0) (¹: 1+X,+Y,+Z; ²: -1+X,+Y,+Z).

Atome	d [Å]	Atome	d [Å]	Atome	d [Å]
W-P	2.543(4)	Si1-C1	1.881(15)	O8-C15	1.421(19)
W-C8	2.027(19)	Si1-C2	1.82(2)	O9-C16	1.41(2)
W-C9	2.028(16)	Si1-C3	1.863(17)	O9-C17	1.380(19)
W-C10	2.051(17)	Si1-C4	1.891(18)	O10-C18	1.422(19)
W-C11	1.998(17)	Si2-C1	1.874(14)	O10-C19	1.416(19)
W-C12	2.050(15)	Si2-C5	1.82(2)	O11-C20	1.447(18)
K-O1	2.537(11)	Si2-C6	1.84(2)	O11-C21	1.427(18)
K-O5 ¹	2.941(13)	Si2-C7	1.87(2)	O12-C22	1.403(16)
K-O7	2.903(12)	O2-C8	1.12(2)	O12-C23	1.424(18)
K-O8	2.714(10)	O3-C9	1.17(2)	C13-C14	1.57(2)
K-O9	2.860(11)	O4-C10	1.14(2)	C15-C16	1.48(2)
K-O10	2.887(11)	O5-K ²	2.941(13)	C17-C18	1.50(2)
K-O11	2.832(11)	O5-C11	1.18(2)	C19-C20	1.55(2)
K-O12	2.801(10)	O6-C12	1.14(2)	C21-C22	1.53(2)
K-C24	3.520(15)	O7-C13	1.39(2)	C23-C24	1.52(2)
P-O1	1.527(12)	O7-C24	1.402(18)		
P-C1	1.879(14)	O8-C14	1.421(17)		

Tabelle 7.1.35: Bindungswinkel ϕ für {Kalium[18]Krone-6}pentacarbonyl[*bis*(trimethylsilyl)methyl]phosphinito- κ P]wolfram(0) (¹: 1+X,+Y,+Z; ²: -1+X,+Y,+Z).

Atome	ϕ [°]	Atome	ϕ [°]	Atome	ϕ [°]
C8-W-P	176.4(5)	O9-K-C24	139.2(4)	C14-O8-C15	113.5(11)
C8-W-C10	92.8(8)	O10-K-O5 ¹	80.4(3)	C15-O8-K	122.3(9)
C8-W-C12	88.2(7)	O10-K-O7	163.5(3)	C16-O9-K	110.0(9)
C9-W-P	88.6(5)	O10-K-C24	160.6(4)	C17-O9-K	112.6(9)

C9-W-C8	90.2(7)	O11-K-O5 ¹	73.5(3)	C17-O9-C16	112.3(12)
C9-W-C10	90.4(7)	O11-K-O7	114.6(3)	C18-O10-K	116.6(9)
C9-W-C12	91.5(6)	O11-K-O9	111.4(3)	C19-O10-K	118.1(9)
C10-W-P	83.9(6)	O11-K-O10	58.6(3)	C19-O10-C18	108.7(11)
C10-W-C12	178.0(6)	O11-K-C24	102.2(4)	C20-O11-K	116.5(8)
C11-W-P	88.5(5)	O12-K-O5 ¹	88.7(3)	C21-O11-K	115.3(9)
C11-W-C8	92.7(7)	O12-K-O7	59.7(3)	C21-O11-C20	110.2(11)
C11-W-C9	177.0(6)	O12-K-O9	160.2(3)	C22-O12-K	117.1(9)
C11-W-C10	88.7(7)	O12-K-O10	117.8(3)	C22-O12-C23	111.8(11)
C11-W-C12	89.5(6)	O12-K-O11	59.6(3)	C23-O12-K	117.5(8)
C12-W-P	95.2(5)	O12-K-C24	42.8(3)	P-C1-Si1	107.5(7)
O1-K-O5 ¹	162.3(4)	O1-P-W	120.8(5)	Si2-C1-P	111.6(7)
O1-K-O7	79.9(3)	O1-P-C1	108.4(6)	Si2-C1-Si1	117.4(8)
O1-K-O8	86.0(4)	C1-P-W	114.1(5)	O2-C8-W	177.9(17)
O1-K-O9	111.7(3)	C1-Si1-C4	110.2(8)	O3-C9-W	178.9(16)
O1-K-O10	116.6(3)	C2-Si1-C1	110.1(8)	O4-C10-W	178.6(18)
O1-K-O11	118.8(4)	C2-Si1-C3	110.2(10)	O5-C11-W	175.2(14)
O1-K-O12	87.5(3)	C2-Si1-C4	105.9(10)	O6-C12-W	179.2(16)
O1-K-C24	68.3(4)	C3-Si1-C1	112.7(8)	O7-C13-C14	107.5(13)
O5 ¹ -K-C24	97.5(4)	C3-Si1-C4	107.4(9)	O8-C14-C13	108.1(12)
O7-K-O5 ¹	83.2(3)	C5-Si2-C1	107.3(9)	O8-C15-C16	108.3(14)
O7-K-C24	22.7(3)	C5-Si2-C6	108.7(12)	O9-C16-C15	110.3(13)
O8-K-O5 ¹	80.9(4)	C5-Si2-C7	110.5(11)	O9-C17-C18	110.3(14)
O8-K-O7	60.8(3)	C6-Si2-C1	112.0(9)	O10-C18-C17	108.7(13)
O8-K-O9	59.2(3)	C6-Si2-C7	106.7(10)	O10-C19-C20	109.1(12)
O8-K-O10	117.8(3)	C7-Si2-C1	111.6(9)	O11-C20-C19	106.5(12)
O8-K-O11	154.4(3)	P-O1-K	172.0(7)	O11-C21-C22	108.8(13)
O8-K-O12	120.4(3)	C11-O5-K ²	146.0(11)	O12-C22-C21	107.8(12)
O8-K-C24	80.5(4)	C13-O7-K	105.5(9)	O12-C23-C24	109.0(11)
O9-K-O5 ¹	71.5(3)	C13-O7-C24	109.2(12)	O7-C24-K	53.1(7)
O9-K-O7	117.3(3)	C24-O7-K	104.2(9)	O7-C24-C23	106.9(11)
O9-K-O10	58.7(3)	C14-O8-K	119.9(8)	C23-C24-K	83.9(8)

