

# Beiträge zur Chemie verbrückender Pentelidenkomplexe

Zur Erlangung eines  
DOKTORGRADES DER NATURWISSENSCHAFTEN  
(Dr. rer. nat.)  
der Naturwissenschaftlichen Fakultät IV — Chemie und Pharmazie  
der Universität Regensburg



DISSERTATION

von  
Diplom-Chemiker  
**Christian Eisenhut**  
aus Trostberg

**Regensburg 2009**

Diese Arbeit wurde angeleitet von Prof. Dr. Manfred Scheer.

Promotionsgesuch eingereicht: 23. Oktober 2009

Vorsitzender: Prof. Dr. H. Brunner

Prüfungsausschuss: Prof. Dr. M. Scheer

Prof. Dr. N. Korber

Prof. Dr. B. König

## Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe des Literaturzitats gekennzeichnet.

-----  
Christian Eisenhut

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Februar 2006 bis Oktober 2009 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Regensburg unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Manfred Scheer angefertigt.

## INHALTSVERZEICHNIS

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG .....</b>	<b>1</b>
1.1	Phosphinidenkomplexe .....	1
1.1.1	Koordinationsmodi in Phosphiniden- bzw. Arsinidenkomplexen .....	3
1.1.2	Bindungsverhältnisse in verbrückenden Pentelidenkomplexen .....	4
1.1.3	Darstellung von verbrückenden Phosphinidenkomplexen .....	5
1.2	Der Pentelidenkomplex $[\text{Cp}^*\text{E}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (E = P ( <b>1a</b> ), As ( <b>1b</b> )) .....	8
1.2.1	Reaktivität von $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ ( <b>1a</b> ) gegenüber stickstoffhaltigen Nucleophilen. .....	12
1.2.2	Reaktivität von $[\text{Cp}^*\text{E}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (E = P( <b>1a</b> ), As( <b>1b</b> )) gegenüber phosphorhaltigen Nucleophilen. ....	13
<b>2.</b>	<b>AUFGABENSTELLUNG .....</b>	<b>18</b>
<b>3.</b>	<b>ERGEBNISSE UND DISKUSSION .....</b>	<b>20</b>
3.1.	Untersuchungen zur Darstellung und Reaktivität von $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}\}_2(\mu\text{-PHCp}^*)(\mu\text{-H})]$ ( <b>2</b> ) .....	20
3.1.1	Die Reaktion von $[\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{Cp}_2]$ mit $\text{Cp}^*\text{PH}_2$ .....	22
3.1.2	Thermolyse von $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}\}_2(\mu\text{-PHCp}^*)(\mu\text{-H})]$ ( <b>2</b> ) .....	29
3.1.3	Die Reaktion von $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}\}_2(\mu\text{-PHCp}^*)(\mu\text{-H})]$ ( <b>2</b> ) mit $\text{Cp}^*\text{PH}_2$ .....	32
3.1.4	Die Reaktion von $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}\}_2(\mu\text{-PHCp}^*)(\mu\text{-H})]$ ( <b>2</b> ) mit $\text{Cp}^*\text{AsH}_2$ .....	34
3.1.5	Die Reaktion von $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}\}_2(\mu\text{-PHCp}^*)(\mu\text{-H})]$ ( <b>2</b> ) mit $\text{PCl}_3$ .....	36
3.1.6	Die Reaktion von $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}\}_2(\mu\text{-PHCp}^*)(\mu\text{-H})]$ ( <b>2</b> ) mit $\text{AsCl}_3$ .....	38
3.2	Untersuchungen zur Darstellung von $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Cp}\}_2]$ ( <b>14</b> ) .....	40
3.2.1	Reaktion von $\text{Cp}^*\text{PCl}_2$ und $\text{Na}[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}]$ im Verhältnis 1:1 .....	41
3.2.2	Thermolyse von $[\text{ClCp}^*\text{PMo}(\text{CO})_2\text{Cp}]$ ( <b>10</b> ) .....	44
3.2.3	Reaktion von $\text{Cp}^*\text{PCl}_2$ und $\text{Na}[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}]$ im Verhältnis 1:2 .....	47
3.2.4	Umsetzung von $[\text{Cl}(\text{Cp}^*)\text{PMo}(\text{CO})_2\text{Cp}]$ mit $\text{Na}[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}]$ .....	50

3.2.5	Reaktion von $\text{Cp}^*\text{PCl}_2$ mit vier Äquivalenten $\text{Na}[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}]$ .....	51
3.2.6	Hydrolyse von $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Cp}\}_2]$ ( <b>14</b> ) .....	53
3.3	Untersuchungen zur Reaktivität von $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ ( <b>1a</b> ) und $[\text{Cp}^*\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ ( <b>1b</b> ) gegenüber Aminen. ....	57
3.3.1	Die Reaktivität von $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ ( <b>1a</b> ) gegenüber primären Aminen .....	58
3.3.1.1.	Die Reaktion von $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ ( <b>1a</b> ) mit $^s\text{BuNH}_2$ .....	58
3.3.1.2	Die Reaktion von $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ ( <b>1a</b> ) mit $^t\text{BuNH}_2$ .....	65
3.3.2	Untersuchungen zur Reaktivität von $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ ( <b>1a</b> ) gegenüber sekundären Aminen .....	68
3.3.2.1	Die Reaktion von $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ ( <b>1a</b> ) mit $^i\text{Pr}_2\text{NH}$ .....	68
3.3.2.2	Die Reaktion von $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ ( <b>1a</b> ) mit $\text{Et}_2\text{NH}$ .....	71
3.3.3	Untersuchungen zur Reaktivität von $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ ( <b>1a</b> ) gegenüber tertiären Aminen .....	73
3.3.3.1	Die Reaktion von $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ ( <b>1a</b> ) mit $\text{NEt}_3$ .....	73
3.3.3.2	Die Reaktion von $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ ( <b>1a</b> ) mit $\text{NBu}_3$ .....	74
3.3.4	Untersuchungen zur Reaktivität von $[\text{Cp}^*\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ ( <b>1b</b> ) gegenüber primären und sekundären Aminen .....	75
3.3.4.1	Die Reaktion von $[\text{Cp}^*\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ ( <b>1a</b> ) mit $^s\text{BuNH}_2$ .....	75
3.3.4.2	Die Reaktion von $[\text{Cp}^*\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ ( <b>1a</b> ) mit $\text{Et}_2\text{NH}$ .....	76
3.4	Untersuchungen zur Darstellung von Aminophosphinidenenkomplexen der allgemeinen Formel $[\text{R}^i\text{RNP}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ .....	76
3.4.1	Die Reaktion von $\text{Na}_2[\text{W}_2(\text{CO})_{10}]$ mit $^i\text{Pr}_2\text{NPCl}_2$ .....	76
3.4.2	Die Reaktion von $\text{Na}_2[\text{W}_2(\text{CO})_{10}]$ mit $\text{Et}_2\text{NPCl}_2$ .....	78
3.4.3	Die Reaktion von $\text{Na}_2[\text{W}_2(\text{CO})_{10}]$ mit $^s\text{BuNHPCl}_2$ .....	79
3.4.4	Die Reaktion von $\text{Na}_2[\text{W}_2(\text{CO})_{10}]$ mit $^t\text{BuNHPCl}_2$ .....	80
3.5	Untersuchung zur Darstellung von $[\text{R}_2\text{NSb}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ .....	83
3.5.1	Die Reaktion von $\text{SbCl}_3$ mit $^i\text{Pr}_2\text{NH}$ .....	83
3.5.2	Die Reaktion von $[\text{SbCl}_3][^i\text{Pr}_2\text{NH}_2\text{Cl}]$ mit $\text{Na}_2[\text{W}_2(\text{CO})_{10}]$ .....	86

3.6	Untersuchung zur Reaktivität von Amin-substituierten Phosphinidenkomplexen ...	89
3.6.1	Die Reaktion von $[R'RNP\{W(CO)_5\}_2]$ ( $R = H$ , $R = {}^sBu$ ( <b>16</b> ), $R = R' = {}^iPr$ ( <b>18</b> )) mit ${}^tBuPH_2$ .....	90
3.6.2	Die Reaktion von $[R'RNP\{W(CO)_5\}_2]$ ( $R = H$ , $R = {}^sBu$ ( <b>16</b> ), $R = R' = {}^iPr$ ( <b>18</b> )) mit $PEt_3$ in Gegenwart von $H_2O$ .....	95
3.6.3	Reaktivität von Aminophosphinidenkomplexen gegenüber Aminen .....	101
3.6.3.1	Reaktivität von sekundären Aminophosphinidenkomplexen gegenüber primären Aminen .....	100
3.6.3.2	Reaktivität von primären Aminophosphinidenkomplexen gegenüber sekundären Aminen .....	103
4.	<b>EXPERIMENTELLER TEIL</b> .....	104
4.1	Arbeitstechnik .....	104
4.2	Spektroskopie .....	104
4.3	Ausgangssubstanzen .....	105
4.3.1	Darstellung von $[Cp^*P\{W(CO)_5\}_2]$ ( <b>1a</b> ) .....	106
4.3.2	Darstellung von $[Cp^*As\{W(CO)_5\}_2]$ ( <b>1b</b> ) .....	106
4.4	Untersuchungen zur Darstellung und Folgereaktionen von $[\{Cp(CO)_2Mo\}_2(\mu-PHCp^*)(\mu-H)]$ ( <b>2</b> ) .....	107
4.4.1	Darstellung von $[\{Cp(CO)_2Mo\}_2(\mu-PHCp^*)(\mu-H)]$ ( <b>2</b> ) .....	107
4.4.2	Thermolyse von $[\{Cp(CO)_2Mo\}_2(\mu-PHCp^*)(\mu-H)]$ ( <b>2</b> ) .....	108
4.4.3	Darstellung von $[Mo_3Cp_3(CO)_6(\mu^3-PO)]$ ( <b>6</b> ) .....	110
4.4.4	Reaktion von $[\{Cp(CO)_2Mo\}_2(\mu-PHCp^*)(\mu-H)]$ ( <b>2</b> ) mit $Cp^*PH_2$ .....	110
4.4.5	Reaktion von $[\{Cp(CO)_2Mo\}_2(\mu-PHCp^*)(\mu-H)]$ ( <b>2</b> ) mit $Cp^*AsH_2$ .....	111
4.4.6	Darstellung von $[CpMo(CO)_2(\eta^3-P_3)]$ ( <b>8</b> ) .....	112
4.4.7	Darstellung von $[CpMo(CO)_2(\eta^3-As_3)]$ ( <b>9</b> ) .....	113
4.5	Untersuchungen zur Darstellung von neuen Komplexen der allg. Formel $[Cp^*(Cl)E\{M(CO)_2Cp\}]$ bzw. $[Cp^*E\{M(CO)_2Cp\}_2]$ .....	114
4.5.1	Darstellung von $[Cl(Cp^*)PMo(CO)_2Cp]$ ( <b>10</b> ) .....	114

4.5.2	Thermolyse von $[\text{Cl}(\text{Cp}^*)\text{PMo}(\text{CO})_2\text{Cp}]$ ( <b>10</b> ) .....	115
4.5.3	Darstellung von $[\text{Cl}(\text{H})(\text{Cp}^*)\text{PMo}(\text{CO})_2\text{CpCl}]$ ( <b>13</b> ) .....	116
4.5.4	Darstellung von $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{M}(\text{CO})_2\text{Cp}\}_2]$ ( <b>14</b> ) .....	117
4.5.5	Umsetzung von $\text{Cp}^*\text{PCl}_2$ mit vier Äquivalenten $\text{Na}[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}]$ .....	118
4.5.6	Darstellung von $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}\}_2(\mu\text{-P}(\text{OH})\text{Cp}^*)(\mu\text{-H})]$ ( <b>15</b> ) .....	119
4.6	Umsetzungen von <b>1a</b> und <b>1b</b> mit Aminen .....	119
4.6.1	Darstellung von $[\text{}^s\text{BuNHP}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ ( <b>16</b> ) .....	119
4.6.2	Darstellung von $[\text{}^t\text{BuNHP}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ ( <b>17</b> ) .....	120
4.6.3	Darstellung von $[\text{Cp}^*_2(\text{CO})_4\text{W}_2(\mu, \eta^2: \eta^1\text{-P}_2\{\text{W}(\text{CO})_5\})]$ ( <b>D</b> ) .....	121
4.6.4	Darstellung von $[\text{}^i\text{Pr}_2\text{NP}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ ( <b>18</b> ) .....	122
4.6.5	Darstellung von $[\text{Et}_2\text{NP}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ ( <b>19</b> ) .....	122
4.6.6	Darstellung von $[\{\text{Et}_3\text{N}\}\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ ( <b>20</b> ) .....	123
4.6.7	Umsetzung von $[\text{Cp}^*\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ ( <b>1b</b> ) mit $\text{}^s\text{BuNH}_2$ .....	124
4.6.8	Umsetzung von $[\text{Cp}^*\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ ( <b>1b</b> ) mit $\text{Et}_2\text{NH}$ .....	125
4.7	Darstellung von Aminophosphinidenkomplexen .....	125
4.7.1	Darstellung von $\text{}^s\text{BuNHPCl}_2$ .....	125
4.7.2	Reaktion von $\text{Na}_2[\text{W}_2(\text{CO})_{10}]$ mit $\text{}^i\text{Pr}_2\text{NPCl}_2$ .....	126
4.7.3	Reaktion von $\text{Na}_2[\text{W}_2(\text{CO})_{10}]$ mit $\text{Et}_2\text{NPCl}_2$ .....	127
4.7.4	Reaktion von $\text{Na}_2[\text{W}_2(\text{CO})_{10}]$ mit $\text{}^s\text{BuHNHPCl}_2$ .....	128
4.7.5	Reaktion von $\text{Na}_2[\text{W}_2(\text{CO})_{10}]$ mit $\text{}^t\text{BuNHPCl}_2$ .....	129
4.8	Untersuchung zur Darstellung der Verbindung $[\text{R}_2\text{NSb}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ .....	130
4.8.1	Darstellung von $[\text{}^i\text{Pr}_2\text{NH}_2]\text{Cl} \cdot \text{SbCl}_3$ ( <b>26</b> ) .....	130
4.8.2	Reaktion von $[\text{}^i\text{Pr}_2\text{NH}_2]\text{Cl} \cdot \text{SbCl}_3$ mit $\text{Na}_2[\text{W}_2(\text{CO})_{10}]$ .....	131
4.9	Untersuchung der Reaktivität von $[\text{R}'\text{RNP}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ gegenüber Nucleophilen ....	132
4.9.1	Darstellung von $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{}^t\text{BuP}(\text{H})\text{P}(\text{H})\text{P}(\text{H})\text{}^t\text{Bu})\text{W}(\text{CO})_5]$ ( <b>28</b> ) .....	132
4.9.2	Darstellung von $[\{\text{HO}\}\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2\{\text{PET}_3\}]$ ( <b>29</b> ) .....	133
4.9.3	Reaktion von $[\text{R}_2\text{NP}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ ( $\text{R} = \text{Et}, \text{}^i\text{Pr}$ ) mit $\text{}^s\text{BuNH}_2$ .....	134



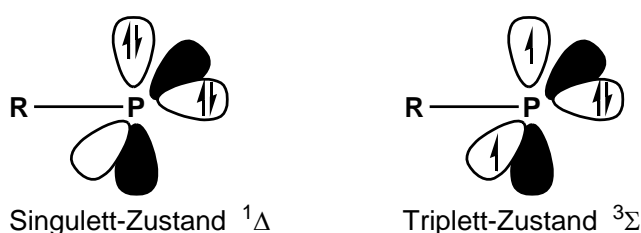
5	<b>KRISTALLSTRUKTURUNTERSUCHUNGEN</b> .....	135
5.1	Allgemeines.....	135
5.2	Kristallographische Daten .....	135
5.2.1	[{Cp(CO) <sub>2</sub> Mo} <sub>2</sub> (μ-PHCp*)(μ-H)] (2) .....	135
5.2.2	[Cp <sub>2</sub> Mo <sub>2</sub> (CO) <sub>4</sub> (μ, η <sup>2</sup> -P <sub>2</sub> )] (4).....	138
5.2.3	[Mo <sub>3</sub> Cp <sub>3</sub> (CO) <sub>6</sub> (μ <sup>3</sup> -PO)] (6) .....	140
5.2.4	[Cp <sub>2</sub> Mo <sub>2</sub> (CO) <sub>4</sub> (μ, η <sup>2</sup> -As <sub>2</sub> )] (7) .....	142
5.2.5	[CpMo(CO) <sub>2</sub> (η <sup>3</sup> -As <sub>3</sub> )] (9) .....	145
5.2.6	[Cl(Cp*)PMo(CO) <sub>2</sub> Cp] (10) .....	146
5.2.7	[CpMoCl <sub>2</sub> Cp*] (11).....	150
5.2.8	[Cl(H)(Cp*)PMo(CO) <sub>2</sub> CpCl] (13) .....	152
5.2.9	[{Mo(CO) <sub>2</sub> Cp} <sub>2</sub> (μ-P(OH)Cp*)(μ-H)] (15).....	154
5.2.10	[ <sup>s</sup> BuNHP{W(CO) <sub>5</sub> } <sub>2</sub> ] (16) .....	156
5.2.11	[ <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> NP{W(CO) <sub>5</sub> } <sub>2</sub> ] (18) .....	159
5.2.12	[Et <sub>2</sub> NP{W(CO) <sub>5</sub> } <sub>2</sub> ] (19) .....	161
5.2.13	[As <sub>2</sub> {W(CO) <sub>5</sub> } <sub>3</sub> ] (21) .....	163
5.2.14	[ <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> ]Cl·SbCl <sub>3</sub> (26).....	166
5.2.15	Cl[ <sup>i</sup> PrNH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> [Cl <sub>2</sub> Sb(W(CO) <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ] (27).....	168
5.2.16	[{HO}P{W(CO) <sub>5</sub> } <sub>2</sub> {PEt <sub>3</sub> }] (29) .....	172
6.	<b>ZUSAMMENFASSUNG</b> .....	175
6.1.	Untersuchungen zur Darstellung und Reaktivität von [{Cp(CO) <sub>2</sub> Mo} <sub>2</sub> (μ-PHCp*)(μ-H)] (2).....	175
6.2	Untersuchungen zur Darstellung von [Cp*P{Mo(CO) <sub>2</sub> Cp} <sub>2</sub> ] (14).....	178
6.3	Die Reaktivität von [Cp*P{W(CO) <sub>5</sub> } <sub>2</sub> ] (1a) gegenüber Aminen .....	179
6.4.	Untersuchungen zur Darstellung von Komplexen der allgemeinen Formel [R'RNP{W(CO) <sub>5</sub> } <sub>2</sub> ].....	181
6.5	Die Reaktivität von Aminophosphinidenkomplexen .....	183

6.5.1	Die Reaktivität von Aminophosphinidenkomplexen gegenüber Phosphanen .....	183
6.5.2	Die Reaktivität von Aminophosphinidenkomplexen gegenüber Aminen.....	186
7.	<b>ANHANG</b> .....	188
7.1	<sup>31</sup> P-NMR-Spektren von Reaktionsmischungen ausgewählter Umsetzungen.....	188
7.2	Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen .....	192
7.3	Indizierung von NMR-Spektren.....	193
7.4	Indizierung von IR-Spektren .....	193
7.5	Verzeichnis der Verbindungen .....	193
8.	<b>LITERATURVERZEICHNIS</b> .....	195

# 1. Einleitung

## 1.1 Phosphinidenkomplexe

Bei der Substanzklasse der Phosphinidenkomplexe (der IUPAC-Name lautet Phosphanyliden-Komplexe) der allgemeinen Formel R-P handelt es sich um niedervalente Organophosphor-Verbindungen, die ein Elektronensextett am Phosphoratom besitzen. Sie wurden im Jahr 1975 erstmalig von *Schmidt et al.* <sup>[1]</sup> und später von *Regnitz et al.* <sup>[2]</sup> beschrieben. Bei deren Untersuchungen wurde versucht, Phosphinidenkomplexe durch Thermolyse von Cyclophosphanen, durch Reduktion von Dihalogenphosphanen oder durch Cycloreversion von Phosphorheterocyclen zu erzeugen. Phosphinidenkomplexe unterscheiden sich von anderen niedrig koordinierten Organophosphor-Verbindungen wie beispielsweise Phosphaalkinen (R-C≡P) dadurch, dass sie nur sechs Valenzelektronen besitzen und einen  $\sigma$ -gebundenen Substituenten am Phosphoratom tragen. Die „freien“ Phosphinidene, die meist nur als kurzlebige Intermediate einer Reaktion postuliert werden, liegen bevorzugt im Triplett-Grundzustand vor, in dem das Phosphoratom ein freies Elektronenpaar und zwei einfach besetzte p-Orbitale besitzt (**Abbildung 1**) <sup>[3]</sup>.

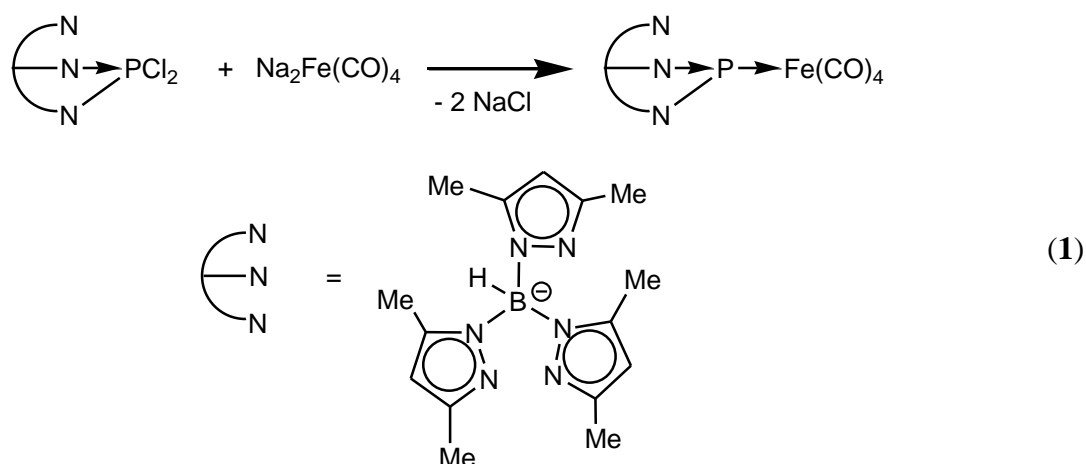


**Abbildung 1:** Mögliche Zustände des freien Phosphinids

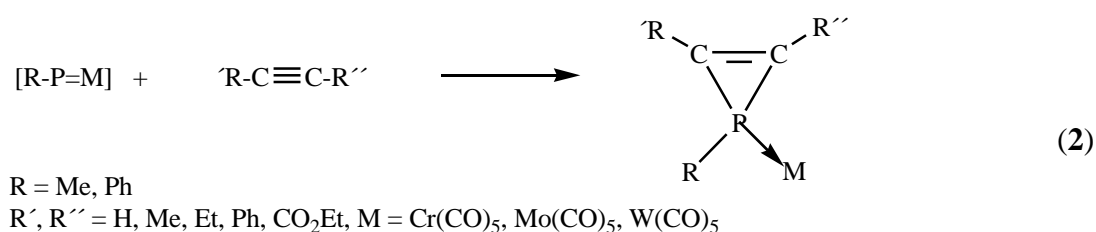
Der Gruppe um *Gaspar* gelang es durch Bestrahlung von Mesitylphosphiran bei 77 K und Aufnahme eines ESR-Spektrums des Reaktionsgemisches bei 4 K das freie Mesitylphosphiniden nachzuweisen. Dabei konnten sie bestätigen, dass bevorzugt der Triplett-Grundzustand vorliegt <sup>[4]</sup>.

Im Vergleich zur Chemie bekannter Elektronenmangelverbindungen, wie die der Carbene, sind „freie“ Phosphinidene schlecht zugänglich, denn im Gegensatz zu Carbenen (R<sub>2</sub>C) besitzen Phosphinidenkomplexe ein zusätzliches freies Elektronenpaar, was deren Reaktivität erhöht. Jedoch können Phosphinidenkomplexe als Liganden in Übergangsmetallkomplexen

stabilisiert werden. Abhängig von den elektronischen Gegebenheiten des Übergangsmetallfragments können Phosphinidenkomplexe formal als Singulett- oder Triplett-Zustand stabilisiert werden. In Komplexen mit einer starken Metall-Phosphor-Rückbindung liegt der Phosphinidenligand im Singulett-Grundzustand vor <sup>[3]</sup>. Entsprechend dem Liganden und des Übergangsmetalles zeigen Phosphinidenkomplexe nucleophile oder elektrophile Reaktivität. In den terminalen Komplexen vom Typ  $L_nM=PR$  wird die Reaktivität hauptsächlich von den Liganden des Übergangsmetallfragments beeinflusst. Während  $\sigma$ - und  $\pi$ -Donor-Liganden die Ladungsdichte am Phosphoratom erhöhen und somit die Nucleophilie steigern, setzen  $\pi$ -Akzeptor-Liganden am Übergangsmetallfragment die Ladungsdichte am Phosphoratom herab und führen so zu elektrophiler Reaktivität des Phosphinidenkomplexes. Ein Beispiel für einen nucleophil reagierenden Komplex ist die Verbindung  $Cp_2W=PMes^*$  ( $Cp$  ist  $\sigma$ - bzw.  $\pi$ -Donor und  $\pi$ -Akzeptor) <sup>[5]</sup>, die anders als viele terminale Phosphinidenkomplexe, die nur als kurzlebige Spezies existieren, stabil und isolierbar ist. Cowley *et al* konnte beispielsweise einen terminalen Phosphindenkomplex darstellen der elektrophiles Reaktionsverhalten zeigt (**Gleichung 1**) <sup>[6]</sup>.



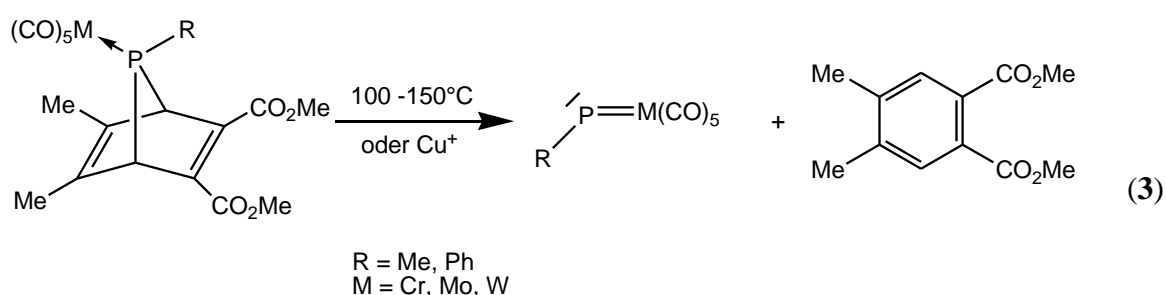
Ein weiteres Beispiel für einen elektrophil reagierenden Phosphinidenkomplex ist die Verbindung  $(\text{CO})_5W=PR$  ( $\text{CO}$  ist hauptsächlich  $\sigma$ -Donor und  $\pi$ -Akzeptor), die jedoch nur als kurzlebige Spezies existiert <sup>[7]</sup>. So reagiert das intermediär gebildete  $(\text{CO})_5W=PR$  mit Alkinen zu Phosphirenen (**Gleichung 2**) <sup>[8]</sup>.



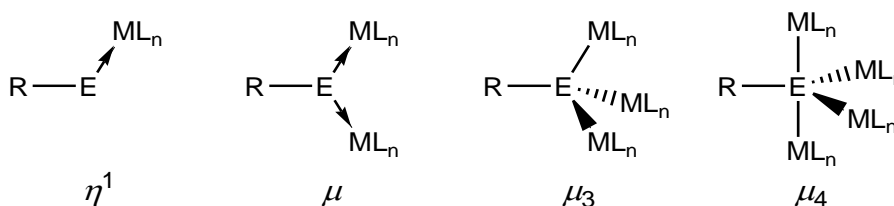
Die Reaktion terminaler Phosphinidenkomplexe mit Alkinen ist analog zu der Synthese von Cyclopropanen aus Olefinen und Carbenen. Weitere Untersuchungen ergaben, dass sich terminale Phosphinidenkomplexe unter Retention der Olefin-Konfiguration anlagern <sup>[7]</sup>.

### 1.1.1 Koordinationsmodi in Phosphiniden- bzw. Arsinidenkomplexen

Die ersten berichteten terminalen Phosphinidenkomplexe waren nur als reaktive Intermediate z.B. durch Thermolyse von 7-Phosphanorbornadienen erzeugt (**Gleichung 3**) <sup>[9]</sup>.



Neben der terminalen Koordination kann die Phosphiniden- und Arsiniden-Einheit R-E (E = P, As) in Übergangsmetallkomplexen auch als verbrückender  $\mu$ -,  $\mu_3$ - und  $\mu_4$ -Ligand vorliegen (**Abbildung 2**). Diese  $\mu$ -Pentelidenkomplexe sind im Vergleich zu den terminalen Komplexen stabiler und teilweise isolierbar <sup>[10–12]</sup>.

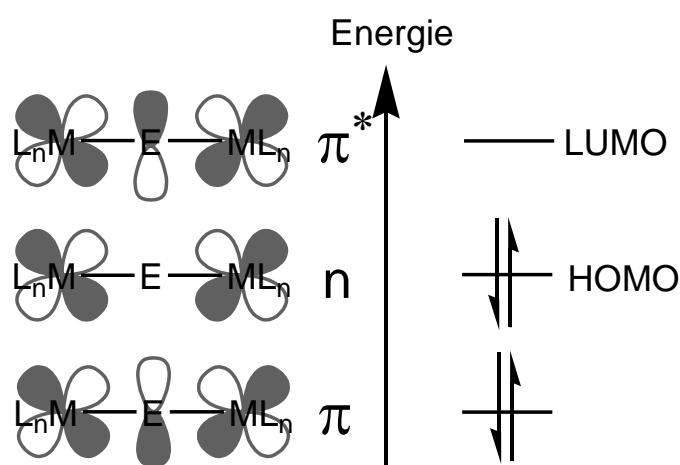


**Abbildung 2:** Koordinationsmodi von R-E-Liganden (E = P, As) in Übergangsmetallkomplexen

Die einfachsten Vertreter von Phosphinidenkomplexen sind die verbrückenden  $\mu$ -Phosphinidenkomplexe. Von dieser Verbindungsklasse sind bislang zahlreiche Vertreter synthetisiert und strukturell charakterisiert worden <sup>[3]</sup>. Zusätzlich wurden umfangreiche theoretische Untersuchungen bezüglich ihrer Reaktivität und Bindungsverhältnisse durchgeführt <sup>[10–12]</sup>.

### 1.1.2 Bindungsverhältnisse in verbrückenden Pentelidenkomplexen

Eine charakteristische Eigenschaft der  $\mu$ -Pentelidenkomplexe ist das trigonal-planar koordinierte Atom der 15. Gruppe, wobei die Bindungsverhältnisse am Besten durch  $\sigma$ -Hinbindungen vom Pentelatom zu den Metallfragmenten durch die Zuhilfenahme der beiden freien Elektronenpaare beschrieben werden. Diese  $\sigma$ -Hinbindungen werden von einer  $\pi$ -Rückbindung in das leere p-Orbital des  $sp^2$ -hybridisierten Pentelatoms begleitet. Dadurch kommt es zur Ausbildung eines 3-Zentren-4- $\pi$ -Elektronensystems (**Abbildung 3**)<sup>[11]</sup>.

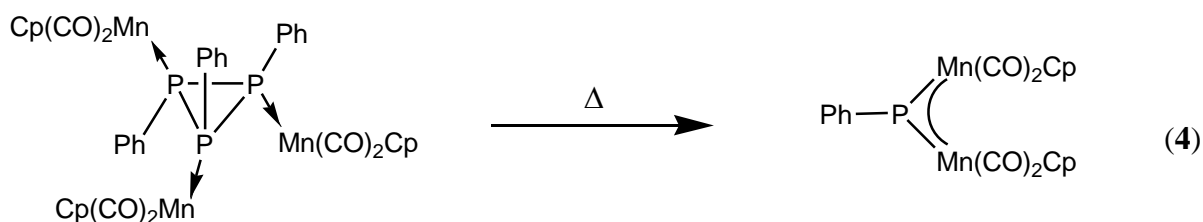


**Abbildung 3:** Molekülorbitalschema der 3z-4e-Bindung in  $\mu$ -Penteliden-Komplexen

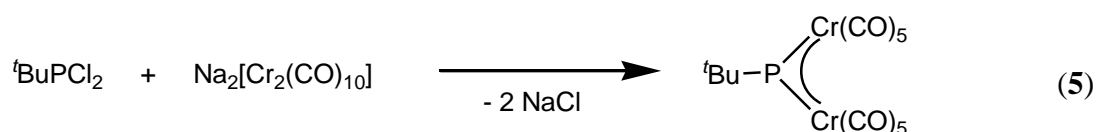
Dieses Bindungsmodell erklärt viele Eigenschaften der  $\mu$ -Pentelidenkomplexe. Im Molekülorbitalschema in **Abbildung 3** erkennt man, dass das LUMO eine Kombination aus unbesetzten p-Orbital am Element der 15. Gruppe (E) und dem unbesetzten d-Orbital des Metalls ist. In der Regel kann dadurch das Pentelatom leicht von Lewis-Basen nucleophil angegriffen werden, zudem ist der HOMO-LUMO-Abstand in diesen Verbindungen relativ klein<sup>[13]</sup>. Die starke Tieffeldverschiebung der  $\mu$ -Phosphinidenkomplexen in  $^{31}\text{P}$ -NMR kann durch die schwache elektronische Abschirmung des Pentelatoms, verursacht durch den kleinen HOMO-LUMO-Abstand, erklärt werden, was eine starke Entschirmung des Phosphoratoms bewirkt. Beispielsweise beträgt die  $^{31}\text{P}$ -NMR chemische Verschiebung von  $[\text{BuP}\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_2]$  1362 ppm<sup>[11]</sup>.

### 1.1.3 Darstellung von verbrückenden Phosphinidenkomplexen

Die erste Synthese und Isolierung eines  $\mu$ -Phosphinidenkomplexes gelang der Gruppe um *Huttner* durch die Thermolyse von Tris(cyclopentadienyldicarbonylmangan)-triphenylcyclotriphosphan. Dabei isolierten sie den  $\mu$ -Phosphinidenkomplex  $[(C_6H_5)P\{Mn(CO)_2Cp\}_2]$  (**Gleichung 4**)<sup>[10]</sup>.

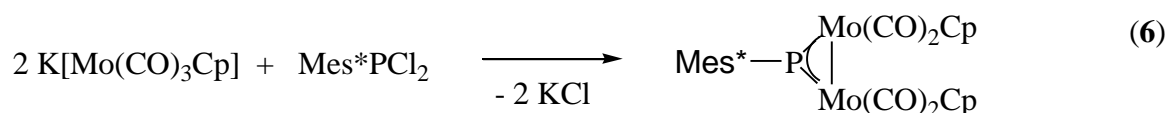


Die gebräuchlichste Darstellungsmethode von  $\mu$ -Phosphinidenkomplexen ist die Salz-Eliminierung aus Dihalogenphosphanen und Metallaten, wie z.B. die Synthese von  $[^t\text{BuP}\{\text{Cr(CO)}_5\}_2]$  entsprechend **Gleichung 5** illustriert<sup>[11]</sup>. Diese Methode ist auch auf viele Phosphinidenkomplexe des Typs  $[\text{RP}\{\text{M(CO)}_5\}_2]$  (R = organischer Rest, M = Cr, Mo, W) übertragbar.



Auf diesem Weg konnte im eigenen Arbeitskreis der Chlorphosphinidenkomplex  $[\text{ClP}\{\text{W(CO)}_5\}_2]$  ausgehend von  $\text{PCl}_3$  und  $\text{Na}_2[\text{W}_2(\text{CO})_{10}]$  nachgewiesen werden<sup>[14]</sup>.

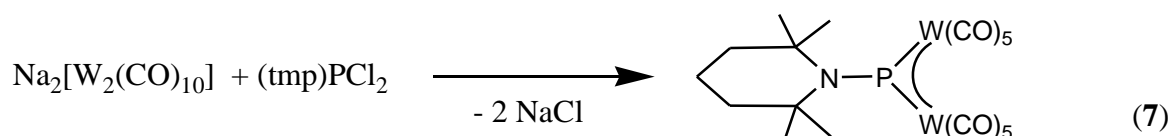
Im Vordergrund der Untersuchungen bezüglich der Darstellung von  $\mu$ -Phosphinidenkomplexen stand weiterhin die Salzeliminierung. So berichtete im Jahr 1985 *Cowley et al.* von der Umsetzung des Dihalogenphosphans  $\text{Mes}^*\text{PCl}_2$  ( $\text{Mes}^* = 2,4,6\text{-}^t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2$ ) mit  $\text{K}[\text{Mo(CO)}_3\text{Cp}]$  und der Bildung des  $\mu$ -Phosphinidenkomplexes der Form  $[\text{Mes}^*\text{P}\{\text{MoCp(CO)}_2\}_2]$ <sup>[15]</sup> (**Gleichung 6**).



Neben den rein organischen Resten war es ebenfalls von Interesse, die Rolle anderer Substituenten in der Phosphiniden-Chemie zu untersuchen, da die Reaktivität von  $\text{RP}(\text{ML}_n)_2$  auch von der Funktionalität des Restes R abhängt. Aus diesem Grund wurden  $\text{NR}_2$ -

Substituenten gewählt, die so zu dem phosphorzentrierten 3-Zentren-4 $\pi$ -Elektronensystem (PM<sub>2</sub>-Gerüst) orientiert sein können, dass sie mit diesem eine  $\pi$ -Konjugation eingehen.

Im Rahmen der von *Huttner et al.* durchgeführten Untersuchungen hat sich gezeigt, dass die Darstellungsmethode der Salzeliminierung auch auf Amin-substituierte  $\mu$ -Phosphinidenkomplexe übertragbar ist, wobei er den verbrückenden Aminophosphinidenkomplex [W<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub>( $\mu$ -P(tmp)))] durch NaCl Eliminierung aus Na<sub>2</sub>[W<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub>] und 2,2',6,6' Tetramethylpiperidylchlorphosphan (tmp)PCl<sub>2</sub> darstellte (**Gleichung 7**)<sup>[16]</sup>.

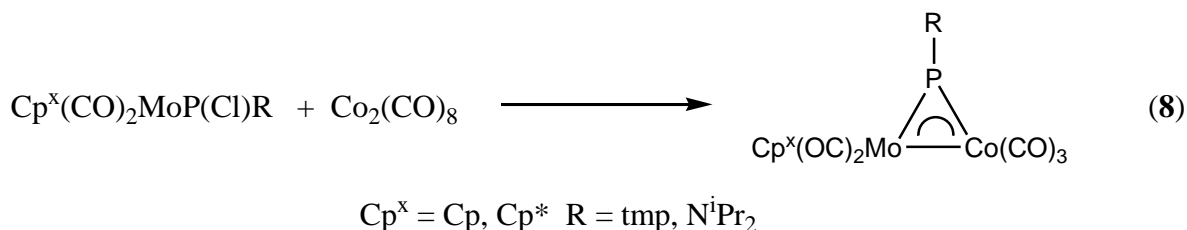


Diese Methode zur Darstellung von Amin-substituierten  $\mu$ -Phosphinidenkomplexen ist auch auf andere Übergangsmetalle übertragbar. 2005 berichtete *Carty et al.* über die Synthese des Phosphinidenkomplexes [Mn<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>( $\mu$ -PN<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>)], darstellbar durch Reaktion von K[Mn(CO)<sub>5</sub>] mit <sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>NPCl<sub>2</sub><sup>[17]</sup>. Analog lässt sich auch die Verbindung [Co<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>( $\mu$ -P(tmp)))]<sup>[18]</sup> durch Reaktion von K[Co(CO)<sub>4</sub>] mit (tmp)PCl<sub>2</sub> darstellen.

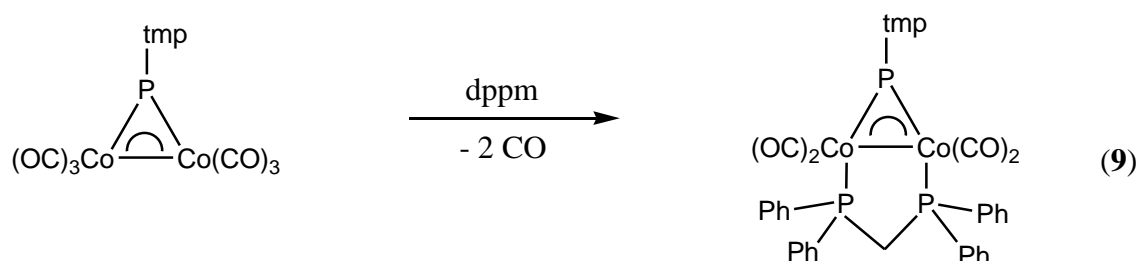
Die Funktionalität des R<sub>2</sub>N-Liganden wird durch den Vergleich beider Strukturen [W<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub>( $\mu$ -P(tmp)))] und [Mn<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>( $\mu$ -PN<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>)] ersichtlich. In [W<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub>( $\mu$ -P(tmp)))] ist die R<sub>2</sub>N-Ebene um ca. 70° gegenüber der W<sub>2</sub>P-Ebene verdreht, was zu einer vernachlässigbar kleinen Wechselwirkung des freien Elektronenpaares des Stickstoffatoms in das leere p-Orbital des Phosphoratoms führt. Als Folge ist der P-N-Abstand (1.67(1) Å)<sup>[16]</sup> in diesem Phosphinidenkomplex etwas länger als in [Mn<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>( $\mu$ -PN<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>)] (1.630 (1) Å), bei dem die beiden Ebenen kaum zueinander verdreht sind<sup>[17]</sup>.

In ähnlichen Untersuchungen in der Gruppe um *Carty* wurden die Amin-substituierten  $\mu$ -Phosphinidenkomplexe [Cp<sup>x</sup>Mo(CO)<sub>2</sub>Co(CO)<sub>3</sub>( $\mu$ -PR)] (Cp<sup>x</sup> = Cp, Cp\*; R = tmp, N<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>) als Produkt erhalten (**Gleichung 8**)<sup>[18]</sup>. Im Rahmen der Untersuchung hat sich gezeigt, dass die terminalen Chloroaminophosphidokomplexe [Cp<sup>x</sup>(CO)<sub>2</sub>MoP(Cl)R] (Cp<sup>x</sup> = Cp, Cp\*; R = tmp, N<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>) in einer Reaktion mit Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> in die  $\mu$ -Phosphinidenkomplexe [Cp<sup>x</sup>Mo(CO)<sub>2</sub>Co(CO)<sub>3</sub>( $\mu$ -PR)] überführt werden können<sup>[19]</sup>.



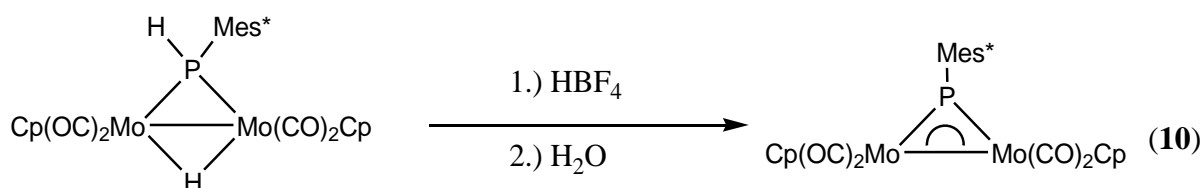


Weiterhin gelangte die Gruppe um *Carty* durch Reaktion von  $[\text{Co}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-P}(\text{tmp}))]$  mit dppm in Folgeuntersuchungen zu dem Aminophosphinidenkomplex  $[\text{Co}_2(\text{CO})_4\{\mu\text{-P}(\text{tmp})\}\{\mu\text{-dppm}\}]$  ( $\text{tmp} = 2,2',6,6'$ -Tetramethylpiperidyl;  $\text{dppm} = \text{Bis}(\text{diphenylphosphino})\text{methan}$ )<sup>[18]</sup> (**Gleichung 9**).



Obwohl Untersuchungen zur Darstellung von  $\text{NR}_2$ -substituierten  $\mu$ -Phosphinidenkomplexen in der Literatur aufgeführt sind, sind bisher nur Komplexe des Types  $[\text{R}_2\text{NP}\{(\text{ML}_m)(\text{M}'\text{L}_n)\}]$  ( $\text{R} \neq \text{H}$ ) bekannt.  $\text{RNH}$ -substituierte Phosphinidenkomplexe sind in der Literatur bisher nicht aufgeführt. Ein Grund dafür ist, dass Alkylamino-dihalogenphosphine  $\text{RN}(\text{H})\text{PX}_2$  meist nicht sehr beständige Verbindungen sind und unter  $\text{HX}$ -Eliminierung zu  $[\text{RNPX}]_2$  dimerisieren.

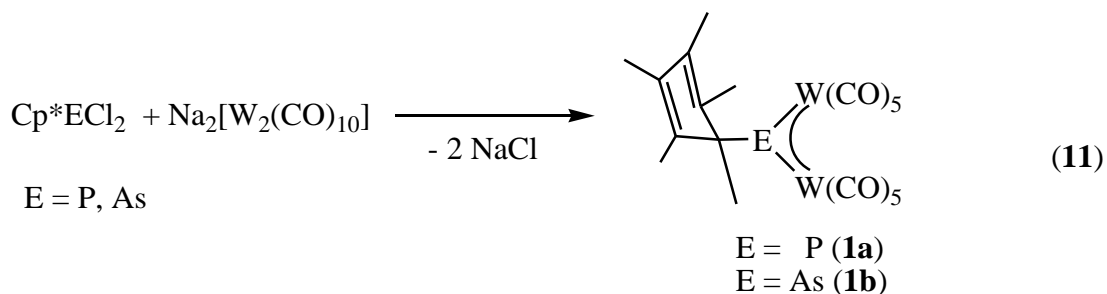
In neuerer Zeit wurden weitere Darstellungsmethoden untersucht. So verwendete *Ruiz et al.* Verbindungen vom Typ  $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}\}_2(\mu\text{-PHR})(\mu\text{-H})]$  und konnte zeigen, dass z.B. die Verbindung  $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}\}_2(\mu\text{-PMes}^*)(\mu\text{-H})]$  in den Phosphinidenkomplex  $[\text{Mes}^*\text{P}\{\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Cp}\}_2]$  überführt werden kann (**Gleichung 10**)<sup>[20,21]</sup>. Der entscheidende Schritt dabei war die Protonierung des Hydridkomplexes zum kationischen Phosphinidenkomplex  $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}\}_2(\mu\text{-PMes}^*)(\mu\text{-H})]^+$ .