Tabelle 7.1.36: Torsionswinkel ϕ für {Kalium[18]Krone-6}pentacarbonyl[[bis(trimethylsilyl)methyl]phosphinito- κ P]wolfram(0).

Atome	ϕ [°]	Atome	ϕ [°]
W-P-C1-Si1	-129.3(5)	C2-Si1-C1-P	67.2(10)
W-P-C1-Si2	100.6(7)	C2-Si1-C1-Si2	-166.0(9)
K-O7-C13-C14	-62.9(13)	C3-Si1-C1-P	-56.3(11)
K-O7-C24-C23	68.4(11)	C3-Si1-C1-Si2	70.4(11)

K-O8-C14-C13	-33.1(14)	C4-Si1-C1-P	-176.3(8)
K-O8-C15-C16	32.8(16)	C4-Si1-C1-Si2	-49.6(11)
K-O9-C16-C15	57.0(14)	C5-Si2-C1-P	-153.8(11)
K-O9-C17-C18	-58.4(14)	C5-Si2-C1-Si1	81.5(13)
K-O10-C18-C17	-37.9(16)	C2-Si1-C1-P	67.2(10)
K-O10-C19-C20	41.0(14)	C6-Si2-C1-P	-34.6(11)
K-O11-C20-C19	54.5(13)	C6-Si2-C1-Si1	-159.3(9)
K-O11-C21-C22	-46.9(14)	C7-Si2-C1-P	85.0(10)
K-O12-C22-C21	-49.5(13)	C7-Si2-C1-Si1	-39.7(11)
K-O12-C23-C24	30.2(13)	C13-O7-C24-K	112.3(12)
O1-P-C1-Si1	93.1(8)	C13-O7-C24-C23	-179.3(13)
O1-P-C1-Si2	-37.0(9)	C14-O8-C15-C16	-170.6(12)
W-P-C1-Si1	-129.3(5)	C15-O8-C14-C13	169.7(13)
O7-C13-C14-O8	67.1(16)	C16-O9-C17-C18	176.8(13)
O8-C15-C16-O9	-59.8(17)	C17-O9-C16-C15	-176.7(13)
O9-C17-C18-O10	64.9(17)	C18-O10-C19-C20	176.8(13)
O10-C19-C20-O11	-61.6(15)	C19-O10-C18-C17	-174.4(13)
O11-C21-C22-O12	63.3(15)	C20-O11-C21-C22	178.6(11)
O12-C23-C24-K	-20.9(9)	C21-O11-C20-C19	-171.6(12)
O12-C23-C24-O7	-69.3(15)	C22-O12-C23-C24	169.7(11)

7.2 Danksagung

An dieser Stelle möchte ich jenen Menschen danken, ohne die ich diese Arbeit nicht hätte anfertigen können.

Zuallererst möchte ich Herrn Prof. Dr. Rainer Streubel für die Aufnahme in seinem Arbeitskreis und die Betreuung danken sowie für die interessante Themenstellung. Ein besonderer Dank für die Ermöglichung eines Forschungsaufenthalts im Ausland sowie der Teilnahme an zahlreichen Konferenzen im In- und Ausland.

Herrn Prof. Dr. Thomas Bredow danke ich für die bereitwillige Übernahme des Zweitgutachtens. Überdies danke ich in diesem Zusammenhang Herrn Prof. Dr. Dirk Menche und Frau Prof. Dr. Diana Imhof für die Teilnahme an der Prüfungskommission.

Herrn Prof. Dr. Norihiro Tokitoh und Herrn Prof. Dr. Yoshiyuki Mizuhata danke ich für die gute Zusammenarbeit im Rahmen eines Forschungsaufenthalts an der Universität Kyoto in Japan.

Herrn Prof. Dr. Stefan Grimme, Herrn Dr. Zheng-Wang Qu und Herrn Prof. Dr. Arturo Espinosa Ferao danke ich für die theoretischen Untersuchungen.

Den Kolleginnen und Kollegen aus dem Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. Streubel danke ich für die nette Atmosphäre und die gemeinsamen Erlebnisse, auch auf Konferenzen. Ein besonderer Dank gilt hier David Becker und Philipp Brehm, welche immer gerne zur gemeinsamen Diskussion fachlicher Inhalte bereitstanden.

Frau Dr. Sofia Strelalova danke ich für den ermöglichten Zugang zu sowjetischer Literatur.

Ferner bedanke ich mich bei der gesamten Belegschaft der Zentralanalytik der Chemischen Institute der Universität Bonn für die zahlreichen vermessenen Proben. Mein Dank gilt auch den Mitarbeitern der weiteren Infrastruktur, wie der Glasbläserei, der Elektronik- und Mechanik-Werkstätten sowie der zentralen Chemikalienversorgung.

Zu guter Letzt bedanke ich mich bei meiner Familie und meinen Eltern, sowie allen voran meiner Frau Karolina Krystyna für deren unermüdliche Unterstützung.