Obwohl Untersuchungen zur Darstellung und Reaktivität von  $\mu$ -Phosphinidenkomplexen in der Literatur recht umfassend aufgeführt sind, ist es weiterhin möglich, vergleichende Reaktivitätsuntersuchungen durchzuführen, da die Frage der Reaktivität von Verbindungen des Typs  $\text{RP}(\text{ML}_n)_2$  auch von dem organischen Rest R abhängt. So kommt dem Einsatz des Pentamethylpentadienyls ( $\text{Cp}^*$ ) eine besondere Rolle zu, dessen Funktionalität ganz verschiedenartig genutzt werden kann. Aus diesem Grund ist es von Interesse, die Rolle des  $\text{Cp}^*$ -Liganden in der Phosphiniden-Chemie zu untersuchen.

## 1.2 Der Pentelidenkomplex $[\text{Cp}^*\text{E}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (E = P (**1a**), As (**1b**))

Das Reaktionsverhalten von  $\mu$ -Pentelidenkomplexen ist seit einiger Zeit Gegenstand von Untersuchungen im eigenen Arbeitskreis <sup>[22,23]</sup>. Die Darstellungsmethode für die  $\mu$ -Pentelidenkomplexe  $[\text{Cp}^*\text{E}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**1**) (E = P (**1a**), As (**1b**)) ist die Reaktion von  $\text{Cp}^*\text{ECl}_2$  mit dem Metallat  $\text{Na}_2[\text{W}_2(\text{CO})_{10}]$  in **Gleichung 11**, wie am Beispiel der Darstellung von  $[\text{Cp}^*\text{E}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  illustriert wird, der erstmals von *Jutzi et al.* synthetisiert wurde <sup>[12]</sup>.



Die bisherigen Untersuchungen im eigenen Arbeitskreis zeigen, dass die  $\text{Cp}^*$ -substituierten Pentelidenkomplexe  $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**1a**) und  $[\text{Cp}^*\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**1b**) auf zwei Arten reagieren können. Die Komplexe **1** sind durch ihren Elektronenmangel am Pentelatom in der Lage, direkt mit Nucleophilen zu reagieren. Andererseits können sie durch thermische Reaktionsbedingungen aktiviert werden, und das aus **1a** generierte Intermediat  $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{P}\rightarrow\text{W}(\text{CO})_5]$  (**C**) in Anwesenheit geeigneter Reagenzien abgefangen werden, wie in den **Kapiteln 1.2.1** und **1.2.2** veranschaulicht wird.

Neben der Untersuchung des Reaktionsverhaltens von  $[\text{Cp}^*\text{E}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (E = P, As) gegenüber nucleophilen Reagenzien ist auch der Reaktionsverlauf der Verdrängung des  $\text{Cp}^*$ -Restes von Interesse. Bei Verbindungen der Elemente der Gruppe 15 (E = P, As) nimmt der  $\text{Cp}^*$ -Ligand aufgrund seiner stabilisierenden Eigenschaften, durch seine diversen

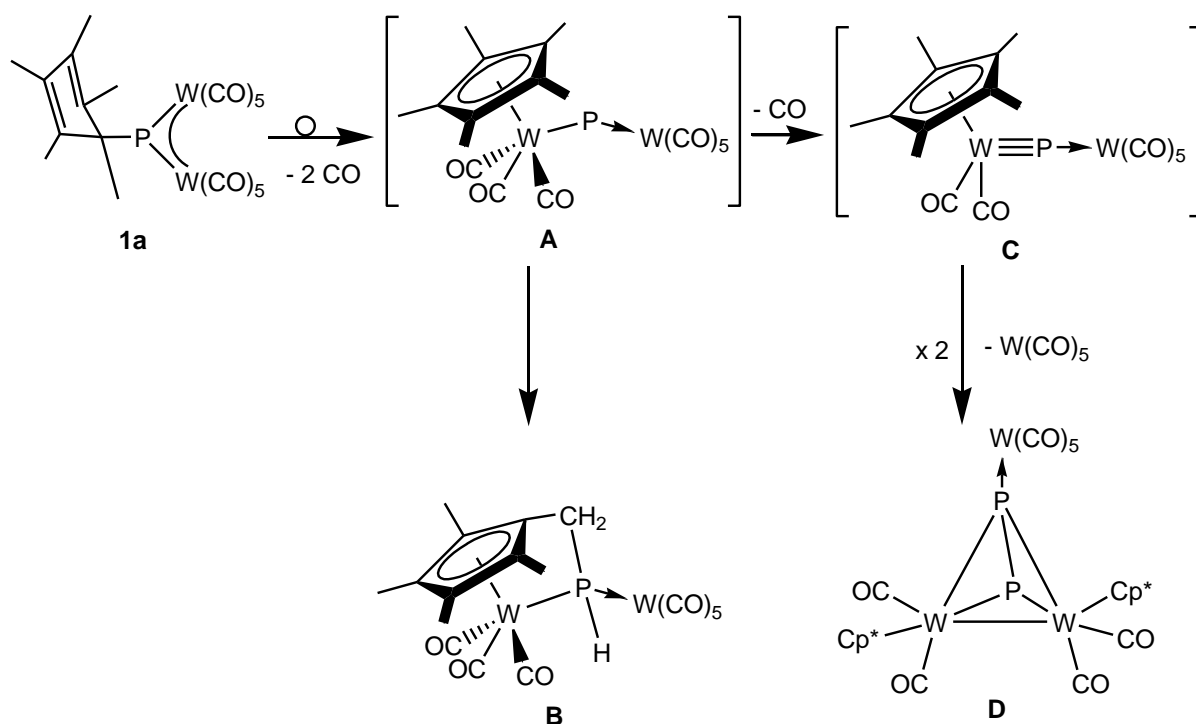
Bindungsmöglichkeiten und seiner Eigenschaft, als Abgangsgruppe zu fungieren, eine besondere Stellung für Reaktivitätsuntersuchungen von Phosphiniden-Komplexen ein. Denn durch die Bindungsmöglichkeiten, die von hauptsächlich ionisch nach hauptsächlich kovalent und von  $\eta^5$  über  $\eta^{2/3}$  nach  $\eta^1$  reichen, kann sich der Cp\*-Substituent an die jeweilige elektronische Situation des Hauptgruppenelementes anpassen.

Darüber hinaus ist die  $\sigma$ -gebundene Cp\*-Gruppe durch ihren hohen sterischen Anspruch in der Lage, reaktive Spezies, wie z.B. P-E-Doppelbindungen (E = P, As) kinetisch zu stabilisieren <sup>[24,25]</sup>. Kovalente Cp\*-Hauptgruppenelement-Bindungen sind vergleichsweise schwach, sodass schnelle sigmatrope Umlagerungen möglich sind (beispielsweise zeigt das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von  $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**1a**, Cp\* =  $\eta^1$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>) bei Raumtemperatur ein Singulett). Eine weitere Eigenschaft des Cp\*-Liganden ist, dass das Cp\*-Anion und das Cp\*-Radikal sehr gute Abgangsgruppen sind, die durch Resonanz stabilisiert werden (aromatisches 6 $\pi$ -Elektronensystem des Cp\*-Anions). Die Spaltung der Hauptgruppenelement-Kohlenstoff-Bindung kann hierbei durch Nucleophile (Nu<sup>-</sup>) bzw. durch Reduktionsmittel (e<sup>-</sup>) ausgelöst werden, aber auch thermisch oder photolytisch erfolgen <sup>[26]</sup>. Die leichte Migration des Cp\*-Liganden wird in der Synthesechemie häufig eingesetzt, um den Liganden auf Übergangsmetallkomplexe zu übertragen. So zeigt sich, dass besonders Übergangsmetallverbindungen mit Cp\*E-Liganden (E = P, As), bei denen der Cp\*-Ligand  $\eta^1$  am Hauptgruppenelement gebunden ist, unter entsprechenden Reaktionsbedingungen zu Umlagerungen neigen <sup>[27]</sup>. Dabei ist der Cp\*-Ligand in der Lage vom Hauptgruppenelement zu einer freien Koordinationsstelle am Übergangsmetall zu wandern. Der  $\sigma$ -gebundene Cp\*-Rest zeigt dabei eine ausgeprägte Wanderungstendenz in die  $\eta^5$ -Koordination an ein Übergangsmetall.

Auch von Scheer *et al.* wurde diese ausgeprägte Wanderungstendenz des  $\sigma$ -gebundenen Cp\*-Liganden vom Hauptgruppenelement Phosphor auf ein Übergangsmetall berichtet. So gelang es im eigenen Arbeitskreis durch thermische Aktivierung des Phosphinidenkomplexes  $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**1a**) bei Temperaturen von über 110°C einen Zugang zu dem sehr reaktiven Phosphido-Komplex-Intermediat  $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{P}\rightarrow\text{W}(\text{CO})_5]$  (**C**) mit Wolfram-Phosphor-Dreifachbindung (**Schema 1**) zu erhalten <sup>[22]</sup>. Dabei vollzieht sich im ersten Schritt der Thermolyse von **1a** unter CO-Abgabe eine Wanderung des  $\sigma$ -gebundenen Cp\*-Liganden vom Phosphor- zum Wolframatom. Der Cp\*-Ligand ist am Übergangsmetall nun  $\eta^5$  koordiniert. Das koordinativ ungesättigte Intermediat  $[\{\text{Cp}^*\text{W}(\text{CO})_3\}\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}]$  (**A**) kann einerseits unter Insertion des Carben-analogen Phosphoratoms in eine C-H-Bindung einer Cp\*-Methylgruppe zu  $[(\text{CO})_3\text{W}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2)\text{P}(\text{H})\text{W}(\text{CO})_5]$  (**B**) reagieren. Andererseits

bildet sich durch die Abgabe eines weiteren Äquivalents CO aus **A** das Phospido-Intermediat  $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{P}\rightarrow\text{W}(\text{CO})_5]$  (**C**), das jedoch instabil ist und unter diesen Reaktionsbedingungen durch  $\text{W}(\text{CO})_5$ -Abspaltung zu **D** dimerisiert.

Wird die Thermolyse in Abwesenheit von Abfangreagenzien durchgeführt, entsteht in Folge einer formalen  $[2+2]$ -Cycloaddition der Tetraedran-Komplex  $[\text{Cp}^*_2(\text{CO})_4\text{W}_2(\mu,\eta^2:\eta^1-\text{P}_2\{\text{W}(\text{CO})_5\})]$  (**D**). Aus diesem Grund werden **B** und **D** auch als Nebenprodukt bei der Thermolyse von **1a** in Gegenwart von Abfangreagenzien beobachtet (**Schema 1**)<sup>[22]</sup>.

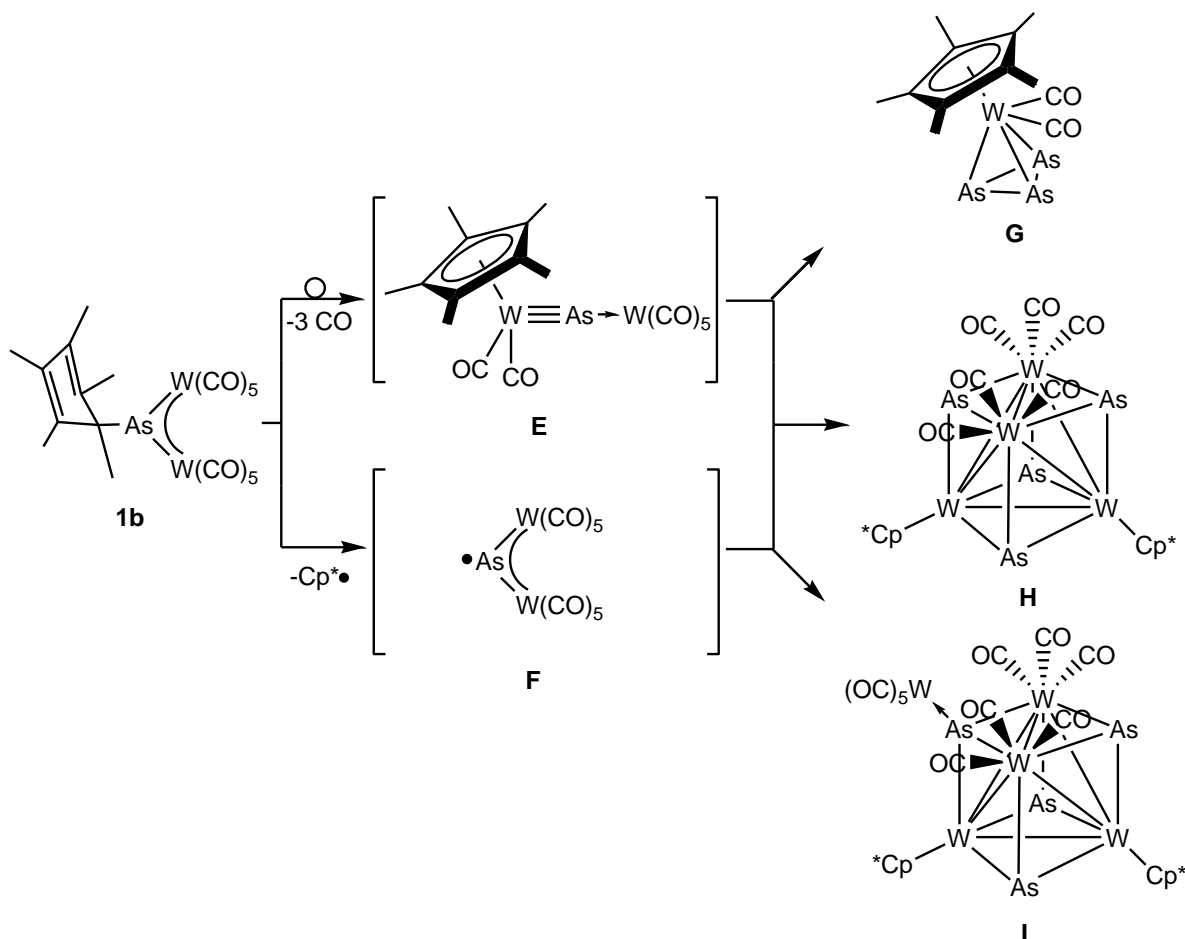


**Schema 1:** Thermolyse von  $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**1a**) ( $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ )<sup>[22]</sup>

Die Migration des  $\text{Cp}^*$ -Liganden auf das Übergangsmetall in **1b** durch thermische Aktivierung erfolgt analog zur Aktivierung von **1a**. So gelang bei der im eigenen Arbeitskreis durchgeführten Thermolyse des Arsinidenkomplexes **1b** ein Zugang zu dem sehr reaktiven Intermediat  $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{As}\rightarrow\text{W}(\text{CO})_5]$  (**E**). Andererseits bildet sich unter den oben genannten Reaktionsbedingungen das Intermediat  $[\bullet\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**F**) (**Schema 2**)<sup>[28]</sup>.

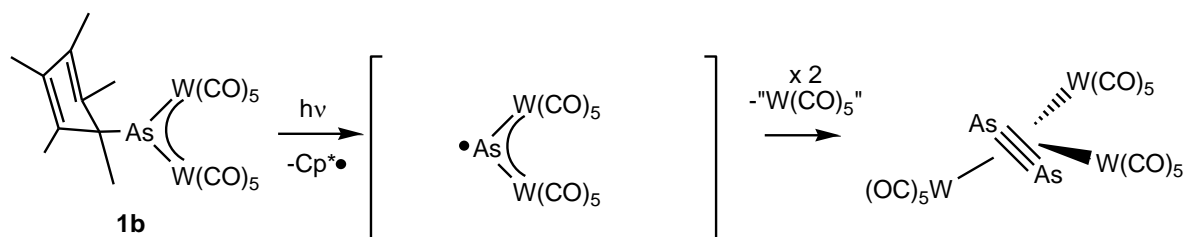
Wird die Thermolyse von **1b** in Abwesenheit von Abfangreagenzien durchgeführt, erhält man die Komplexe  $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{W}(\eta^3\text{-As}_3)]$  (**G**),  $[(\text{Cp}^*\text{W})_2\{\text{W}(\text{CO})_3\}_2(\mu_3\text{-As})_4]$  (**H**) und  $[(\text{Cp}^*\text{W})_2\{\text{W}(\text{CO})_3\}_2(\mu_3\text{-As})_3\{\mu_3\text{-AsW}(\text{CO})_5\}]$  (**I**), wobei diese Reaktionsprodukte zeigen, dass  $[\bullet\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  und  $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{As}\rightarrow\text{W}(\text{CO})_5]$  miteinander in Konkurrenz treten. Das Intermediat  $[\bullet\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  reagiert dabei mit dem Intermediat

$[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{As}\rightarrow\text{W}(\text{CO})_5]$  zu den tetraedrischen Komplexen **H** und **I** weiter, wobei eine bzw. zwei  $[\text{W}(\text{CO})_5]$ -Gruppen abgespalten werden (**Schema 2**)<sup>[28]</sup>.



**Schema 2:** Thermolyse des Arsinidenkomplexes  $[\text{Cp}^*\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**1b**)<sup>[28]</sup>

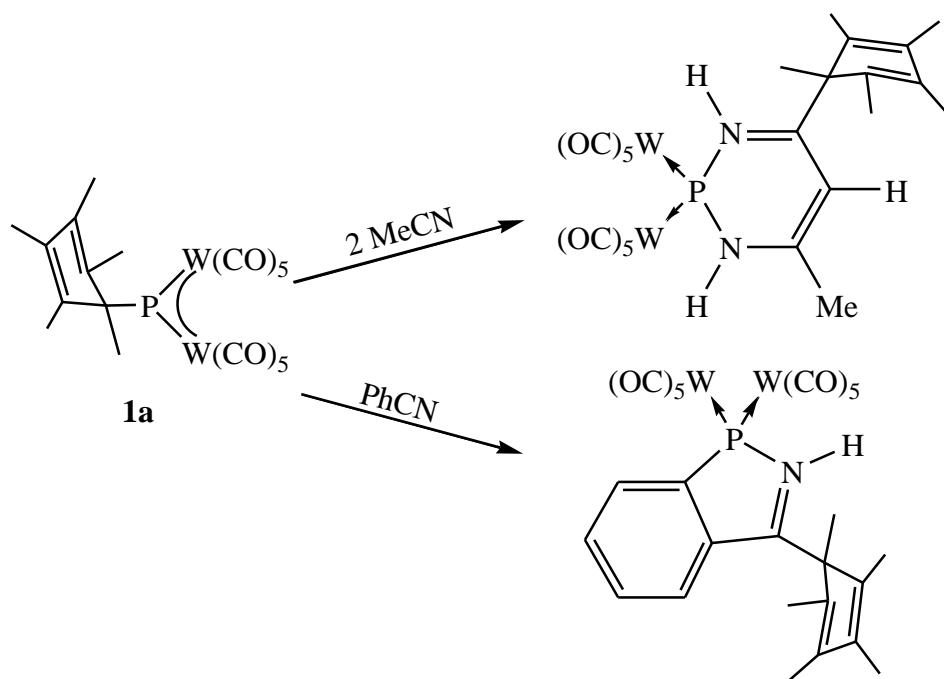
Führt man die Reaktion unter photolytischen Reaktionsbedingungen durch, entsteht hauptsächlich das Intermediat  $[\bullet\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ , dass jedoch instabil ist und unter diesen Reaktionsbedingungen durch  $\text{W}(\text{CO})_5$ -Abspaltung zu  $[\text{As}_2\{\text{W}(\text{CO})_5\}_3]$  dimerisiert (**Schema 3**)<sup>[28]</sup>.



**Schema 3:** Photolyse des Arsinidenkomplexes  $[\text{Cp}^*\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**1b**)<sup>[28]</sup>

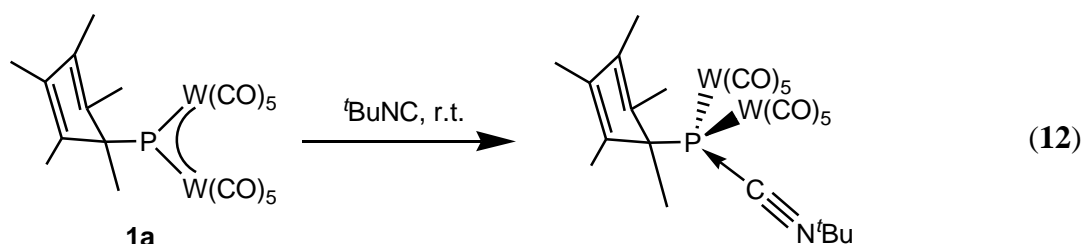
### 1.2.1 Reaktivität von $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (**1a**) gegenüber stickstoffhaltigen Nucleophilen.

In Fortführung der Untersuchungen des Thermolyseverhaltens von  $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**1a**) in Gegenwart von reaktiven Mehrfachbindungssystemen standen Reaktionen mit Nitril- und Isonitrilverbindungen im Zentrum der Interesse. Dabei führte die Thermolyse von **1a** in Gegenwart der Nitrile  $\text{Me-C}\equiv\text{N}$  bzw.  $\text{Ph-C}\equiv\text{N}$  nicht zur Bildung des zunächst erwarteten Intermediats  $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{P}\rightarrow\text{W}(\text{CO})_5]$  (**C**) bzw. entsprechender Cyclisierungsprodukte, sondern zur direkten Reaktion von **1a** mit den entsprechenden Nitrilen (**Schema 4**). Es kommt dabei zu einer ungewöhnlichen Insertionsreaktion der Nitrile in die P–C-Bindung von Komplex **1**. Dabei entstehen der 1,2-dihydro-1,3,2-diazaphosphin- $[\text{Cp}^*\text{C}(\text{CH})\text{CMe}(\text{NH})\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2(\text{NH})]$  und 3,4-benzo-1H-1,2-azophosphol-Komplex  $[\text{Cp}^*\text{CC}(\text{CH})_4\text{C}\{\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2\}\text{NH}]$  unter einer Wanderung des  $\sigma$ -gebundenen  $\text{Cp}^*$ -Restes vom Phosphoratom zum Kohlenstoffatom des Nucleophils <sup>[29-31]</sup>.



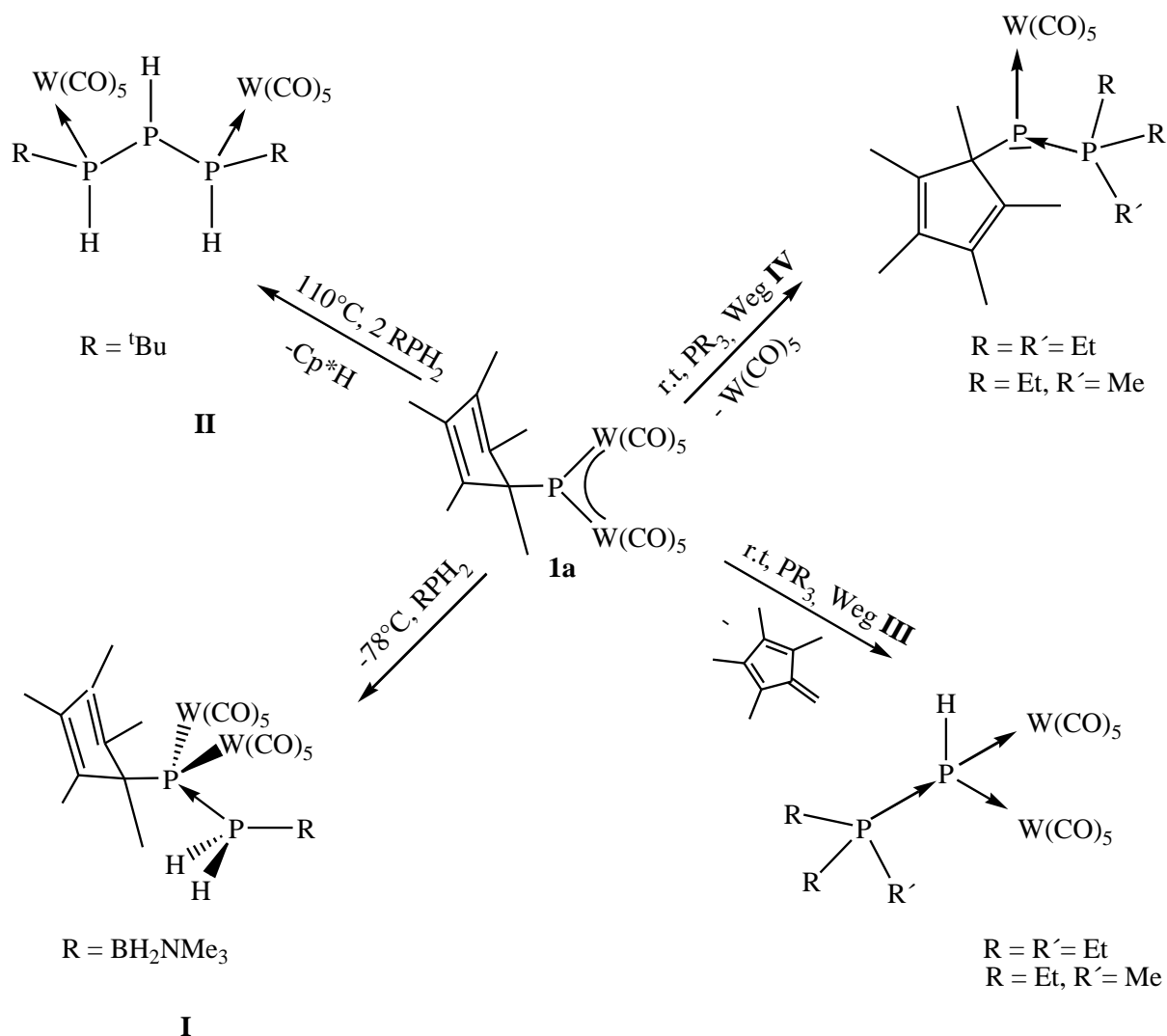
**Schema 4:** Reaktivität von  $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  **1a** gegenüber Nitrilen

Das Isonitril  $t\text{Bu-N}\equiv\text{C}$  hingegen reagiert schon bei Raumtemperatur mit **1a** unter Bildung des Lewis-Säure/Base-Adduktes, indem das Kohlenstoffatom des Isonitrils an das Phosphoratom von **1a** koordiniert (**Gleichung 12**)<sup>[29]</sup>.



### 1.2.2 Reaktivität von $[\text{Cp}^*\text{E}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ ( $\text{E} = \text{P}$ (**1a**), $\text{As}$ (**1b**)) gegenüber phosphorhaltigen Nucleophilen.

Ebenso wurde in unserem Arbeitskreis das Reaktionsverhalten von Phosphanen gegenüber  $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**1a**) erforscht. **Schema 5** zeigt vier ausgewählte Beispiele solcher Reaktionen<sup>[32, 33]</sup>.



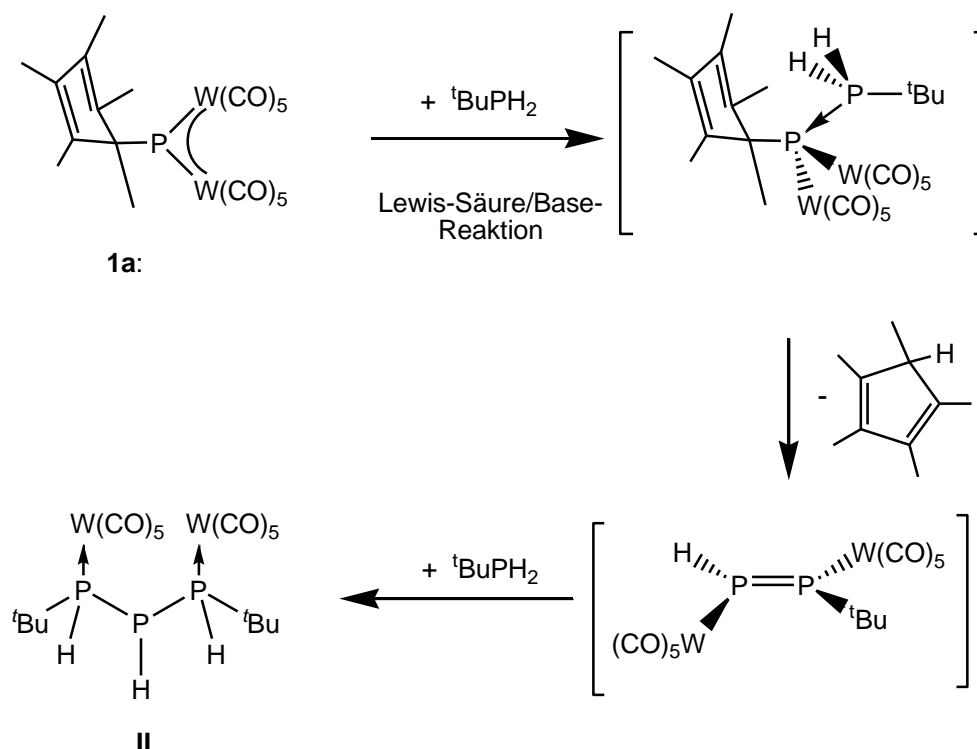
**Schema 5:** Ausgewählte Reaktionen von Phosphanen gegenüber **1a**.

Es hat sich gezeigt, dass primäre Phosphane geeignete Lewis-Basen für die Koordination an das Lewis-Saure Zentrum im Phosphinidenkomplex  $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**1a**) sind. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen zeigten, dass der Komplex **1a** mit dem Phosphanylboran  $\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3$  bevorzugt zu dem Lewis-Säure/Base stabilisierten Addukt  $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2\{\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3\}]$  (**I**) reagiert. Die isolierten Kristalle von  $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2\{\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3\}]$  sind unter Inertgasbedingungen bei tiefen Temperaturen ohne Einwirkung von Sonnenlicht für längere Zeit haltbar. Bei Einwirkung von Sonnenlicht zersetzten sich die Kristalle innerhalb von 30 Minuten vermutlich zu den Edukten, erkennbar an der wieder auftretenden intensiv blauen Farbe von **1a**.



Weitere Reaktivitätsuntersuchungen von **1a** mit anderen primären Phosphanen wie z.B.  $^t\text{BuPH}_2$  zeigten, dass die Reaktion nicht auf der Stufe des Lewis-Säure/Base-Adduktes stehen bleibt.

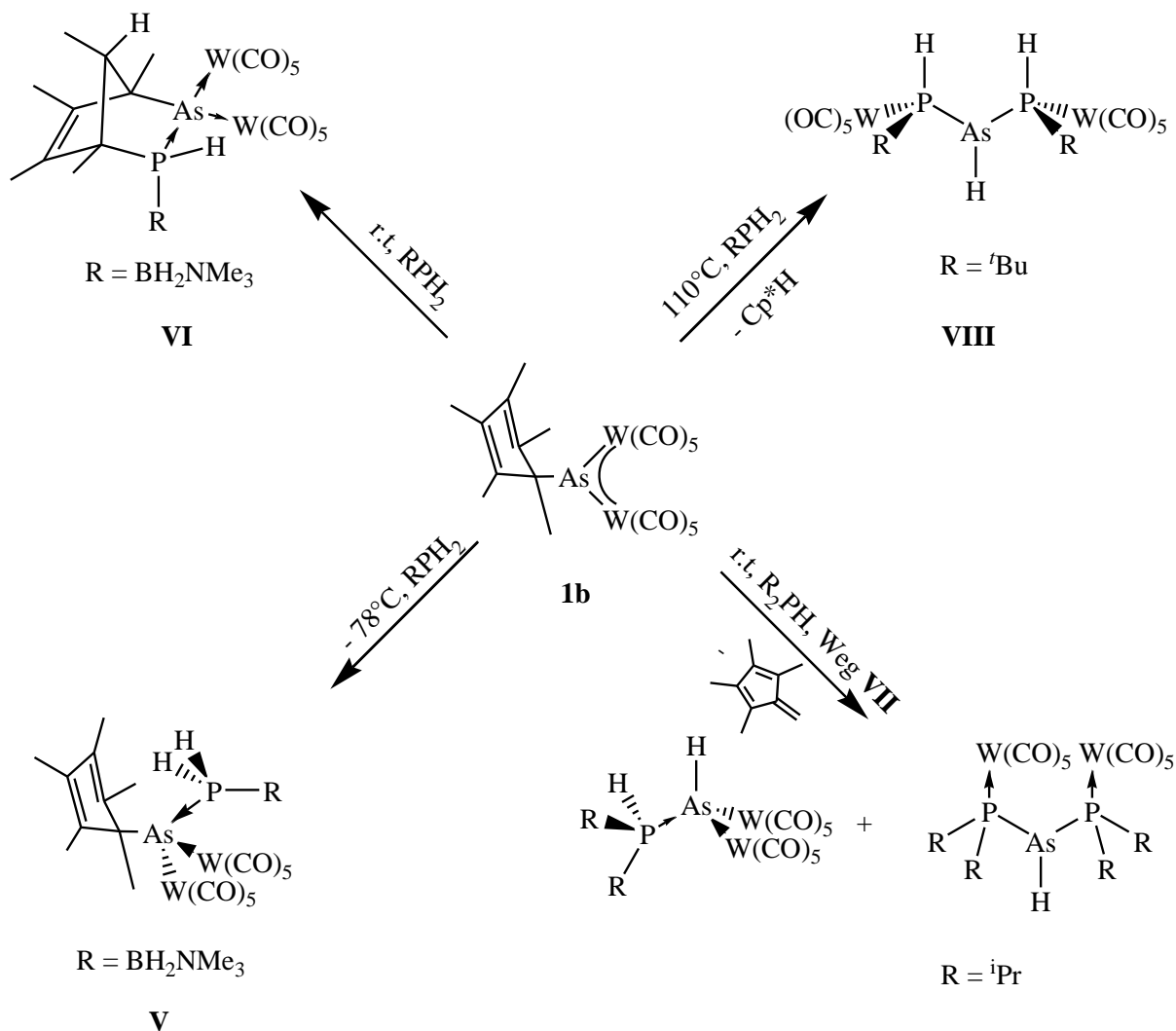
Durch Eliminierung von  $\text{Cp}^*\text{H}$  und intermediärer Bildung eines zweikernigen Diphosphen-Komplexes  $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  und Umlagerung der  $\text{W}(\text{CO})_5$ -Gruppen kann ein weiteres Phosphan angreifen, wobei ein Triphosphan (**II**) entsteht. Das Besondere dieser Reaktion ist, dass von den drei erwarteten NMR-spektroskopisch unterscheidbaren Stereoisomeren des Triphosphan-Derivates nur zwei entstehen (**Schema 6**)<sup>[32]</sup>.



**Schema 6:** Die Reaktivität von **1a** gegenüber  $^t\text{BuPH}_2$

Einen anderen Reaktionstyp stellt die Reaktion von tertiären Phosphanen, die kein phosphorgebundenes Proton besitzen, mit **1a** dar. Sie reagieren anders mit  $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**1a**) als beispielsweise primäre oder sekundäre Phosphane. Da in diesem Fall keine  $\text{Cp}^*\text{H}$ -Eliminierung mehr möglich ist, eliminieren diese Intermediate entweder  $\text{W}(\text{CO})_5$ -Gruppen (Weg **IV**) oder Pentamethylfulven (Weg **III**). Die Pentamethylfulvenabspaltung führt zur komplexgebundenen HP-enthaltenden Stammverbindung der Phosphinidene, die zusätzlich durch einen Phosphanliganden stabilisiert wird

Analog wurde in unserem Arbeitskreis das Reaktionsverhalten von Phosphanen gegenüber  $[\text{Cp}^*\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**1b**) erforscht. **Schema 7** zeigt vier ausgewählte Beispiele solcher Reaktionen <sup>[32,33]</sup>.



**Schema 7:** Ausgewählte Reaktionen von Phosphanen gegenüber **1b**.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen zeigten, dass der Komplex **1b** mit dem Phosphanylboran  $\text{H}_2\text{PBH}_2 \cdot \text{NMe}_3$  bevorzugt zu dem Lewis-Säure/Base stabilisierten Addukt **V** reagiert. Bei Raumtemperatur reagiert die Verbindung **V** zu **VI**, bei dem formal die PH-Funktion der Ausgangsverbindung  $[\text{Cp}^*\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2\{\text{H}_2\text{PBH}_2 \cdot \text{NMe}_3\}]$  in einer Hydrophosphanierungsreaktion an eine Doppelbindung des  $\sigma$ -gebundenen  $\text{Cp}^*$ -Rests addiert wird. Weitere Reaktivitätsuntersuchungen von **1b** mit anderen primären Phosphanen wie z.B.  $\text{tBuPH}_2$  zeigten, dass die Reaktion nicht auf der Stufe des Lewis-Säure/Base-Adduktes stehen bleibt. Dabei ist der erste Schritt ein nucleophiler Angriff des Phosphans am elektrophilen Arsenatom von **1b**. Durch Eliminierung von  $\text{Cp}^*\text{H}$  und Umlagerung der  $\text{W}(\text{CO})_5$ -Gruppen

kann ein weiteres Phosphan angreifen, wobei **VIII** entsteht. Einen anderen Reaktionstyp stellt die Reaktion von tertiären Phosphanen, die kein phosphorgebundenes Proton besitzen, mit **1b** dar. Sie reagieren anders mit  $[\text{Cp}^*\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**1b**) als beispielsweise primäre oder sekundäre Phosphane. Da in diesem Fall keine  $\text{Cp}^*\text{H}$ -Eliminierung mehr möglich ist, eliminieren diese Intermediate entweder  $\text{W}(\text{CO})_5$ -Gruppen oder Pentamethylfulven (Weg **VII**).

## 2. Aufgabenstellung

Der bisherige Kenntnisstand zur Darstellung von  $\mu$ -Phosphinidenkomplexen zeigt, dass diese sowohl durch Salzeliminierung aus Dihalogenphosphanen und Metallaten, als auch durch Deprotonierung von geeigneten Startverbindungen, beispielsweise die Deprotonierung von  $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}\}_2(\mu\text{-PHMes}^*)(\mu\text{-H})]$  zu  $[\text{Mes}^*\text{P}\{\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Cp}\}_2]$  <sup>[20,21]</sup>, dargestellt werden können.

In Anlehnung an diese Untersuchungen stellt sich die Frage, ob über die Salzeliminierung aus  $\text{Cp}^*\text{ECl}_2$  und  $\text{Na}[\text{M}(\text{CO})_3\text{Cp}]$  bzw. die Darstellung von  $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{M}\}_2(\mu\text{-EHCp}^*)(\mu\text{-H})]$  und anschließender Protonierung ein Zugang zu reaktiven Verbindungen mit Metall-Phosphor-Mehrfachbindungen erhalten wird.

Daraus ergeben sich für die vorliegende Arbeit folgende Zielstellungen:

- Untersuchungen zur Darstellung und Folgereaktionen von  $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}\}_2(\mu\text{-PHCp}^*)(\mu\text{-H})]$  in Hinblick auf die Synthese von neuen Verbindungsklassen mit Mehrfachbindungen zwischen den Elementen Phosphor und Molybdän.
- Untersuchungen zur Erzeugung von neuen Phosphenkomplexen der allg. Formel  $[\text{Cp}^*(\text{Cl})\text{E}\{\text{M}(\text{CO})_2\text{Cp}\}]$  bzw. von Phosphinidenkomplexen der allgemeinen Form  $[\text{Cp}^*\text{E}\{\text{M}(\text{CO})_2\text{Cp}\}_2]$ , wobei erstere Verbindung im Hinblick auf Folgereaktionen (Thermolyse) untersucht werden sollte.

Analog zu den Phosphanen sollten Amine ebenfalls für die Koordination an das leere Akzeptor-Orbital von  $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**1a**) geeignet sein. Aufbauend auf den bisherigen Ergebnissen (**Kapitel 1.2.2**) war das Reaktionsverhalten von **1** gegenüber Aminen von Interesse. Dabei sollte vor allem der Reaktionsverlauf der Verdrängung des  $\text{Cp}^*$ -Rests aus **1** in Gegenwart von primären und sekundären Aminen untersucht werden. Die NH-Funktion stellt neben dem freien Elektronenpaar des Stickstoffes ein weiteres reaktives Zentrum dar, das protische H, deren Folge ist, dass der  $\text{Cp}^*$ -Rest als  $\text{Cp}^*\text{H}$  abgespalten werden könnte. Dabei sollte sich eine reichhaltige Folgechemie eröffnen, die unter anderem zu Aminophosphenkomplexen  $[\text{R}'\text{RNP}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  ähnlich wie bei der Reaktion von **1a** mit  $^t\text{BuPH}_2$  führen kann.

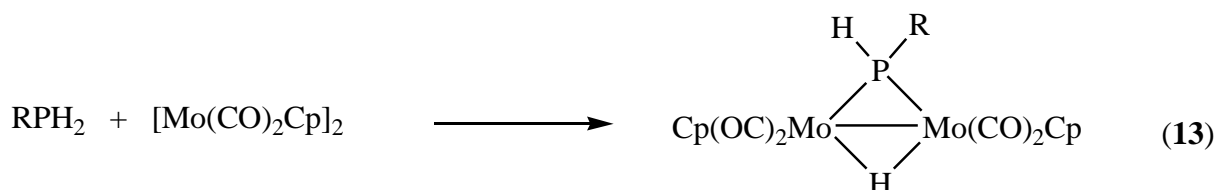
Entsprechend der Aufgabenstellung im Rahmen dieser Arbeit war:

- das Reaktionsverhalten von **1** gegenüber Aminen zu untersuchen.
- Des Weiteren sollte versucht werden, eine bei der Reaktion entstehende Verbindung  $[R'RNP\{W(CO)_5\}_2]$  zu isolieren, um sie zur Darstellung neuer Verbindungen zu nutzen.
- Untersuchungen zur Darstellung der homologen Verbindung  $[R_2NSb\{W(CO)_5\}_2]$
- Untersuchung der Reaktivität von  $[R'RNP\{W(CO)_5\}_2]$ , dass durch einen Elektronenmangel am Phosphoratom geprägt ist, gegenüber Nucleophilen wie  $tBuPH_2$ ,  $PEt_3$  und Aminen, wobei der Reaktionsverlauf auf eine mögliche Abspaltung des organischen Liganden studiert und mit dem Reaktionsverhalten von **1a** verglichen werden soll.

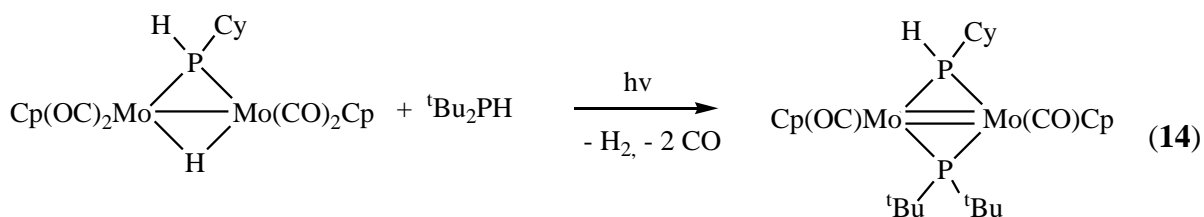
### 3. Ergebnisse und Diskussion

#### 3.1. Untersuchungen zur Darstellung und Reaktivität von $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}\}_2(\mu\text{-PHCp}^*)(\mu\text{-H})]$ (2)

Im Jahre 2002 berichtete *Ruiz et al.* über die Synthese des Hydridokomplexes  $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}\}_2(\mu\text{-PHMes}^*)(\mu\text{-H})]$ , der sich einfach aus  $[\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{Cp}_2]$  und  $\text{Li}[\text{PHMes}^*]$  darstellen lässt <sup>[20,21]</sup>. Dimolybdän-Komplexe des Typs  $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}\}_2(\mu\text{-PHR})(\mu\text{-H})]$  (z.B. mit  $\text{R} = \text{Me}$  <sup>[34]</sup>) sind bereits bekannt und lassen sich mit hoher Ausbeute durch die Addition des Phosphanes  $\text{RPH}_2$  an die  $\text{Mo}\equiv\text{Mo}$ -Dreifachbindung von  $[\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Cp}]_2$  darstellen (**Gleichung 13**).

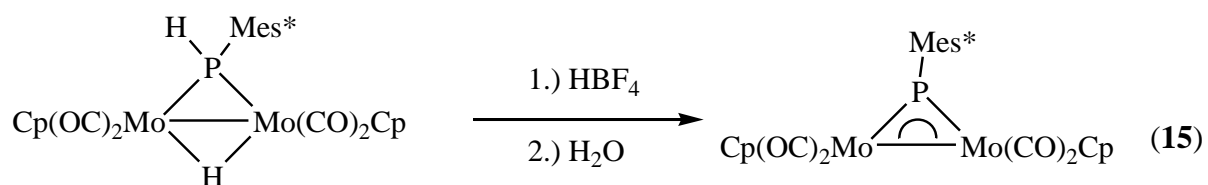


In der Gruppe um *Ruiz* waren auch Untersuchungen zur Folgechemie des Hydridokomplexes angestrebt <sup>[35]</sup>. So lässt sich durch Bestrahlung von  $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}\}_2(\mu\text{-PHCy})(\mu\text{-H})]$  mit  $^t\text{Bu}_2\text{PH}$   $[\{\text{Cp}(\text{CO})\text{Mo}\}_2(\mu\text{-PHCy})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)]$  als Produkt erhalten (**Gleichung 14**).



Durch Bestrahlung von  $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}\}_2(\mu\text{-PRR}')(\mu\text{-H})]$  in Gegenwart von  $\text{HPRR}'$  gelangte die Gruppe um *Ruiz* zur Verbindungsklasse ungesättigter Zweikernkomplexe der allg. Form  $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PRR}')_2(\mu\text{-CO})]$  ( $\text{R}, \text{R}' = \text{Et}, \text{Cy}, ^t\text{Bu}$ ) <sup>[35]</sup>.

Im Rahmen der von *Ruiz et al.* durchgeführten Untersuchungen hat sich gezeigt, dass die Verbindung  $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}\}_2(\mu\text{-PHMes}^*)(\mu\text{-H})]$  in einem Zweistufenprozess in den Phosphinidenkomplex  $[\text{Mes}^*\text{P}\{\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Cp}\}_2]$  überführt werden kann (**Gleichung 15**) <sup>[20,21]</sup>. Entscheidender Schritt dabei war die Protonierung des Hydridokomplexes zum kationischen Phosphinidenkomplex  $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}\}_2(\mu\text{-PMes}^*)(\mu\text{-H})]^+$ .

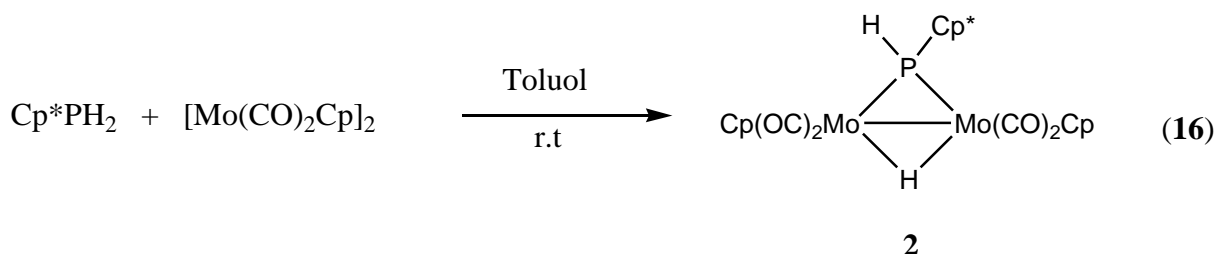


In Anlehnung an diese Untersuchungen stellt sich die Frage, ob über die Darstellung von  $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{M}\}_2(\mu\text{-EHCp}^*)(\mu\text{-H})]$  (analog **Gleichung 13**) und anschließender Protonierung (analog **Gleichung 15**) ein Zugang zu reaktiven Verbindungen mit Metall-Phosphor-bzw. Metall-Arsen-Mehrfachbindungen erhalten wird, wobei der Phosphinidenkomplex bzw. der Arsinidenkomplex der allgemeinen Form  $[\text{Cp}^*\text{E}\{\text{M}(\text{CO})_2\text{Cp}\}_2]$  sich bilden sollte.

### 3.1.1 Die Reaktion von $[\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{Cp}_2]$ mit $\text{Cp}^*\text{PH}_2$

In der Literatur sind mehrere Komplexe des Typs  $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}\}_2(\mu\text{-PHR})(\mu\text{-H})]$  ( $\text{R} = \text{Me}$  <sup>[34]</sup>,  $\text{Ph}$  <sup>[34]</sup>  $\text{Mes}$ , <sup>[20,21]</sup>  $\text{Mes}^*$  <sup>[21]</sup>) beschrieben, wobei zwei Synthesemethoden verwendet werden. Die erste Möglichkeit involviert die thermische Reaktion von  $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}]_2$  mit einem entsprechenden primären Phosphan <sup>[36]</sup> bzw. die Reaktion des Phosphans mit  $[\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Cp}]_2$  <sup>[34]</sup>. Die zweite Möglichkeit ist die Addition von  $\text{Li}[\text{PRH}]$  an die  $\text{Mo}\equiv\text{Mo}$ -Dreifachbindung in  $[\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Cp}]_2$  und anschließender Protonierung <sup>[21]</sup>. Aufgrund der relativ schwachen P-C-Bindung ist eine Darstellung von **2** durch thermische Umsetzung von  $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}]_2$  mit  $\text{Cp}^*\text{PH}_2$  nicht möglich, ohne die  $\text{Cp}^*\text{-P}$ -Bindung zu spalten. Ebenso ist die Darstellung von  $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}\}_2(\mu\text{-PHCp}^*)(\mu\text{-H})]$  (**2**) über  $\text{Li}[\text{PHCp}^*]$  und anschließender Protonierung aufgrund der Labilität der  $\text{Cp}^*(\text{H})\text{P}$ -Einheit nicht möglich.

Die Synthese von **2** gelang durch die Reaktion von  $[\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Cp}]_2$  mit  $\text{Cp}^*\text{PH}_2$  im Verhältnis 1:1 bei Raumtemperatur. Der entstandene Komplex  $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}\}_2(\mu\text{-PHCp}^*)(\mu\text{-H})]$  (**2**) ist in Toluol mäßig, in unpolaren Lösungsmitteln schlecht löslich und kann durch Kristallisation aus  $\text{Et}_2\text{O}$  bei  $-25^\circ\text{C}$  in guten Ausbeuten erhalten werden (**Gleichung 16**).



Die isolierten Kristalle von **2** sind unter Inertgasbedingungen für längere Zeit haltbar.

Im EI-Massenspektrum von **2** wird das Molekülion bei  $m/z = 602$  mit der erwarteten Isotopenverteilung detektiert, wobei eine sukzessive Abspaltung der Carbonylgruppen auftritt. Das IR-Spektrum von **2** zeigt neben der Absorptionsbande der PH-Valenzschwingung ( $2250\text{ cm}^{-1}$ ) vier CO-Valenzschwingungsbanden bei  $1954$ ,  $1934$ ,  $1912$  und  $1872\text{ cm}^{-1}$ . Die Lage der Carbonyl-Banden im IR-Bereich stimmt gut mit der für Komplexe des Typs  $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}\}_2(\mu\text{-PHR})(\mu\text{-H})]$  in der Literatur berichteten überein (z.B.  $1969$ ,  $1935$ ,  $1884$  und  $1869\text{ cm}^{-1}$  für  $\text{R} = \text{Mes}$  <sup>[21]</sup> oder  $1956$ ,  $1940$  und  $1868\text{ cm}^{-1}$  für  $\text{R} = \text{Mes}^*$  <sup>[21]</sup>).

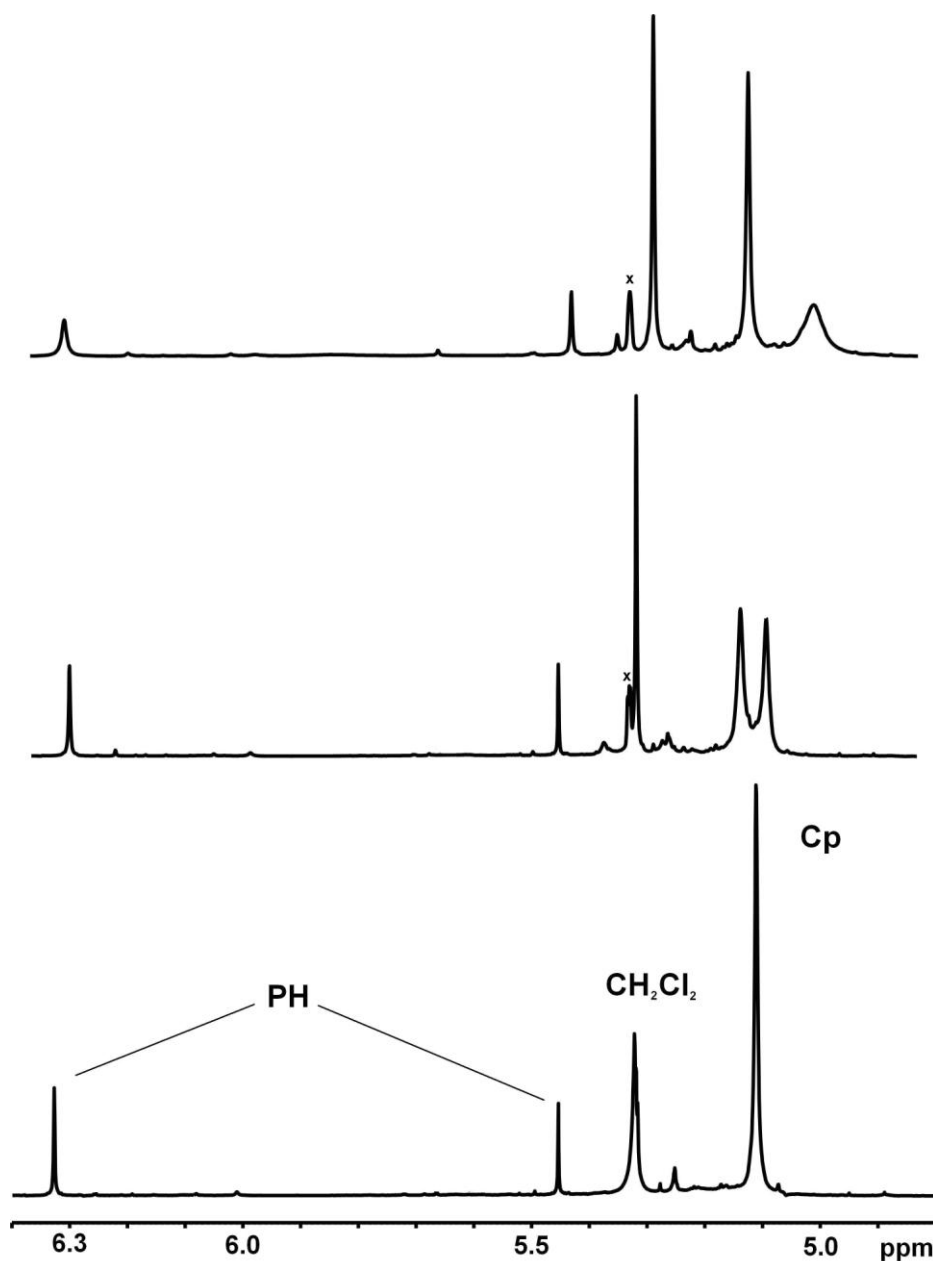
Verbindung **2** zeigt im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bei Raumtemperatur die Signale der  $\text{CH}_3$ -Gruppen des  $\sigma$ -gebundenen  $\text{Cp}^*$ -Restes bei  $\delta = 1.59$  ( $^3J_{\text{P,H}} = 12\text{ Hz}$ ),  $1.64$ ,  $1.78$  und  $1.89\text{ ppm}$ . Das phosphorgebundene Proton in **2** wird bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 5.90\text{ ppm}$  beobachtet und ist als Dublett ( $^1J_{\text{P,H}} = 325\text{ Hz}$ ) sichtbar. Das Signal für den hydridischen



Wasserstoff tritt als Dublett ( $^2J_{P,H} = 35$  Hz) bei  $\delta = -12.48$  ppm auf. Die gefundene  $^2J_{P,H}$ -Kopplungskonstante der Mo-H-Mo-Einheit stimmt mit den in der Literatur berichteten überein (z.B. 36 Hz für R = Mes\* <sup>[21]</sup>). In Lösung zeigt Verbindung **2** eine Mischung aus dem *trans*-Isomer, das im Kristall gefunden wurde, und dem *cis*-Isomer bezüglich der Orientierung der beiden Cp-Liganden zueinander. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum wird bei Raumtemperatur nur eine Cyclopentadienyl-Resonanz beobachtet, was auf einen Wechsel zwischen dem *cis* und *trans*-Isomer bei Raumtemperatur schließen lässt (**Abbildung 4**).

Beim Abkühlen der Lösung auf 243 K wird die Fluktuation deutlich verlangsamt und dementsprechend sind im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zwei Signale für die Cp-Gruppen des *cis*- und *trans*-Isomers zu beobachten.

Bei weiterem Abkühlen auf 193 K beobachtet man ein scharfes Signal für die beiden Cp-Gruppen des *cis*-Isomers. Die beiden Cp-Gruppen des *trans*-Isomers sind nicht äquivalent und daher sollten zwei Signale zu beobachten sein (vgl. das *trans*-Isomer von  $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}\}_2(\mu\text{-PHMes})(\mu\text{-H})]$  erscheint mit zwei Singulets bei  $\delta = 5.20$  und  $5.21$  ppm im  $^1\text{H}$ -NMR <sup>[21]</sup>). Jedoch führt die eingeschränkte Rotation der beiden Cp-Gruppen des *trans*-Isomers zu einem breiten Singulett (**Abbildung 4**).



**Abbildung 4:** Ausschnitt aus dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **2** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei 300 K (unten), bei 243 K (Mitte) und 193 K (oben), x = Verunreinigung.

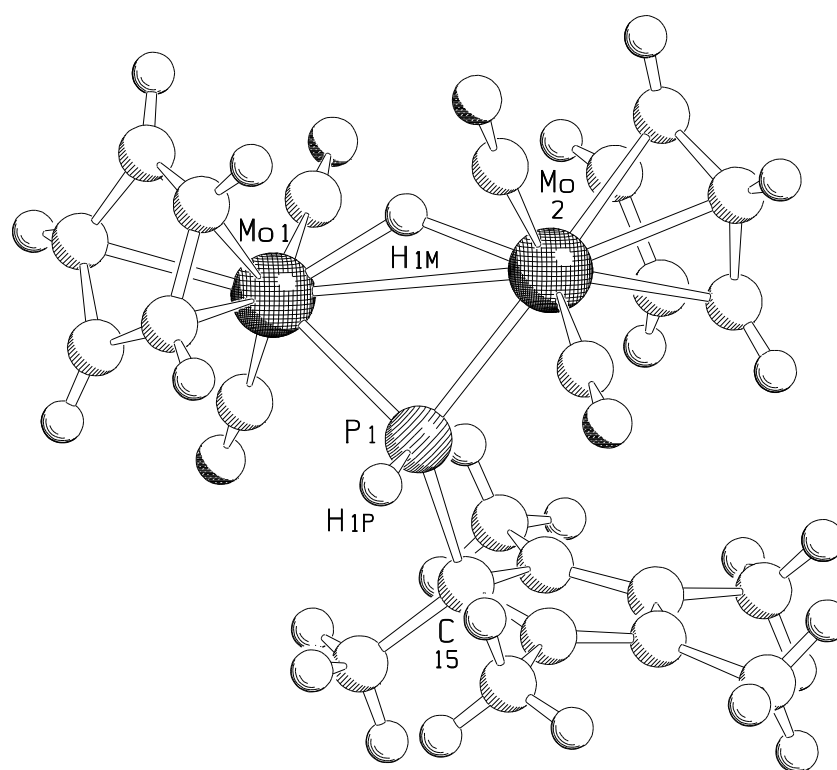
Dieses Phänomen wird auch für andere Komplexe dieses Typs beobachtet. Beispielsweise zeigt die Verbindung  $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}\}_2(\mu\text{-PPh})(\mu\text{-H})]$ <sup>[36]</sup> oder  $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}\}_2(\mu\text{-PHMes})(\mu\text{-H})]$ <sup>[21]</sup> im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ebenfalls einen temperaturabhängigen fluktuierenden Prozess der beiden Cyclopentadienyl-Substituenten. Bei Temperaturen unter  $-20^\circ\text{C}$  werden scharfe Signale für die Cp-Substituenten detektiert.

Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt der Komplex **2** ein breites Singulett (HWB = 26 Hz) bei  $\delta = 161.7$  ppm. Die gemessene chemische Verschiebung von **2** wird im Vergleich zu bisher charakterisierten Verbindungen ( $\delta = 82.2$  ppm<sup>[20,21]</sup> für  $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}\}_2(\mu\text{-PHMes}^*)(\mu\text{-H})]$  und  $\delta = 100$  ppm<sup>[34]</sup>  $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}\}_2(\mu\text{-PHMe})(\mu\text{-H})]$ ) tieffeldverschoben beobachtet.

Im protonengekoppelten  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von **2** spaltet das Signal aufgrund der Kopplung mit dem benachbarten Proton in ein Dublett ( $^1J_{\text{P,H}} = 325$  Hz) auf, da das Signal breit ist, ist die  $^2J_{\text{P,H}}$ -Kopplung nicht aufgelöst. Die gefundene  $^1J_{\text{P,H}}$ -Kopplungskonstante ähnelt den in der Literatur ( $^1J_{\text{P,H}} = 340$  Hz für R = Me und  $^1J_{\text{P,H}} = 355$  Hz für R = Mes\*) berichteten.

### Die Molekülstruktur von $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}\}_2(\mu\text{-PHCp}^*)(\mu\text{-H})]$ (**2**)

Aus einer Et<sub>2</sub>O-Lösung von **2** erhält man von Verbindung **2** bei  $-25^\circ\text{C}$  für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle in Form von orangefarbenen Plättchen. Sie kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Lage des verbrückenden Wasserstoffatoms konnte lokalisiert werden. Die Molekülstruktur ist in **Abbildung 5** dargestellt.



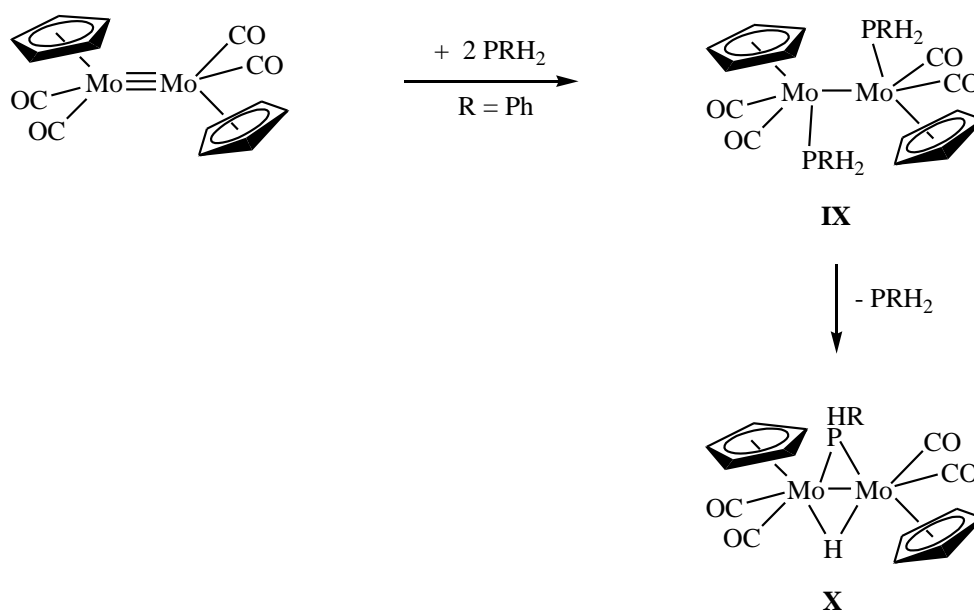
**Abbildung 5:** Molekülstruktur von **2** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: Mo(1)-P(1) 2.4336(10), Mo(2)-P(1) 2.4485(10), Mo(1)-Mo(2) 3.2888(5), Mo(1)-H(1M) 1.82(4), Mo(2)-H(1M) 1.82(4), P(1)-Mo(1)-H(1M) 73.0(11), Mo(1)-P(1)-Mo(2) 84.69(3), Mo(1)-P(1)-H(1P) 106.8(16), Mo(2)-P(1)-H(1P) 116.4(16).

Zentrales Strukturelement von **2** sind zwei  $\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Cp}$ -Einheiten, die symmetrisch mit einer  $\mu\text{-H}$ -Einheit und einem Phosphid-Liganden verbrückt sind. Der Mo1–Mo2-Abstand beträgt 3.2888(5) Å und ist damit gegenüber einer Mo–Mo-Einfachbindung wie in  $[\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo}-\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}]$  mit 3.235(1) Å<sup>[38]</sup> etwas verlängert. Der Abstand ist aber vergleichbar mit dem Mo–Mo-Abstand in der Verbindung  $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}\}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PH}_2)]$  mit 3.2818 (9) Å<sup>[39]</sup> oder in Verbindung  $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}\}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PHMes})]$  mit 3.2868(2) Å<sup>[21]</sup>, bei denen eine vergleichbare Bindungssituation vorliegt. In der Literatur diskutiert man für diese Komplexe bindende Wechselwirkungen zwischen den Metallatomen über eine Mo–H–Mo *Dreizentren-Zweielektronen*-Wechselwirkung<sup>[40]</sup>. Generell werden Hydridbrücken, die zwei Metallatome verbinden, am besten als *Dreizentren-Zweielektronen*-Bindung beschrieben<sup>[41]</sup>. Aus diesem Grund werden die bindenden Wechselwirkungen zwischen den Metallatomen in **2** als eine

Mo–H–Mo Dreizentren-Zweielektronen-Wechselwirkung betrachtet. Die 18-VE-Elektronenregel erfordert bei **2** allerdings auch eine Bindung zwischen den Atomen Mo1 und Mo2 (jeweils 17 Valenzelektronen pro Molybdänatom) für diesen Komplex. So wird trotz des langen Mo-Mo-Abstandes in **2** von einer vorhandenen Mo-Mo-Bindung ausgegangen. Die Cyclopentadienyl-Substituenten an den Mo(CO)<sub>2</sub>Cp-Einheiten nehmen jeweils eine *trans*-Stellung zueinander ein. Die meisten Beispiele homologer Komplexe des Types  $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}\}_2(\mu\text{-PHR})(\mu\text{-H})]$  kristallisieren als *trans*-Isomer, analog zu Verbindung **2**. Im Jahre 2004 konnte das erste Beispiel eines Tetracarbonylkomplexes des Typs  $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}\}_2(\mu\text{-PHR})(\mu\text{-H})]$  (R = Mes <sup>[21]</sup>) gefunden werden, der in kristalliner Form *cis*-Geometrie zeigt.

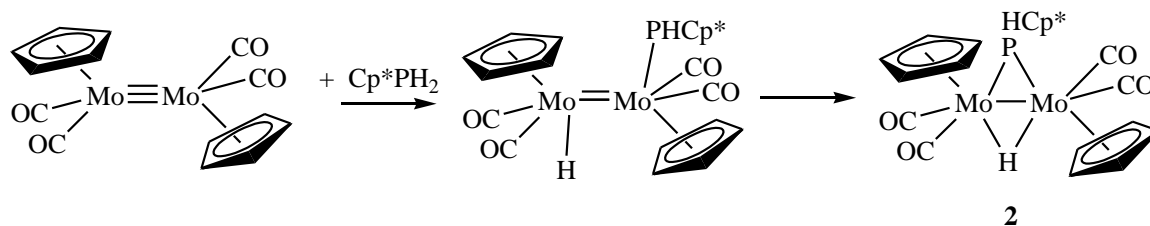
## Diskussion des Reaktionsverlaufs

Eine übliche Darstellungsmethode für Komplexe des Typs  $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}\}_2(\mu\text{-PHR})(\mu\text{-H})]$  (R = Me, Cy, Ph) ist die P-H-Addition des zugehörigen Phosphanes RPH<sub>2</sub> an die Mo≡Mo-Dreifachbindung in [Mo(CO)<sub>2</sub>Cp]<sub>2</sub>. Die Gruppe um Woodward postulierte den in **Schema 8** beschriebenen Reaktionsmechanismus <sup>[37]</sup>. Dabei konnte sowohl die Verbindung [Cp<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>(PPhH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] (**IX**) als auch  $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}\}_2(\mu\text{-PPh})(\mu\text{-H})]$  (**X**) isoliert werden (**Schema 8**). Ein ähnlicher Reaktionsverlauf wird auch für die Reaktion von Cp\*PH<sub>2</sub> mit [CpMo(CO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> vermutet, wobei es lediglich zur Bildung von **2** kommt.



**Schema 8:** Reaktion von [Mo<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>Cp<sub>2</sub>] mit PH<sub>2</sub>R (R = Ph) <sup>[37]</sup>

Bei Verbindung **2** handelt es sich auch formal um ein Produkt, bei dem die P-H-Funktion des Phosphanes  $\text{Cp}^*\text{PH}_2$  in einer Hydrophosphanierungsreaktion an die  $\text{Mo}\equiv\text{Mo}$ -Dreifachbindung in  $[\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Cp}]_2$  addiert wird (**Schema 9**).



**Schema 9:** Postulierter Bildungsweg von **2** in einer Hydrophosphanierungsreaktion

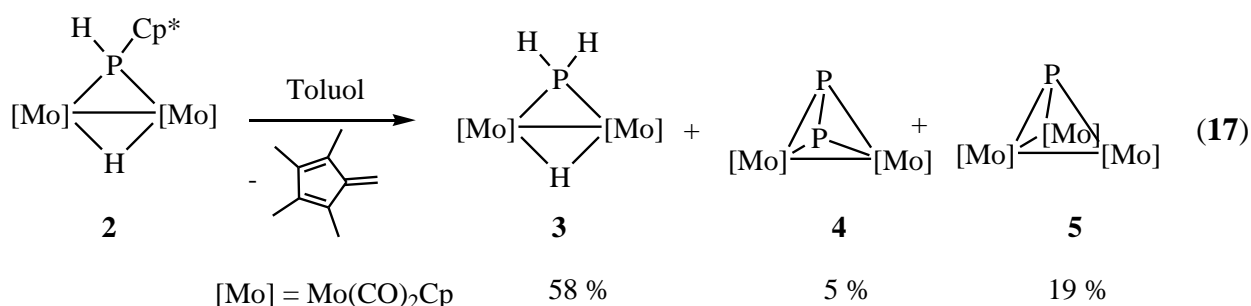
Da die Synthese von **2** ausgehend von  $[\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Cp}]_2$  und  $\text{Cp}^*\text{PH}_2$  unter Bildung des Intermediates  $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}(\text{PH}_2\text{Cp}^*)]_2$  verlaufen sollte, wurde in Reaktivitätsuntersuchungen die Stöchiometrie des Phosphanes geändert, um dessen Einflüsse auf den oben beschriebenen Reaktionsverlauf zu testen.

Versetzt man eine Lösung von  $[\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Cp}]_2$  in Toluol mit einem Äquivalent an Phosphan, so erhält man mit 89% Ausbeute Komplex **2**. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR detektiert keine weitere phosphorhaltige Verbindungen. Im Falle der Reaktion von  $[\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Cp}]_2$  mit zwei Äquivalenten  $\text{Cp}^*\text{PH}_2$  zeigt das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung neben der Resonanz für **2** als Produkt der Reaktion mit 91% Ausbeute zusätzlich noch die Resonanz für  $\text{Cp}^*\text{PH}_2$ .

Die hohe Ausbeute spreche für eine Hydrophosphanierungsreaktion bei der die P-H-Funktion von  $\text{Cp}^*\text{PH}_2$  an die  $\text{Mo}\equiv\text{Mo}$ -Dreifachbindung in  $[\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Cp}]_2$  addiert wird wie der in **Schema 9** postulierte Reaktionsverlauf.

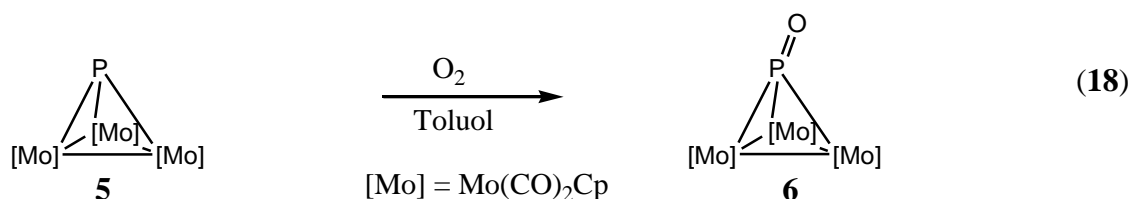
### 3.1.2 Thermolyse von $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}\}_2(\mu\text{-PHCp}^*)(\mu\text{-H})]$ (**2**)

Erhitzt man eine Lösung von  $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}\}_2(\mu\text{-PHCp}^*)(\mu\text{-H})]$  (**2**) in Toluol unter Rückfluss, so ist eine Reaktion zu beobachten, da sich innerhalb der Thermolyse eine Farbänderung der Reaktionsmischung von rot nach braun vollzieht. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt Resonanzen dreier Produkte und nach chromatographischer Aufarbeitung können die Komplexe  $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}\}_2(\mu\text{-PH}_2)(\mu\text{-H})]$  (**3**)<sup>[34,39]</sup>,  $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu, \eta^2\text{-P}_2)]$  (**4**)<sup>[42]</sup> und  $[\text{P}\{\text{Mo}(\text{Cp}(\text{CO})_2)_3\}]$  (**5**)<sup>[43]</sup> in mäßigen bis guten Ausbeuten erhalten werden (**Gleichung 17**).



Führt man die Reaktion in Toluol- $d_8$  durch kann man nach dem Abkondensieren der Reaktionslösung das Pentamethylfulven mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie ( $\delta = 1.70$  ppm (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.86 ppm (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ) und 5.33 ppm (s, 2H,  $\text{C}=\text{CH}_2$ )<sup>[44]</sup>) und Massenspektrometrie (Molekülionenpeak bei  $m/z = 134$ ) nachweisen, d.h. **3** ist das Produkt der Fulveneliminierung. Die entstandenen Komplexe **3**, **4** und **5** sind in unpolaren Lösungsmitteln wie Toluol nur mäßig, aber in polaren Solventien wie  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gut löslich. Aus Toluol erhält man bei  $-25^\circ\text{C}$  für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **3**, **4** bzw. **5**, die anhand ihrer Zelldaten identifiziert wurden.

Die Verbindung  $[\text{P}\{\text{MoCp}(\text{CO})_2\}_3]$  (**5**) ist unter Inertgasbedingungen für längere Zeit haltbar, wird aber innerhalb kurzer Zeit bei Einwirkung von Luftsauerstoff zu  $[\text{Mo}_3\text{Cp}_3(\text{CO})_6(\mu_3\text{-PO})]$  (**6**)<sup>[45]</sup> oxidiert. Der entstandene Komplex kann durch Lagerung bei  $-25^\circ\text{C}$  in wenig THF als grüne Einkristalle erhalten werden (**Gleichung 18**).



Im Rahmen bereits durchgeführter Untersuchungen zur Reaktivität der Verbindung  $[\text{P}\{\text{MoCp}(\text{CO})_2\}_3]$  hat die Gruppe um Mays gezeigt, dass jene Verbindung selektiv mit

Luftsauerstoff zu  $[\text{Mo}_3\text{Cp}_3(\text{CO})_6(\mu_3\text{-PO})]$  reagieren kann <sup>[45]</sup>. Der Komplex  $[\text{Mo}_3\text{Cp}_3(\text{CO})_6(\mu_3\text{-PO})]$  wurde von *Mays* durch die Reaktion von  $[\text{P}\{\text{Mo}(\text{Cp}(\text{CO})_2)\}_3]$  mit Luftsauerstoff synthetisiert, und dessen Struktur bestimmt. Der Vergleich der beiden Molekülstrukturen zeigt, dass die Bindungslängen der zentralen MoP-Einheit nahezu identisch sind <sup>[45]</sup>. Auf Grund verschiedener Lösungsmittel im Kristallgitter kristallisieren die Verbindungen in kristallographisch unterschiedlichen Raumgruppen. Die von *Mays* publizierte Verbindung  $[\text{Mo}_3\text{Cp}_3(\text{CO})_6(\mu_3\text{-PO})]\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$  kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe  $\text{Pna}2_1$ . Die in dieser Arbeit erhaltene Verbindung  $[\text{Mo}_3\text{Cp}_3(\text{CO})_6(\mu_3\text{-PO})]\cdot\text{THF}$  kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $\text{C } 2/c$ .

Aus der Literatur sind die Komplexe **3**, **4** und **5** bereits bekannt. Die Verbindung  $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}\}_2(\mu\text{-PH}_2)(\mu\text{-H})]$  (**3**) wurde erstmals von *Ebsworth* bei der Reaktion von  $[\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Cp}]_2$  mit  $\text{PH}_3$  NMR-spektroskopisch nachgewiesen <sup>[34]</sup>. Eine alternative Synthese von **3** wurde von *Mays et al.* entwickelt. Bei Umsetzung von  $[\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{Cp}_2(\mu, \eta^2\text{-P}_2)]$  mit KOH bildet sich das Anion  $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}\}_2(\mu\text{-PH}_2)]^-$ , welches mit  $\text{HBF}_4\cdot\text{OEt}_2$  unter Bildung von **3** protoniert werden kann <sup>[39]</sup>. Auf einem anderen Weg konnte im eigenen Arbeitskreis Verbindung **3** ausgehend von  $[\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Cp}]_2$ ,  $\text{LiP}(\text{SiMe}_2)_2$ , MeOH und  $\text{HBF}_4$  in einer Eintopfreaktion in guten Ausbeuten erhalten werden <sup>[46]</sup>.

Der erste strukturell charakterisierte  $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu, \eta^2\text{-P}_2)]$ -Komplex (**4**) wurde von *Scherer* durch die Reaktion von  $[\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Cp}]_2$  mit  $\text{P}_4$  synthetisiert und charakterisiert <sup>[42]</sup>. *Ziegler et al.* synthetisierte den Komplex  $[\text{P}\{\text{MoCp}(\text{CO})_2\}_3]$  <sup>[43]</sup> (**5**) durch die Reaktion von drei Äquivalenten  $\text{Na}[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}]$  mit  $\text{PCl}_3$ . Die experimentell bestimmten analytischen Daten der Verbindungen **3**, **4** und **5** sind in **Tabelle 1** zusammengefasst. Die nachfolgend aufgeführten Daten stimmen gut mit den in der Literatur berichteten überein <sup>[39, 42, 43]</sup>.



Verbindung	3	4	5
<sup>1</sup> H-NMR	$\delta = -12.95$ (d, $^2J_{P,H} = 39$ Hz, 1H, MoHMo), $4.83$ (d, $^1J_{P,H} = 353$ Hz, 2H, PH <sub>2</sub> ), $5.11$ (s, 10H, C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )	$\delta = 4.55$ (s, 10H, C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )	$\delta = 5.09$ (s, 15H, C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )
<sup>31</sup> P-NMR	$\delta = 34.3$ (dt, $^1J_{P,H} = 353$ Hz, $^2J_{P,H} = 39$ Hz)	$\delta = -46.1$ (s)	$\delta = 572.1$ (s)
<sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H}-NMR	$\delta = 34.3$ (s)	$\delta = -46.1$ (s)	$\delta = 572.1$ (s)
IR $\tilde{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ]	1942 (s, CO), 1870 (s, CO) 2305 (br, PH <sub>2</sub> )	1965 (s, CO), 1914 (s, CO)	1975(w, CO), 1935 (s, CO), 1890 (br, CO), 1879 (br, CO), 1831 (s, CO)
Ausbeute	58.4 %	5.2 %	19.0 %

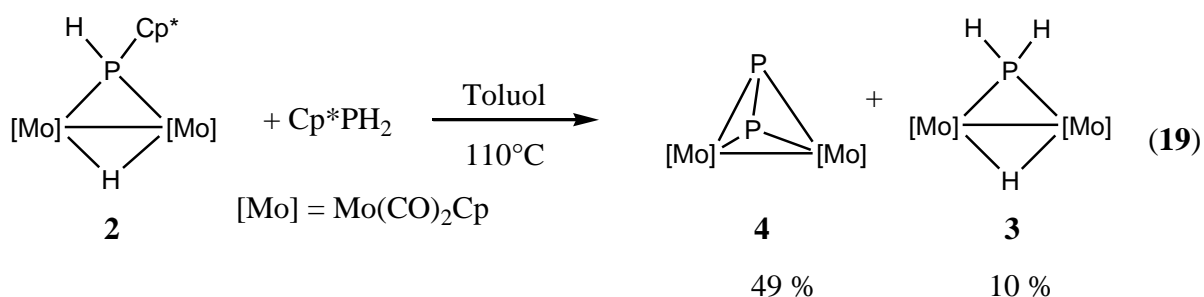
Tabelle 1: Spektroskopische und analytische Daten von Verbindung 3, 4 und 5

## Diskussion des Reaktionsverlaufes

Bei der Thermolyse von  $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}\}_2(\mu\text{-PHCp}^*)(\mu\text{-H})]$  (**2**) bildet sich als Hauptprodukt die Stammverbindung  $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}\}_2(\mu\text{-PH}_2)(\mu\text{-H})]$  (**3**) durch Eliminierung von Pentamethylfulven. Das eliminierte Pentamethylfulven konnte durch Massenspektrometrie (Molekülionenpeak bei  $m/z = 134$ ) und NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Um auszuschließen, dass das zweite Proton am Phosphor in **3** nicht vom Lösungsmittel Toluol übertragen wurde, wurde die Thermolyse in deuteriertem Toluol durchgeführt. Bei der Thermolyse von **2** in deuterierten Toluol wurde wieder **3** erhalten, und nicht das deuterierte Derivat. Dies belegt, dass das zweite Wasserstoffatom an der PH<sub>2</sub>-Gruppe vom Cp\*-Fragment stammt.

### 3.1.3 Die Reaktion von $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}\}_2(\mu\text{-PHCp}^*)(\mu\text{-H})]$ mit $\text{Cp}^*\text{PH}_2$

Versetzt man eine Lösung von **2** in Toluol bei 0°C mit einer Lösung von  $\text{Cp}^*\text{PH}_2$  in Toluol, so ist über einen Zeitraum von 24 Stunden keine Reaktion zu beobachten, im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung liegen beide Eduktsignale nebeneinander vor. Erhöht man die Reaktionstemperatur auf 110°C erfolgt innerhalb von zwei Stunden eine Reaktion. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung liegt nur noch ein Hauptsignal vor. Nach chromatographischer Aufarbeitung kann der Komplex  $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu, \eta^2\text{-P}_2)]$  (**4**) <sup>[42]</sup> als Hauptprodukt isoliert werden. Der Komplex  $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}\}_2(\mu\text{-PH}_2)(\mu\text{-H})]$  (**3**) <sup>[34,39]</sup>, wie er analog in der Thermolyse von **2** entsteht, wird nur in geringer Menge gebildet (**Gleichung 19**).



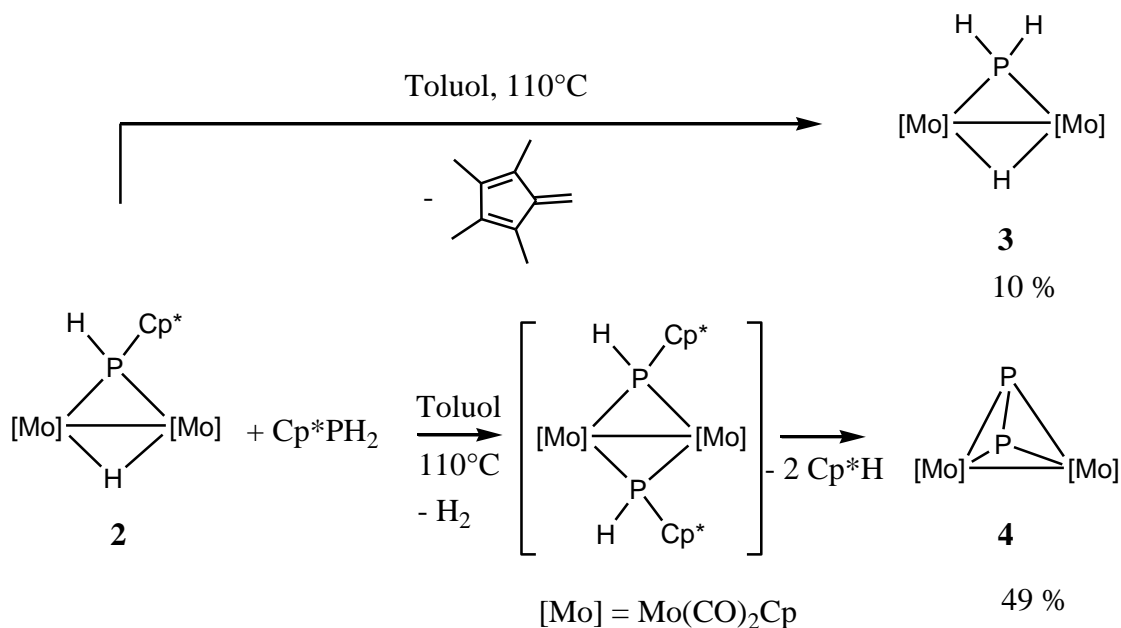
Daneben wurde in dem  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum freies  $\text{Cp}^*\text{H}$  <sup>[47]</sup> beobachtet. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) zeigt die drei Resonanzen des Pentamethylcyclopentadiens bei  $\delta = 1.00$  (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.7$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.75 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ) und 1.81 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ) und 2.42 ppm (q,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.5$  Hz 1H, CH). Aufgrund der geringen Menge von gebildeten  $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}\}_2(\mu\text{-PH}_2)(\mu\text{-H})]$  (**3**) konnte kein aussagekräftiges  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum einer Pentamethylfulven-Eliminierung erhalten werden.

Die isolierten Kristalle von **4** sind unter Inertgasbedingungen für längere Zeit haltbar. Die analytischen Daten von **4** sind in **Abschnitt 3.1.2, Tabelle 1** zusammengefasst. Der Komplex  $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu, \eta^2\text{-P}_2)]$  wurde von *Scherer* durch die Reaktion von  $[\text{MoCp}(\text{CO})_2]_2$  mit  $\text{P}_4$  synthetisiert <sup>[42]</sup>, und dessen Struktur bestimmt. Der Vergleich der beiden Molekülstrukturen zeigt, dass die Bindungslängen der zentralen  $\text{Mo}_2\text{P}_2$ -Einheit nahezu identisch sind.

## Diskussion des Reaktionsverlaufes

Als ersten Schritt der Reaktion könnte man die Ausbildung des Intermediates  $[\{\text{CpMo}(\text{CO})_2\}_2(\mu\text{-PHCp}^*)]_2$  annehmen. Dieses kann in einer intramolekularen  $\text{Cp}^*\text{H}$ -Eliminierung zu dem bekannten Tetraedran-Komplex  $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu, \eta^2\text{-P}_2)]$  (**4**) reagieren (**Schema 9**). Das Nebenprodukt  $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}\}_2(\mu\text{-PH}_2)(\mu\text{-H})]$  (**3**), dass als Hauptprodukt der reinen Thermolyse von  $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}\}_2(\mu\text{-PHCp}^*)(\mu\text{-H})]$  (**2**) beobachtet wird, kann durch Eliminierung von Pentamethylfulven aus **2** erklärt werden.

Der vorgeschlagene Bildungsweg wird durch das Nachweisen von  $\text{Cp}^*\text{H}$  aus der Reaktionslösung mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie unterstützt. Zusätzlich kann das Hauptprodukt **4** in 49 % Ausbeute isoliert werden, während bei der reinen Thermolyse die Ausbeute nur 5% beträgt (**Schema 10**).



**Schema 10:** Vermuteter Bildungsweg von **3** und **4** in der Reaktion von **2** mit  $\text{Cp}^*\text{PH}_2$



## Diskussion des Reaktionsverlaufes

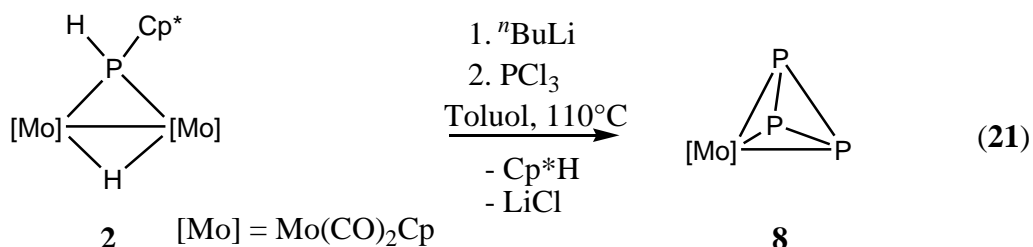
Der Verlauf der Umsetzung von  $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}\}_2(\mu\text{-PHCp}^*)(\mu\text{-H})]$  (**2**) mit  $\text{Cp}^*\text{AsH}_2$  sollte dem in **Abschnitt 3.1.3, Schema 10** beschriebenen Bildungsweg ähneln. Auch bei dieser Reaktion konnte die Bildung von  $\text{Cp}^*\text{H}$  NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden.

Während eine Bildung eines gemischten Arsen-Phosphor-Komplexes  $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu, \eta^2\text{-PAs})]$  bislang nicht beobachtet werden konnte, reagiert  $\text{Cp}^*\text{AsH}_2$  mit **2** zu den homoleptischen Komplexen  $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu, \eta^2\text{-P}_2)]$  (**4**) und  $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu, \eta^2\text{-As}_2)]$  (**7**). Möglicherweise findet ein intermolekularer Austausch der  $\text{Cp}^*\text{EH}$  ( $\text{E} = \text{P}, \text{As}$ )-Fragmente in dem intermediär gebildeten  $[\{\text{CpMo}(\text{CO})_2\}_2(\mu\text{-PHCp}^*)(\mu\text{-AsHCp}^*)]$  statt.

### 3.1.5 Die Reaktion von $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}\}_2(\mu\text{-PHCp}^*)(\mu\text{-H})]$ (**2**) mit $\text{PCl}_3$

Mays konnte zeigen, dass  $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}\}_2(\mu\text{-PH}_2)(\mu\text{-H})]$  (**2**) in  $\text{Li}[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}\}_2(\mu\text{-PH}_2)]$  überführt werden kann, dass bei Raumtemperatur mit  $\text{ECl}_3$  ( $\text{E} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$ ) zu  $[\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{Cp}_2(\mu, \eta^2\text{-EP})]$  reagiert <sup>[50]</sup>. Ein analoges Reaktionsverhalten wurde auch für **2** vermutet.

Die Umsetzung von **2** mit einem Äquivalent *n*-BuLi in Toluol und anschließender Thermolyse des Reaktionsgemisches in Gegenwart eines Äquivalents an  $\text{PCl}_3$  führt zu der Verbindung  $[\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Cp}(\eta^3\text{-P}_3)]$  (**8**) wie  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen der Reaktionslösung zeigen (**Gleichung 21**).



Führt man die Reaktion bei Raumtemperatur durch, so beobachtet man ein komplexes Reaktionsgemisch, in welchem keine Reaktionsprodukte identifiziert werden können.

Nach dem Abfiltrieren des unlöslichen, ausgefallenen Feststoffes aus der Thermolyseumsetzung kann Verbindung **8** nach säulenchromatographischer Aufarbeitung als gelber Feststoff in mäßigen Ausbeuten isoliert werden. Daneben wurde in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren freies  $\text{Cp}^*\text{H}$  beobachtet, welches auch im EI-Massenspektrum detektiert wurde. Im FD-Massenspektrum von **8** wird das Molekülion bei  $m/z = 310$  mit der erwarteten Isotopenverteilung detektiert.

Der Komplex  $[\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Cp}(\eta^3\text{-P}_3)]$  wurde erstmals von Scherer *et al.* durch die Reaktion von weißem Phosphor mit  $[\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo}]_2$  synthetisiert <sup>[51]</sup>. Er konnte in diesem Zusammenhang Verbindung **8** als Nebenprodukt in 5%iger Ausbeute erhalten.

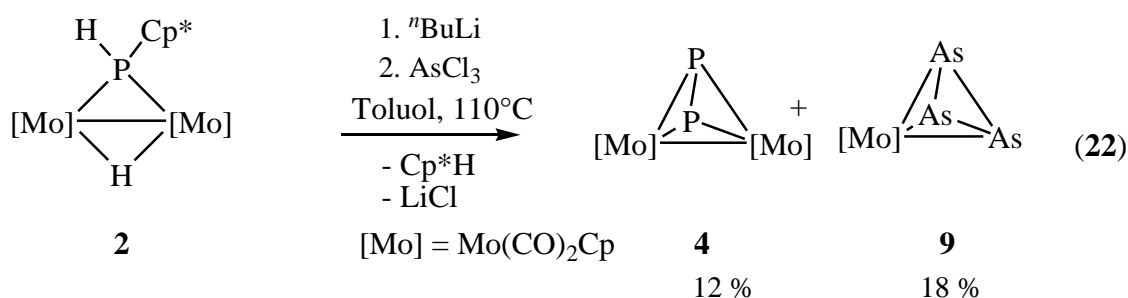
Das IR-Spektrum von **8** zeigt zwei charakteristische CO-Valenzschwingungen bei 1977 und  $1942 \text{ cm}^{-1}$ . Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist ein Singulett bei  $\delta = -349 \text{ ppm}$  zu sehen. Das Signal für die Cyclopentadienylgruppe wird im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 5.19 \text{ ppm}$  beobachtet.

## Diskussion des Reaktionsverlaufes

Bei Komplex **8** handelt es sich um ein mögliches Folgeprodukt der Reaktion von  $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu, \eta^2\text{-P}_2)]$  (**4**) mit  $\text{PCl}_3$  wobei formal eine  $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}]$ -Einheit durch ein Phosphoratom ersetzt wird. Im eigenen Arbeitskreis gelang es, durch Reaktion von  $[\text{Cp}_2\text{Cr}_2(\text{CO})_4(\mu, \eta^2\text{-P}_2)]$  und  $\text{PCl}_3$  den cyclo- $\text{P}_3$ -Ligand-Komplex  $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Cp}(\eta^3\text{-P}_3)]$  darzustellen <sup>[52]</sup>. In den Untersuchungen zum Reaktionsverlauf zu Verbindung **8** wurde  $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu, \eta^2\text{-P}_2)]$  (**4**) mit  $\text{PCl}_3$  umgesetzt. Die gewünschte Reaktion zu  $[\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Cp}(\eta^3\text{-P}_3)]$  (**8**) wird dabei beobachtet. In dem  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung sieht man neben dem Signal des Eduktes nur das Signal für **8** bei  $\delta = -349$  ppm.

### 3.1.6 Die Reaktion von $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}\}_2(\mu\text{-PCp}^*\text{H})(\mu\text{-H})]$ (**2**) mit $\text{AsCl}_3$

Zur Untersuchung der Reaktivität von  $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}\}_2(\mu\text{-PHCp}^*)(\mu\text{-H})]$  (**2**) bzw.  $\text{Li}[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}\}_2(\mu\text{-PHCp}^*)]$  gegenüber  $\text{AsCl}_3$  wurde dieses in Toluol mit einer äquimolaren Menge an  $\text{AsCl}_3$  bei  $110^\circ\text{C}$  umgesetzt. Nach Filtration des Reaktionsgemisches und Aufarbeitung können die Verbindungen  $[\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{Cp}_2(\mu, \eta^2\text{-P}_2)]$  (**4**) und  $[\text{Mo}(\text{CO})\text{Cp}(\eta^3\text{-As}_3)]$  (**9**) in mäßigen Ausbeuten erhalten werden (**Gleichung 22**).



Der entstandene Komplex **9** ist in Toluol und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gut, in *n*-Hexan nur schlecht löslich. In dem Massenspektrum der Verbindung **9** ist der Molekülionenpeak bei  $m/z = 443$  mit dem erwarteten Isotopenmuster sichtbar.

Wichtige Arbeiten auf dem Gebiet der Darstellung von zweikernigen Komplexen der Elemente Molybdän und Phosphor bzw. Arsen als Brückenliganden stammen von *Ziegler et al.*, die intensiv die Synthese solcher Verbindungen untersuchten. So stellte *Ziegler et al.* 1991 den Komplex  $[\text{Mo}(\text{CO})\text{Cp}(\eta^3\text{-As}_3)]$  dar. Im Rahmen dieser Arbeit gelang ihnen die Darstellung dieser Verbindung durch Reaktion von  $[\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Cp}]_2$  mit Realgar<sup>[53]</sup>.

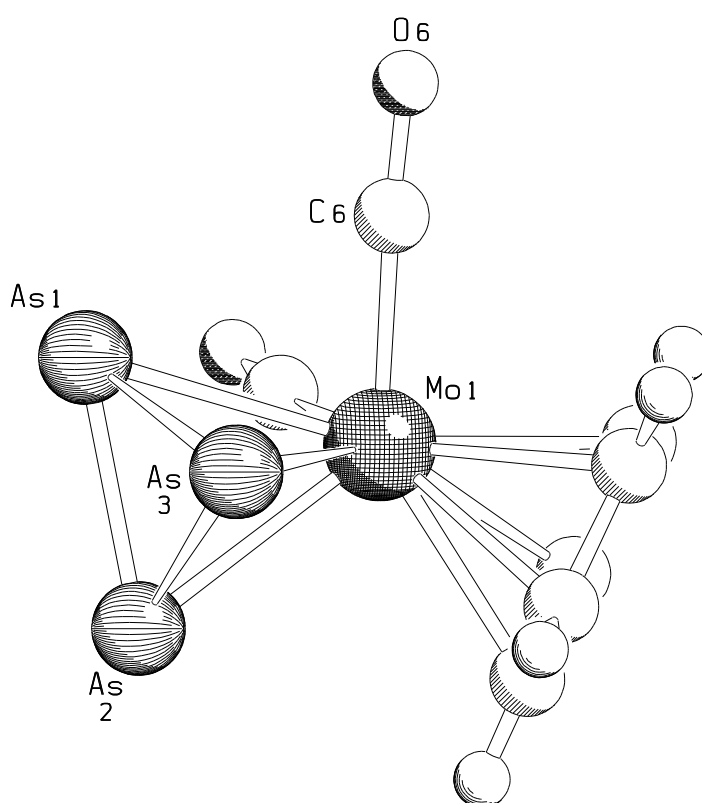
Das IR-Spektrum von **9** zeigt die beiden charakteristischen CO-Valenzschwingungen bei  $1958$  und  $1880 \text{ cm}^{-1}$ . Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum wird das Signal der Cp-Gruppe als Singulett bei  $\delta = 5.15 \text{ ppm}$  beobachtet. Die  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopischen Untersuchungen der Reaktion von **2** mit  $\text{AsCl}_3$  bestätigen die Bildung des freien  $\text{Cp}^*\text{H}$ .



## Die Molekülstruktur von $[\text{CpMo}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-As}_3)]$ (**9**)

Der  $[\text{CpMo}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-As}_3)]$ -Komplex wurde erstmals von Ziegler *et al.* durch die Reaktion von  $[\text{MoCp}(\text{CO})_2]_2$  mit  $\text{As}_4\text{S}_4$  synthetisiert und charakterisiert <sup>[53]</sup>. Bisher wurde der Komplex jedoch nicht strukturell charakterisiert.

Aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  erhält man von Verbindung **9** bei  $-25^\circ\text{C}$  für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle in Form von gelber Platten. Sie kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe  $\text{Pca}2_1$  mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur ist in **Abbildung 6** dargestellt.



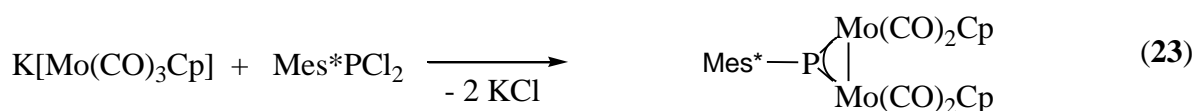
**Abbildung 6:** Molekülstruktur von **9** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und –winkel  $[\circ]$ : Mo(1)-As(1) 2.696(2), Mo(1)-As(2) 2.6489(15), Mo(1)-As(3) 2.6347(18), As(1)-As(2) 2.363(2), As(1)-As(3) 2.359(2), As(2)-As(3) 2.387(2), As(1)-Mo(1)-As(2) 52.47(5), As(1)-Mo(1)-As(3) 52.52(5), As(2)-Mo(1)-As(3) 53.71(5)

Zentrales Strukturelement von **9** ist ein verzerrtes  $\text{MoAs}_3$ -Tetraeder. Der cyclo- $\text{As}_3$  Ligand ist  $\eta^3$  an Mo koordiniert. Die Mo-As-Bindungslängen von **9** mit 2.696(2) bis 2.6347(18)  $\text{\AA}$  stimmen gut mit den für  $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Mo}(\text{As}_3)]$  mit 2.706(2) bis 2.639(1)  $\text{\AA}$  berichteten überein

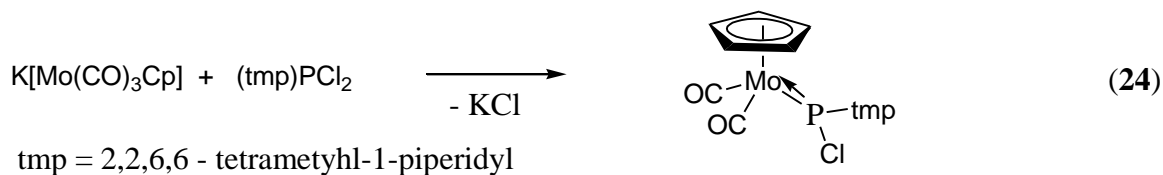
<sup>[54]</sup>. Eine weitere strukturelle Gemeinsamkeit zeigen die As-As-Bindungslängen mit 2.387(2) bis 2.359(2) Å für **9** und 2.377(2) bis 2.372(1) Å für Verbindung [Cp\*(CO)<sub>2</sub>Mo(As<sub>3</sub>)].

### 3.2 Untersuchungen zur Darstellung von [Cp\*P{Mo(CO)<sub>2</sub>Cp}<sub>2</sub>] (**14**)

1985 gelang der Gruppe um *Cowley* der Zugang zu dem Phosphinidenkomplex [Mes\*P{Mo(CO)<sub>2</sub>Cp}<sub>2</sub>] durch die Umsetzung von Mes\*PCl<sub>2</sub> mit zwei Äquivalenten K[Mo(CO)<sub>3</sub>Cp] (**Gleichung 23**) <sup>[15]</sup>.



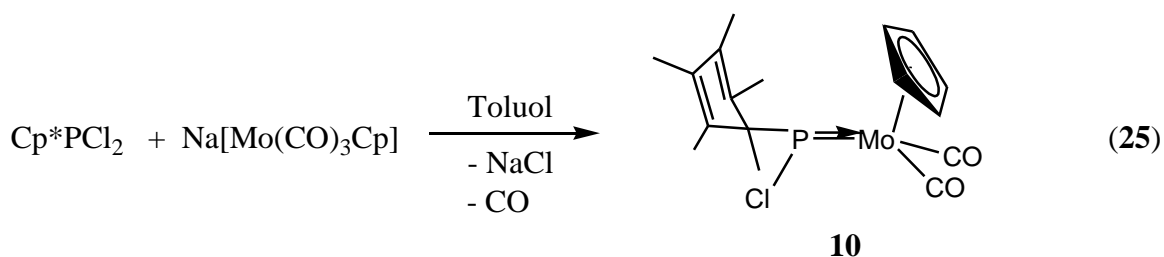
Der gleichen Gruppe gelang es 1988 den neutralen Chlorphospidokomplex [CpMo(CO)<sub>2</sub>{P(Cl)(tmp)}] durch die Umsetzung von (tmp)PCl<sub>2</sub> (tmp = 2,2,6,6 – tetramethyl-1-piperidyl) mit K[Mo(CO)<sub>3</sub>Cp] darzustellen <sup>[55]</sup> (**Gleichung 24**).



Analog zur Reaktion (**Gleichung 23**) von *Cowley et al.* sollte ein Äquivalent an Cp\*PCl<sub>2</sub> mit Na[Mo(CO)<sub>3</sub>Cp] zur Reaktion gebracht werden. Das hierbei erwartete Produkt [Cl(Cp\*)PMo(CO)<sub>2</sub>Cp] (**10**), sollte in einem zweiten Schritt nochmals mit Na[Mo(CO)<sub>3</sub>Cp] zu dem Phosphinidenkomplex [Cp\*P{Mo(CO)<sub>2</sub>Cp}<sub>2</sub>] (**14**) umgesetzt werden. Des Weiteren sollte der Phosphinidenkomplex **14** direkt durch die Variation der Menge an eingesetztem Na[Mo(CO)<sub>3</sub>Cp] dargestellt werden.

### 3.2.1 Reaktion von $\text{Cp}^*\text{PCl}_2$ und $\text{Na}[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}]$ im Verhältnis 1:1

Versetzt man eine Suspension von  $\text{Na}[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}]$  in Toluol bei  $0^\circ\text{C}$  mit einer Lösung von  $\text{Cp}^*\text{PCl}_2$  in Toluol erfolgt ein Farbumschlag von hellgelb nach rot. Der entstandene Komplex  $[\text{Cl}(\text{Cp}^*)\text{PMo}(\text{CO})_2\text{Cp}]$  (**10**) ist in Toluol mäßig, in unpolaren Lösungsmitteln schlecht löslich und kann durch Kristallisation mit  $\text{Et}_2\text{O}$  bei  $-25^\circ\text{C}$  in guten Ausbeuten erhalten werden (**Gleichung 25**).



In dem EI-Massenspektrum von **10** ist kein Molekülionenpeak zu detektieren, man erkennt in dem Spektrum charakteristische Fragmentierungen. Der Basispeak kann dem  $([\text{M}]^+ - \text{PCp}^*\text{Cl})$ -Kation bei  $m/z = 219$  zugeordnet werden.

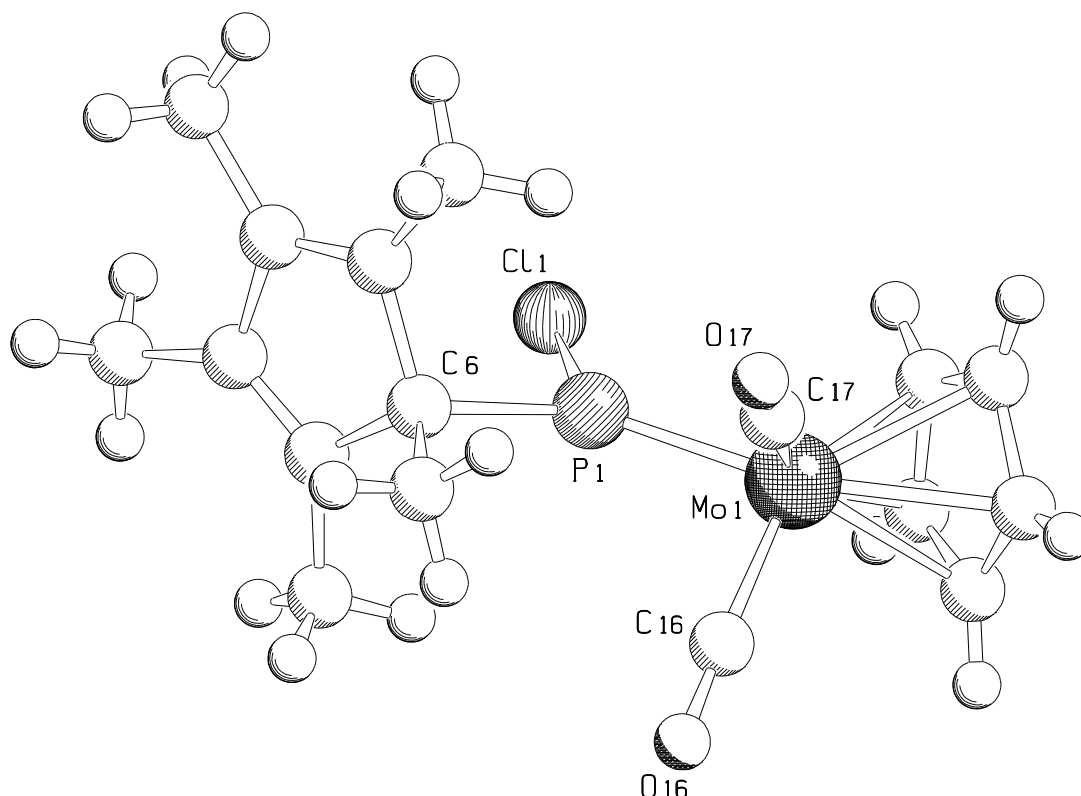
In der Literatur findet man weitere Beispiele analoger Komplexe. Komplexe dieses Typs wurden von Cowley<sup>[55]</sup>, Paine<sup>[56]</sup>, und später auch von Malisch<sup>[57]</sup> untersucht. Beispielsweise wurde der Phospheniumionkomplex  $[\text{CpMo}(\text{CO})_2\{\text{PCl}(\text{tmp})\}]$  von Cowley durch die Reaktion von  $(\text{tmp})\text{PCl}_2$  mit  $\text{K}[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}]$  nach **Gleichung 24** dargestellt<sup>[55]</sup>.

Der isolierte Komplex **10** zeigt im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein Singulett bei  $\delta = 208$  ppm, der mit dem von Cowley berichtete chemische Verschiebung für  $[\text{CpMo}(\text{CO})_2\{\text{PCl}(\text{tmp})\}]$  ( $\delta = 218$  ppm) gut übereinstimmt<sup>[55]</sup>. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **10** zeigt die  $\text{CH}_3$ -Gruppen des  $\sigma$ -gebundenen  $\text{Cp}^*$ -Restes als Dublett bei  $\delta = 1.39$  ppm ( $^3J_{\text{P,H}} = 14$  Hz) und als Singulett bei  $\delta = 1.54, 1.62, 1.70$  und  $1.91$  ppm. Das Signal des Cyclopentadienyl-Substituenten wird bei  $\delta = 4.67$  detektiert. Die Tatsache, dass fünf Signale für die  $\text{CH}_3$ -Gruppen des  $\text{Cp}^*$ -Fragments beobachtet werden ist auf die eingeschränkte (verhinderte) Rotation des  $\text{Cp}^*$ -Restes zurückzuführen.

Die Lage der zwei Carbonyl-Banden im IR-Spektrum von **10** ( $1960$  und  $1904\text{ cm}^{-1}$ ) ist dem bereits bekannten Komplex  $[\text{Cl}(\text{Mes}^*)\text{PMo}(\text{CO})_2\text{Cp}]$  ( $1972$  und  $1909\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[57]</sup> sehr ähnlich.

**Die Molekülstruktur von  $[\text{Cl}(\text{Cp}^*)\text{PMo}(\text{CO})_2\text{Cp}]$  (**10**)**

Aus  $\text{Et}_2\text{O}$  erhält man von Verbindung **10** bei  $-25^\circ\text{C}$  für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle in Form von violetter Platten. Sie kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur ist in **Abbildung 7** dargestellt.



**Abbildung 7:** Molekülstruktur von **10** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und –winkel [ $^\circ$ ]: Mo(1)-P(1) 2.208(2), Cl(1)-P(1) 2.064(2), Mo(1)-P(1)-Cl(1) 122.52(10)

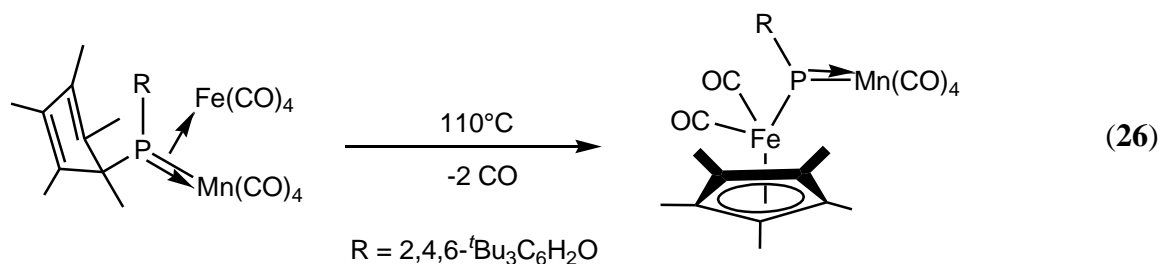
Zentrales Strukturelement von Verbindung **10** ist das trigonal-planar koordinierte Phosphoratom, das von einem  $\text{Cp}^*$ , Cl und einem  $\text{CpMo}(\text{CO})_2$ -Fragment koordiniert ist. Die Summe der Bindungswinkel am Phosphor beträgt  $360^\circ$ . Die Molybdän-Phosphorbindungs­länge beträgt 2.208(2)  $\text{\AA}$  und ist erheblich kürzer als eine typische Molybdän-Phosphor-Einfachbindung (2.40 – 2.57  $\text{\AA}$ ), dass einen erheblichen Mehrfachbindungscharakter der Verbindung vermuten lässt. Die 18-Elektronenregel fordert bei **10** eine Mehrfachbindung an das Metallatom, was durch die Bildung einer normal

kovalenten Mo-P-Bindung und einer zusätzlichen Koordination des freien Elektronenpaares des Phosphoratoms zum Molybdän erfüllt wird.

In dem von *Cowley* vorgestellten Komplex  $[\text{CpMo}(\text{CO})_2\{\text{PCl}(\text{tmp})\}]$  <sup>[55]</sup> wird ebenfalls ein Mo-P-Mehrfachbindungscharakter postuliert mit einer kurzen Mo-P-Bindungslänge von 2.214(2) Å. Dieser Komplex besitzt weitere strukturelle Gemeinsamkeiten mit Verbindung **10**, wie die trigonal-planare Geometrie am Phosphoratom. Die Summe der Bindungswinkel am Phosphor in beiden Verbindungen beträgt 360°.

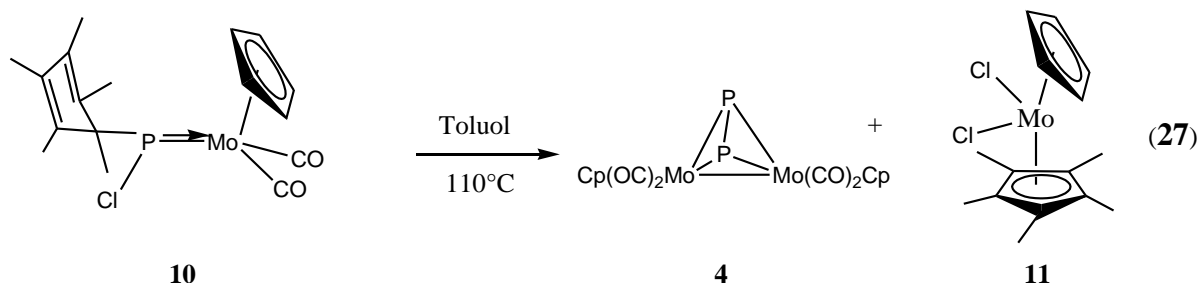
### 3.2.2 Thermolyse von $[\text{Cl}(\text{Cp}^*)\text{PMo}(\text{CO})_2\text{Cp}]$ (**10**)

Wie bereits erwähnt besitzt der  $\sigma$ -gebundene  $\text{Cp}^*$ -Rest eine ausgeprägte Wanderungstendenz in die  $\eta^5$ -Koordination an ein Übergangsmetall. So konnte *Lang et al.* durch Thermolyse des Komplexes  $[\text{R}(\text{Cp}^*)\text{PMn}(\text{CO})_4]\text{Fe}(\text{CO})_4$  ( $\text{R} = 2,4,6\text{-}^t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O}$ ) in siedendem Toluol der zweikernige Phosphinidenkomplex  $[\text{RP}\{\text{Mn}(\text{CO})_4\}\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\}]$  durch intramolekulare  $\text{Cp}^*$ -Wanderung erhalten werden (**Gleichung 26**)<sup>[58]</sup>.



Im Rahmen der Untersuchungen sollte der Komplex  $[\text{Cl}(\text{Cp}^*)\text{PMo}(\text{CO})_2\text{Cp}]$  (**10**) analog **Gleichung 26** durch thermische Reaktionsbedingungen aktiviert werden und der Reaktionsverlauf auf eine mögliche  $\sigma$ -Wanderung des  $\text{Cp}^*$ -Restes aus **10** untersucht werden.

Erhitzt man eine Lösung von **10** in Toluol unter Rückfluss, so ist nach zwei Stunden eine Reaktion zu beobachten, da sich innerhalb dieses Zeitraums eine Farbänderung der Reaktionsmischung von rot nach braun vollzieht. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt die Resonanz von  $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu, \eta^2\text{-P}_2)]$  (**4**) und zweier weiterer nicht identifizierte Signale. Nach dünnschichtchromatographischer Aufarbeitung der Reaktionsmischung kann man neben Verbindung **4** den Komplex  $[\text{Cp}^*\text{MoCpCl}_2]$  (**11**) als braunen Feststoff in mäßigen Ausbeuten isolieren (**Gleichung 27**).



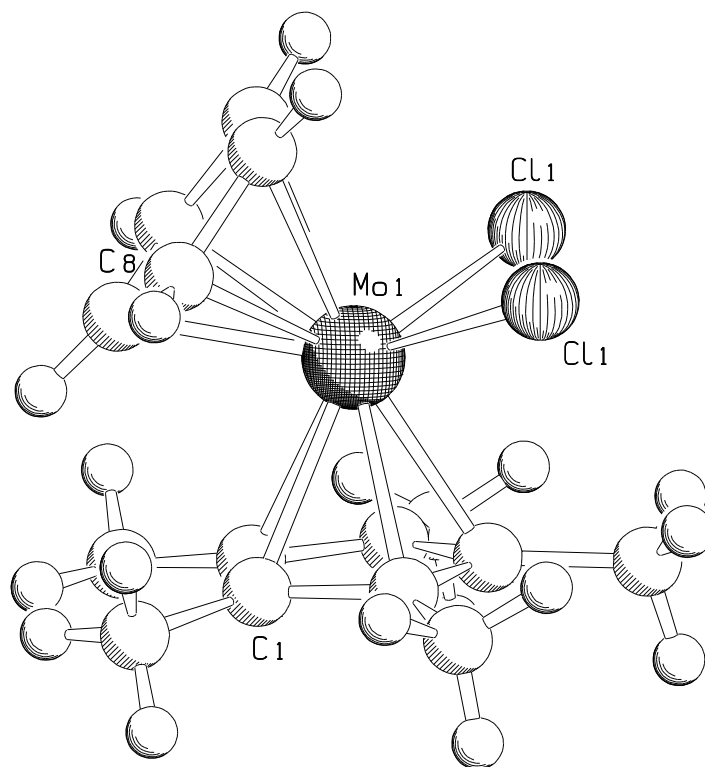
Die Verbindung **11** ist in polaren Lösungsmitteln gut löslich, mäßig löslich in Toluol und schwer löslich in *n*-Hexan. In der Literatur findet man weitere Beispiele analoger Komplexe. *Cooper* berichtete 1967 über den Sandwich-Komplex  $\text{Cp}_2\text{MoCl}_2$ , der aus dem

Dihydridokomplex  $\text{Cp}_2\text{MoH}_2$  in Gegenwart eines halogenierten Lösungsmittels wie  $\text{CHCl}_3$  entsteht <sup>[59]</sup>.

Der Moleküllenpeak ist in dem EI-Massenspektrum von **11** bei  $m/z = 368$  detektierbar. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **11** zeigt die  $\text{CH}_3$ -Gruppen des  $\text{Cp}^*$ -Restes als Singulett bei  $\delta = 1.97$  ppm, das Signal für die Protonen des Cp-Restes ist bei  $\delta = 5.95$  ppm sichtbar.

### Die Molekülstruktur von $[\text{Cp}^*\text{MoCpCl}_2]$ (**11**)

Aus Toluol erhält man von Verbindung **11** bei  $-25^\circ\text{C}$  für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle in Form von brauner Platten. Sie kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe  $Pnma$  mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 8 dargestellt.



**Abbildung 8:** Molekülstruktur von **11** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und –winkel [ $^\circ$ ]:  $\text{Mo}(1)\text{-Cl}(1)$  2.4794(19),  $\text{Mo}(1)\text{-C}(9)$  2.3809(68),  $\text{Mo}(1)\text{-C}(1)$  2.3767(69),  $\text{Cl}(1)\text{-Mo}(1)\text{-Cl}(1)$  81.198(59).

Verbindung **11** ist ein monomerer Sandwich-Komplex mit gemischten Cp-Liganden des Typs  $\text{Cp}^x_2\text{MX}_2$ , wobei das Mo verzerrt tetraedrisch koordiniert ist. Im Gegensatz zu Ferrocen sind

in **11** die Cp und Cp\*-Liganden abgewinkelt mit einem M1-Mo-M2-Winkel von  $49.3^\circ$  (M1 und M2: Mittelpunkt der C<sub>5</sub>-Ringe in Cp bzw. Cp\*). Dieses Strukturmotiv ist sehr häufig in der Struktur der monomeren Sandwich-Komplexe dieses Typs. Die Abwinklung der Cp<sup>x</sup>-Liganden in **11** stimmt gut mit der für die Komplexe des Typs Cp<sup>x</sup><sub>2</sub>MX<sub>2</sub> in der Literatur berichteten überein. Die Abwinklung dieses Types gegenüber Ferrocen beträgt ungefähr  $50^\circ$  [60], wie beispielsweise Cp<sub>2</sub>MoCl<sub>2</sub> mit  $49.1^\circ$  [60].

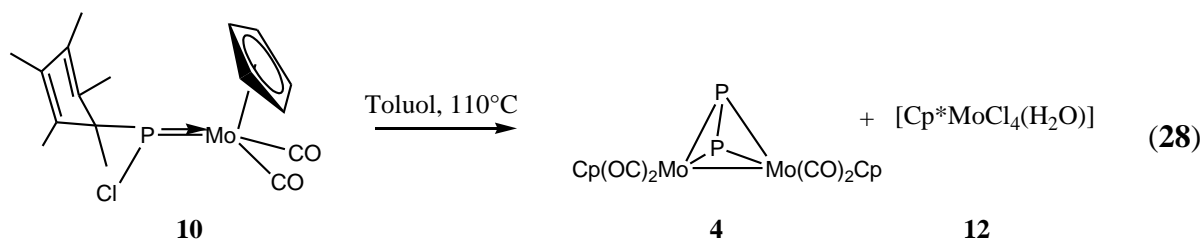
Der Cl-Mo-Cl-Winkel der Cp<sup>x</sup><sub>2</sub>MX<sub>2</sub>-Komplexe nimmt von  $82^\circ$  (Cp<sub>2</sub>MoCl<sub>2</sub>) auf  $80.63(3)^\circ$  (Cp<sup>x</sup><sub>2</sub>MoCl<sub>2</sub>, Cp<sup>x</sup> = C<sub>5</sub>EtMe<sub>4</sub>) aufgrund des sterischen Anspruches des Liganden ab (**Tabelle 2**).

Verbindung	Cl-Mo-Cl-Winkel	Lit.
Cp <sub>2</sub> MoCl <sub>2</sub>	$82^\circ$	[60]
Cp* CpMoCl <sub>2</sub>	$81.198(59)^\circ$	diese Arbeit
Cp <sup>x</sup> <sub>2</sub> MoCl <sub>2</sub>	$81.00(9)^\circ$	[61]
Cp <sup>x</sup> <sub>2</sub> MoCl <sub>2</sub> , Cp <sup>x</sup> = C <sub>5</sub> EtMe <sub>4</sub>	$80.63(3)^\circ$	[61]

**Tabelle 2:** Cl-Mo-Cl-Winkel für ausgewählte Cp<sup>x</sup><sub>2</sub>MX<sub>2</sub>-Komplexe

Erhitzt man eine Lösung von [Cl(Cp\*)PMo(CO)<sub>2</sub>Cp] (**10**) analog **Gleichung 27** in nicht getrockneten Toluol unter Rückfluss über einen Zeitraum von zwei Stunden, so detektiert in das <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum der Reaktionslösung nur noch die Resonanz eines phosphorhaltigen Produktes.

Durch Lagerung der eingeeengten und mit *n*-Hexan versetzten Reaktionslösung bei  $-25^\circ\text{C}$  erhält man nach zwei Wochen orangefarbene Kristalle von [Cp<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>(μ, η<sup>2</sup>-P<sub>2</sub>)] (**4**) und orangefarbene Kristalle von [Cp\*MoCl<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)] (**12**) in mäßigen Ausbeuten (**Gleichung 28**).



Die Verbindung **12** ist in polaren Lösungsmitteln gut löslich, mäßig löslich in Toluol und schwer löslich in *n*-Hexan.

Petillon veröffentlichte im Jahr 2000 die gleiche Verbindung [Cp\*MoCl<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)], welche er aus der Reaktion von [Mo<sub>2</sub>Cp\*<sub>2</sub>(μ-S)(μ-SMe)<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>] mit Chlorgas erhielt [62].



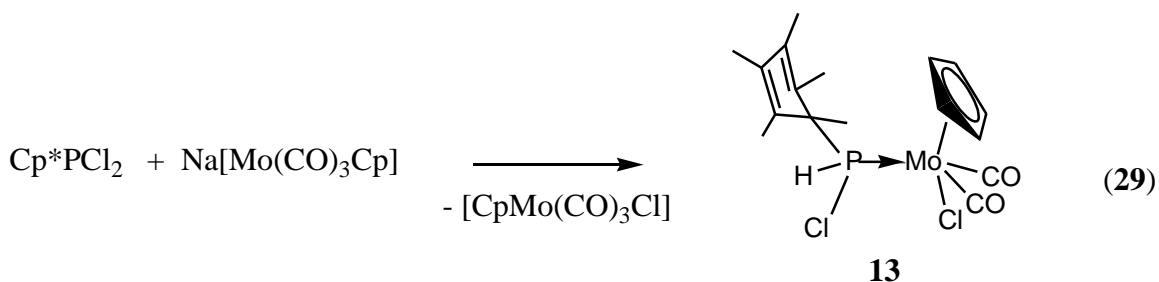
Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **12** zeigt die  $\text{CH}_3$ -Gruppen des  $\text{Cp}^*$ -Restes und für den  $\text{H}_2\text{O}$ -Liganden zwei breite Signale, dass eine paramagnetische Verbindung kennzeichnet und die Annahme eines 17-Valenzelektronen Molybdän(V)-Komplexes bestätigt.

Aus *n*-Hexan erhält man von Verbindung **12** bei  $-25^\circ\text{C}$  für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle in Form von orangefarbenen Nadeln. Die für  $[\text{Cp}^*\text{MoCl}_4(\text{H}_2\text{O})]$  (**12**) gefundenen Gitterkonstanten sind mit den von *Petillon* publizierten identisch <sup>[62]</sup>.

### 3.2.3 Reaktion von $\text{Cp}^*\text{PCl}_2$ und $\text{Na}[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}]$ im Verhältnis 1:2

Basierend auf den Ergebnissen der Reaktion von  $\text{Na}[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}]$  mit  $\text{Cp}^*\text{PCl}_2$ , die zu  $[\text{Cl}(\text{Cp}^*)\text{PMo}(\text{CO})_2\text{Cp}]$  (**10**) führt, sollte im Weiteren durch zweifache  $\text{NaCl}$ -Eliminierung aus dem Halogenphosphan und zwei Äquivalenten an  $\text{Na}[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}]$  der  $\mu$ -Phosphinidenkomplex  $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Cp}\}_2]$  (**14**) dargestellt werden.

Versetzt man eine Suspension von  $\text{Na}[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}]$  in Toluol bei  $0^\circ\text{C}$  mit einer Lösung von  $\text{Cp}^*\text{PCl}_2$  in Toluol erfolgt ein Farbumschlag von hellgelb nach rot. Der entstandene Komplex  $[\text{H}(\text{Cl})(\text{Cp}^*)\text{PMo}(\text{CO})_2\text{CpCl}]$  (**13**) ist in Toluol mäßig, in unpolaren Lösungsmitteln schlecht löslich und kann durch Kristallisation aus  $\text{Et}_2\text{O}$  bei  $-25^\circ\text{C}$  in mäßigen Ausbeuten erhalten werden (**Gleichung 29**).



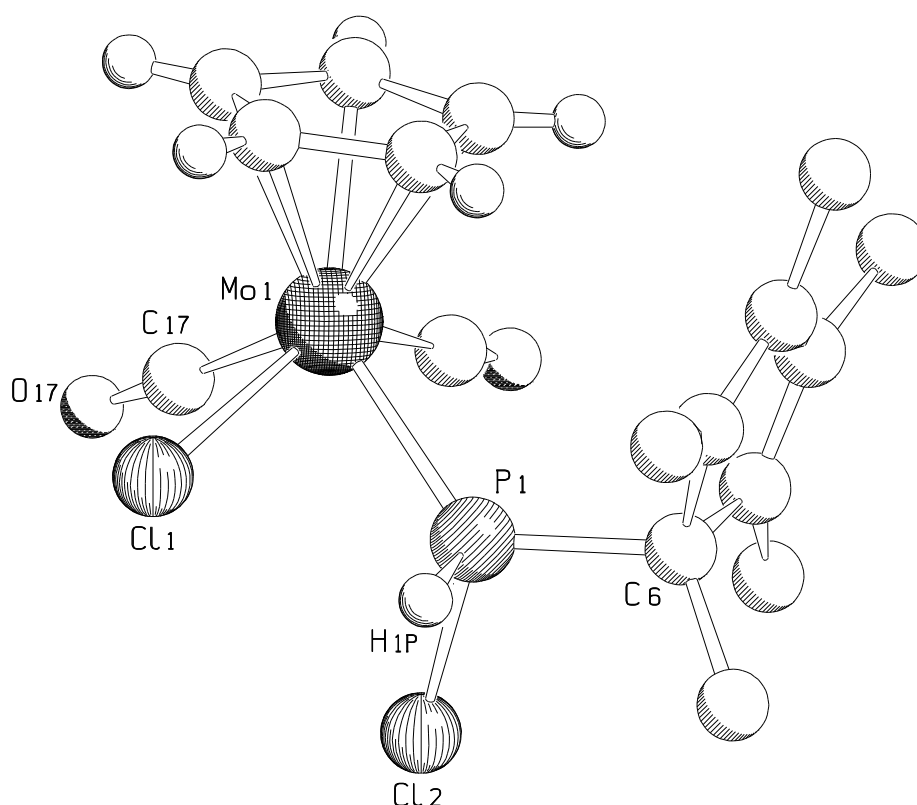
Als Nebenprodukt bei der Reaktion wird  $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{CpCl}]$  erhalten, dass bereits bei Raumtemperatur aus dem Reaktionsgemisch in Form rot-violetter Prismen kristallisiert.

Im EI-Massenspektrum von Verbindung **13** ist der Molekülionenpeak von **13** bei  $m/z = 454$  mit dem erwarteten Isotopenmuster detektierbar. Die Lage der CO-Banden in dem IR-Spektrum sind für  $[\text{Cl}(\text{Cp}^*)\text{PMo}(\text{CO})_2\text{Cp}]$  (**10**) ( $1960$  und  $1904\text{ cm}^{-1}$ ) und  $[\text{H}(\text{Cl})(\text{Cp}^*)\text{PMo}(\text{CO})_2\text{CpCl}]$  (**13**) ( $1968$  und  $1885\text{ cm}^{-1}$ ) ähnlich. Die P-H-Streckschwingung wird als schwache Bande bei  $2379\text{ cm}^{-1}$  beobachtet. Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt ein

Singulett bei  $\delta = 137$  ppm. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum spaltet das Resonanzsignal in ein Dublett mit einer  $^1\text{J}_{\text{P,H}}$ -Kopplungskonstante von 355 Hz auf. Dies bestätigt, dass noch ein Wasserstoff am Phosphoratom gebunden ist. Dieses Proton des PH-Fragments wird im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum als Dublett ( $^1\text{J}_{\text{P,H}} = 355$  Hz) bei  $\delta = 7.09$  ppm beobachtet. Die  $\text{CH}_3$ -Gruppen des  $\text{Cp}^*$ -Rests werden als Dublett bei  $\delta = 1.39$  ppm ( $^3\text{J}_{\text{P,H}} = 14.1$  Hz) und 1.81 ppm ( $^4\text{J}_{\text{P,H}} = 4.8$  Hz) und als Singulett bei  $\delta = 1.93$  ppm sichtbar. Die Protonen des Cp-Substituenten sind als Singulett bei  $\delta = 4.76$  ppm detektierbar.

### Die Molekülstruktur von $[\text{H}(\text{Cl})(\text{Cp}^*)\text{PMo}(\text{CO})_2\text{CpCl}]$ (**13**)

Aus  $\text{Et}_2\text{O}$  erhält man von Verbindung **13** bei  $-25^\circ\text{C}$  für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle in Form von roten Prismen. Sie kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur ist in **Abbildung 9** dargestellt.



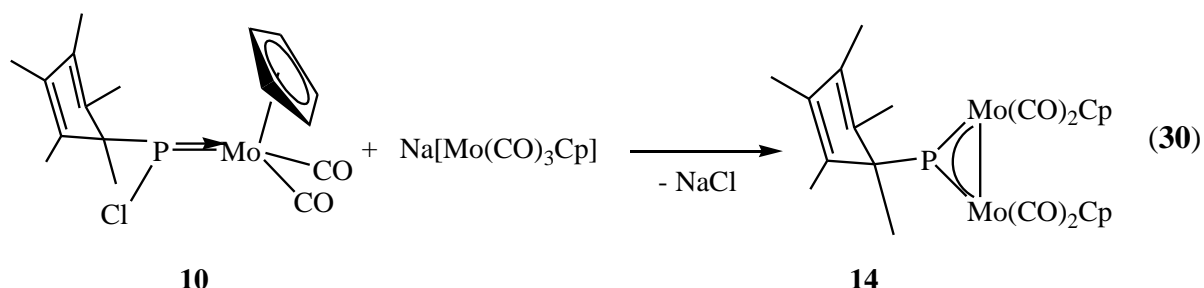
**Abbildung 9:** Molekülstruktur von **13** im Kristall. Die Wasserstoffatome des Cp\*-Liganden wurden wegen einer besseren Übersicht nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Mo(1)-Cl(1) 2.4878(13), Mo(1)-P(1) 2.4379(11), P(1)-H(1P) 1.45(4), Cl(2)-P(1) 2.0650(15), P(1)-C(6) 1.870(5), Cl(2)-P(1)-H(1P) 93.5(16), Mo(1)-P(1)-H(1P) 113.7(16), C(6)-P(1)-H(1P) 100.8(17), Mo(1)-P(1)-Cl(2) 113.97(5).

Zentrales Strukturelement der Verbindung **13** ist das Phosphan Cp\*(H)ClP, das an das CpMo(CO)<sub>2</sub>Cl-Fragment koordiniert. Die daraus resultierende Molybdän-Phosphorbindungslänge beträgt 2.4378(11) Å und liegt damit im Bereich einer typischen Molybdän-Phosphor-Einfachbindung. Das Phosphoratom P(1) in **13** ist verzerrt tetraedrisch umgeben. Die Winkel in diesem Tetraeder liegen zwischen 93.5(16)° (Cl(2)-P(1)-H(1P)) und 113.97(5)° (Mo(1)-P(1)-Cl(2)).

### 3.2.4 Umsetzung von $[\text{Cl}(\text{Cp}^*)\text{PMo}(\text{CO})_2\text{Cp}]$ mit $\text{Na}[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}]$

Aus der Umsetzung von  $\text{Cp}^*\text{PCl}_2$  mit  $\text{Na}[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}]$  konnte der Komplex  $[\text{Cl}(\text{Cp}^*)\text{PMo}(\text{CO})_2\text{Cp}]$  (**10**) isoliert werden. Diese Vorstufe sollte gut geeignet sein, um durch weitere NaCl-Eliminierung aus **10** und  $\text{Na}[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}]$  den  $\mu$ -Phosphinidenkomplex  $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Cp}\}_2]$  (**14**) darzustellen.

Zur Untersuchung zur Darstellung des Phosphinidenkomplexes wurde der Phosphen-Komplex mit einer äquimolaren Menge an  $\text{Na}[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}]$  umgesetzt. Der entstandene Komplex  $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Cp}\}_2]$  (**14**) ist in Toluol mäßig, in unpolaren Lösungsmitteln schlecht löslich und kann durch Kristallisation aus Toluol bei  $-30^\circ\text{C}$  aus der Reaktionsmischung in guten Ausbeuten erhalten werden (**Gleichung 30**).



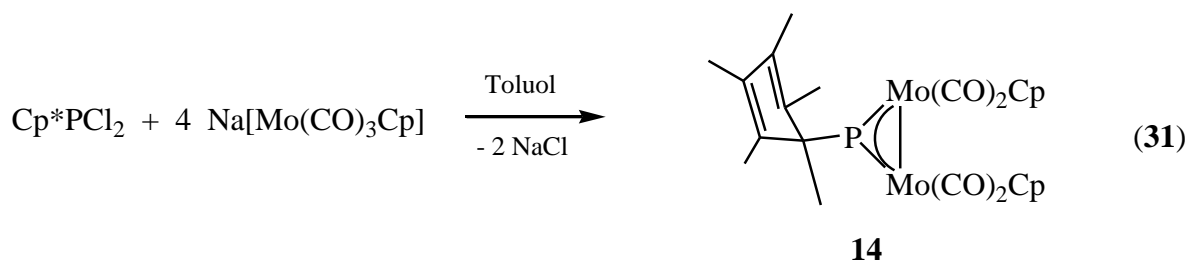
Als Nebenprodukt wird bei der Reaktion  $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{CpCl}]$  als Folge von ablaufenden Metall-Halogen-Austauschreaktionen in geringer Ausbeute erhalten, dass bereits bei Raumtemperatur aus dem Reaktionsgemisch in Form rot-violetter Prismen kristallisiert.

Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt das Signal von  $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{MoCp}(\text{CO})_2\}_2]$  (**14**) als Hauptprodukt der Reaktion bei  $\delta = 822$  ppm sowie weitere nicht identifizierte Signale im Bereich von 200 bis 100 ppm. **14** kann durch Kristallisation aus  $\text{Et}_2\text{O}$  bei  $-25^\circ\text{C}$  aus der Reaktionsmischung in guten Ausbeuten erhalten werden. Die isolierten Kristalle von **14** sind unter Inertgasbedingungen und ohne Einwirkung von Sonnenlicht für längere Zeit haltbar. Die isolierten Kristalle wurden röntgenographisch vermessen, wobei eine Strukturlösung nicht möglich war. Damit die Verbindung rein erhalten werden kann, müssen die isolierten Kristalle von **14** nochmals mit Toluol und anschließend mit  $\text{Et}_2\text{O}$  umkristallisiert werden, um das restliche  $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{CpCl}]$  abzutrennen.

### 3.2.5 Reaktion von $\text{Cp}^*\text{PCl}_2$ mit vier Äquivalenten $\text{Na}[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}]$

Der bisherige Kenntnisstand zeigt, dass der  $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Cp}\}_2]$  (**14**) durch die Reaktion von  $[\text{Cl}(\text{Cp}^*)\text{PMo}(\text{CO})_2\text{Cp}]$  (**10**) mit  $\text{Na}[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}]$  dargestellt werden kann. Die gebräuchlichste Methode zur Darstellung von **14**, die Salzeliminierung aus Dihalogenphosphan und zwei Äquivalenten Metallat, schlug fehl. Mit dem Ziel den  $\mu$ -Phosphinidenkomplex **14** dennoch über die Salzeliminierung darzustellen, wurde im Rahmen der Untersuchungen die Stöchiometrie 4 zu 1 gewählt.

Versetzt man eine Suspension von vier Äquivalenten  $\text{Na}[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}]$  in Toluol mit  $\text{Cp}^*\text{PCl}_2$ , beobachtet man eine schnelle Farbänderung der Reaktionsmischung. Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt die Resonanz von  $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Cp}\}_2]$  (**14**) bei  $\delta = 825$  ppm als Hauptprodukt der Reaktion sowie weitere nicht identifizierte Signale im Bereich von 200 bis 0 ppm (**Gleichung 31**).



Der entstandene Komplex  $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Cp}\}_2]$  (**14**) kann durch Kristallisation aus  $\text{Et}_2\text{O}$  bei  $-25^\circ\text{C}$  aus der Reaktionsmischung in guten Ausbeuten erhalten werden. Des Weiteren kristallisiert aus einer konzentrierten Toluol-Lösung bei Raumtemperatur die Verbindung  $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}]_2$  in Form rot-violetter Prismen. Dies deutet darauf hin, dass entstandenes  $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{CpCl}]$  mit  $\text{Na}[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}]$  zu Bis[tricarbonyl( $\eta$ -cyclopentadienyl)molybdän] reagiert hat. Wahrscheinlich ist die Reaktionsgeschwindigkeit des Metall-Halogen-Austausches zu  $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{CpCl}]$  und anschließender  $\text{NaCl}$ -Eliminierung zu  $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}]_2$  langsamer im Vergleich zur Reaktionsgeschwindigkeit, mit der die Reaktion zum Phosphinidenkomplex  $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Cp}\}_2]$  (**14**) abläuft, sodass  $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{CpCl}]$  mit überschüssigem  $\text{Na}[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}]$  reagiert. Im Vergleich dazu wird bei der Reaktion von  $\text{Cp}^*\text{PCl}_2$  mit zwei Äquivalenten an  $\text{Na}[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}]$  nur Tricarbonyl(chloro)( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)molybdän als Nebenprodukt beobachtet. Verbindung **14** konnte nicht analysenrein erhalten werden. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der isolierten Kristalle detektiert man noch das Signal für die Cp-Liganden von  $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}]_2$ . Die isolierten Kristalle konnten

röntgenographisch vermessen werden, eine Strukturlösung war auch nach mehrmaligen Messversuchen nicht möglich.

Es ist eine Vielzahl von analogen  $\mu$ -Phosphinidenkomplexen bekannt, welche typischerweise durch Salzeliminierung des Dihalogenphosphans und dem  $\text{K}[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}]$  bzw.  $\text{Na}[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}]$  erhalten werden. Diese Verbindungen, welche typischerweise eine planare Geometrie am Phosphoratom besitzen, zeigen aufgrund der schwachen elektronischen Abschirmung des Phosphoratoms eine starke Tieffeldverschiebung im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum. So detektiert man für bekannte homologe Komplexe eine ähnliche Tieffeldverschiebung wie für  $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{MoCp}(\text{CO})_2\}_2]$  (**14**). Beispielsweise beträgt die  $^{31}\text{P}$  chemische Verschiebung  $\delta = 687$  ppm für  $[\text{Mes}^*\text{P}\{\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Cp}\}_2]$  <sup>[15]</sup> oder  $\delta = 648$  ppm für  $[(\text{tmp})\text{P}\{\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Cp}\}_2]$  <sup>[63]</sup>. Der beobachtete Unterschied von ca. 130 ppm zwischen **14** und  $[\text{Mes}^*\text{P}\{\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Cp}\}_2]$  lässt sich durch unterschiedliche elektronische Effekte des organischen Rests erklären. So wird diese Differenz auch zwischen anderen Phosphinidenkomplexen mit vergleichbaren Resten beobachtet. Beispielsweise findet man eine chemische Verschiebung im  $^{31}\text{P}$ -NMR von  $\delta = 961$  ppm für  $[\text{MesP}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  <sup>[64]</sup> und  $\delta = 1079$  ppm für  $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**1a**). Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **14** zeigt das Signal für den  $\text{Cp}^*$ -Rest als Singulett bei  $\delta = 1.87$  ppm, die beiden  $\text{Cp}$ -Liganden werden ebenfalls als Singulett bei  $\delta = 5.53$  ppm detektiert. Im IR-Spektrum von **14** treten die Banden für die CO-Valenzschwingungen bei 2057 und 1977  $\text{cm}^{-1}$  auf. Dieses Muster wird auch für homologe Phosphinidenkomplexe wie Verbindung  $[(\text{tmp})\text{P}\{\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Cp}\}_2]$ , 2020 und 1960  $\text{cm}^{-1}$ , beobachtet, wobei alle Schwingungen zu kleineren Wellenzahlen verschoben sind.

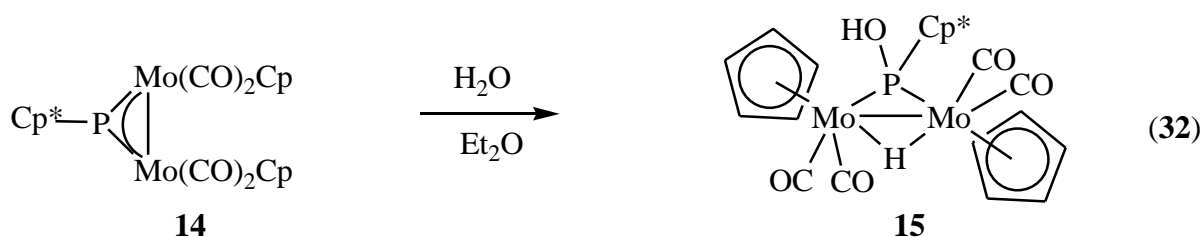
### 3.2.6 Hydrolyse von $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Cp}\}_2]$ (**14**)

Im Rahmen bereits durchgeführter Untersuchungen zur Reaktivität von Phosphinidenkomplexen hat sich gezeigt, dass jene Verbindungen selektiv mit Luftsauerstoff reagieren können. So stellte *Ruiz* das Oxidationsprodukt  $[\text{Fe}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-P}(\text{O})\text{Cy}\}(\mu\text{-CO})(\text{CO})_2]$  selektiv aus dem Phosphinidenkomplex  $[\text{Fe}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-PCy}\}(\mu\text{-CO})(\text{CO})_2]$  und Sauerstoff dar <sup>[65]</sup>.

Im Rahmen der Untersuchung zur Reaktivität sollte der Phosphinidenkomplex  $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Cp}\}_2]$  (**14**) mit Luftsauerstoff umgesetzt werden.

Zur Reaktionsuntersuchung von **14** gegenüber Luftsauerstoff wurde diese in  $\text{Et}_2\text{O}$  gelöst, und der Atmosphäre ausgesetzt. Anschließend wurde die Reaktionslösung  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch untersucht. Eine Reaktion des Sauerstoffatoms mit **14** sollte zu einer Abschirmung des Phosphoratoms führen, wodurch eine Hochfeldverschiebung des Signals relativ zur Ausgangsverbindung **14** ( $\delta = 822$  ppm) erfolgen sollte. Tatsächlich findet man in dem  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung ein Signal bei  $\delta = 448$  ppm, was auf eine Reaktion von **14** mit Sauerstoff hinweist. Im Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse zeigte sich, dass **14** nicht mit Sauerstoff reagiert hat, sondern durch Luftfeuchtigkeit hydrolysiert wurde. Versetzt man **14** mit einer Maßlösung  $\text{H}_2\text{O}/\text{Et}_2\text{O}$  gelangt man ebenfalls zu dem Komplex  $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}\}_2(\mu\text{-P}(\text{OH})\text{Cp}^*)(\mu\text{-H})]$  (**15**).

Der hydrolysierte Komplex  $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}\}_2(\mu\text{-P}(\text{OH})\text{Cp}^*)(\mu\text{-H})]$  (**15**) ist in Toluol mäßig, in unpolaren Lösungsmitteln wie n-Hexan schlecht löslich und kann durch Kristallisation aus  $\text{Et}_2\text{O}$  aus der Reaktionsmischung erhalten werden (**Gleichung 32**).



Die isolierten Kristalle sind unter Inertgasbedingungen für längere Zeit haltbar. In der Literatur findet sich ein weiterer Komplex des Types  $[\{\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Cp}\}_2(\mu\text{-P}(\text{OH})\text{R})(\mu\text{-H})]$ . Die

Gruppe um *Ruiz* isolierte den Komplex  $[\{\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Cp}\}_2(\mu\text{-P}(\text{OH})\text{Cy})(\mu\text{-H})]$ , der eine vergleichbar elektronische Struktur wie in Verbindung **15** besitzt <sup>[66]</sup>.

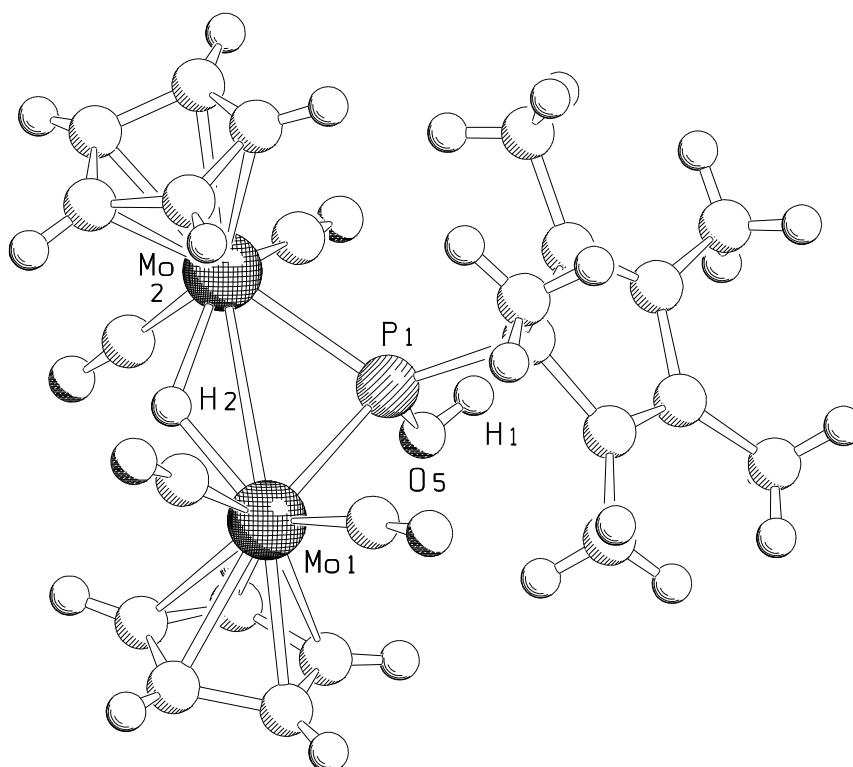
Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt der Komplex **15** ein Singulett bei  $\delta = 448$  ppm, und ist damit stärker tieffeldverschoben als  $[\{\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Cp}\}_2(\mu\text{-P}(\text{OH})\text{Cy})(\mu\text{-H})]$  ( $\delta = 338$  ppm) <sup>[66]</sup> und zu tieferem Feld verschoben im Vergleich zu Komplexen des Typs  $[\{\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Cp}\}_2(\mu\text{-PHR})(\mu\text{-H})]$ , wie beispielsweise  $[\{\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Cp}\}_2(\mu\text{-PHCp}^*)(\mu\text{-H})]$  ( $\delta = 162$  ppm). Im protonengekoppelten  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von **15** spaltet das Signal aufgrund der Kopplung mit Proton des *OH*-Substituenten ( $^2J_{\text{P,H}}$ -Kopplung), der *MoHMo*-Einheit ( $^2J_{\text{P,H}}$ -Kopplung) und der Methylgruppe ( $^3J_{\text{P,H}}$ -Kopplung) des  $\text{Cp}^*$ -Substituenten in Multipllett auf.

Auf Grund der Verunreinigungen konnten von **15** keine aussagekräftigen  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren erhalten werden. Eine chromatographische Auftrennung von **15** war nicht möglich. Das Signal für den hydridischen Wasserstoff tritt als Dublett ( $^2J_{\text{P,H}} = 39.1$  Hz) bei  $\delta = -10.51$  ppm auf. Die gefundene  $^2J_{\text{P,H}}$ -Kopplungskonstante der *Mo-H-Mo*-Einheit stimmt mit der für  $[\{\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Cp}\}_2(\mu\text{-P}(\text{OH})\text{Cy})(\mu\text{-H})]$  ( $^2J_{\text{P,H}} = 40$  Hz) berichteten überein <sup>[66]</sup>. Die gemessene chemische Verschiebung für **15** wird ähnlich zu der bisher charakterisierten Verbindung  $[\{\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Cp}\}_2(\mu\text{-P}(\text{OH})\text{Cy})(\mu\text{-H})]$  ( $\delta = -10.83$  ppm) beobachtet.

### Die Molekülstruktur von $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}\}_2(\mu\text{-P}(\text{OH})\text{Cp}^*)(\mu\text{-H})]$ (**15**)

Aus  $\text{Et}_2\text{O}$  erhält man von Verbindung **15** bei  $-25^\circ\text{C}$  für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle in Form von gelber Prismen. Sie kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle. Das sauerstoff- und molybdägebundene Wasserstoffatom wurde anhand der Restelektronendichte lokalisiert und isotrop verfeinert. Die Molekülstruktur ist in **Abbildung 10** dargestellt.





**Abbildung 10:** Molekülstruktur von **15** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: Mo(1)-P(1) 2.4296(12), Mo(2)-P(1) 2.4468(12), P(1)-O(5) 1.644(3), Mo(1)-P(1)-Mo(2) 83.43(3), Mo(1)-P(1)-O(5) 108.09(12), Mo(2)-P(1)-O(5) 115.11(12)

Zentrales Strukturelement von **15** ist die  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}-\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Cp}$ -Einheit, die von einem  $\text{Cp}^*\text{P}(\text{OH})$ -Fragment und einer  $\mu\text{-H}$ -Einheit verbrückt wird. Der Mo1–Mo2-Abstand beträgt 3.2449(5) Å und ist damit gegenüber einer Mo–Mo-Einfachbindung wie in  $[\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo}-\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}]$  mit 3.235(1) Å<sup>[38]</sup> nur etwas verlängert, so dass die beiden Molybdänatome miteinander eine Einfachbindung eingehen, wodurch sie jeweils die 18-Elektronen-Konfiguration erreichen. Im Vergleich zu Komplexen des Typs  $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}\}_2(\mu\text{-PHR})(\mu\text{-H})]$ , wie beispielsweise  $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}\}_2(\mu\text{-PHCp}^*)(\mu\text{-H})]$  (**2**) (3.2888(5) Å) oder  $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}\}_2(\mu\text{-PHMes})(\mu\text{-H})]$  (3.2868(2) Å)<sup>[21]</sup>, ist die Mo-Mo-Bindung mit 3.2449(5) Å kürzer. Das P-Atom ist zu einem  $\eta^1$ -gebundenen  $\text{Cp}^*$ -Ligand sowie ein Sauerstoffatom gebunden. Die P-O-Bindungslänge mit 1.644(3) Å liegt in dem Bereich, den man für eine P-

OH-Bindung erwartet, wie beispielsweise 1.631(2) Å für  $[\{\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Cp}\}_2(\mu\text{-P}(\text{OH})\text{Cy})(\mu\text{-H})]$  <sup>[66]</sup>, und ist damit länger als eine P=O-Bindung, wie z.B. 1.503(3) Å für  $[\text{Fe}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-P}(\text{O})\text{Cy}\}(\mu\text{-CO})(\text{CO})_2]$  <sup>[65]</sup>. Die Mo–P-Bindungsabstände in **15** betragen 2.4296(12) Å bzw. 2.4468(12) Å. Damit sind sie in dem üblichen Erwartungsbereich für typische Molybdän-Phosphor-Einfachbindungen, wie in  $[\text{H}(\text{Cl})(\text{Cp}^*)\text{PMo}(\text{CO})_2\text{CpCl}]$  (**13**) mit 2.4379(11) Å

### 3.3 Untersuchungen zur Reaktivität von $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (**1a**) und $[\text{Cp}^*\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (**1b**) gegenüber Aminen.

In diesem Teil der Arbeit sollte die Reaktivität der  $\text{Cp}^*$ -substituierten Pentelidenkomplexe  $[\text{Cp}^*\text{E}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  ( $\text{E} = \text{P}$  (**1a**),  $\text{As}$  (**1b**)), die durch eine hohe Elektrophilie geprägt ist, gegenüber stickstoffhaltigen Nucleophilen untersucht werden. Dazu bieten sich die primären Amine  $^s\text{BuNH}_2$  und  $^t\text{BuNH}_2$ , die sekundären Amine  $\text{HNEt}_2$  und  $\text{HN}^i\text{Pr}_2$  und die tertiären Amine  $\text{NEt}_3$  und  $\text{NBu}_3$  auf Grund des synthetisch einfachen Zuganges an.

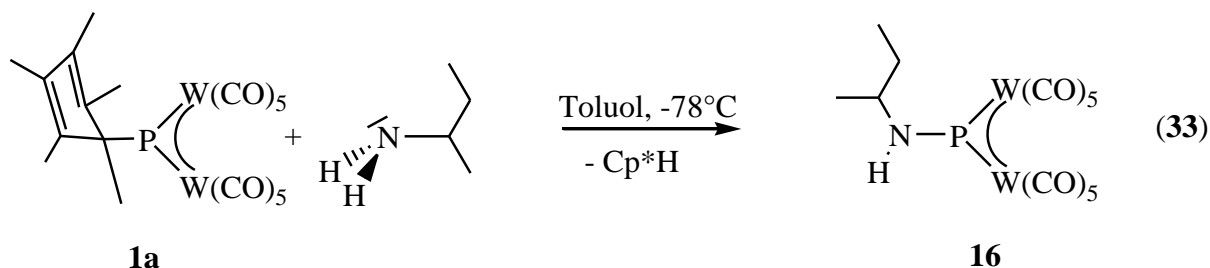
Gegenüber primären und sekundären Aminen sollte **1** unter  $\text{Cp}^*$ -Eliminierung zu Produkten des Typs  $[\text{R}^i\text{RNE}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  ( $\text{E} = \text{P}, \text{As}$ ) reagieren, da neben dem freien Elektronenpaar auch die  $\text{NH}$ -Funktion des Stickstoffs zur Verfügung steht.

Bisher sind nur Amin-substituierte Phosphinidenkomplexe des Typs  $[\text{R}_2\text{NP}(\text{ML}_n)_2]$  bekannt (vgl. **Abschnitt 1.1.3, Gleichung 7 und 8**). Die Reaktion von **1** mit primären Aminen sollte daher eine Darstellung von  $\text{RNH}$ -substituierten Phosphinidenkomplexen  $[\text{R}(\text{H})\text{NE}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  ( $\text{E} = \text{P}, \text{As}$ ;  $\text{R} = ^t\text{Bu}, ^s\text{Bu}$ ) ermöglichen.

### 3.3.1 Die Reaktivität von $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (**1a**) gegenüber primären Aminen

#### 3.3.1.1 Die Reaktion von $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (**1a**) mit $^s\text{BuNH}_2$

Versetzt man eine Lösung von **1a** in Toluol bei  $-78^\circ\text{C}$  mit  $^s\text{BuNH}_2$  erfolgt ein sehr schneller Farbumschlag von tiefblau nach tiefrot. Der entstandene Aminophosphinidenkomplex  $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**16**) ist in Toluol mäßig und schlecht löslich in unpolaren Lösungsmitteln. Verbindung **16** kann durch fraktionierte Kristallisation aus der Reaktionsmischung (Toluol) bei Abkühlen auf  $-78^\circ\text{C}$  in guten Ausbeuten erhalten werden (Gleichung 33).



Die isolierten Kristalle von **16** sind unter Inertgasbedingungen für längere Zeit haltbar, zersetzen sich jedoch bei Einwirkung von Sonnenlicht. Das vermutete intermediäre Lewis-Säure/Base-Addukt  $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2\{^s\text{BuNH}_2\}]$  konnte NMR-spektroskopisch auch bei tiefen Temperaturen nicht detektiert werden.

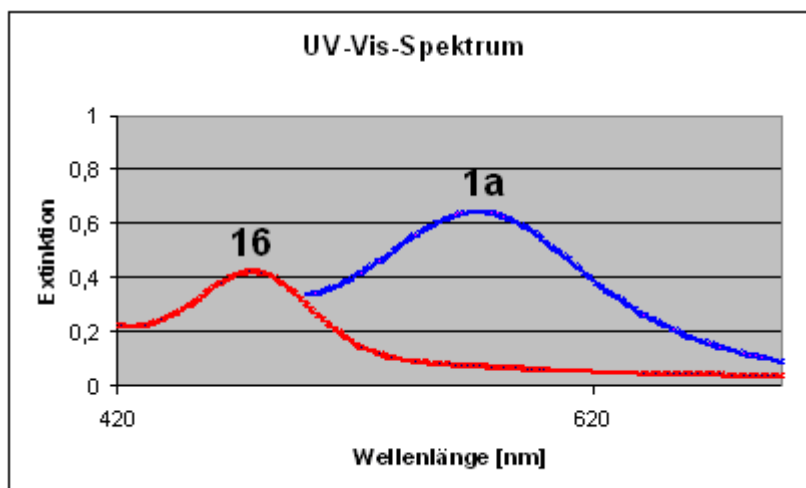
Bei Komplex **16** handelt es sich um einen Amin-substituierten  $\mu$ -Phosphinidenkomplex. Verbindungen mit einem ähnlichen 4-Zentren-6 $\pi$ -Elektronen-Bindungssystem (NPW<sub>2</sub>-Gerüst) sind mehrfach in der Literatur beschrieben. Die gebräuchlichste Methode zur Darstellung von  $\mu$ -Phosphinidenkomplexen ist die Salzeliminierung aus Dihalogenphosphanen und den entsprechenden Metallaten, wobei eine Vielzahl von Substituenten am Phosphoratom bekannt ist. Z.B. in der Gruppe um *Huttner* wurde der Aminophosphinidenkomplex  $[(\text{tmp})\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (tmp = Tetramethylpiperidyl) isoliert, der eine vergleichbare elektronische Struktur wie in Verbindung **16** besitzt <sup>[16]</sup>. Im EI-Massenspektrum von **16** wird das Molekülion bei  $m/z = 750$  mit der erwarteten Isotopenverteilung detektiert. Das IR-Spektrum von **16** zeigt neben der Bande der NH-Valenzschwingungen ( $3055\text{ cm}^{-1}$ ) sechs weitere charakteristische CO-Valenzschwingungsbanden bei 2090, 2045, 2001, 1977, 1965 und  $1943\text{ cm}^{-1}$ .

Die Signale der CH<sub>3</sub>-Gruppen von **16** erscheinen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum bei  $\delta = 1.09$  und  $1.41$  ppm in Form eines Triplets ( $^3J_{\text{H,H}} = 7$  Hz) und eines Dubletts ( $^3J_{\text{H,H}} = 7$  Hz). Die chemische Verschiebung der CH<sub>2</sub>-Gruppe wird bei  $\delta = 1.80$  ppm in Form eines Multipletts detektiert. Ebenso erscheint das Signal der CH-Gruppe als Multiplett bei  $\delta = 3.41$  ppm. Das Proton der NH-Gruppe erscheint als breites Singulett bei  $\delta = 8.40$  ppm.

Im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum zeigt der Komplex **16** ein Singulett bei  $\delta = 706$  ppm mit einer  $^1J_{\text{P,W}}$ -Kopplungskonstante von 198 Hz. Im protonengekoppelten <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum von Komplex **16** erscheint das Signal bei  $\delta = 706$  ppm in Form eines Singuletts, das durch die Kopplung mit der NH-Einheit verbreitert wird.

In das <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum zeigt **16** die für Phosphinidenkomplexe charakteristische Tieffeldverschiebung. Im Vergleich zu analogen  $\mu$ -Phosphinidenkomplexen wie [CIP{W(CO)<sub>5</sub>}<sub>2</sub>] <sup>[14]</sup> mit einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 868$  ppm oder [(tmp)P{W(CO)<sub>5</sub>}<sub>2</sub>] <sup>[16]</sup> mit  $\delta = 959$  ppm wird das Signal für **16** im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum etwas hochfeldverschoben detektiert. Die  $^1J_{\text{P,W}}$ -Kopplungskonstante von 198 Hz in **16** liegt im erwarteten Bereich für  $\mu$ -Phosphinidenkomplexe. Die Kopplungskonstante stimmt gut mit homologen Verbindungen wie [CIP{W(CO)<sub>5</sub>}<sub>2</sub>] ( $^1J_{\text{P,W}} = 200$  Hz) <sup>[14]</sup> oder [(tmp)P{W(CO)<sub>5</sub>}<sub>2</sub>] ( $^1J_{\text{P,W}} = 198$  Hz) <sup>[16]</sup> überein.

**16** zeigt im UV-Vis-Spektrum in Toluol, abgesehen von den kurzwelligen intensiven Absorptionen der W(CO)<sub>5</sub>-Banden, noch drei längerwellige Banden. Die intensivste Bande bei  $\lambda_{\text{max}} = 470$  nm entspricht dabei dem  $\pi - \pi^*$  (HOMO-LUMO) Übergang im 3-Zentren-4 $\pi$ -System (**Abbildung 11**). Vergleicht man diese Absorption des  $\pi - \pi^*$  Übergang mit der von [Cp\*P{W(CO)<sub>5</sub>}<sub>2</sub>] (**1a**) bei ( $\lambda_{\text{max}} = 569$  nm) (**Abbildung 11**), so verdeutlicht dies auch die unterschiedliche Färbung der Verbindungen. **16** ist im Gegensatz zu **1a** (blau gefärbte Verbindung) eine intensiv rotfarbene Verbindung.



**Abbildung 11:** Ausschnitt aus dem UV/Vis-Spektrum von **1a** und **16** in Toluol bei 300 K.

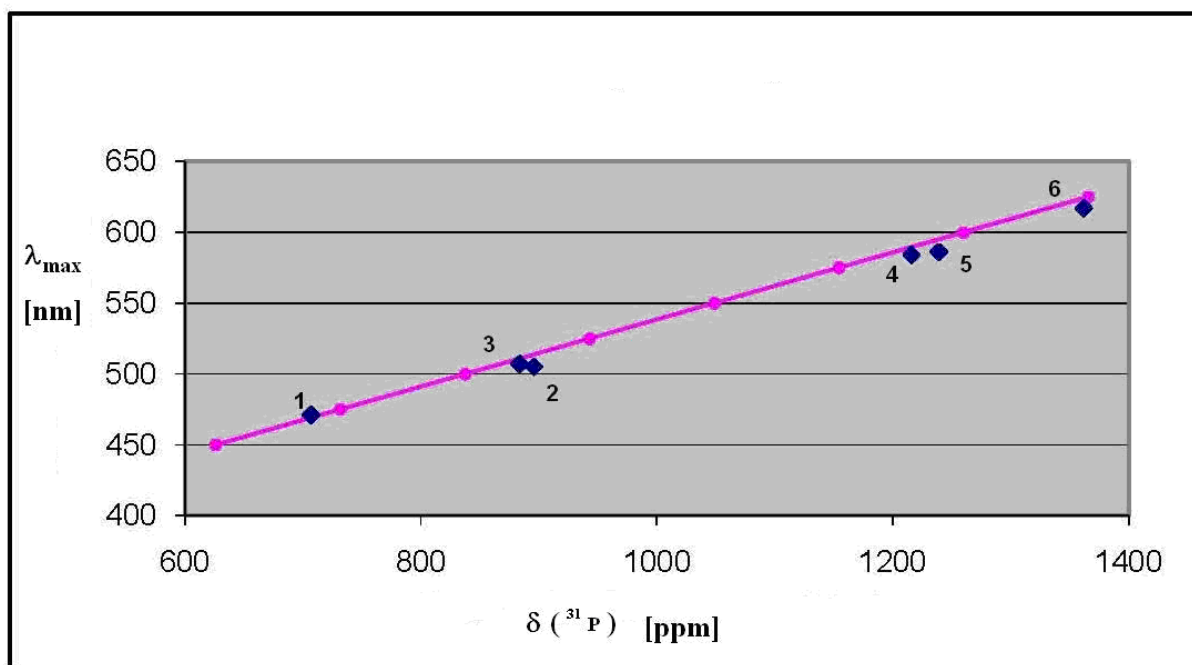
Die Struktur der  $\mu$ -Phosphinidenkomplexe ist von einem trigonal planar koordinierten Phosphoratom geprägt, dessen Bindungsmodell mit einem 3-Zentren-4- $\pi$ -Elektronensystem erklärt werden kann. Der HOMO-LUMO-Abstand in diesen Verbindungen ist relativ klein. Für die Deutung der starken Tieffeldverschiebung war angenommen worden, dass der kleine HOMO-LUMO-Abstand im 3-Zentren-4- $\pi$ -System den paramagnetischen Beitrag zur  $^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebung stark erhöht <sup>[65]</sup>. Die Gruppe um *Huttner* untersuchte aus diesem Grund eine Korrelation zwischen der Energie des längstwelligen  $\pi\pi^*$ -Übergangs und deren  $^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebung. Die durchgeführten Untersuchungen haben gezeigt, dass der paramagnetische Term der Abschirmung proportional zu  $1/\Delta E$  ( $\Delta E$  = HOMO-LUMO-Abstand) ist. Aus den Ergebnissen der Untersuchung folgte mit einem Korrelationskoeffizienten von 0.96 <sup>[67]</sup>.

$$\delta(^{31}\text{P}) = 4.225 \cdot \lambda_{\pi\pi^*} - 1275$$

Eine Lösung von  $[\text{sBuNHP}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**16**) in Toluol absorbiert im UV-Vis-Bereich bei einer Wellenlänge von 470 nm. Setzt man diesen experimentell bestimmten Wert in die Gleichung  $\delta(^{31}\text{P}) = 4.225 \cdot \lambda_{\pi\pi^*} - 1275$  ein, so erhält man eine chemische Verschiebung von  $\delta = 710$  ppm, dass sich mit dem gemessenen Wert von 706 ppm gut vereinbaren lässt, und somit im charakteristischen Bereich für  $\mu$ -Phosphinidenkomplexe liegt.

### Zusammenhang zwischen chemischer Verschiebung und der langwelligsten Absorption im UV-Vis-Bereich.

Huttner berichtete über den Zusammenhang des  $\pi$ - $\pi^*$ -Überganges in UV-Vis-Spektren und deren chemischer Verschiebung. Dieses Ergebnis war über einen Bereich von fast 500 ppm (896 bis 1362 ppm) sehr gut erfüllt. Während der Zusammenhang von  $\delta(^{31}\text{P})$  gegen  $\lambda_{\pi-\pi^*}$  in dem Bereich von 896 bis 1362 ppm im  $^{31}\text{P}$ -NMR ausführlich erforscht wurde, sollte aufbauend auf den Ergebnissen im Rahmen der vorliegenden Arbeit nun dieser Bereich erweitert werden. **Abbildung 12** zeigt, dass für die bisher in der Literatur beschriebenen Phosphinidenkomplexe und dem  $[\text{sBuNHP}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**16**) die erwartete Korrelation bestätigt wird.



**Abbildung 12:** Korrelation von chemischer Verschiebung ( $^{31}\text{P}$ -NMR) und  $\lambda_{\text{max}}$  des  $\pi$ - $\pi^*$  Überganges (UV-Vis) in ausgewählten Aminophosphinidenkomplexen.

Nr.	Verbindung	$\delta(^{31}\text{P})$	$\lambda$
1	$[\text{sBuNHP}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$	706 ppm	470 nm
2	$[\text{4-MeOC}_6\text{H}_4\text{P}\{\text{MnCp}(\text{CO})_2\}_2]$ [67, 68]	896 ppm	505 nm
3	$[\text{PhP}\{\text{MnCp}(\text{CO})_2\}_2]$ [67, 68]	884 ppm	507 nm
4	$[\text{MesP}\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_2]$ [64, 67]	1216 ppm	584 nm

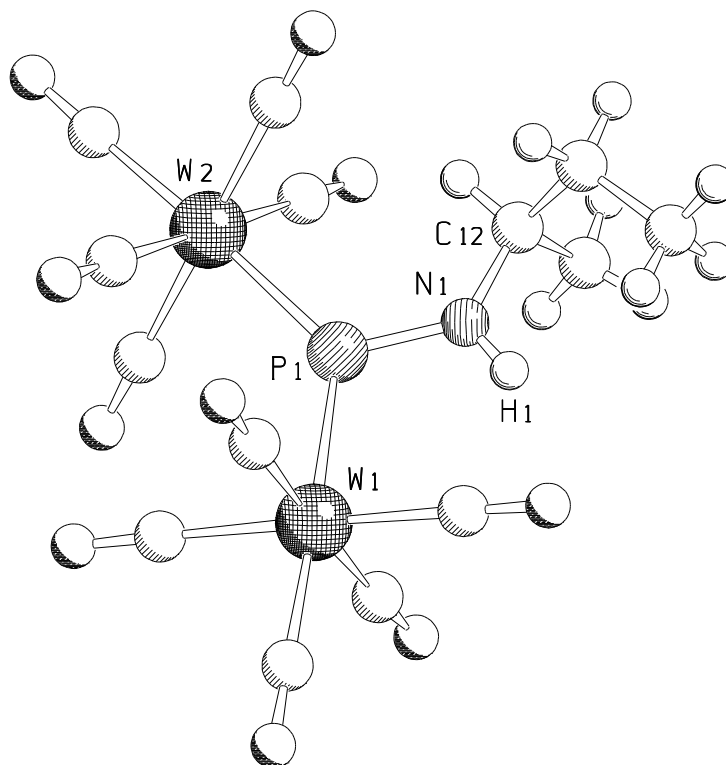
5	$[\text{PipP}\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_2]$ <sup>[67, 69]</sup>	1239 ppm	586 nm
6	$[\text{tBuP}\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_2]$ <sup>[10, 67]</sup>	1362 ppm	617 nm

**Tabelle 3:** Chemische Verschiebungen ( $^{31}\text{P}$ -NMR) und  $\lambda_{\text{max}}$  der  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergänge in ausgewählten Phosphinidenkomplexen.

Wie erwartet stimmt die lineare Korrelation zwischen dem  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergang ( $\lambda$ ) und der chemischen Verschiebung  $\delta(^{31}\text{P})$  über einen Bereich von 650 ppm überein.

### Die Molekülstruktur von $[\text{sBuNHP}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (**16**)

Aus Toluol erhält man von Verbindung **16** bei  $-78^\circ\text{C}$  für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle in Form von roten Plättchen. Sie kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Koordinaten des stickstoffgebundenen Wasserstoffatoms wurden für ideale Position berechnet. Die Molekülstruktur ist in **Abbildung 13** dargestellt.



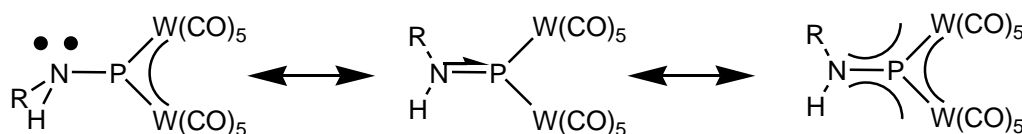
**Abbildung 13:** Molekülstruktur von **16** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und –winkel [ $^\circ$ ]: W(1)-P(1) 2.4679(11), W(2)-P(1) 2.4321(11), P(1)-N(1)



1.649(4), W(1)-P(1)-W(2) 131.17(5), W(1)-P(1)-N(1) 111.21(15), W(2)-P(1)-N(1) 117.61(15).

Zentrales Strukturelement von **16** ist die für Phosphinidenkomplexe charakteristische trigonal planare Geometrie des Phosphoratoms. Die Phosphor-Wolfram-Bindungsabstände liegen mit 2.4321(11) Å und 2.4679(10) Å in dem Bereich, den man für eine 3-Zentren-4 $\pi$ -System-Bindung erwartet. Die P-W-Bindungslänge in **16** liegt zwischen einer koordinativen P-W-Einfachbindung wie in [Ph<sub>3</sub>P→W(CO)<sub>5</sub>] mit 2.544(1) Å<sup>[70]</sup> und einer P-W-Mehrfachbindung wie in [(<sup>t</sup>BuO)<sub>2</sub>W( $\mu_3, \eta^2: \eta^1$ -P→W(CO)<sub>5</sub>)]<sub>2</sub> mit 2.285(2) Å (die kurzen W-P-Bindungsabstände betragen 2.272(2) bzw. 2.298(2) Å, wobei der Abstand vom Phosphor zum Wolframatom der W(CO)<sub>5</sub>-Gruppe beträgt 2.500(2) Å)<sup>[71]</sup>. Somit befindet sich die P-W-Bindungslänge in **16** mit 2.4500(10) Å in einem Bereich, den man für eine formale eineinhalbfache Bindung erwarten sollte. Im Vergleich mit den Phosphor-Wolfram-Bindungslängen im Ausgangskomplex [Cp\*P{W(CO)<sub>5</sub>}]<sub>2</sub> (**1a**) (2.428(2) Å und 2.445(2) Å), die ebenfalls Mehrfachbindungscharakter aufweisen, sind die Bindungsabstände in **16** mit 2.4321(11) Å bzw. 2.4679(11) Å unwesentlich länger.

Durch Koordination des freien Elektronenpaares des *sek*-Butylamins an die [P{W(CO)<sub>5</sub>}]<sub>2</sub>-Einheit wird das Stickstoffatom ebenfalls trigonal planar. Die Summe der Winkel am Stickstoffatom beträgt 360°. Der beobachtete kurze Stickstoff-Phosphor-Abstand von 1.649(4) Å lässt eine Wechselwirkung des freien Elektronenpaares des Stickstoffs mit dem leeren p-Orbital des Phosphoratoms vermuten. Die P-N-Bindungslänge von R-P=N-R-Verbindungen hängt stark vom Substituenten ab und liegt im Bereich von 1.5 bis 1.6 Å, z.B. R = 2,4,6-<sup>t</sup>BuC<sub>6</sub>H<sub>2</sub> mit 1.556 Å<sup>[72]</sup>. Die N-P-Bindungslänge in **16** mit 1.649(4) Å liegt im Bereich für Monoaminphosphanen, beispielsweise Me<sub>2</sub>NPCl mit 1.628 Å<sup>[72]</sup>, und kürzer als eine P-N-Einfachbindung wie beispielsweise in [Cp\*C(CH)<sub>3</sub>CMe(NH)P{W(CO)<sub>5</sub>}]<sub>2</sub>(NH) mit einer P-N-Bindungslänge von 1.763(4) bzw. 1.765(4) Å<sup>[31]</sup>.



**Schema 11:** Ausgewählte Resonanzstrukturen für **16**

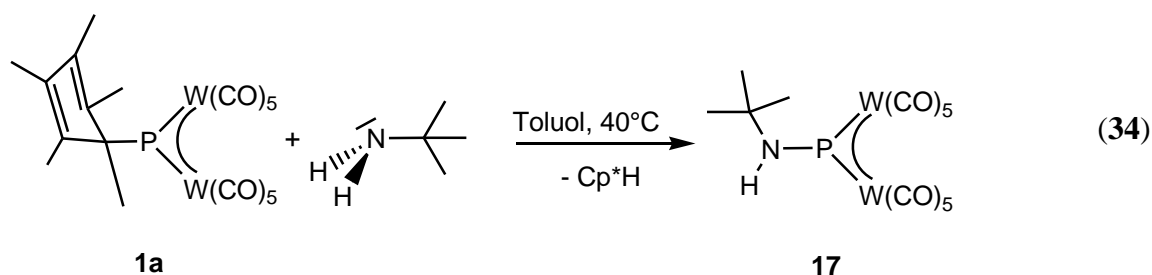
Die Tatsache, dass das  $W_2PNHC$ -Gerüst annähernd planar (die CNH-Ebene ist um ca.  $3.1^\circ$  gegenüber der  $W_2P$ -Ebene verdreht) ist, sowie die erwähnten Bindungslängen legen das Vorhandensein eines delokalisierten  $6\pi$ -Elektronen- $NPW_2$ -Gerüts nahe. Die mittlere Abweichung von der besten Ebene (definiert von den Atomen W1, W2, P1 und N1 <sup>[73]</sup>) beträgt  $0.005 \text{ \AA}$ . Abhängig von dem Ausmaß der N-P-Wechselwirkung kann die Abweichung von der idealen Coplanarität des  $W_2P$  und NHC-Gerüsts erklärt werden.

In der Gruppe um *Huttner* wurde der Aminophosphiniden-Komplex  $[(tmp)P\{W(CO)_5\}_2]$  durch die Reaktion von  $Na_2[W_2(CO)_{10}]$  mit  $(tmp)PCl_2$  isoliert <sup>[16]</sup>, der eine vergleichbare elektronische Struktur wie Verbindung **16** besitzt. Jedoch ist die  $C_2N$ -Ebene um ca.  $70^\circ$  gegenüber der  $W_2P$ -Ebene verdreht, was zu einer vernachlässigbar kleinen Stickstoff  $p_\pi$ -Phosphor  $p_\pi$ -Wechselwirkung führt. Als Folge sind die Phosphor-Wolfram-Bindungslängen in diesem Phosphinidenkomplex mit  $2.440(4) \text{ \AA}$  bzw.  $2.449(4) \text{ \AA}$  um  $0.06 \text{ \AA}$  kürzer als in **16**, während der P-N-Abstand etwas länger ( $1.671 \text{ \AA}$ ) als in **16** ( $1.649(4) \text{ \AA}$ ) ist.

### 3.3.1.2 Die Reaktion von $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (**1a**) mit $^t\text{BuNH}_2$

Da die Umsetzung von **1a** mit  $^t\text{BuNH}_2$  unter Eliminierung des  $\text{Cp}^*$ -Restes abläuft, sollte in weiteren Reaktivitätsuntersuchungen der organische Rest des Amins gegen den sterisch anspruchsvolleren *tert*-Butyl-Substituenten ausgetauscht werden, um dessen Einflüsse auf die Reaktivität zu untersuchen.

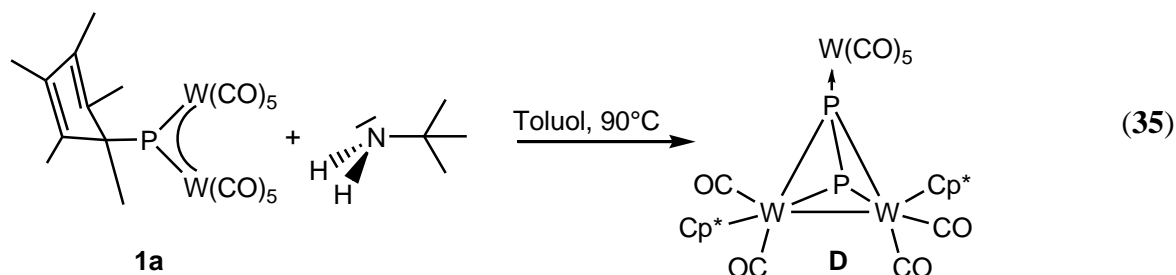
Versetzt man eine Lösung von  $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**1a**) in Toluol bei  $-78^\circ\text{C}$  mit  $^t\text{BuNH}_2$  und erwärmt auf Raumtemperatur, so ist über einen Zeitraum von 24 Stunden keine Reaktion zu beobachten, da sowohl die intensiv blaue Farbe des Eduktes **1a** erhalten bleibt als auch im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung das Eduktsignal vorliegt. Erhöht man die Reaktionstemperatur auf  $40^\circ\text{C}$ , erfolgt ein Farbwechsel von tiefblau nach rot, und in der Reaktionslösung konnte der Aminophosphinidenkomplex  $[\text{tBuNHP}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**17**) spektroskopisch nachgewiesen (**Gleichung 34**) und als tiefroter Feststoff isoliert werden.



Der entstandene Komplex **17** ist sowohl in unpolaren Lösungsmitteln wie Toluol und *n*-Hexan als auch in polaren Solventien wie  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gut löslich. Unter Inertgasbedingungen und Lichtausschluss ist der Phosphinidenkomplex  $[\text{tBuNHP}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**17**) bei  $-25^\circ\text{C}$  nur für kurze Zeit haltbar.

Im EI-Massenspektrum von **17** ist im EI-Massenspektrum der Molekülionenpeak bei  $m/z = 751$  mit der erwarteten Isotopenverteilung, sowie die sukzessive Abspaltung von Carbonylgruppen zu beobachten. Das IR-Spektrum von **17** zeigt die für die zwei  $[\text{W}(\text{CO})_5]$ -Fragmente charakteristischen CO-Valenzschwingungsbanden bei 2072, 2029, 1990, 1971, 1952 und  $1928\text{ cm}^{-1}$  und eine schwache Bande der NH-Valenzschwingung bei  $3060\text{ cm}^{-1}$ . Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt Komplex **17** das Signal des  $^t\text{Bu}$ -Restes bei  $\delta = 1.24\text{ ppm}$  in Form eines Singuletts. Das Proton der NH-Gruppe ist als breites Signal bei  $\delta = 8.51\text{ ppm}$  sichtbar. Komplex **17** zeigt im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein Singulett bei  $\delta = 717\text{ ppm}$  ( $^1J_{\text{P,W}} = 193\text{ Hz}$ ), wie erwartet deutlich nach tiefem Feld verschoben.

Führt man die Reaktion (**34**) bei 90°C durch, erfolgt ein Farbwechsel von tiefblau nach rotbraun, und in der Reaktionslösung konnte das reine Thermolyse-Produkt von **1a** der Tetrahedrankomplex  $[\text{Cp}^*_2(\text{CO})_4\text{W}_2(\mu, \eta^2:\eta^1\text{-P}_2\{\text{W}(\text{CO})_5\})]$  (**D**) als Hauptprodukt nachgewiesen werden (**Gleichung 35**).



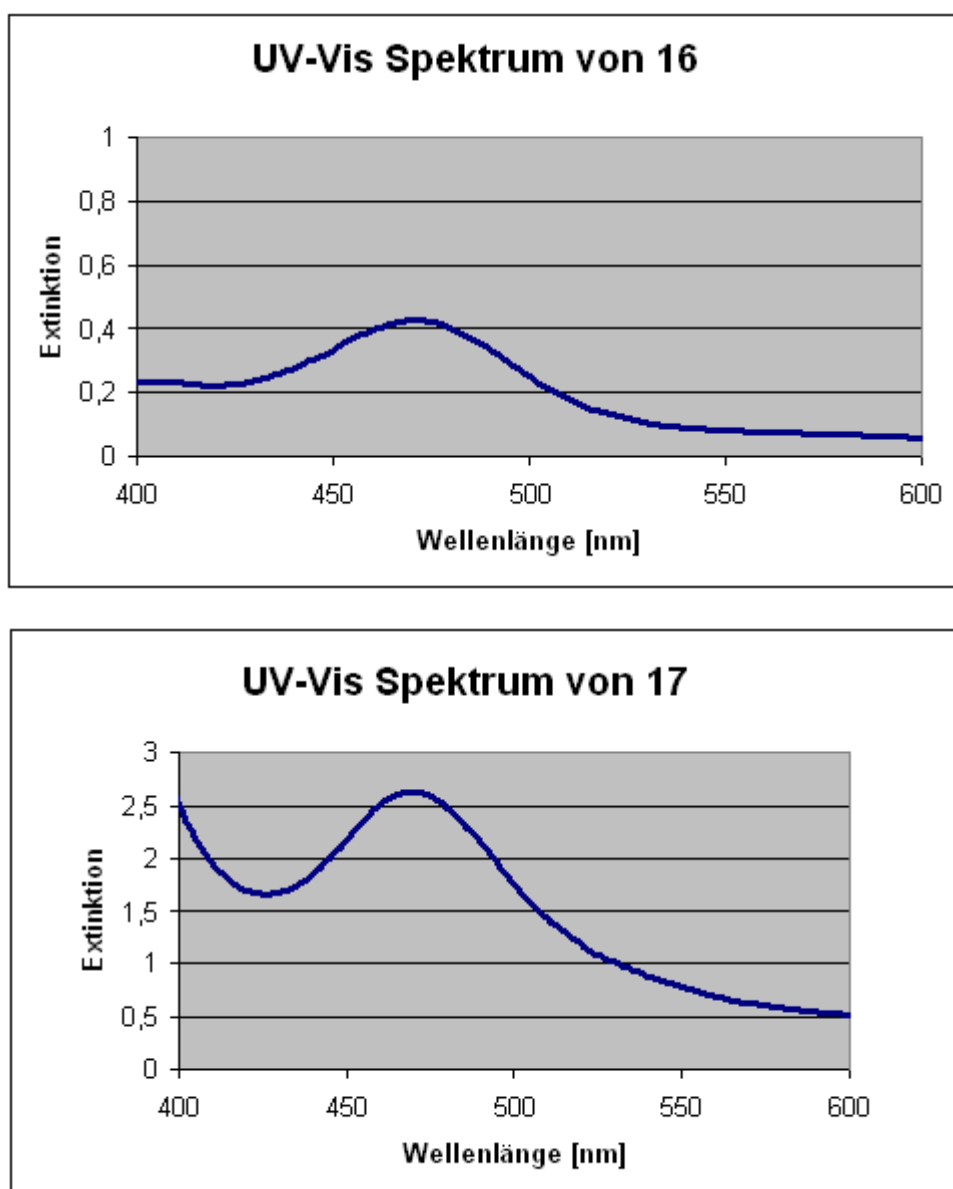
Nach dünnstschichtchromatographischer Aufarbeitung der Reaktionsmischung kann der Komplex  $[\text{Cp}^*_2(\text{CO})_4\text{W}_2(\mu, \eta^2:\eta^1\text{-P}_2\{\text{W}(\text{CO})_5\})]$  (**D**) als einziges Produkt isoliert werden. Unter thermischen Bedingungen vollzieht sich unter CO-Abspaltung und Cp\*-Wanderung die Bildung des sehr reaktiven Phosphido-Komplex-Intermediates  $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{P}\rightarrow\text{W}(\text{CO})_5]$  (**C**), das in Folge einer formalen [2+2]-Cycloaddition zu dem Tetrahedran-Komplex  $[\text{Cp}^*_2(\text{CO})_4\text{W}_2(\mu, \eta^2:\eta^1\text{-P}_2\{\text{W}(\text{CO})_5\})]$  (**D**) reagiert (siehe **Schema 1**, **Kap. 1.2**)

**D** wird daher auch als Produkt bei der Thermolyse von **1a** in Gegenwart von Abfangreagenzien beobachtet <sup>[22]</sup>.

Bei der Umsetzung von **1a** mit <sup>t</sup>BuNH<sub>2</sub> bei 25°C wurde keine Reaktion beobachtet, erst bei thermischer Aktivierung (von 25°C auf ca. 40°C). Wahrscheinlich wird durch den höheren Raumbedarf der *tert*-Butyl-Gruppen ein nucleophiler Angriff des Amins auf **1a** erschwert.

### Vergleich der spektroskopischen Daten von [<sup>s</sup>BuNHP{W(CO)<sub>5</sub>}<sub>2</sub>] (**16**) und [<sup>t</sup>BuNHP{W(CO)<sub>5</sub>}<sub>2</sub>] (**17**)

Wie die Untersuchungen an **16** gezeigt haben, liegt der  $\pi - \pi^*$  Übergang bei einer Wellenlänge von 470 nm (**Abbildung 14**). Der Phosphinidenkomplex [<sup>t</sup>BuNHP{W(CO)<sub>5</sub>}<sub>2</sub>] (**17**) weist einige Gemeinsamkeiten mit **16** auf, wie zum Beispiel den  $\pi_{\text{HOMO}} - \pi^*_{\text{LUMO}}$  Übergang bei 470 nm.



**Abbildung 14:** UV/Vis-Spektrum von **16** (oben) und von **17** (unten) in Toluol bei 300 K.

Durch die Substitution des *sek*-Butyl-Liganden durch den *tert*-Butyl-Liganden ändert sich der langwelligste Übergang im UV-Vis-Bereich ( $\pi - \pi^*$  Übergang) nicht. Während der Aufnahme

der Spektren zersetzen sich die Substanzen zum Teil, nach der zweiten Messung sind die Phosphinidenkomplexe **1a**, **16**, **17**, **18** und **19** komplett zersetzt, erkennbar an der Rotbraunfärbung der Lösung. Eine ähnliche Beobachtung wurde schon von *Huttner et al.* berichtet <sup>[16]</sup>.

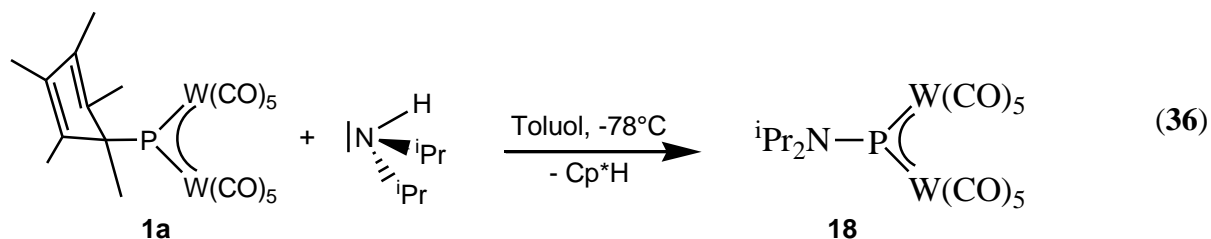
Beide Verbindungen weisen eine ähnliche  $^1J_{P,W}$ -Kopplungskonstante von 198 Hz (für **16**) bzw. 193 Hz (für **17**) sowie  $^{31}P$  chemische Verschiebung von  $\delta = 707$  ppm (für **16**) und  $\delta = 717$  ppm (für **17**) auf. Aufgrund dieser spektroskopischen Daten kann man davon ausgehen, dass **17** isostrukturell zu **16** ist.

### 3.3.2 Untersuchungen zur Reaktivität von $[Cp^*P\{W(CO)_5\}_2]$ (**1a**) gegenüber sekundären Aminen

Basierend auf den Ergebnissen der Reaktivitätsuntersuchungen von **1a** mit primären Aminen im vorangegangenen **Abschnitt 3.3** wird nun auf sekundäre Amine der allgemeinen Formel  $R_2NH$  eingegangen. Durch Einführen eines zweiten organischen Restes am primären Amin und dadurch erhöhten sterischen Anspruches kann sich eine veränderte Reaktivität der sekundären Amine im Vergleich zu den primären Aminen gegenüber  $[Cp^*P\{W(CO)_5\}_2]$  (**1a**) ergeben. Dies sollte in der Umsetzung von  $[Cp^*P\{W(CO)_5\}_2]$  (**1a**) mit den sekundären Aminen  $iPr_2NH$  und  $Et_2NH$  untersucht werden.

#### 3.3.2.1 Die Reaktion von $[Cp^*P\{W(CO)_5\}_2]$ (**1a**) mit $iPr_2NH$

Versetzt man eine Lösung von  $[Cp^*P\{W(CO)_5\}_2]$  (**1a**) in Toluol bei  $-78^\circ C$  mit  $iPr_2NH$  ist sofort eine Reaktion zu beobachten, eine schnelle Farbveränderung der Reaktionslösung von tiefblau nach tiefrot. Der entstandene Komplex  $[iPr_2NP\{W(CO)_5\}_2]$  (**18**) ist in Toluol mäßig, in unpolaren Lösungsmitteln schlecht löslich und kann durch Kristallisation mit Toluol aus der Reaktionsmischung in guten Ausbeuten erhalten werden (**Gleichung 36**).

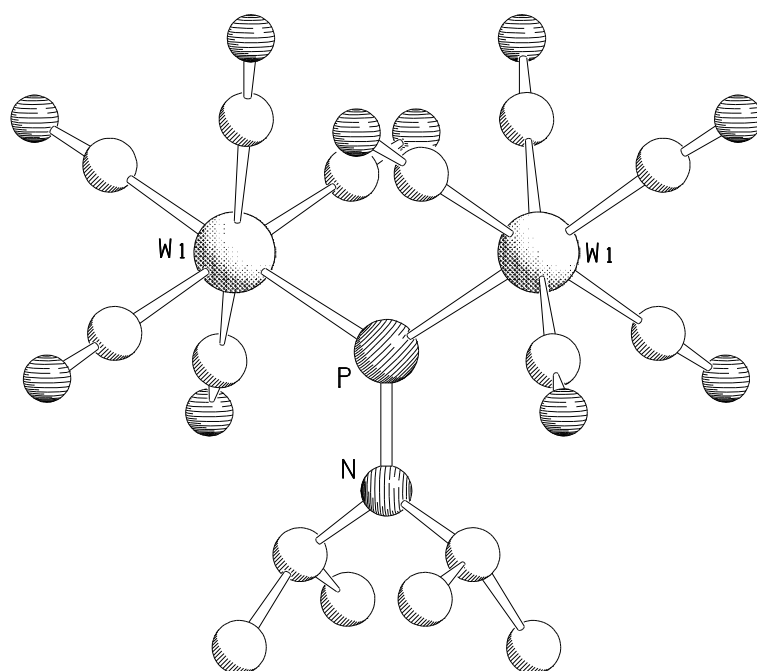


Die isolierten Kristalle von **18** sind unter Inertgasbedingungen ohne Einwirkung von Sonnenlicht für längere Zeit haltbar.

Das IR-Spektrum von Verbindung **18** zeigt die charakteristischen Banden der zwei  $[\text{W}(\text{CO})_5]$ -Gruppen bei 2080, 2039, 1995, 1968, 1955 und  $1940\text{ cm}^{-1}$ . Der Molekülionenpeak ist im EI-Massenspektrum bei  $m/z = 779$  detektierbar. Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **18** zeigt ein Singulett bei  $\delta = 763\text{ ppm}$ . Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **18** detektiert die Signale der zwei  $\text{CH}_3$ -Protonen der  $^i\text{Pr}$ -Gruppen als Dublett bei  $\delta = 1.20$  mit einer  $^3J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstante von 7 Hz. Das Signal der CH-Gruppe ist bei einer chemischen Verschiebung von 3.88 ppm als Multiplett durch die Kopplung zu dem Phosphoratom und zu den Protonen der  $\text{CH}_3$ -Gruppen sichtbar.

### Die Molekülstruktur von $[\text{}^i\text{Pr}_2\text{NP}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (**18**)

Aus Toluol erhält man von Verbindung **18** bei  $-78^\circ\text{C}$  für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle in Form von roten Prismen. Sie kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $Cc$  mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur ist in **Abbildung 15** dargestellt.



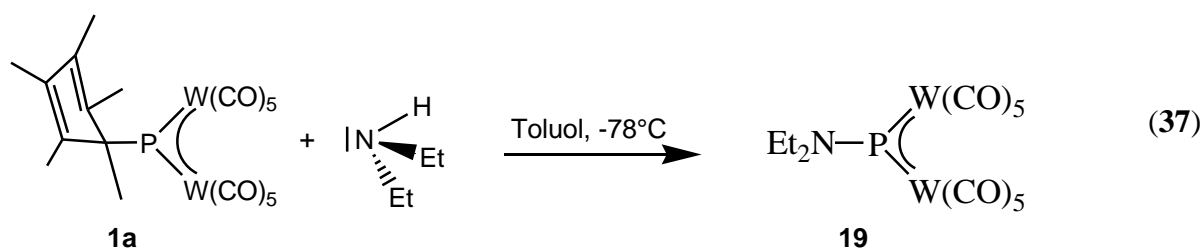
**Abbildung 15:** Molekülstruktur von **18** im Kristall. Wasserstoffatome wurden wegen einer besseren Übersicht nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: W(1)-P 2.499(1), P-W(1)#1 2.499(1), P-N 1.657(4), N-P-W(1) 118.10(3), W(1)#1-P-W(1) 123.79(6)

Analog zu Verbindung **16** ist das zentrale Strukturelement in **18** die charakteristische trigonal-planare Koordination am Phosphoratom. Die Phosphor-Wolfram-Bindungsabstände liegen mit 2.499(1) Å in dem Bereich, den man für ein 3-Zentren-4 $\pi$ -System erwartet. Die P-W-Bindungslänge in **18** nimmt im Vergleich zu **1a** von 2.428(2) Å auf 2.499(1) Å um 0.07 Å zu. Dieser Effekt ist dadurch zu erklären, dass der Amin-Ligand in das Akzeptor-Orbital des Pentilidenatoms doniert und die  $\pi$ -Rückbindung von den Wolframatomen zu dem verbrückenden Pentilidenatom schwächt. Das Stickstoffatom des Aminosubstituenten koordiniert an das Pentilidenatom und ist ebenfalls trigonal planar koordiniert, wobei die W<sub>2</sub>P-Ebene und C<sub>2</sub>N-Ebene kaum zueinander verdreht sind (ca. 1.1°). Die mittlere Abweichung von der besten Ebene (definiert von den Atomen W1, W1#1, P und N <sup>[73]</sup>) beträgt 0.000 Å. Die Summe der Winkel am Phosphor- bzw. Stickstoffatom beträgt jeweils 360°. Die daraus resultierende P-N-Bindung mit einer Länge von 1.657(4) Å ist im Vergleich zu **16** (1.649(4) Å) etwas länger. Ein etwas kürzerer P-N-Abstand als in **18** wurde in [Mn<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>( $\mu$ -PN<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>)] (P-N 1.624(1) Å) <sup>[17]</sup> beobachtet.



### 3.3.2.2 Die Reaktion von $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (**1a**) mit $\text{Et}_2\text{NH}$

Analog zur Reaktion von **1a** mit  $\text{HN}^i\text{Pr}_2$  reagiert  $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**1a**) zu dem erwarteten Aminophosphinidenkomplex  $[\text{Et}_2\text{NP}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**19**). Versetzt man eine Lösung von **1a** in Toluol bei  $-78^\circ\text{C}$  mit  $\text{Et}_2\text{NH}$  erfolgt ein schneller Farbumschlag von tiefblau nach rot. Die entstandene Verbindung **19** ist gut löslich in polaren Lösungsmitteln wie  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , mäßig löslich in schwach polaren Lösungsmitteln wie Toluol und schwer löslich in *n*-Hexan. Man erhält die Verbindung durch Kristallisation des eingeeengten Reaktionsgemisches mit Toluol bei  $-78^\circ\text{C}$  (Gleichung 37).

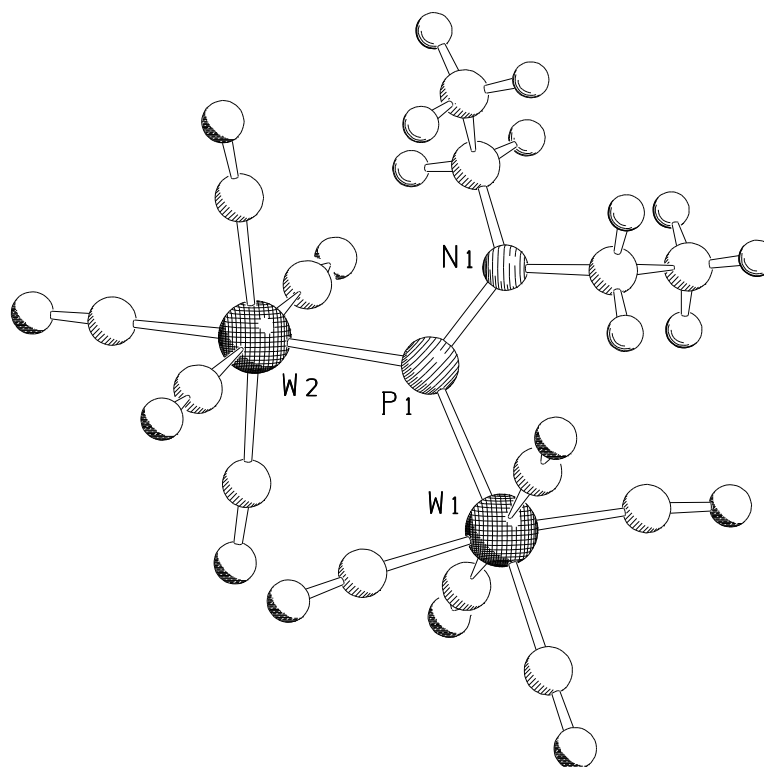


Analog zu Verbindung **15** sind die isolierten Kristalle von **19** ohne Einwirkung von Sonnenlicht für längere Zeit haltbar. Im EI-Massenspektrum wird das Molekülion bei  $m/z = 751$  mit der erwarteten Isotopenverteilung detektiert.

Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **19** zeigt bei  $\delta = 736$  ppm ein Singulett mit einer  $^1J_{\text{P,W}}$ -Kopplungskonstante von 198 Hz. Die Signale des Et-Restes erscheinen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum als Triplett bei  $\delta = 1.18$  ( $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$  Hz) und als Multiplett (Kopplung mit der  $\text{CH}_3$ -Gruppe und dem Phosphoratom) bei  $\delta = 3.42$  ppm.

### Die Molekülstruktur von $[\text{Et}_2\text{NP}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (**19**)

Aus Toluol erhält man von **19** bei  $-78^\circ\text{C}$  für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle in Form von roten Prismen. Sie kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *Cc* mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur ist in **Abbildung 16** dargestellt.



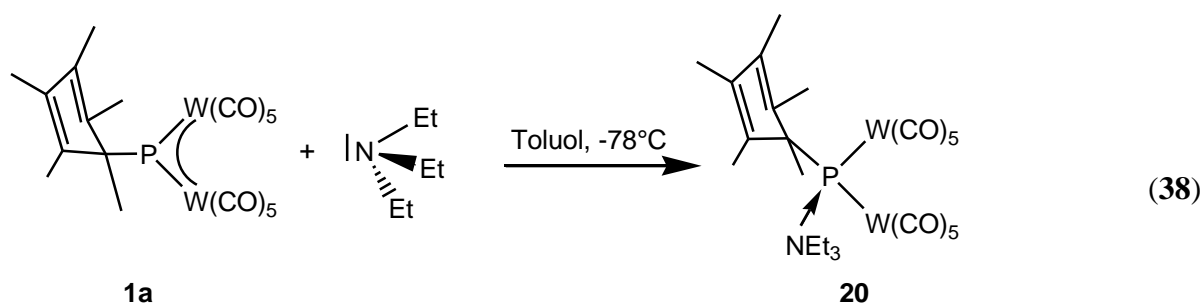
**Abbildung 16:** Molekülstruktur von **19** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: W(1)-P(1) 2.476(2), W(2)-P(1) 2.470(2), P(1)-N(1) 1.636(7), W(1)-P(1)-W(2) 125.19(9), W(1)-P(1)-N(1) 117.6(2), W(2)-P(1)-N(1) 117.2(2)

Der Komplex **19** ist isostrukturell zu dem Aminophosphinidenkomplex **18**. Durch die Substitution des Isopropyl-Liganden durch den Ethyl-Liganden ändert sich die Bindungslänge zwischen dem Phosphor und dem Stickstoffatom von 1.657(4) Å (in **18**) auf 1.636(7) Å (in **19**) entsprechend des kleineren Anspruches der Et-Gruppen im Vergleich zu <sup>i</sup>Pr-Gruppen. Sowohl in **18** als auch in **19** ist das N planar und die W<sub>2</sub>P und C<sub>2</sub>N-Einheiten kaum zueinander verdreht (die C<sub>2</sub>N-Ebene ist in **19** um ca. 2.5° gegenüber der W<sub>2</sub>P-Ebene verdreht). Die mittlere Abweichung von der besten Ebene (definiert von den Atomen W1, W2, P1 und N1 <sup>[73]</sup>) beträgt 0.000 Å. Die erwähnten Bindungslängen legen nahe, dass die Stickstoff p<sub>n</sub>-p<sub>π</sub>-Wechselwirkung in **19** stärker ist als in **18**. Als Folge sind die P-W-Bindungslängen in **19** mit 2.470(2) Å bzw. 2.476(2) Å um ca. 0.02 Å kürzer als in Komplex **18** (2.499(1) Å).

### 3.3.3 Untersuchungen zur Reaktivität von $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (**1a**) gegenüber tertiären Aminen

#### 3.3.3.1 Die Reaktion von $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (**1a**) mit $\text{NEt}_3$

Versetzt man eine Lösung von  $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**1a**) in Toluol bei  $-78^\circ\text{C}$  mit  $\text{Et}_3\text{N}$  ist sofort eine Reaktion zu beobachten, eine schnelle Farbveränderung der Reaktionslösung von tiefblau nach tiefrot. Der entstandene Komplex  $[\text{Cp}^*(\text{Et}_3\text{N})\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**20**) ist in Toluol mäßig, in unpolaren Lösungsmitteln schlecht löslich und kann durch Ausfällen mit *n*-Hexan aus der Reaktionsmischung in guten Ausbeuten erhalten werden (**Gleichung 38**).



Die isolierte Verbindung **20** ist unter Inertgasbedingungen bei  $-25^\circ$  für ca. 1 Tag haltbar, zersetzt sich jedoch innerhalb kurzer Zeit bei Einwirkung von Tageslicht oder oberhalb Raumtemperatur. Eine Lösung von **20** ist bei Raumtemperatur nur wenige Stunden stabil. Da in  $\text{Et}_3\text{N}$  keine NH-Einheit vorhanden ist, ist eine Folgereaktion über  $\text{Cp}^*\text{H}$ -Eliminierung nicht möglich, und so bleibt die Reaktion von **1a** mit  $\text{NEt}_3$  auf der Stufe des Lewis-Säure/Base-Adduktes stehen. Die dabei gebildete koordinative P-N-Bindung von Verbindung **20** ist sehr empfindlich gegenüber Lichteinstrahlung und höheren Temperaturen.

Eine ähnliche Reaktion wurde in unserem Arbeitskreis bei den Reaktivitätsuntersuchungen von **1a** gegenüber Isonitrilen beobachtet. **1a** reagiert mit *tert*-Butylisonitril fast quantitativ zu dem Adduktkomplex  $[\text{Cp}^*(\text{C}\equiv\text{N}t\text{Bu})\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ . Im Falle der Umsetzung von **1a** mit  $\text{Me-C}\equiv\text{N}$  gab es lediglich  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Hinweise auf das Vorliegen einer zu  $[\text{Cp}^*(t\text{BuCN})\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  analogen Adduktverbindung<sup>[29-31]</sup>, jedoch bleibt die Reaktion nicht auf dieser Stufe stehen und reagiert zu dem Komplex  $[\text{Cp}^*(\text{CH})(\text{Me}(\text{NH})\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2\text{NH})]$ .

Im EI-Massenspektrum von **20** wird das Molekülion bei  $m/z = 914$  detektiert. Das IR-Spektrum zeigt fünf CO-Valenzschwingungsbanden bei 2084, 2056, 1998, 1960 und 1936

$\text{cm}^{-1}$ . Verbindung **20** zeigt im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum die Signale des  $\sigma$ -gebundenen  $\text{Cp}^*$ -Rests bei  $\delta = 1.41$  in Form eines Dubletts ( $^3J_{\text{H,P}} = 8 \text{ Hz}$ ) und zweier Singulettts bei  $\delta = 1.69$  und  $1.86 \text{ ppm}$ . Die chemische Verschiebung der Ethylamingruppe ( $\text{NEt}_3$ ) wird bei  $\delta = 1.19$  und  $3.35 \text{ ppm}$  detektiert. Die Methylgruppe zeigt eine Aufspaltung zum Triplett bei  $\delta = 1.19 \text{ ppm}$  ( $^3J_{\text{H,H}} = 7.2 \text{ Hz}$ ) das aus einer Kopplung mit der Ethylengruppe resultiert. Die  $\text{CH}_2$ -Einheit wird als ein Multipllett höherer Ordnung auf Grund der Kopplung mit dem Phosphoratom und den Protonen der  $\text{CH}_3$ -Gruppe bei  $\delta = 3.35 \text{ ppm}$  beobachtet. Im  $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektrum wird die  $\text{CH}_2$ -Gruppe als ein Quartett detektiert, mit einer  $^3J_{\text{H,H}}$ -Kopplung von  $\text{Hz}$ .

Das Signal für Komplex **20** erscheint im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei einer chemischen Verschiebung  $\delta = -62 \text{ ppm}$  und liegt damit in dem Bereich, den man für diese Verbindungsklasse erwartet. Beispielsweise zeigen die beiden Verbindungen,  $[\text{Cp}^*(\text{C}\equiv\text{N}t\text{Bu})\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  <sup>[29]</sup> und  $[\text{Cp}^*\{\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3\}\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  <sup>[32]</sup>, eine chemische Verschiebung von  $\delta = -73 \text{ ppm}$  bzw.  $-60 \text{ ppm}$ . Im protonengekoppelten  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von Komplex **20** erscheint das Signal bei  $\delta = -62 \text{ ppm}$  in Form eines verbreiterten Singulettts.

### 3.3.3.2 Die Reaktion von $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (**1a**) mit $\text{NBu}_3$

In einer weiteren Reaktivitätsuntersuchung von **1a** gegenüber Aminen wurde der organische Rest des tertiären Amins gegen den sterisch anspruchsvolleren Butyl-Substituenten ausgetauscht, um dessen Einfluss auf den Reaktionsverlauf zu untersuchen.

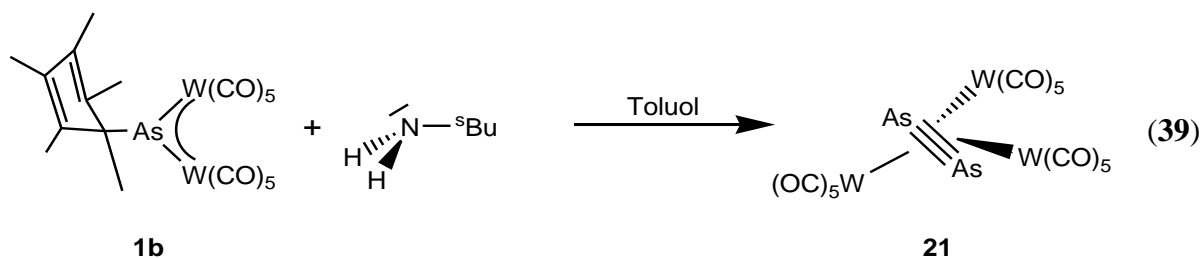
Analog zur Reaktion (**37**) wurde eine Lösung von **1a** in Toluol bei  $-78^\circ\text{C}$  mit einem Äquivalent an  $\text{NBu}_3$  versetzt. Über einen Zeitraum von 16 Stunden bei Raumtemperatur war keine Reaktion zu beobachten. In siedendem Toluol dagegen vollzieht sich innerhalb von zwei Stunden eine Farbveränderung der Reaktionsmischung von blau nach braun. Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt die charakteristischen Signalgruppen für die Thermolyseprodukte **B** und **D** von **1a**.

### 3.3.4 Untersuchungen zur Reaktivität von $[\text{Cp}^*\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (**1b**) gegenüber primären und sekundären Aminen

Durch die Erkenntnis, dass die Umsetzung von **1a** mit  $^s\text{BuNH}_2$  unter  $\text{Cp}^*\text{H}$ -Eliminierung abläuft und zusätzlich von einer interessanten Folgechemie begleitet wird, war die Reaktivität des homologen Komplexes von **1a**  $[\text{Cp}^*\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**1b**) mit primären Aminen von Interesse.

#### 3.3.4.1 Reaktion von $[\text{Cp}^*\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (**1b**) mit $^s\text{BuNH}_2$

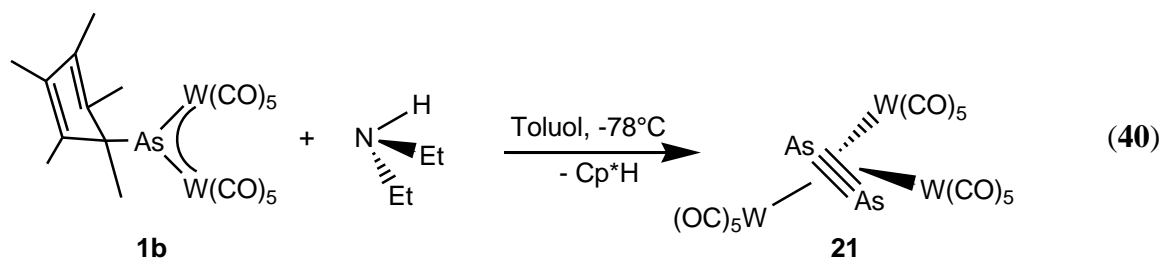
Versetzt man eine Lösung von  $[\text{Cp}^*\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**1b**) in Toluol bei  $-78^\circ\text{C}$  mit  $^s\text{BuNH}_2$ , so erfolgt ein schneller Farbwechsel von tiefblau nach rot. Nach chromatographischer Aufarbeitung lässt sich Komplex  $[\text{As}_2\{\text{W}(\text{CO})_5\}_3]$  (**21**) als einziges Produkt der Reaktion erhalten (**Gleichung 39**).



**21** ist in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gut löslich, schlecht löslich in n-Hexan und kann durch Kristallisation aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei  $-30^\circ\text{C}$  in guten Ausbeuten erhalten werden. Verbindung **21** wurde bereits von *Huttner et al.* berichtet <sup>[74]</sup>. Die Verbindung entsteht bei der Reaktion von  $\text{AsCl}_3$  mit entweder  $[\text{W}(\text{CO})_5\text{THF}]$  oder  $\text{Na}_2[\text{W}_2(\text{CO})_{10}]$  in 10% Ausbeute. Ebenso entsteht **21** bei der Bestrahlung von  $\text{Cp}^*\text{As}[\text{W}_2(\text{CO})_{10}]$  mit einer Ausbeute von 28 %, durch  $\text{Cp}^*$ -Eliminierung und anschließender Dimerisierung <sup>[75]</sup>.

### 3.3.4.2 Die Reaktion von $[\text{Cp}^*\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (**1a**) mit $\text{Et}_2\text{NH}$

Analog zur **Gleichung 38** sollte der Arsinidenkomplex  $[\text{Cp}^*\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**1b**) mit  $\text{Et}_2\text{NH}$  umgesetzt werden. Analog zur Umsetzung von  $^s\text{BuNH}_2$  mit **1b** (**Gleichung 39**) entsteht bei der Reaktion von  $\text{Et}_2\text{NH}$  mit **1b** der Komplex  $[\text{As}_2\{\text{W}(\text{CO})_5\}_3]$  (**21**). Versetzt man eine Lösung von  $[\text{Cp}^*\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**1b**) in Toluol bei  $-78^\circ\text{C}$  mit  $\text{Et}_2\text{NH}$  erfolgt ein Farbumschlag von tiefblau nach rot. Der entstandene Komplex **21** lässt sich nach chromatografischer Aufarbeitung als einziges Reaktionsprodukt isolieren (**Gleichung 40**).



## 3.4 Untersuchungen zur Darstellung von Aminophosphinidenkomplexen der allgemeinen Formel $[\text{RNP}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$

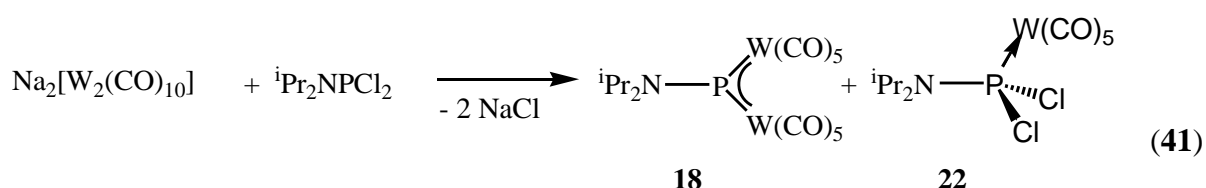
Wie dem bisherigen Kenntnisstand zu entnehmen ist, können Amin-substituierte Phosphinidenkomplexe durch Reaktion von  $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**1a**) mit primären und sekundären Aminen synthetisiert werden. Da die Synthese von **1a** sehr aufwendig ist, war ein weiteres Ziel dieser Arbeit die Amin-substituierten Phosphinidenkomplexe **16**, **17**, **18** und **19** auf einem einfachen Weg und in guter Ausbeute darzustellen.

### 3.4.1 Die Reaktion von $\text{Na}_2[\text{W}_2(\text{CO})_{10}]$ mit $^i\text{Pr}_2\text{NPCI}_2$

Ziel der folgenden Untersuchungen war die Optimierung der Darstellung von Aminiophosphiniden  $[\text{R}_2\text{NP}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  ( $\text{R} = \text{Et}$  (**19**),  $^i\text{Pr}$  (**18**)) ausgehend von  $\text{R}_2\text{NPCI}_2$  und  $\text{Na}_2[\text{W}_2(\text{CO})_{10}]$ . Auf diesem Weg sollten Phosphinidenkomplexe synthetisiert werden, und so die Reaktivität dieser Klasse von Verbindungen zu untersuchen. In den dieser Arbeit vorangegangenen Untersuchungen konnte die Darstellung der Phosphinidenkomplexe bisher nur

ausgehend von **1a** mittels Cp\*H-Elminierung erreicht werden, mit einer Gesamtausbeute (incl. der Darstellung von  $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**1a**)) von maximal 22%.

Analog zur Reaktion mit  $\text{Cp}^*\text{PCl}_2$  reagiert  ${}^i\text{Pr}_2\text{NPCl}_2$  mit  $\text{Na}_2[\text{W}_2(\text{CO})_{10}]$  zu dem erwarteten Aminophosphinidenkomplex **18**. Versetzt man eine Lösung von  $\text{Na}_2[\text{W}_2(\text{CO})_{10}]$  in Toluol bei  $0^\circ\text{C}$  mit  ${}^i\text{Pr}_2\text{NPCl}_2$  erfolgt ein schneller Farbumschlag nach tiefrot. Der entstandene Komplex  $[\text{}^i\text{Pr}_2\text{NP}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**18**) kann durch Kristallisation bei  $-25^\circ\text{C}$  in guten Ausbeuten erhalten werden. In dem  ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung ist zusätzlich noch ein weiteres Produkt detektierbar, Verbindung  $[\text{}^i\text{Pr}_2\text{NPCl}_2\text{W}(\text{CO})_5]$  (**22**) <sup>[76]</sup>, dass nach dünnsschicht-chromatographischer Aufarbeitung isoliert werden kann (**Gleichung 41**).



Beide Verbindungen sind in polaren Lösungsmitteln gut löslich und schwer löslich in *n*-Hexan. Als Feststoffe können sie für längere Zeit unter Lichtausschluss gelagert werden. In den EI-Massenspektren stimmt das Isotopenmuster des entsprechenden Molekülionenpeaks bei  $m/z = 778$  (für **18**) und  $527$  (für **22**) mit dem für die Verbindung erwarteten überein.

Das IR-Spektrum von **22** zeigt im Bereich der CO-Valenzschwingungen zwei Banden bei  $2090\text{ cm}^{-1}$  und eine breite bei  $1975\text{ cm}^{-1}$ . Das  ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt die Signale der  $\text{CH}_3$ -Protonen der *iso*-Propyl-Gruppe bei  $\delta = 1.45\text{ ppm}$  als Dublett ( ${}^3J_{\text{H,H}} = 7\text{ Hz}$ ) durch die Kopplung mit der CH-Einheit. Die CH-Einheit wird als Signalgruppe mit einem Aufspaltungsmuster höherer Ordnung aufgrund der Kopplung mit dem Phosphoratom und den Protonen der  $\text{CH}_3$ -Gruppe bei  $\delta = 4.40\text{ ppm}$  beobachtet.

Im  ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt der Komplex **22** ein Singulett bei  $118\text{ ppm}$  mit einer  ${}^1J_{\text{P,W}}$ -Kopplungskonstante von  $368\text{ Hz}$ . In der Literatur wurde dieser Komplex bereits beschrieben. In der Gruppe um King wurde der Komplex bereits isoliert, durch die Umsetzung von  $\text{W}(\text{CO})_5\text{-thf}$  mit  ${}^i\text{Pr}_2\text{NPCl}_2$ . Die berichtete chemische Verschiebung mit  $\delta = 116.8\text{ ppm}$  sowie die  ${}^1J_{\text{P,W}}$ -Kopplungskonstante von  $371\text{ Hz}$  stimmen gut mit den gemessenen Werten für Komplex **22** überein <sup>[77]</sup>.

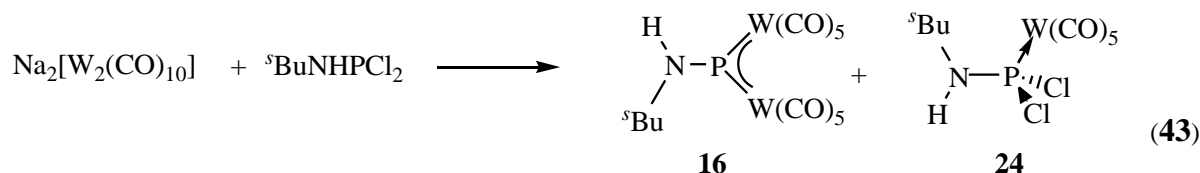
In dem  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung sind die Signale der Verbindungen **19** bei  $\delta = 735$  ppm und  $[\text{Et}_2\text{NPCl}_2\text{W}(\text{CO})_5]$  (**23**) bei  $\delta = 123$  ppm als Hauptprodukte zu beobachten (**Gleichung 42**).



### 3.4.3 Die Reaktion von $\text{Na}_2[\text{W}_2(\text{CO})_{10}]$ mit $^s\text{BuNHPCl}_2$

Die Erkenntnis, dass die Umsetzung von sekundären Aminophosphanen  $\text{R}_2\text{NPCl}_2$  ( $\text{R} = \text{Et}, ^i\text{Pr}$ ) mit  $\text{Na}_2[\text{W}_2(\text{CO})_{10}]$  zu den Aminophosphinidenen führt, soll im Folgenden auf primäre Aminophosphane  $\text{RNHPCl}_2$  ( $\text{R} = ^s\text{Bu}, ^t\text{Bu}$ ) übertragen werden.

Analog zur Reaktion mit sekundären Aminophosphanen reagiert  $^s\text{BuNHPCl}_2$  mit  $\text{Na}_2[\text{W}_2(\text{CO})_{10}]$  zu dem Phosphinidenkomplex  $[^s\text{BuNHP}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**16**). Versetzt man eine Suspension aus  $\text{Na}_2[\text{W}_2(\text{CO})_{10}]$  in Toluol bei  $-78^\circ\text{C}$  mit  $^s\text{BuNHPCl}_2$  ist sofort eine Reaktion zu beobachten (Rotfärbung der gelben Suspension). Rührt man die Reaktionsmischung für weitere 2 Stunden bei Raumtemperatur erfolgt eine Farbveränderung der Lösung von gelb nach dunkelrot. Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung zeigt die Signale für **16** und  $[^s\text{BuNHPCl}_2\text{W}(\text{CO})_5]$  (**24**) (**Gleichung 43**).



Der entstandene Komplex **16** kann durch Kristallisation bei  $-78^\circ\text{C}$  in guten Ausbeuten erhalten werden. Die Verbindung  $[^s\text{BuNHPCl}_2\text{W}(\text{CO})_5]$  (**24**) wird nach dünnschichtchromatographischer Aufarbeitung des Reaktionsgemisches isoliert. Die spektroskopischen Daten von  $[^s\text{BuNHP}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**16**) wurden in **Kapitel 3.3.1.1** diskutiert.

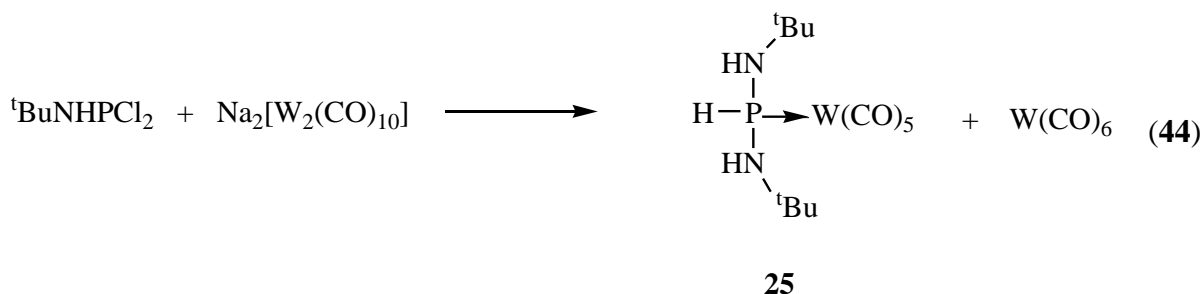
**24** ist in polaren, organischen Lösungsmitteln gut löslich, in *n*-Hexan schwer löslich. Die isolierte Verbindung ist unter Intergasbedingungen bei  $-25^\circ\text{C}$  nur einige Tage haltbar. Im EI-Massenspektrum von **24** erscheint der Molekülionenpeak bei  $m/z = 497$  mit dem erwarteten Isotopenmuster. Das IR-Spektrum von **24** zeigt im Bereich der CO-Valenzschwingungen zwei Banden bei  $2085\text{ cm}^{-1}$  und eine breite Band bei  $1980\text{ cm}^{-1}$ .

Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von  $[^s\text{BuNHPCl}_2\text{W}(\text{CO})_5]$  (**24**) zeigt ein Singulett bei  $\delta = 105$  ppm. Die  $^1\text{J}_{\text{P,W}}$ -Kopplungskonstante ist mit einem Wert von 374 Hz gut mit der  $^1\text{J}_{\text{P,W}}$ -Kopplungskonstante in dem Komplex **23** ( $^1\text{J}_{\text{P,W}} = 372\text{ Hz}$ ) vergleichbar. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum beobachtet man eine Aufspaltung des Signales bei  $\delta = 105$  ppm in ein Dublett von Dublett mit einer  $\text{J}_{\text{P,H}}$ -Kopplungskonstante von 14 bzw. 39 Hz durch die Kopplung zum stickstoffgebundenen Proton des  $^s\text{BuNHP}$ -Fragmentes sowie durch die Kopplung zum Proton der CH-Einheit des  $^s\text{Bu}$ -Liganden.

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt Komplex **24** die Signale des  $^s\text{Bu}$ -Restes in Form eines Triplets ( $\delta = 1.21$  ppm,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.0$  Hz,  $\text{CH}_3$ ), eines Dubletts ( $\delta = 1.45$  ppm,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.2$  Hz,  $\text{CH}_3$ ) und zweier Multipletts ( $\delta = 1.91$  und  $3.78$  ppm) für das  $\text{CH}_2$ - bzw.  $\text{CH}$ -Fragment. Die  $\text{NH}$ -Gruppe wird bei  $\delta = 6.75$  als breites Signal detektiert.

### 3.4.4 Die Reaktion von $\text{Na}_2[\text{W}_2(\text{CO})_{10}]$ mit $^t\text{BuNHPCl}_2$

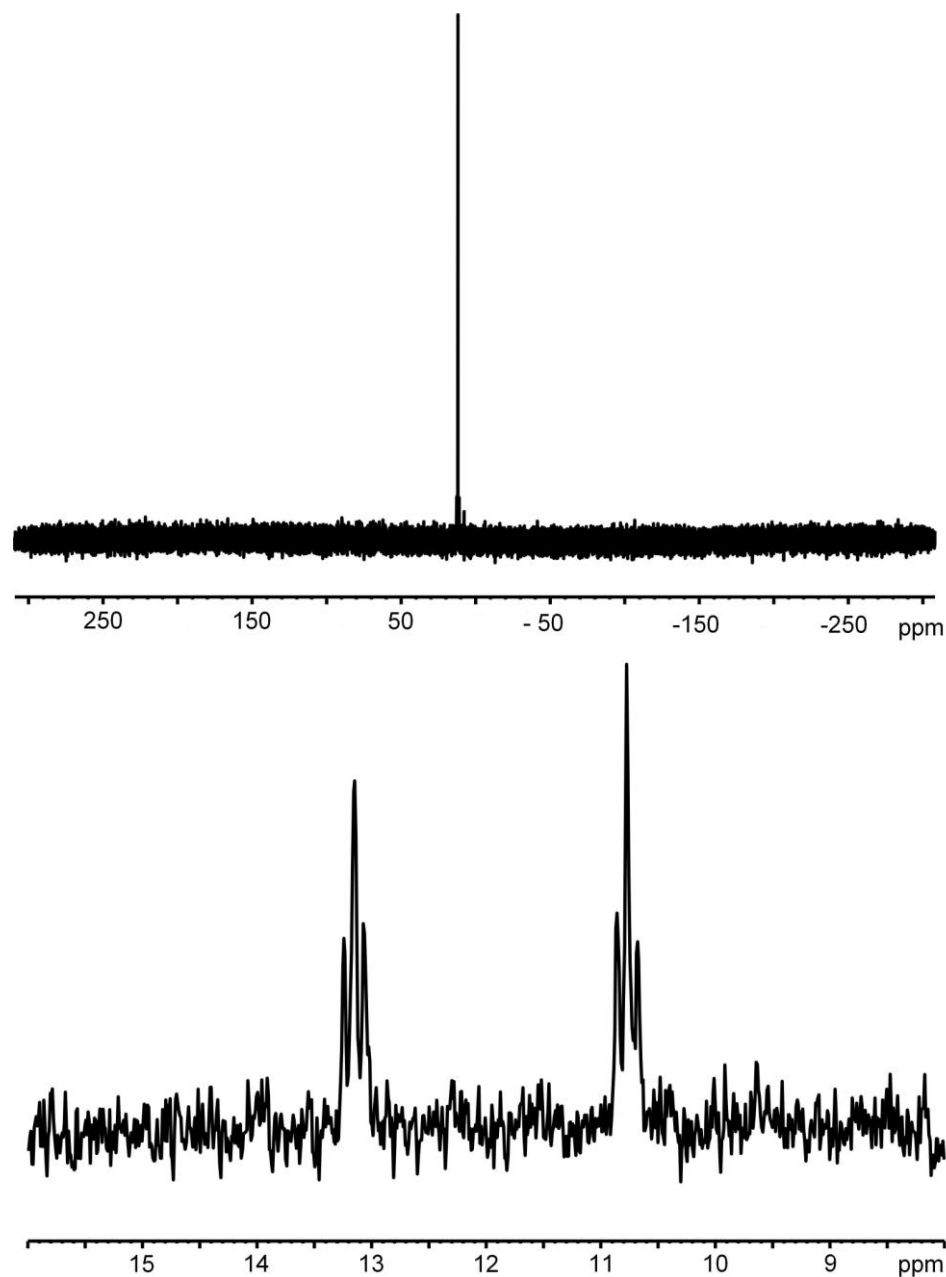
Die Umsetzung von  $^t\text{BuNHPCl}_2$  mit  $\text{Na}_2[\text{W}_2(\text{CO})_{10}]$  in Toluol führt nicht zum gewünschten Reaktionsprodukt  $[^t\text{BuNHP}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**17**). Versetzt man eine Suspension von  $\text{Na}_2[\text{W}_2(\text{CO})_{10}]$  in Toluol mit einer äquimolaren Lösung von  $^t\text{BuNHPCl}_2$  in Toluol so beobachtet man eine langsame Farbveränderung der Reaktionsmischung nach rot. Nach dünnschichtchromatographischer Aufarbeitung des Reaktionsgemisches kann der Komplex  $[(^t\text{BuNH})_2\text{P}(\text{H})\{\text{W}(\text{CO})_5\}]$  (**25**) in guten Ausbeuten isoliert werden (**Gleichung 44**).



Die Verbindung **25** ist in polaren organischen Lösungsmitteln wie  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sehr gut löslich, in *n*-Hexan mäßig löslich. Der Komplex **25** zeigt im CI-Massenspektrum den Molekülionenpeak bei  $m/z = 503$ , das Isotopenmuster des entsprechenden Peaks stimmt mit dem für **25** erwarteten überein. Zusätzlich wurde die Abspaltung einer  $\text{NH}^t\text{Bu}$ -Einheit beobachtet. Das IR-Spektrum von **25** zeigt im Bereich der  $\text{CO}$ -Valenzschwingungen drei Banden bei  $2070$ ,  $1970$  und  $1935\text{ cm}^{-1}$  als auch die  $\text{PH}$ -Valenzschwingung bei  $2251\text{ cm}^{-1}$ .

Die isolierte Verbindung **25** zeigt das Signal der *tert*-Butylgruppen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum als Singulett bei  $\delta = 0.95$  ppm, Die  $\text{PH}$ -Gruppe als Dublett von Triplett bei  $\delta = 6.61$  ppm mit einer  $^1J_{\text{P,H}}$ -Kopplungskonstante von  $388\text{ Hz}$  und einer  $^2J_{\text{P,H}}$ -Kopplungskonstante von  $16\text{ Hz}$ . Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **25** zeigt bei  $\delta = 11.8$  ppm ein Singulett mit einer  $^1J_{\text{P,W}}$ -Kopplungskonstanten von  $275\text{ Hz}$ . Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zeigt ein Dublett von Triplett

durch die Kopplung des Phosphoratoms mit dem Wasserstoffatom ( $^1J_{\text{P,H}} = 388 \text{ Hz}$ ) und den benachbarten NH-Gruppen ( $^2J_{\text{P,H}} = 16 \text{ Hz}$ ) (**Abbildung 17**).

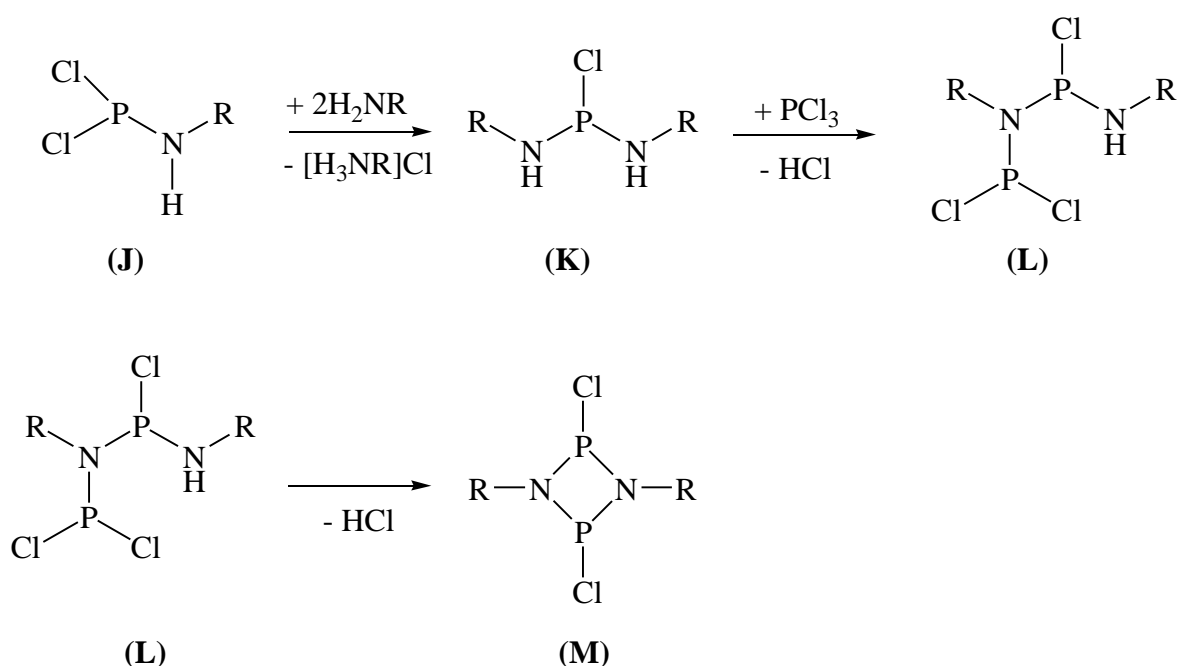


**Abbildung 17:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (oben) und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum (unten) von **25**

### Diskussion des Reaktionsverlaufes zu Verbindung 25

Der im Vergleich zur Reaktion von  $^s\text{BuNHPCl}_2$ ,  $\text{Et}_2\text{PNCl}_2$  und  $^i\text{Pr}_2\text{NPCl}_2$  mit  $\text{Na}_2[\text{W}_2(\text{CO})_{10}]$  unterschiedliche Reaktionsverlauf (langsamer Farbwechsel von gelb nach rot) lässt den Schluss zu, dass nicht  $^t\text{BuNHPCl}_2$  mit dem Metallat reagiert.

Die Reaktion von  $\text{PCl}_3$  mit  $\text{RNH}_2$  wurde von *Burford et al.* untersucht. Er konnte zeigen, dass primäre Aminohalogenphosphane  $\text{RNHPCl}_2$  (**J**) langsam unter  $\text{HCl}$ -Eliminierung zu  $[\text{RNPCl}]_2$  (**M**) dimerisieren. Dabei postulierte er das Zwischenprodukt  $[\text{ClP}(\text{RNH})_2]$  (**K**) (**Schema 12**)<sup>[78]</sup>.



**Schema 12:** Postulierter Reaktionsmechanismus der Dimerisierung von  $(\text{RNH})\text{PCl}_2$

Die Darstellung von  $^t\text{BuNHPCl}_2$  erfolgte um die Gruppe von *Scherer et al.* durch die Umsetzung von  $\text{PCl}_3$  mit  $^t\text{BuNH}_2$ <sup>[79]</sup>. Nach destillativer Reinigung erhält man mit 30% Ausbeute das Dihalogenphosphan  $^t\text{BuNHPCl}_2$ , daneben entsteht noch das Dimer  $[\text{tBuNPCI}]_2$  in 20% Ausbeute. Zur Darstellung von  $^t\text{BuNHPCl}_2$  wurde die Methode von *Scherer et al.* als Syntheseweg verwendet. Ebenso erhält man neben  $^t\text{BuNHPCl}_2$  (Sdp. ca.  $30^\circ\text{C}$  / 0.1 Torr)<sup>[80]</sup>, das auf Grund des unterschiedlichen Siedepunktes destillativ abgetrennt werden kann, auch  $[\text{tBuNPCI}]_2$  (Sdp. ca.  $95^\circ\text{C}$  / 0.1 Torr)<sup>[80]</sup> dass sich schon bei Raumtemperatur bildet. Das vermutete Zwischenprodukt  $(^t\text{BuNH})_2\text{PCl}$  konnte dabei nicht im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum detektiert werden. In den Untersuchungen zur Darstellung von **25** wurde die Reaktion von  $(^t\text{BuNPCI})_2$ <sup>[80]</sup> bzw.  $(^t\text{BuNH})(^t\text{BuNP})_2\text{Cl}$ <sup>[80]</sup> mit  $\text{Na}_2[\text{W}_2(\text{CO})_{10}]$  durchgeführt. Die Bildung

von **25** wird dabei nicht beobachtet. Die experimentellen Ergebnisse und die Reaktivitätsuntersuchungen von *Burford et al.* lassen den Schluss zu, dass wahrscheinlich in der Reaktionslösung eine Disproportionierung von  ${}^t\text{BuNHPCl}_2$  zu  $({}^t\text{BuNH})_2\text{PCl}$  und  $\text{PCl}_3$  stattfindet und das gebildete  $({}^t\text{BuNH})_2\text{PCl}$  mit  $\text{Na}_2[\text{W}_2(\text{CO})_{10}]$  zu Verbindung **25** reagiert.

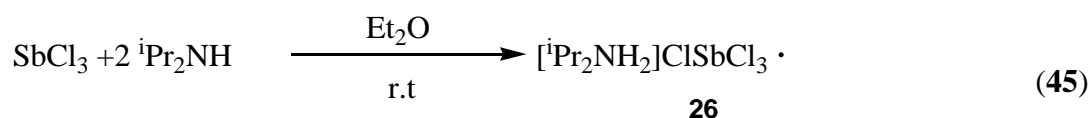
### 3.5 Untersuchungen zur Darstellung von $[\text{}^i\text{Pr}_2\text{NSb}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$

Im vorhergegangenen Kapitel konnte gezeigt werden, dass die gebräuchlichste Methode der Salzeliminierung zur Darstellung von  $\mu$ -Phosphinidenkomplexen auch auf die Synthese von Amin-substituierten Phosphinidenkomplexen übertragbar ist. Beispielsweise die Darstellung von  $[\text{}^i\text{Pr}_2\text{NP}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**18**) durch Salzeliminierung aus  ${}^i\text{Pr}_2\text{NPCl}_2$  und  $\text{Na}_2[\text{W}_2(\text{CO})_{10}]$ . Prinzipiell sollte sich diese Synthesemethode für die Darstellung des höheren homologen Elements Antimon übertragen lassen.

Dazu soll analog der Reaktion von  $\text{PCl}_3$  mit  ${}^i\text{Pr}_2\text{NH}$  zu  ${}^i\text{Pr}_2\text{NPCl}_2$  (siehe **Kapitel 3.4.1**) die homologe Verbindung  ${}^i\text{Pr}_2\text{NSbCl}_2$  durch  $\text{SbCl}_3$  und  ${}^i\text{Pr}_2\text{NH}$  dargestellt werden. Anschließend sollte in Anlehnung an die von *Huttner* beschriebene Synthese von  $[\text{}^t\text{BuSb}\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_2]$  <sup>[10]</sup> ausgehend von  ${}^i\text{Pr}_2\text{NPCl}_2$  und  $\text{Na}_2[\text{W}_2(\text{CO})_{10}]$  die Darstellung des bisher unbekannten  $[\text{}^i\text{Pr}_2\text{NSb}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  ermöglicht werden.

#### 3.5.1 Die Reaktion von $\text{SbCl}_3$ mit ${}^i\text{Pr}_2\text{NH}$

Bei der Reaktion von  $\text{SbCl}_3$  mit  ${}^i\text{Pr}_2\text{NH}$  konnte  ${}^i\text{Pr}_2\text{NSbCl}_2$  nicht synthetisiert werden. Stattdessen wurde die ionische Verbindung  $[\text{}^i\text{Pr}_2\text{NH}_2]\text{Cl} \cdot \text{SbCl}_3$  (**26**) erhalten. Führt man die Reaktion in  $\text{Et}_2\text{O}$  durch, so erhält man  $[\text{}^i\text{Pr}_2\text{NH}_2]\text{Cl} \cdot \text{SbCl}_3$  (**26**) durch Übersichten der eingeeengten  $\text{Et}_2\text{O}$ -Lösung mit *n*-Hexan in Form farbloser Kristalle in guter Ausbeute. Die Kristalle konnten analytisch, spektroskopisch und röntgenographisch untersucht werden (**Gleichung 45**).

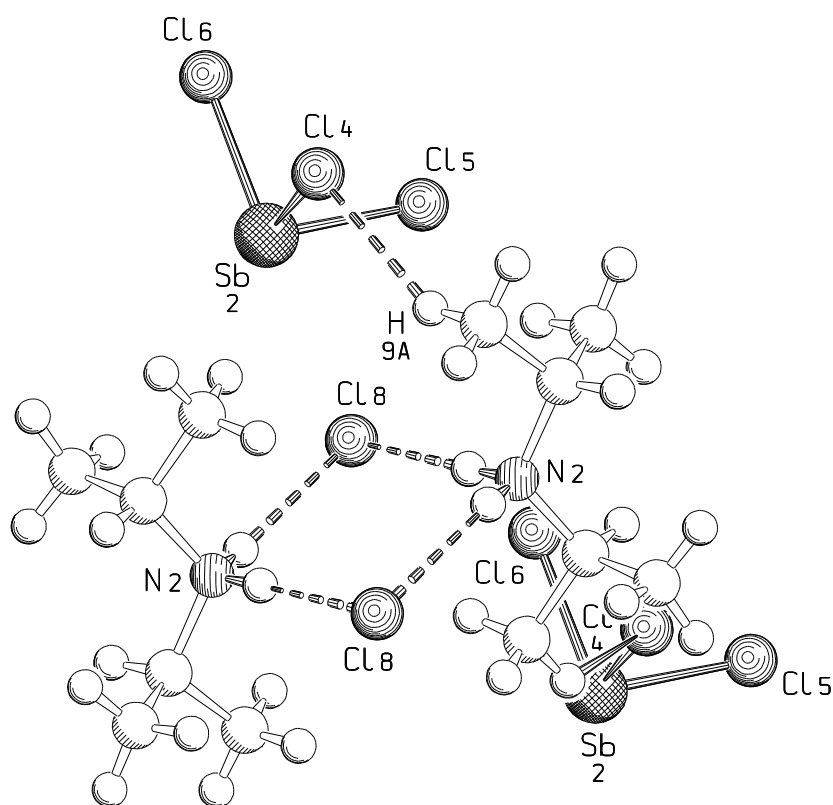


Bei der massenspektrometrischen Analyse wurden im ESI-Spektrum die Fragmente  $\{[\text{}^i\text{PrNH}_2]_3\text{Cl}_2\}^+$  bei  $m/z = 376$ ,  $\{[\text{}^i\text{PrNH}_2]\text{Cl}\}^+$  bei  $m/z = 239$  und  $m/z = 102.2$  für  $[\text{}^i\text{PrNH}_2]$

detektiert. Im EI-Spektrum wurde ein Peak für  $\text{SbCl}_3$  ( $m/z = 227.8$ ),  $\text{SbCl}_2$  ( $m/z = 192.8$ ) und  $^i\text{Pr}_2\text{NH}$  ( $m/z = 101$ ) gefunden. Die experimentell bestimmten C, H, N-Werte der Elementaranalyse stimmen gut mit der vorgeschlagenen Zusammensetzung von **26** überein. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **26** (in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) der isolierten Verbindung zeigt die Signale für die  $\text{CH}_3$ -Gruppen des iso-Propyl-Rests als Dublett ( $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$  Hz) bei  $\delta = 1.41$  ppm aufgrund der Kopplung mit der CH-Gruppe. Die Signal der CH-Gruppe wird aufgrund der Kopplung zu den zwei benachbarten  $\text{CH}_3$ -Gruppen als Septett ( $^3J_{\text{H,H}} = 6.3$  Hz) bei  $\delta = 3.48$  ppm beobachtet. Die beiden Protonen der  $\text{NH}_2$ -Gruppe erscheinen als ein breites Singulett bei  $\delta = 7.39$  ppm.

### Die Molekülstruktur von **26**

Aus  $\text{Et}_2\text{O}$  / *n*-Hexan erhält man bei Raumtemperatur für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **26** in Form farbloser Nadeln. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P 2_1/c$  mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Koordinaten der Wasserstoffatome wurden für idealisierte Positionen berechnet. Die Molekülstruktur ist in **Abbildung 18** dargestellt.



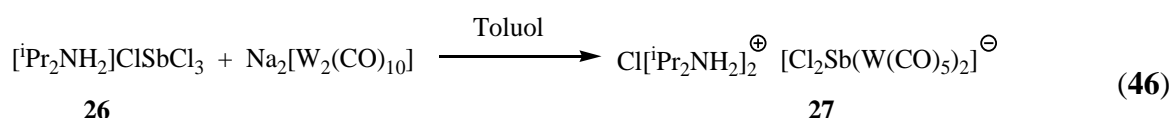
**Abbildung 18:** Molekülstruktur von **26** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Sb(2)-Cl(6), 2.4119(17), Cl(4)-Sb(2)-Cl(5) 90.53(6).

$[\text{}^i\text{Pr}_2\text{NH}_2]\text{Cl}\cdot\text{SbCl}_3$  (**26**) ist ein Cokristallisat von  $\text{}^i\text{Pr}_2\text{NH}\cdot\text{HCl}$  und  $\text{SbCl}_3$ . Zentrales Strukturelement von **26** sind zwei  $\text{}^i\text{Pr}_2\text{NH}_2^+$ -Einheiten, die durch Wasserstoffbrückenbindungen mit zwei benachbarten Chloridionen miteinander verknüpft sind.

Aufgrund dieser intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den Wasserstoffatomen der Amingruppe und dem Chlorid-Anion bildet sich ein planarer Achtring aus. Die Lücken im Kristallgitter sind von  $\text{SbCl}_3$ -Einheiten ausgefüllt. Die Sb(2)-N(2)-Abstände variieren von 5.5370(66) bis 5.7172(69) Å und sind damit deutlicher länger, als die Summe der Van-der-Waals-Radien (Sb = 2.20 Å<sup>[81]</sup>, N = 1.55 Å<sup>[41]</sup>).

### 3.5.2 Die Reaktion von $[^i\text{Pr}_2\text{NH}_2]\text{Cl}\cdot\text{SbCl}_3$ mit $\text{Na}_2[\text{W}_2(\text{CO})_{10}]$

Bei der Umsetzung von  $[^i\text{Pr}_2\text{NH}_2]\text{Cl}\cdot\text{SbCl}_3$  (**26**) mit  $\text{Na}_2[\text{W}_2(\text{CO})_{10}]$  ist sofort eine Reaktion zu beobachten. Durch Abkühlen des Reaktionsrückstandes in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  auf  $-30^\circ\text{C}$  kann man den Komplex  $\text{Cl}[^i\text{Pr}_2\text{NH}_2]_2[\text{Cl}_2\text{Sb}(\text{W}(\text{CO})_5)_2]$  (**27**) als gelber Feststoff in mäßigen Ausbeuten isolieren (**Gleichung 46**).



In das ESI-Spektrum der isolierten Verbindung **27** detektiert den Molekülionenpeak des Kations  $[\text{Cl}[^i\text{Pr}_2\text{NH}_2]_2]^+$  von Komplex **27** bei  $m/z = 239$ . Der Molekülionenpeak des Anions  $[\text{Cl}_2\text{Sb}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]^-$  kann bei  $m/z = 839$  detektiert werden.

Das Anion  $[\text{Cl}_2\text{Sb}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]^-$  wurde im Arbeitskreis bereits in dem Komplex  $\text{Na}(\text{THF})[\text{Cl}_2\text{Sb}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  durch die Reaktion von  $\text{CpSbCl}_2$  mit  $\text{Na}_2[\text{W}_2(\text{CO})_{10}]$  synthetisiert<sup>[82]</sup>.

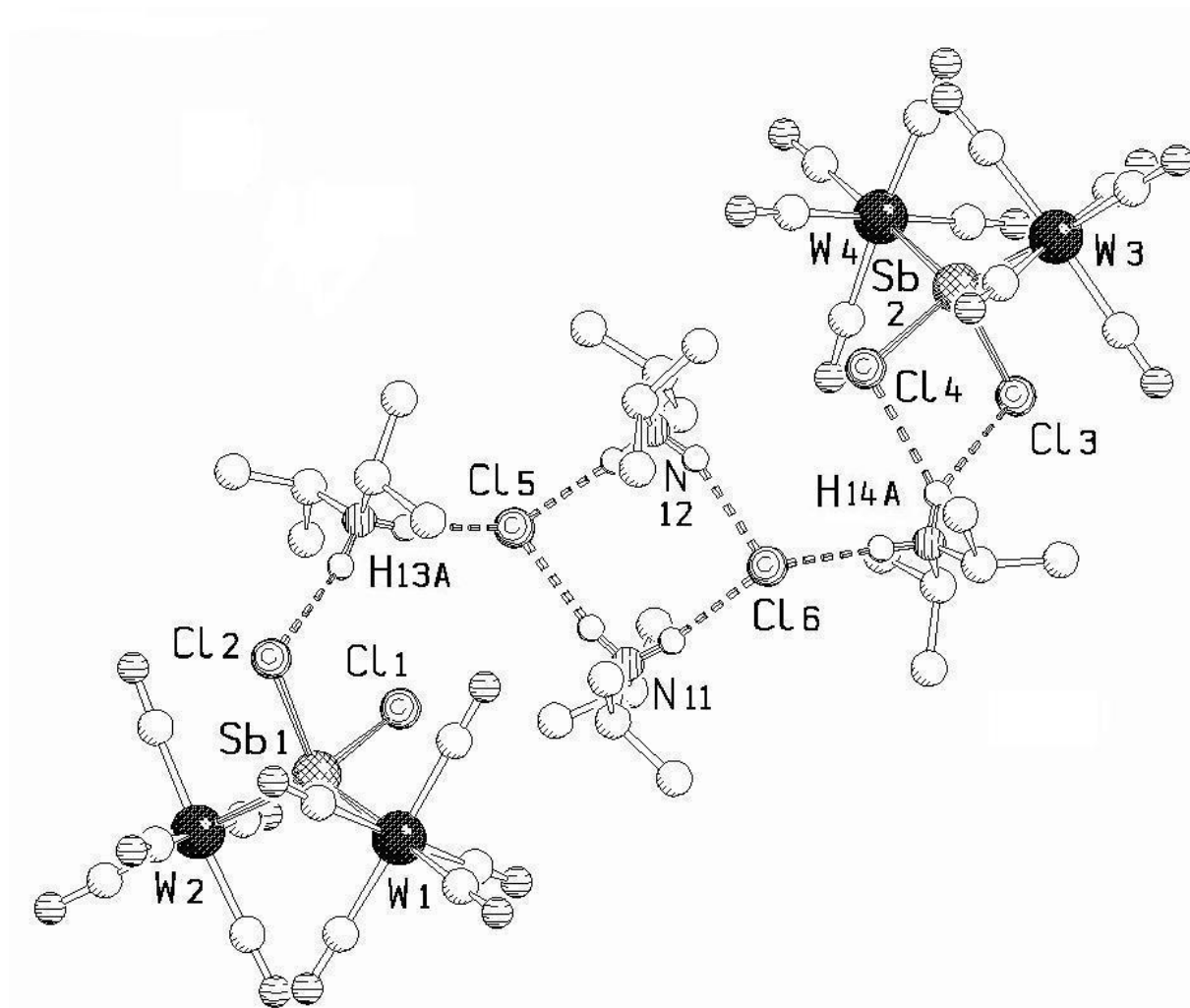
Im IR-Spektrum einer Lösung von **27** treten im Bereich der CO-Valenzschwingungen die charakteristischen Banden bei 2075, 2058, 1962, 1950 und  $1922\text{ cm}^{-1}$  auf. Im Vergleich zu Verbindung  $[(\text{PPh}_3)\text{ClSb}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ <sup>[83]</sup> sind alle CO-Schwingungen mit 2078, 2060, 1952,  $1925\text{ cm}^{-1}$  nahezu identisch.

Im  $^1\text{H}$ -HMR-Spektrum von **27** (in  $\text{CDCl}_3$ ) sind die Signale für die  $\text{CH}_3$ -Protonen des Amins als Dublett ( $^3J_{\text{H,H}} = 6.6\text{ Hz}$ ) bei einer chemischen Verschiebung  $\delta = 1.49\text{ ppm}$  während die CH-Gruppe als Septett ( $^3J_{\text{H,H}} = 6.6\text{ Hz}$ ) bei  $\delta = 3.39$  zu beobachten. Aufgrund des dynamischen Austausches wird die  $\text{NH}_2$ -Gruppe als breites Singulett bei  $\delta = 9.21\text{ ppm}$  detektiert.



## Die Molekülstruktur von 27

Aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  erhält man bei  $-30^\circ\text{C}$  für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **27** in Form gelb gefärbter Prismen. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur ist in **Abbildung 19** dargestellt.



**Abbildung 19:** Molekülstruktur von **27** im Kristall. Die Wasserstoffatome der  $\text{CH}_3$  und  $\text{CH}$ -Gruppen wurden wegen einer besseren Übersicht nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ]: W(1)-Sb(1) 2.7234(2), W(2)-Sb(1) 2.7251(2), Sb(1)-Cl(1) 2.4106(8), Sb(1)-Cl(2) 2.4470(7), Sb(2)-Cl(4) 2.4282(7), Sb(2)-Cl(3) 2.4333(7), W(3)-Sb(2) 2.7200(2), W(4)-Sb(2) 2.7265(2), H(13A)-Cl(2) 2.5389(8), H(14A)-Cl(3) 2.7499(7), H(14A)-Cl(4) 2.6351(8), Sb(2)-Cl(4) 2.4282(7), Sb(2)-Cl(3) 2.4333(7), Cl(1)-Sb(1)-Cl(2) 91.18(3), W(2)-Sb(1)-Cl(2) 104.60(2), Cl(3)-Sb(2)-Cl(4) 90.17(2), W(4)-Sb(2)-Cl(4) 104.47(2)

Der Komplex **27** hat die Zusammensetzung  $\text{Cl}[\text{}^i\text{Pr}_2\text{NH}_2]_2[\text{Cl}_2\text{Sb}(\text{W}(\text{CO})_5)_2]$ . Die beiden  $[\text{}^i\text{Pr}_2\text{NH}_2\text{Cl}]$ -Einheiten bilden über  $\text{N-H}\cdots\text{Cl}$ -Wasserstoffbrückenbindungen einen Achtring. Zwei  ${}^i\text{Pr}_2\text{NH}_2$ -Kationen verbinden über  $\text{N-H}\cdots\text{Cl}$ -Wechselwirkungen den oben genannten Achtring mit zwei  $[\text{Cl}_2\text{Sb}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ -Anionen.

Das Sb-Atom des Anions  $[\text{Cl}_2\text{Sb}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  ist verzerrt tetraedrisch koordiniert von zwei Chloridionen und zwei  $\text{W}(\text{CO})_5$ -Gruppen. Die Länge der Sb-W-Bindung variiert von 2.7234(2) bis 2.7251(2) Å und sind mit den Sb-W-Bindungslängen in dem ähnlich strukturierten Komplex  $[\text{Na}(\text{THF})][\text{Cl}_2\text{Sb}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  <sup>[82]</sup> mit 2.7208(12) Å vergleichbar.

Die etwas längeren Sb(1)-Cl(2), Sb(2)-Cl(3) und Sb(2)-Cl(4)-Abstände (2.4470(7), 2.4333(7) und 2.4282(7) Å) im Vergleich mit dem Sb(1)-Cl(1)-Abstand (2.4106(8) Å) können durch die Beteiligung der Chloridionen in  $\text{N-H}\cdots\text{Cl}$ -Wasserstoffbrückenbindungen erklärt werden.

Wie bereits erwähnt, besitzt **27** viele strukturelle Gemeinsamkeiten mit dem Komplex  $[\text{Na}(\text{THF})][\text{Cl}_2\text{Sb}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ . Dabei verbinden die Natrium-Kationen über Wechselwirkungen zu benachbarten Chlor und den Sauerstoffatomen der THF-Moleküle die einzelnen  $[\text{Cl}_2\text{Sb}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ -Anionen zu polymeren Strängen. Der Sb-Cl-Abstand in  $[\text{Na}(\text{THF})][\text{Cl}_2\text{Sb}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  beträgt 2.372(8) bzw. 2.383(10) Å, wobei der längere Abstand durch die Koordination des Chloratoms mit dem  $\text{Na}^+$ -Ion erklärt wird <sup>[82]</sup>.

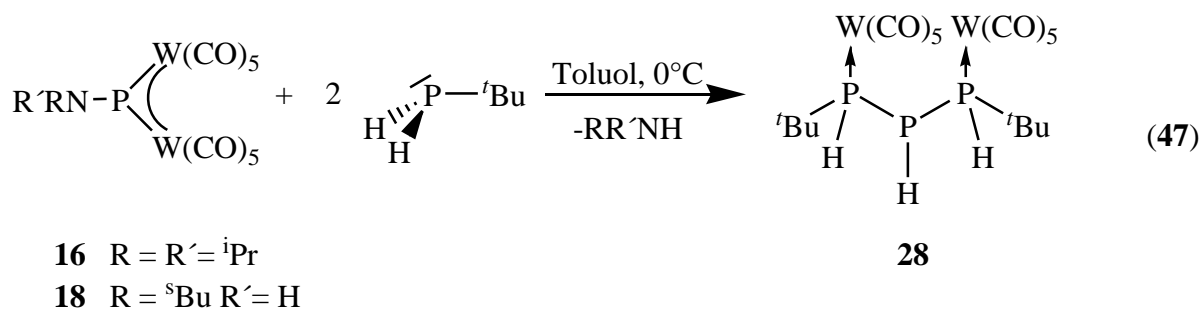
### 3.6 Untersuchungen zur Reaktivität von Amin-substituierten Phosphinidenkomplexen

Entsprechend der Reaktivität sind Verbindungen des Typs  $[\text{RP}\{\text{M}(\text{CO})_5\}_2]$  als elektrophile Phosphinidenkomplexe zu betrachten, die Elektrophilie wird dabei von der Natur des Substituenten R bestimmt. Wie in **Kapitel 3.3.1** beschrieben, beträgt die Phosphor-Stickstoff-Bindungslänge z.B. in  $[\text{Et}_2\text{NP}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**19**) 1.636(7) Å, was auf einen erheblichen Phosphor-Stickstoff-Doppelbindungscharakter hinweist. Das Stickstoffatom wird dabei planar koordiniert, die Summe der Bindungswinkel am Stickstoff beträgt  $360^\circ$ . Diese geometrischen Daten legen das Vorhandensein eines delokalisierten  $\text{NPW}_2$ -Gerüsts in Aminophosphinidenkomplexen nahe, die Bindungsverhältnisse in diesen Komplexen können am Besten durch die Ausbildung eines 4-Zentren-6- $\pi$ -Elektronensystems beschrieben werden (**Schema 11, Kapitel 3.3.1.1**). Die Verfügbarkeit des leeren Akzeptor-Orbitals am Phosphoratom ist teilweise abhängig von dem Ausmaß der  $\text{N} \rightarrow \text{P}$ -Wechselwirkung. Aufgrund der dativen Bindung in das Akzeptor-Orbital des Phosphoratoms sollte **1a** einen stärkeren elektrophilen Charakter als **19** zeigen. Jedoch auf Grund des Elektronenmangels am Phosphoratom sollte diese Verbindungsklasse in der Lage sein, direkt mit Nucleophilen zu reagieren. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollte daher das Reaktionsverhalten von Amino-phosphinidenkomplexen gegenüber nucleophilen Reagenzien untersucht werden. Dabei sollte auch eine mögliche Verdrängung des Amin-Restes in Gegenwart von Phosphanen und Aminen untersucht werden.

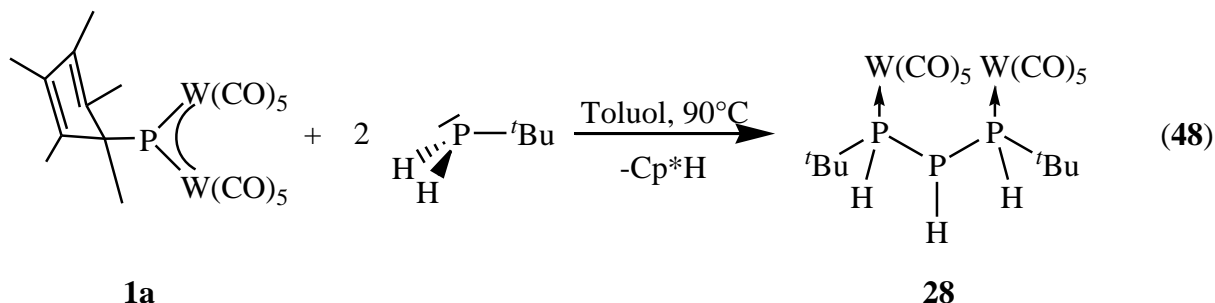
In Untersuchungen zum Reaktionsverhalten von  $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**1a**) zeigte sich, dass durch nucleophile Reagenzien mit einer P-H-<sup>[32]</sup> bzw. N-H- (**Kapitel 3.3.3 und 3.3.4**) Funktion der  $\text{Cp}^*$ -Rest aus **1a** durch  $\text{Cp}^*\text{H}$ -Eliminierung verdrängt werden kann. Im Falle der Reaktion von **1a** mit primären und sekundären Aminen wurde die Bildung von Amin-substituierten Phosphinidenkomplexen beobachtet. Die Reaktion von **1a** mit  $^t\text{BuPH}_2$  war von einer interessanten Folgechemie begleitet. Aus der Umsetzung konnte durch die  $\text{Cp}^*\text{H}$ -Eliminierung das Triphosphan-Derivat  $[(\text{CO})_5\text{W}(^t\text{BuP}(\text{H})\text{P}(\text{H})\text{P}(\text{H})^t\text{Bu})\text{W}(\text{CO})_5]$  isoliert werden. Das Besondere an der Reaktion ist die hohe Stereoselektivität, das Triphosphan-Derivat wird diastereomerenrein gebildet<sup>[32]</sup>. In diesem Teil der vorliegenden Arbeit soll die Reaktivität der Aminophosphinidene gegenüber Nucleophilen wie  $^t\text{BuPH}_2$ ,  $\text{PEt}_3$  und Aminen untersucht, der Reaktionsverlauf auf eine mögliche Abspaltung des organischen Liganden studiert und mit dem Reaktionsverhalten von **1a** verglichen werden.

### 3.6.1 Die Reaktion von $[\text{RR}'\text{NP}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ ( $\text{R} = \text{H}$ , $\text{R} = {}^s\text{Bu}$ (**16**), $\text{R} = \text{R}' = {}^i\text{Pr}$ (**18**)) mit ${}^t\text{BuPH}_2$

Versetzt man eine Lösung von  $[\text{R}'\text{RNP}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  ( $\text{R}' = \text{H}$ ,  $\text{R} = {}^s\text{Bu}$  (**16**),  $\text{R} = \text{R}' = {}^i\text{Pr}$  (**18**)) in Toluol bei  $0^\circ\text{C}$  mit zwei Äquivalenten  ${}^t\text{BuPH}_2$ , so erfolgt ein schneller Farbwechsel von rot nach gelb. Sowohl im Falle der Reaktion von  $[{}^s\text{BuNHP}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**16**) als auch von  $[{}^i\text{Pr}_2\text{NP}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**18**) zeigt das  ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung das Signal von  $[\text{W}(\text{CO})_5({}^t\text{BuPH}_2)]$  bei  $\delta = -44.9$  ppm ( ${}^1J_{\text{P,W}} = 214$  Hz) als Hauptprodukt der Reaktion. Neben der Resonanz für das Hauptprodukt liegen noch die Resonanzsignale für  $[(\text{CO})_5\text{W}({}^t\text{BuP}(\text{H})\text{P}(\text{H})\text{P}(\text{H}){}^t\text{Bu})\text{W}(\text{CO})_5]$  (**28**), sowie weitere nicht identifizierte Signale im Bereich von 160 bis  $-160$  ppm (**Gleichung 47**) vor.



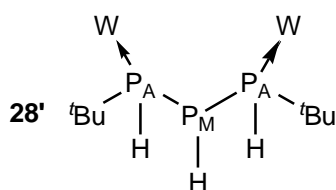
Verbindung **28** lässt sich durch Übersichten der Reaktionslösung (Toluol) mit *n*-Hexan erhalten. **28** ist unlöslich in *n*-Hexan, mäßig löslich in schwachen polaren Lösungsmitteln wie Toluol, aber gut löslich in polaren Lösungsmitteln wie  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Im eigenen Arbeitskreis wurde das Triphosphan-Derivat  $[(\text{CO})_5\text{W}({}^t\text{BuP}(\text{H})\text{P}(\text{H})\text{P}(\text{H}){}^t\text{Bu})\text{W}(\text{CO})_5]$  (**28**) durch Thermolyse von  $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**1a**) in Gegenwart von  ${}^t\text{BuPH}_2$  synthetisiert (**Gleichung 48**)<sup>[32]</sup>.



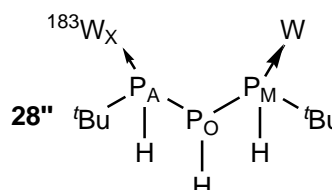
Im  ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **28** spaltet das mittlere Phosphoratom des Triphosphans bei  $\delta = -90.7$  ppm in ein Dublett von Dubletts durch die Kopplung mit den benachbarten Phosphoratomen mit ähnlichen  ${}^1J_{\text{P,P}}$ -Kopplungskonstanten von 196 und 198 Hz auf. Die

beiden terminalen Phosphoratome werden bei  $\delta = -13.4$  ppm als Dublett ( $^1J_{P,P} = 197$  Hz) mit zwei verschiedenen Wolframsatelitenpaaren ( $^1J_{P,W} = 209$  bzw. 235 Hz) beobachtet.

Diese Beobachtung kann durch Betrachtung der beiden möglichen Spinsysteme (**Abbildung 20 und 21**) von Komplex **28** erklärt werden.



**Abbildung 20:** A<sub>2</sub>M-Spinsystem (85.7 %)



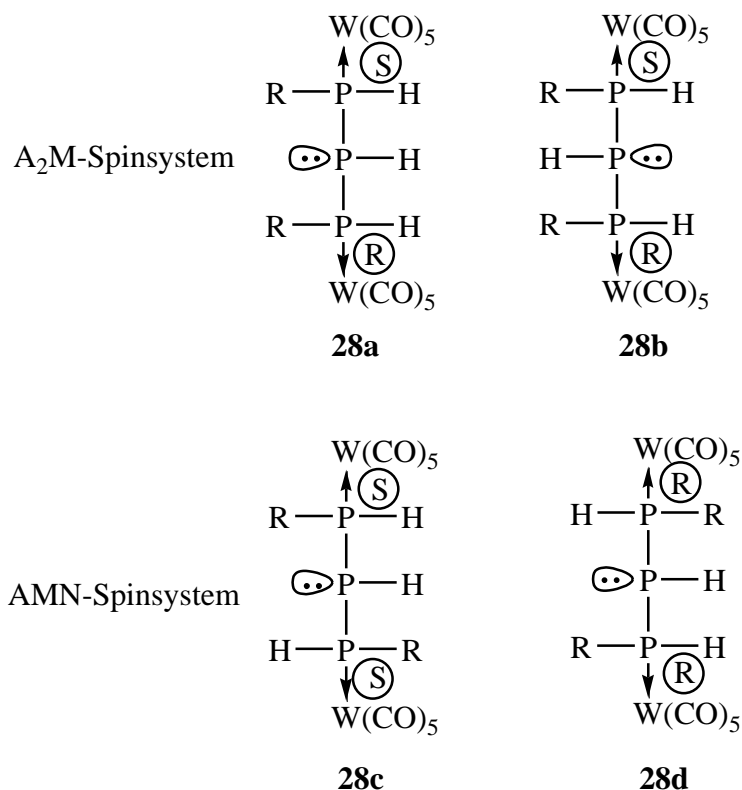
**Abbildung 21:** AMOX-Spinsystem (14.3 %)

Von dem Element Wolfram kommt nur das Isotop  $^{183}\text{W}$  ( $^{183}\text{W}$  (14.3 %), Kernspin  $I = 1/2$ ) in der Natur als NMR-aktiver Kern vor. So lassen sich die zwei beobachteten Wolframsatelitenpaaren im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum durch die Überlagerung des A<sub>2</sub>M-Spinsystems von **28'** mit dem AMOX-Spinsystem seines Isotopomeren (bezüglich des Wolframs) erklären. Das mittlere Phosphoratom spaltet im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum bei  $-90.7$  ppm in ein Dublett von Dubletts von Dubletts durch die Kopplung des zentralen Phosphoratoms mit dem benachbarten Proton und den zwei terminalen Phosphorkernen. Die  $^1J_{P,H}$ -Kopplungskonstante des mittleren Phosphoratoms beträgt 224 Hz. Die Signale der terminalen Phosphoratome spalten im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ebenfalls in ein weiteres Dublett mit einer  $^1J_{P,H}$ -Kopplungskonstanten von 316 Hz auf. Zusätzlich werden die Signale durch die nicht vollständig aufgelöste  $^3J_{P,H}$ -Kopplung zu den neun Protonen der *tert*-Butyl-Gruppe im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum verbreitert.

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **28** beobachtet man die zwei terminalen *tert*-Butylgruppen aufgrund der Kopplung mit den terminalen Phosphoratomen als Dublett bei 1.39 ppm mit einer  $^3J_{P,H}$ -kopplungskonstanten von 16.7 Hz. Das Signal der mittleren PH-Einheit des Triphospan-Derivates spaltet bei  $\delta = 3.72$  ppm in ein Dublett ( $^1J_{P,H} = 224$  Hz) von Multiplett durch die Kopplung zu dem benachbarten Phosphoratom ( $^1J_{P,H}$ -Kopplung), den terminalen Phosphoratomen ( $^2J_{P,H}$ -Kopplung) den zwei weiteren P-H-Protonen ( $^3J_{H,H}$ -Kopplung) auf. Die Protonen der terminalen PH-Gruppen sind bei  $\delta = 5.11$  als Dublett ( $^1J_{P,H} = 322$  Hz) von Multiplett zu erkennen. Diese Verbindung wurde erstmals von Kuntz charakterisiert <sup>[32]</sup>. Die berichteten spektroskopischen Daten stimmen mit den für **28** gefundenen überein.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **28** verdeutlicht, dass wie durch Thermolyse von  $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**1a**) in Gegenwart von  $t\text{BuPH}_2$  nur ein Isomer gebildet wird. Theoretisch werden 8 Stereoisomere von Komplex **28** gebildet, wobei vier der Stereoisomere durch eine Drehung um  $180^\circ$  in die anderen Isomere überführt werden können (**Abbildung 22**).

Zusätzlich sind zwei der vier möglichen Diastereomere Enantiomere (**28c** und **28d** in **Abbildung 22**) zueinander, da die terminalen <sup>t</sup>BuPH-Gruppen bezüglich der P<sub>3</sub>-Ebene rotieren können.



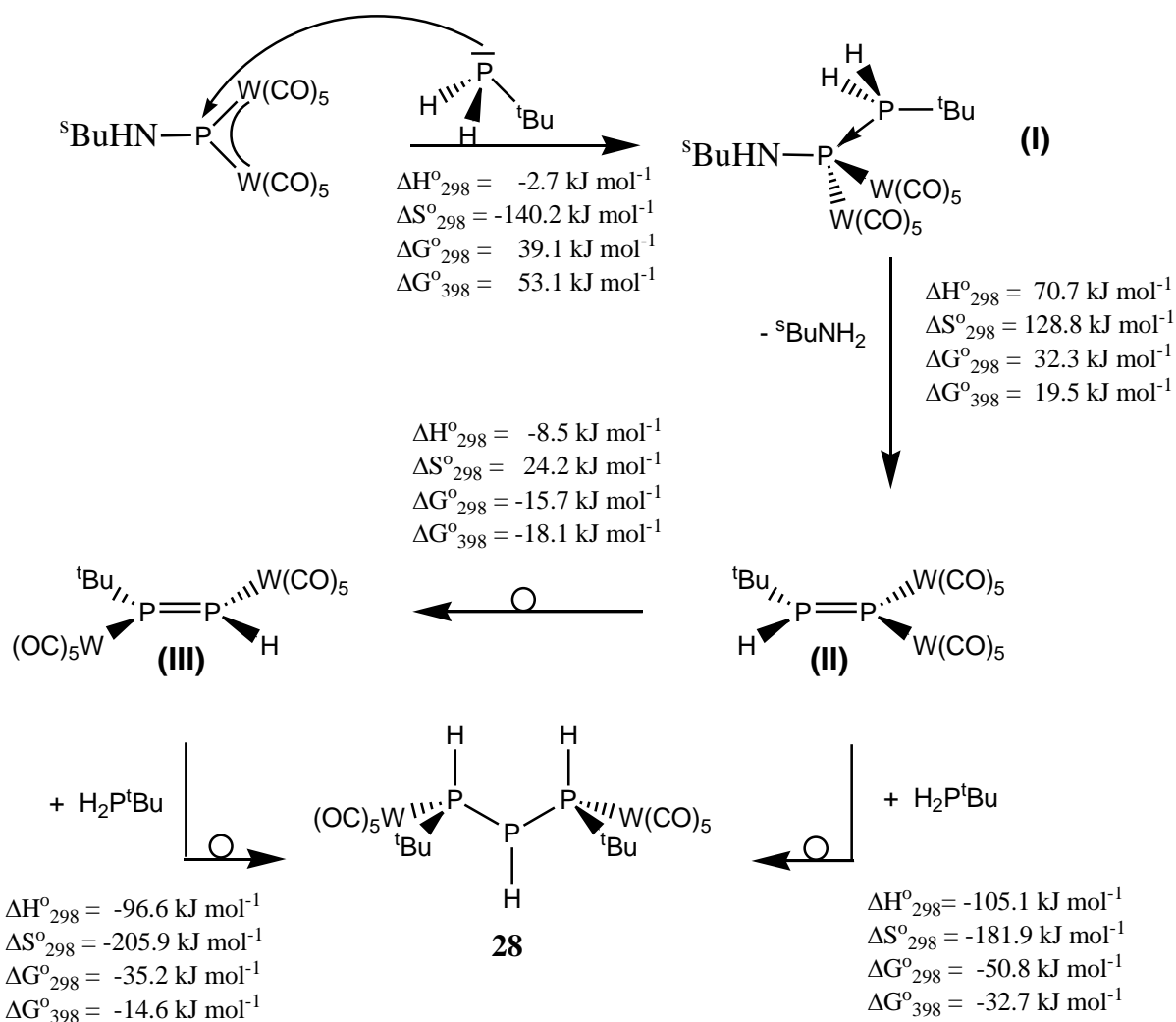
**Abbildung 22:** Die vier Diastereomere von **28**

Die beiden Enantiomere **28c** und **28d** sind NMR-spektroskopisch nicht unterscheidbar. Statistisch sollten im NMR-Spektrum deshalb für die vier Isomere drei Signale mit einer relativen Häufigkeit von **28a**: **28b**: (**28c** + **28d**) = 1:1:2 zu beobachten sein <sup>[84,85]</sup>.

Die Auswertung des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums legt den Schluss nahe, dass nur eines der drei unterscheidbaren Isomere des Triphosphan-Derivates gebildet wird. Da das freie Elektronenpaar am mittleren Phosphoratom röntgenographisch nicht vom Wasserstoffatom am Phosphor zu unterscheiden ist, wird das <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum in die Strukturanalyse mit einbezogen. Wie bereits erwähnt beobachtet man im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum ein Dublett von Dublett mit ähnlichen <sup>1</sup>J<sub>P,P</sub>-Kopplungskonstanten (196 bzw. 198 Hz) für das mittlere Phosphoratom, für die terminalen Phosphoratome ein Dublett. Dieses Aufspaltungsmuster ist typisch für ein A<sub>2</sub>M-Spinsystem und stützt die Schlussfolgerung, dass nur die Isomere **28a** oder **28b** (A<sub>2</sub>M-Spinsystem) entstehen.

Um zu klären, warum bei der Reaktion von **16** mit <sup>t</sup>BuPH<sub>2</sub> nur ein Diastereomer von **28** sich bildet, sowie den Reaktionsverlauf zu klären, wurden DFT-Rechnungen von A. Timoshkin

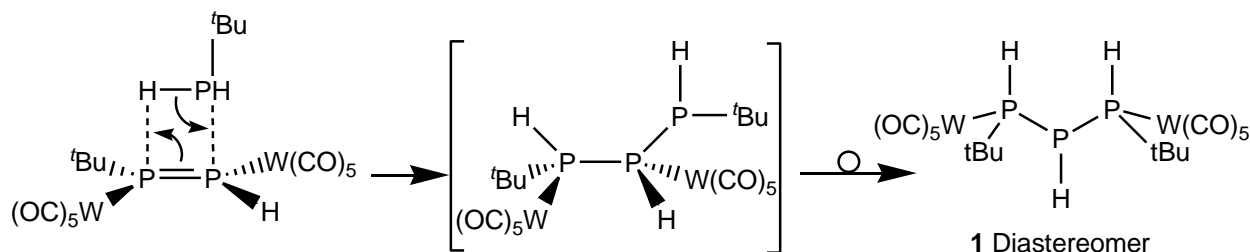
durchgeführt. Aus den DFT-Rechnungen für die Reaktion der Phosphinidenkomplexe mit  ${}^t\text{BuPH}_2$  lässt sich folgender Reaktionsverlauf ableiten (**Schema 13**).



**Schema 13:** Postulierter Reaktionsverlauf zur Bildung von **28** mit den berechneten (B3LYP/6-31G\* (ECP für W)) Freien Reaktionsenthalpien  $\Delta G^\circ$  (in  $\text{kJ mol}^{-1}$ ) bei 298 bzw. 398 K.

Im ersten Schritt der Bildung des Triphosphans ist die Reaktion des Phosphanes  ${}^t\text{BuPH}_2$  mit dem Phosphinidenkomplex  $[{}^s\text{BuNHP}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**16**) zu einem Lewis-Säure/Base-Addukt (**I**) analog der Reaktion von  $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  mit  $\text{NEt}_3$  anzunehmen, in dem das freie Elektronenpaar des Phosphans an das elektrophile Phosphoratom in **1a** koordiniert. In einem zweiten Schritt tritt eine  $\text{RNH}_2$ -Eliminierung ein unter Bildung des zweikernigen Diphosphenkomplexes **II**. Der intermediäre gebildete Diphosphenkomplex **II** kann ein zweites Äquivalent des Phosphanes addieren und unter Umlagerung zu dem Triphosphan-Derivat  $[(\text{CO})_5\text{W}({}^t\text{BuP}(\text{H})\text{P}(\text{H})\text{P}(\text{H}){}^t\text{Bu})\text{W}(\text{CO})_5]$  (**28**). Bei dieser Umlagerung müssen beide

$[\text{W}(\text{CO})_5]$ -Gruppen und ein Proton in einer konzertierten Reaktion beteiligt sein. Andererseits kann auch eine Umlagerungsreaktion von Komplex **II** zu **III** stattfinden (kinetisch kontrollierte Reaktion), bei der anschließenden Hydrophosphanierungs- und Umlagerungsreaktion muss nur eine  $[\text{W}(\text{CO})_5]$ -Gruppe beteiligt sein (**Schema 14**).



**Schema 14:** Postulierte Umlagerungsreaktion zu  $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{tBuP}(\text{H})\text{P}(\text{H})\text{P}(\text{H})\text{tBu})\text{W}(\text{CO})_5]$

Die von A. Timoshkin zu der Reaktion von **16** mit  $\text{tBuPH}_2$  durchgeführten quantenchemischen Rechnungen (**Schema 13**) zeigen, dass die Umlagerungsreaktion des Intermediats **II** zu intermediär gebildeten Diphosphenkomplex **III** bei der Reaktion energetisch begünstigt ist ( $\Delta G^\circ_{298} = -15.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Der intermediär gebildete Komplex **III** kann ein zweites Äquivalent  $\text{tBuPH}_2$  addieren und in einer konzertierten Hydrophosphanierungsreaktion ( $\Delta G^\circ_{298} = -35.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) zu **28** umlagern. Aus diesem Grund wird nur ein Diastereomer beobachtet, die thermodynamisch kontrollierte Reaktion über die Addition eines zweites Äquivalent  $\text{tBuPH}_2$  an das Intermediat **II** und anschließender Umlagerung beider  $[\text{W}(\text{CO})_5]$ -Gruppen wird experimentell nicht gefunden.

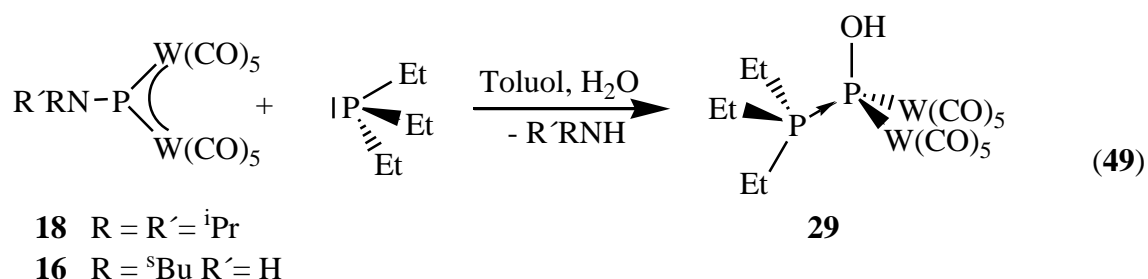
Im Prinzip können vier Stereoisomere von Komplex **28** gebildet werden, wobei zwei Diastereomere ein  $A_2M$ -Spinsystem, die anderen beiden ein  $AMN$ -Spinsystem zeigen (**Abbildung 22**). Tatsächlich aber wird bei der Reaktion nur ein Diastereomer mit  $A_2M$ -Spinsystem im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung beobachtet. Das Aufspaltungsmuster stützt die Schlussfolgerung, dass nur die Isomere **28a** oder **28b** ( $A_2M$ -Spinsystem, **Abbildung 22**) entstehen. Durch die Addition eines weiteren Äquivalents  $\text{tBuPH}_2$  an **III**, dass bei der Reaktion von **16** mit  $\text{tBuPH}_2$  bevorzugt gebildet wird, wird Verbindung **28** diastereomerenrein gebildet.

Eine ähnliche Beobachtung wurde schon von Baudler *et al.* berichtet. Baudler *et al.* berichtete über die Synthese des 1,3-Diaminotriphosphan ( $\text{H}_2\text{NP}(\text{H})\text{-P}(\text{H})\text{-P}(\text{H})\text{NH}_2$ ), darstellbar durch die Reaktion von weißem Phosphor mit Natrium in flüssigem Ammoniak <sup>[86]</sup>. Das Produkt ( $\text{H}_2\text{NP}(\text{H})\text{-P}(\text{H})\text{-P}(\text{H})\text{NH}_2$ ) wurde bei der Reaktion diastereomerenrein erhalten. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung wurde nur das erythro/erythro-Diastereomer detektiert <sup>[86]</sup>.



### 3.6.2 Die Reaktion von $[R'RNP\{W(CO)_5\}_2]$ ( $R = H$ , $R = {}^sBu$ (**16**), $R = R' = {}^iPr$ (**18**)) mit $PEt_3$ in Gegenwart von $H_2O$

Versetzt man eine Lösung von  $[R'RNP\{W(CO)_5\}_2]$  ( $R' = H$ ,  $R = {}^sBu$  (**16**),  $R = R' = {}^iPr$  (**18**)) in Toluol bei Raumtemperatur mit  $PEt_3$  und  $H_2O$  erfolgt ein sehr schneller Farbumschlag von tiefrot nach leicht gelb bis fast farblos. Das  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung zeigt neben zwei schwachen Signalen für nicht identifizierte Reaktionsprodukte das Signal von  $[(HO)P\{W(CO)_5\}_2(PEt_3)]$  (**29**) (**Gleichung 49**).



Im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen zur Reaktivität der Aminophosphindenkomplexe gegenüber  $PEt_3$  unter Wasserausschluss hat sich gezeigt, dass nur die Reaktion von  $[{}^sBuNHP\{W(CO)_5\}_2]$  (**16**) mit  $PEt_3$  für die Darstellung von  $[HP\{W(CO)_5\}_2\{PEt_3\}]$  geeignet ist.

Im Vergleich dazu bildet sich bei der Umsetzung von  $[Cp^*P\{W(CO)_5\}_2]$  (**1a**) mit den tertiären Phosphan  $PEt_3$  die komplexgebundene Stammverbindung  $[H\{PEt_3\}P\{W(CO)_5\}_2]$ , die zusätzlich durch ein Phosphan stabilisiert wird, wobei die Eliminierung von Pentamethylfulven beobachtet wird<sup>[32,33]</sup>. Sekundäre Aminophosphinidenkomplexe besitzen im Gegensatz zu primären kein stickstoffgebundenes Proton, was den unterschiedlichen Reaktionsverlauf erklärt. Wird die Reaktion in Gegenwart von  $H_2O$  durchgeführt, so kann man für primäre und sekundäre Aminophosphinidenkomplexe in sehr guten Ausbeuten den Komplex  $[(HO)P\{W(CO)_5\}_2(PEt_3)]$  (**29**) isolieren.

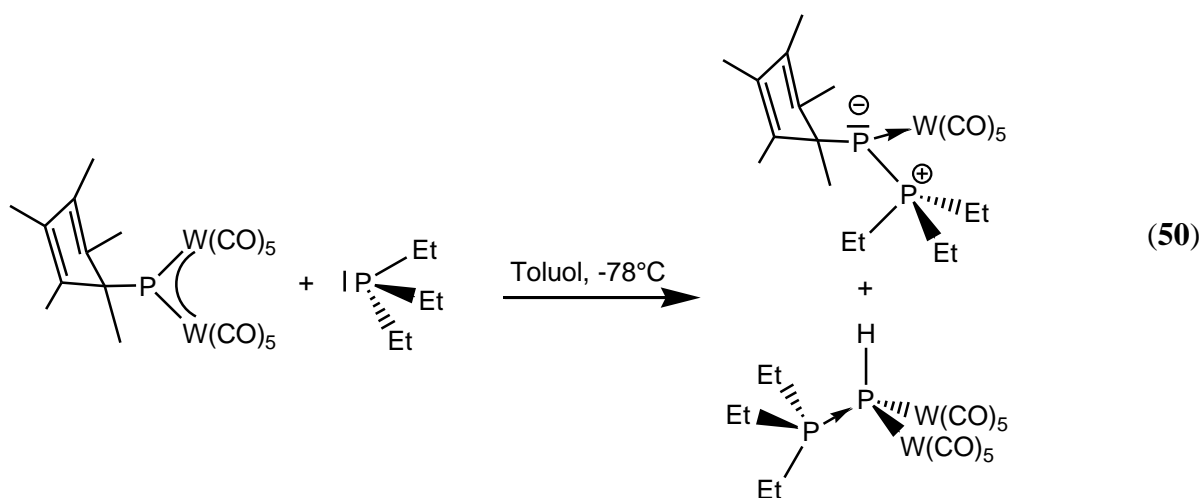
Man erhält die Verbindung **29** durch Übersichten des eingengten Reaktionsgemisches mit *n*-Hexan als schwach gelb gefärbte Plättchen. Komplex **29** ist unlöslich in *n*-Hexan, mäßig löslich in schwach polaren Lösungsmitteln wie Toluol aber gut löslich in polaren Lösungsmitteln wie  $CH_2Cl_2$ . Sowohl im FD- als auch im EI-Massenspektrum von Komplex **29** wird der Molekülionenpeak nicht detektiert. Beobachtet wird nur das Fragment

$[\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  bei  $m/z = 798$  mit dem erwarteten Isotopenmuster und Abspaltung von Carbonyl-Gruppen.

Die komplexgebundene Stammverbindung  $[(\text{HO})\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ , ein  $(\mu_2\text{-POH})$ -Phosphinidenkomplex, ist eine sehr seltene Spezies. In der Literatur ist der Hydroxophosphinidenkomplex  $[\{\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Re}\}_2(\mu\text{-POH})]$  <sup>[87]</sup> beschrieben, in denen der verbrückende POH-Ligand durch eine 3-Zentren-4- $\pi$ -Elektronen-Bindungssystem stabilisiert wird. Für die Verbindung wurde eine starke Tieffeldverschiebung ( $\delta = 595$  ppm) im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum beobachtet, typisch für  $\mu$ -Phosphinidenkomplexe.

Der isolierte Komplex  $[(\text{HO})\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2(\text{PEt}_3)]$  (**29**) zeigt im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum (**Abbildung A2 im Anhang**) zwei Dubletts eines AM-Spinsystems bei 28 ppm und 148 ppm. Die  $^1J_{\text{P,P}}$ -Kopplungskonstante beträgt 335 Hz. Das Resonanzsignal bei 148 ppm zeigt Wolfram-Satelliten mit einer  $^1J_{\text{P,W}}$ -Kopplungskonstanten von 195 Hz und kann dadurch dem Phosphoratom  $\text{P}_\text{M}$  des  $[(\text{HO})\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ -Fragments aus **29** zugeordnet werden.

Wie erwartet ist das Signal für das  $[(\text{HO})\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ -Fragment im Vergleich zur Resonanz des freien Hydroxyphosphinidenkomplexes  $[\{\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Re}\}_2(\mu\text{-POH})]$  in Folge der elektronischen Absättigung deutlich Hochfeld verschoben. Im Rahmen der im eigenen Arbeitskreis bereits durchgeführten Untersuchungen zur Reaktivität des  $\text{Cp}^*$ -substituierten Phosphinidenkomplexes  $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  wurden auch dessen Reaktionsverhalten gegenüber dem phosphorhaltigen Nucleophil  $\text{PEt}_3$  studiert. Bei der Umsetzung von **1a** mit dem tertiären Phosphan  $\text{PEt}_3$  konnte neben dem Phosphinidenkomplex  $[\text{HP}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2(\text{PEt}_3)]$  noch der Phosphanyl-Phosphinidenkomplex  $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}(\text{PEt}_3)]$  erhalten werden (**Gleichung 50**) <sup>[32,33]</sup>.



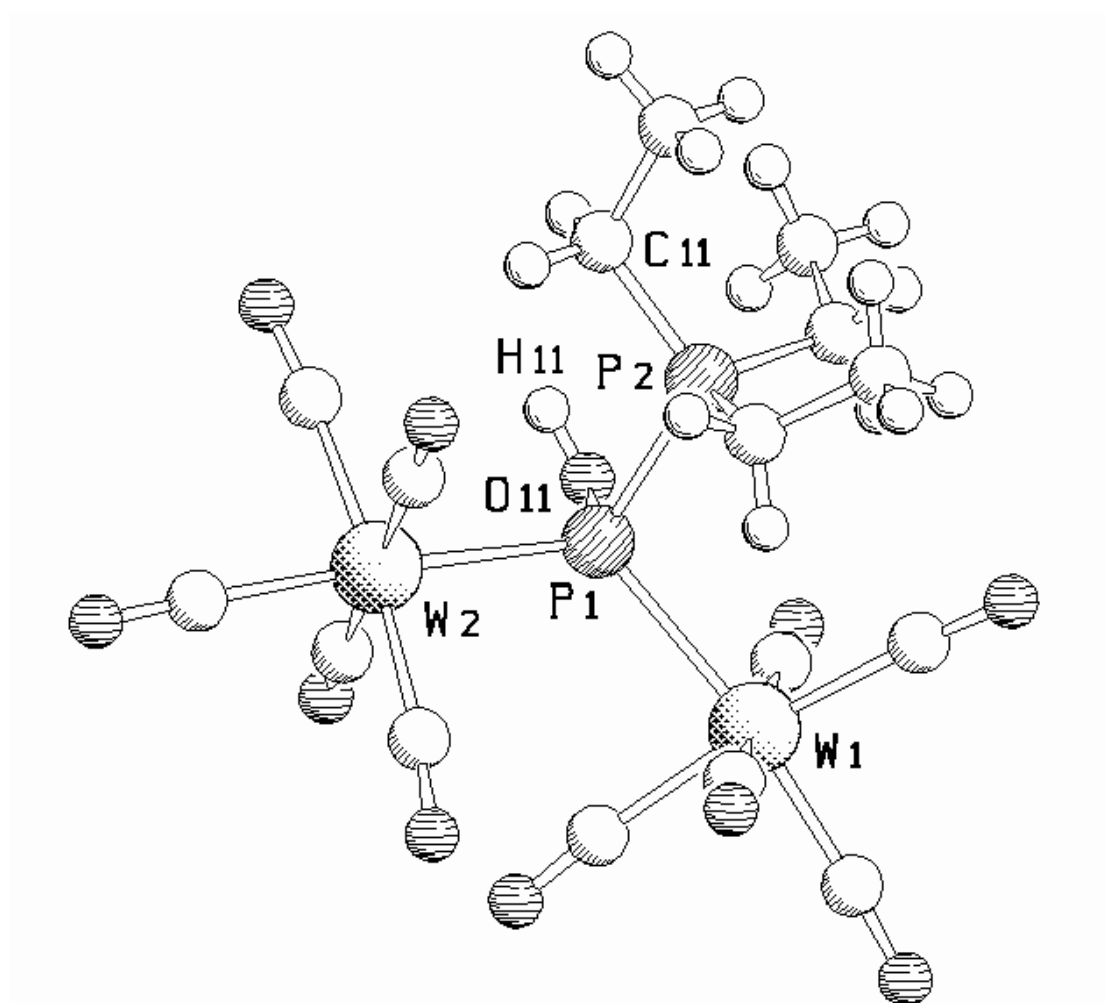
Im Vergleich zu **29** zeigt  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{HP}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2\{\text{PEt}_3\}]$  zwei Dubletts eines AM-Spinsystems bei 37.4 ppm und -190.7 ppm. Die  $^1\text{J}_{\text{P,P}}$ -Kopplungskonstante beträgt 260 Hz, die  $^1\text{J}_{\text{P,W}}$ -Kopplungskonstante 156 Hz. Der erhaltene Komplex **29** zeigt in den Phosphor-NMR-Spektren ein vergleichbares Aufspaltungsmuster der Signale wie für  $[\text{HP}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2(\text{PEt}_3)]$ . Die Signale für das koordinierte  $\text{PEt}_3$ -Signal sind mit 28 bzw. 37 ppm ähnlich. Jedoch wird durch die Substitution des Protons gegen eine OH-Gruppe die chemische Verschiebung des  $[\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ -Fragmentes um 338 ppm tieffeldverschoben. Die  $\text{CH}_3$ -Gruppe der Ethyl-Reste wird im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bei  $\delta = 1.45$  ppm als Multiplett durch die Kopplung zu den Protonen der benachbarten  $\text{CH}_2$ -Gruppe und dem Phosphoratom des  $\text{PEt}_3$  beobachtet. Die  $\text{CH}_2$ -Gruppen des Phosphans in **29** sind bei  $\delta = 2.35$  ppm als Multiplett durch die Kopplung zu den Protonen der Methyl-Gruppe und dem Phosphoratom des Phosphans zu sehen. Die Signale sind im Vergleich zur Resonanz von  $[\text{HP}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2(\text{PEt}_3)]$  ( $\delta = 1.36$  und  $2.25$  ppm) um 0.1 ppm ins tiefe Feld verschoben.

Das IR-Spektrum zeigt die charakteristischen CO-Valenzschwingungsbanden bei 2078, 2060, 1978 und  $1935\text{ cm}^{-1}$ .

In weiteren Untersuchungen wurde die Darstellung des Phosphinidenkomplexes  $[(\text{HO})\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  angestrebt. Dafür wurde  $[\text{t-BuNHP}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**16**) mit einem Äquivalenten  $\text{H}_2\text{O}$  in Toluol bzw. THF zur Reaktion gebracht. Die gewünschte Reaktion zum freien Hydroxyphosphinidenkomplex wird jedoch nicht beobachtet. In den  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Reaktionslösung wird kein Resonanzsignal für ein  $\mu$ -Phosphinidenkomplex detektiert.

### Die Molekülstruktur von **29**

Aus Toluol / *n*-Hexan erhält man bei Raumtemperatur für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **29** in Form leicht gelb gefärbter Prismen. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Koordinaten des sauerstoffgebundenen Wasserstoffatoms wurden für idealisierte Position berechnet. Die Molekülstruktur ist in **Abbildung 23** dargestellt.



**Abbildung 23:** Molekülstruktur von **29** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: W(1)-P(1) 2.5648(13), W(2)-P(1) 2.5398(11), P(1)-O(11) 1.663(3), O(11)-H(11) 0.8400, P(1)-P(2) 2.2189(16), P(2)-C(11) 1.811(6), P(2)-C(15) 1.806(6); W(1)-P(1)-W(2) 122.74(5), W(2)-P(1)-O(11) 109.85(14), P(1)-P(2)-C(11) 112.56(16), P(1)-P(2)-C(15) 111.00(19)

Zentrales Strukturelement von Verbindung **29** ist ein verzerrt tetraedrisch umgebenes Phosphoratom (P1), das zwei [W(CO)<sub>5</sub>]-Einheiten verbrückt, wobei die Phosphor-Wolfram-Bindungslängen 2.5398(11) Å bzw. 2.5648(13) Å betragen. Dies Phosphoratom wird über eine  $\sigma$ -Bindung mit dem Sauerstoffatom O11 des Hydroxid-Restes verknüpft. Die Einheit aus P1, W1, W2 und O11 stellt somit die komplexgebundene Stammverbindung ([ (HO)P{W(CO)<sub>5</sub>}<sub>2</sub> ]) dar. Das Phosphoratom P1 dieser [(HO)P{W(CO)<sub>5</sub>}<sub>2</sub>]-Einheit wird zudem durch ein PEt<sub>3</sub>-Molekül koordiniert. Diese resultierende P1-P2-Bindungslänge liegt mit 2.2189(16) Å in einem Bereich, den man für eine P-P-Einfachbindung erwartet. Die oben erwähnten Phosphor(P1)-Wolfram-Bindungslängen (2.5398(11) Å bzw. 2.5648(13) Å) befinden sich in einem Bereich, den man für eine koordinative Phosphor-Wolfram-

Einfachbindung wie in  $[\text{Ph}_3\text{P} \rightarrow \text{W}(\text{CO})_5]$  mit  $2.544(1) \text{ \AA}$  <sup>[70]</sup> beobachtet. Dieser Effekt der Bindungsaufweitung lässt sich durch das koordinierende Elektronenpaar von  $\text{PEt}_3$  erklären, dass das Akzeptor-Orbital der  $[(\text{HO})\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ -Einheit blockiert und damit die  $\pi$ -Rückbindung von den Wolframatomen zu dem verbrückenden Phosphiniden-Liganden ( $\mu_2$ -POH) verhindert. Bei dem Phosphinidenkomplex  $[\text{HP}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2(\text{PEt}_3)]$  (P-W-Bindungslängen  $2.581(6) \text{ \AA}$  bzw.  $2.594(5) \text{ \AA}$ ), in dem eine vergleichbare Bindungssituation vorliegt, wurde eine ähnliche Bindungsaufweitung von  $0.15 \text{ \AA}$  der 3-Zentren-4- $\pi$ -Elektronenbindung wie in **1a** beobachtet.

Der P-O-Abstand in **29** beträgt  $1.663(3) \text{ \AA}$  und ist damit gegenüber einer P=O-Doppelbindung wie in  $[\text{Fe}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-P}(\text{O})\text{Cy}\}(\mu\text{-CO})(\text{CO})_2]$  <sup>[65]</sup> mit  $1.503(3) \text{ \AA}$  stark verlängert. Der Abstand ist aber vergleichbar mit dem P-O-Abstand in  $[\{\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Cp}\}_2(\mu\text{-P}(\text{OH})\text{Cp}^*)(\mu\text{-H})]$  (**15**) mit  $1.644(3) \text{ \AA}$ , bei der eine vergleichbare P-O-Bindungssituation vorliegt <sup>[66]</sup>.

.

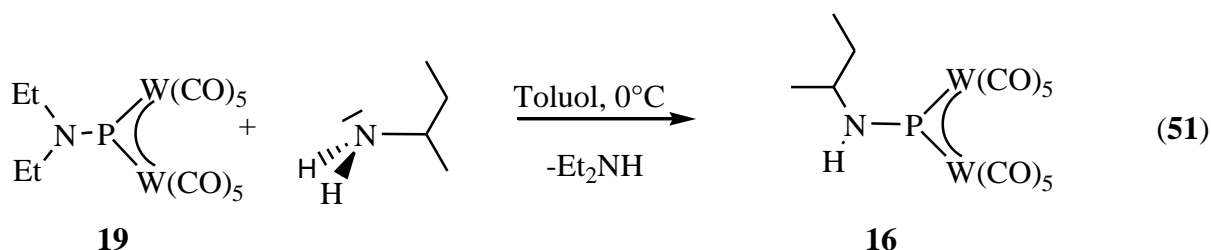
### 3.6.3 Reaktivität von Aminophosphinidenkomplexen gegenüber Aminen

Der bisherige Kenntnisstand in dieser Arbeit zeigt, dass der Cp\*-substituierte Phosphinidenkomplex **1a** durch Reaktion mit Aminen unter Abspaltung des organischen Restes Cp\*H in die Aminophosphinidene überführt werden kann. Während dieser Reaktionsverlauf in der bisherigen Arbeit ausführlich erforscht wurde, sollte nun die Reaktivität der Aminophosphinidenkomplexe in Gegenwart von primären und sekundären Aminen studiert werden.

Für die Reaktivitätsuntersuchungen an  $[R'RNP\{W(CO)_5\}_2]$  ( $R' = H$ ,  $R = {}^sBu$  (**16**),  $R = R' = {}^iPr$  (**18**)) wurde jeweils der isolierte Komplex einer gezielten Untersuchung der Folgereaktionen unterzogen. Dabei wurden die Edukte in Toluol gelöst und bei 0°C mit einem vierfachen Überschuss an Amin umgesetzt.

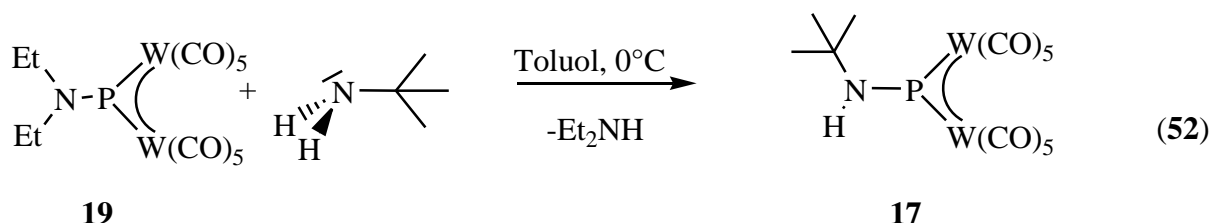
#### 3.6.3.1 Reaktivität von sekundären Aminophosphinidenkomplexen gegenüber primären Aminen

Die Reaktion von  $[Et_2NP\{W(CO)_5\}_2]$  (**19**) mit  ${}^sBuNH_2$  führt unter Eliminierung des sekundären Amins zu dem primären Aminophosphinidenkomplex  $[{}^sBuNHP\{W(CO)_5\}_2]$  (**16**) (**Gleichung 51**).



Der entstandene Komplex **16** kann durch fraktionierte Kristallisation aus der Reaktionsmischung in guten Ausbeuten erhalten werden. Das  ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt neben dem Resonanzsignal von  $[{}^sBuNHP\{W(CO)_5\}_2]$  (**16**) bei  $\delta = 706$  ppm als Hauptprodukt der Reaktion weitere nicht identifizierte Signale im Bereich von 150 bis 20 ppm.

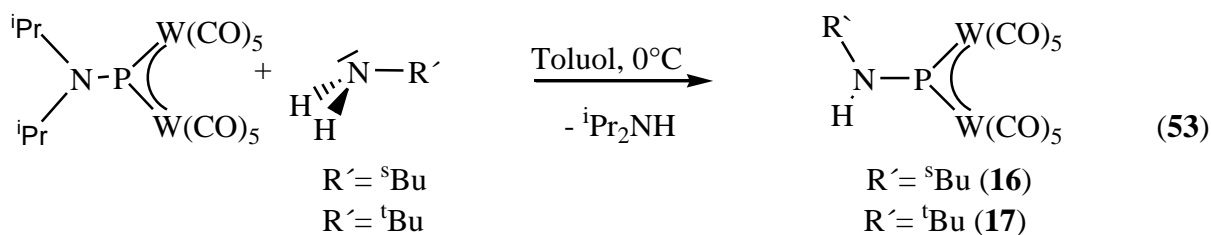
Der zu **16** analoge Phosphinidenkomplex  $[{}^iBuNHP\{W(CO)_5\}_2]$  (**17**) konnte durch die Umsetzung von  $[Et_2NP\{W(CO)_5\}_2]$  (**19**) mit  ${}^iBuNH_2$  im  ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ( $\delta = 717$  ppm) beobachtet werden (**Gleichung 52**).



Jedoch ist [<sup>t</sup>BuNHP{W(CO)<sub>5</sub>}<sub>2</sub>] (**17**) instabil und sogar bei -25°C nur für kurze Zeit haltbar.

In weiteren Reaktivitätsuntersuchungen wurde der Ethyl-Rest des Aminophosphinidenkomplexes gegen den sterisch anspruchsvolleren Isopropyl-Substituenten ausgetauscht, um dessen Einflüsse auf den Reaktionsverlauf zu studieren.

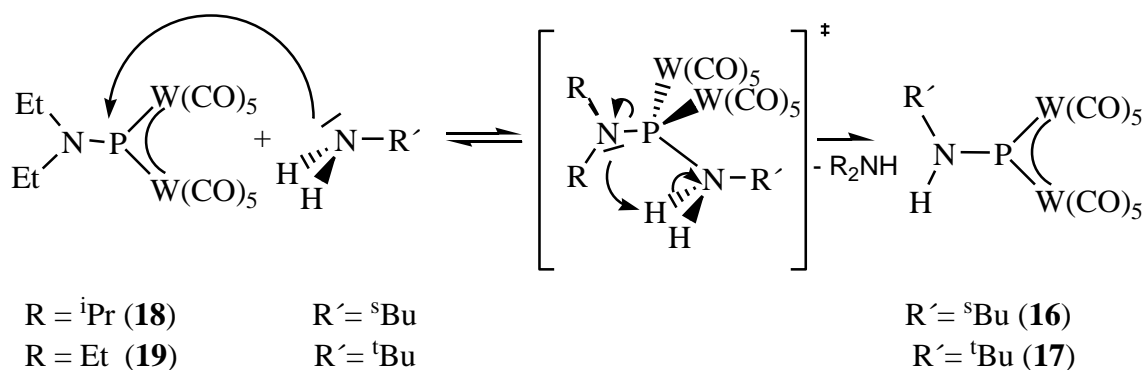
Bei der Umsetzung von [<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>NP{W(CO)<sub>5</sub>}<sub>2</sub>] (**18**) mit <sup>s</sup>BuNH<sub>2</sub> lässt sich im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum eine Reaktion beobachten, die Reaktionsmischung verändert dabei die Farbe nicht. In dem <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches wurden neben wenigen schwachen Signalen für nicht identifizierte Reaktionsprodukte das Signal des Hauptproduktes [<sup>s</sup>BuNHP{W(CO)<sub>5</sub>}<sub>2</sub>] (**16**) bei δ = 706 ppm beobachtet. Analog zur Reaktion mit <sup>s</sup>BuNH<sub>2</sub> reagiert <sup>t</sup>BuNH<sub>2</sub> mit zu dem erwarteten Amin-substituierten Phosphinidenkomplex [<sup>t</sup>BuNHP{W(CO)<sub>5</sub>}<sub>2</sub>] (**17**) (**Gleichung 53**).



## Vorschlag eines Reaktionsverlaufes

Amine sind durch das freie Elektronenpaar am Stickstoffatom sowohl basisch als auch nucleophil. Die Basizität von Aminen ist von der Verfügbarkeit des freien Elektronenpaares abhängig. Dadurch sind Amine mit elektronenschiebenden Substituenten in der Regel basischer und beispielsweise sekundäre Amine basischer als primäre Amine (z.B.  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$   $K_B = 5.4 \cdot 10^{-4}$  und  $\text{CH}_3\text{NH}_2$   $K_B = 3.7 \cdot 10^{-4}$  [88]). So ist im ersten Schritt der Reaktion von  $[\text{R}_2\text{NP}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  ( $\text{R} = \text{}^i\text{Pr}$  (**18**),  $\text{R} = \text{Et}$  (**19**)) mit  ${}^s\text{BuNH}_2$  bzw.  ${}^t\text{BuNH}_2$  die Bildung eines Lewis-Säure/Base-Adduktes anzunehmen, in dem das freie Elektronenpaar des primären Amins an das elektrophile Phosphinidenatom koordiniert. In einem zweiten Schritt erfolgt die Protonierung des  $\text{R}_2\text{N}$ -Liganden durch den azideren  $\text{RNH}_2$ -Liganden und die anschließende Eliminierung des sekundären Amins zu den Aminophosphinidenkomplexen  $[\text{RHNP}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  ( $\text{R} = {}^s\text{Bu}$  (**16**),  $\text{R} = {}^t\text{Bu}$  (**17**)) (Schema 20).

( $\text{R} = {}^s\text{Bu}$  (**16**),  $\text{R} = {}^t\text{Bu}$  (**17**)) (Schema 15).



**Schema 15:** Vorgeschlagener Reaktionsverlauf für die Bildung von **16** bzw. **17**

So ist beispielsweise das primäre Amin  ${}^t\text{BuNH}_2$  mit einer Säurekonstante von  $\text{p}K_S = 10.68$  etwas azider als das sekundäre Amin  $\text{Et}_2\text{NH}$  mit  $\text{p}K_S = 10.94$  [88] und ermöglicht die Protonierung des  $\text{Et}_2\text{N}$ -Restes im Lewis-Säure/Base-Addukt. Dies wird auch in den  ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektren deutlich. Nach dem Abkondensieren des Lösungsmittels des Reaktionsgemisches von  $[\text{Et}_2\text{NP}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**16**) mit  ${}^s\text{BuNH}_2$ , detektiert das NMR-Spektrum dieser Lösung die Signale für  ${}^s\text{BuNH}_2$  und  $\text{Et}_2\text{NH}$  mit den relativen Intensitäten 2.1:1. Aus dem Reaktionsrückstand (gelöst in ca. 5 ml Toluol) kann bei Abkühlen auf  $-78^\circ\text{C}$  Verbindung **16** in 46% Ausbeute erhalten werden.



### 3.6.3.2 Reaktivität von primären Amiophosphinidenkomplexen gegenüber sekundären Aminen

Bei den Umsetzungen von sekundären Aminophosphinidenkomplexen mit primären Aminen wurde jeweils die Bildung des entsprechenden primären Phosphinidenkomplexes beobachtet. Durch diese Erkenntnis, dass die Umsetzung von sekundären Aminophosphinidenkomplexen unter Substitution des Amido-Substituenten abläuft, war die Reaktivität von primären Aminophosphinidenkomplexen mit sekundären Aminen von Interesse. Dabei wurden die Edukte in Toluol gelöst und bei 0°C mit einem vierfachen Überschuss an Amin umgesetzt.

Es zeigte sich, dass der Komplex [<sup>s</sup>BuNHP{W(CO)<sub>5</sub>}<sub>2</sub>] (**16**) nicht mit Et<sub>2</sub>NH und <sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>NH reagiert. Primäre und sekundäre Amine sind in der Regel gute Nucleophile aufgrund der Verfügbarkeit des freien Elektronenpaares am Stickstoffatom. Durch den zweiten Alkylsubstituenten der sekundären Amine wird die Elektronendichte am Stickstoff erhöht. Beispielsweise ist das primäre Amin <sup>t</sup>BuNH<sub>2</sub> mit einer Basenkonstante von pK<sub>B</sub> = 3.32 etwas weniger basischer als das sekundäre Amin Et<sub>2</sub>NH mit pK<sub>B</sub> = 3.06 <sup>[89]</sup>. Somit müsste Et<sub>2</sub>NH ein besseres Nucleophil sein und eher in das leere Akzeptororbital des Phosphinidenkomplexes koordinieren. Diese Tendenz kann durch den höheren sterischen Effekt des Et<sub>2</sub>NH teilweise wieder aufgehoben werden. Dennoch ist <sup>s</sup>BuNH<sub>2</sub> aufgrund des azideren Charakters (pK<sub>s</sub>(BuNH<sub>2</sub>) = 10.68, pK<sub>s</sub>(Et<sub>2</sub>NH) = 10.94) in der Lage den Et<sub>2</sub>N-Substituenten zu Protonieren und zu Substituieren.

## 4 Experimenteller Teil

### 4.1 Arbeitstechnik

Alle nachfolgend beschriebenen Arbeitsschritte wurden an einer Vakuumapparatur unter Stickstoff-Schutzgasatmosphäre mittels Schlenk-Technik <sup>[90]</sup> durchgeführt. Die dünnschichtchromatographischen Arbeitsschritte wurden in einer Glovebox mit Argon-Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Feuchtigkeitsspuren des Inertgases wurden durch Waschen mit konzentrierter Schwefelsäure sowie durch Überleiten über P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> auf Bimssteinträgern entfernt. Durch Überleiten über einen Kupferkatalysator wurde das Inertgas von Sauerstoffspuren befreit. Sämtliche Lösungsmittel wurden vor der Destillation entgast, nach Standardmethoden getrocknet und unmittelbar vor der Anwendung destilliert.

Die deuterierten Lösungsmittel CDCl<sub>3</sub> und CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurden entgast und über frisch ausgeheiztem ( $1 \cdot 10^{-3}$  mbar, 200 °C) Molekularsieb (4 Å) getrocknet. Deuteriertes Benzol C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> wurde über Nacht über einer Na/K-Legierung getrocknet und anschließend auf ein Molekularsieb (4 Å) destilliert.

### 4.2 Spektroskopie

Die Aufnahmen der **Kernresonanzspektren** erfolgte an Geräten der Firma BRUKER an der analytischen Abteilung der Universität Regensburg: AVANCE 300 (<sup>1</sup>H: 300.132 MHz, <sup>31</sup>P: 121.468 MHz), AVANCE 400 (<sup>1</sup>H: 400.13 MHz, <sup>31</sup>P: 161.976 MHz, <sup>13</sup>C: 400.13 MHz) und AVANCE 600 (<sup>1</sup>H: 600.13 MHz, <sup>31</sup>P: 242.937 MHz, <sup>13</sup>C: 600.13 MHz).

Die chemischen Verschiebungen werden nach der  $\delta$ -Skala angegeben und beziehen sich auf Tetramethylsilan (<sup>1</sup>H-NMR) und 85%ige Phosphorsäure (<sup>31</sup>P-NMR) als externe Standards, wobei positive Vorzeichen relativ zum Standard Tieffeldverschiebungen kennzeichnen. Die Kopplungskonstanten *J* werden ohne Berücksichtigung der absoluten Vorzeichen in Hertz (Hz) angegeben.

Die **Infrarotspektren** wurden im eigenen Arbeitskreis mit einem FT-IR-Spektrometer der Firma VARIAN (FTS 2000) aufgenommen. Dabei wurden Lösungen in KBr-Küvetten verwendet. Die **UV-Vis-Spektren** wurden mit einem Spektrometer (UVIKON Spectrophotometer 922) der Firma KONTRON INSTRUMENTS aufgenommen. Dabei wurden Lösungen in KBr-Küvetten verwendet.

Die **CI-, ESI-, FD- und EI-MS-Spektren** wurden von der analytischen Abteilung der Universität Regensburg angefertigt, die an folgenden Geräten aufgenommen wurden: Ionspec ULTIMA FT-ICR, ThermoQuest Finnigan TSQ 7000 (ESI-MS), Finnigan MAT 95 (FD-, EI-MS) und Finnigan MAT SSQ 710 A (CI-MS). Die Bestimmung der Massen erfolgte durch Addition der absoluten Atommassen der in den Proben enthaltenen Elemente. Zusätzlich wurden bei komplizierten Isotopenmustern zur zweifelsfreien Zuordnung die entsprechenden Massen mit einer Software simuliert <sup>[91]</sup>. In den **CI-, ESI-, FD- und EI-MS-Spektren** wurde jeweils der Peak mit der höchsten relativen Intensität für die jeweilige Isotopenbande als Verhältnis von Masse zu Ladung ( $m/z$ ) angegeben.

Die **C-, H-, N-Analysen** wurden vom mikroanalytischen Laboratorium der Universität Regensburg an dem Gerät Elementar Vario EL III durchgeführt.

### 4.3 Ausgangssubstanzen

Die folgenden Verbindungen standen zur Verfügung oder wurden nach Literaturvorschriften synthetisiert:

Für die Untersuchungen zur Erzeugung von Komplexen der allg. Formel  $[\text{Cp}^*(\text{Cl})\text{E}\{\text{M}(\text{CO})_2\text{Cp}\}]$  bzw.  $[\text{Cp}^*\text{E}\{\text{M}(\text{CO})_2\text{Cp}\}_2]$  wurden verwendet:

- $[\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Cp}]_2$  <sup>[92]</sup>,  $\text{Na}[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}]$  <sup>[93]</sup>,  $\text{Cp}^*\text{PH}_2$  <sup>[94]</sup>,  $\text{Cp}^*\text{AsH}_2$  <sup>[95]</sup>,  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{AsCl}_3$

Weiterhin standen für die Untersuchungen zum Reaktionsverhalten von  $[\text{Cp}^*\text{E}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  ( $\text{E} = \text{P}(\mathbf{1a})$ ,  $\text{E} = \text{As}(\mathbf{1b})$ ) gegenüber Aminen zur Verfügung:

- $\text{Cp}^*\text{H}$  <sup>[45]</sup>,  $n\text{-BuLi}$ , Natrium,  $\text{W}(\text{CO})_6$ , 2',2'-Bipyridyl,  $^s\text{BuNH}_2$ ,  $^t\text{BuNH}_2$ ,  $^i\text{Pr}_2\text{NH}$ ,  $\text{Et}_2\text{NH}$ ,  $\text{NEt}_3$ ,  $\text{NBu}_3$ ,  $\text{Na}_2[\text{W}_2(\text{CO})_{10}]$  <sup>[96]</sup>,  $\text{Cp}^*\text{PCl}_2$  <sup>[94]</sup>,  $\text{Cp}^*\text{AsCl}_2$  <sup>[94]</sup>

Für die Darstellung von  $[\text{RR}'\text{NP}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  wurden zusätzlich folgende Verbindungen verwendet:

- $^i\text{Pr}_2\text{NPCl}_2$  <sup>[97]</sup>,  $\text{Et}_2\text{NPCl}_2$  <sup>[97]</sup>,  $^t\text{BuNHPCl}_2$  <sup>[79]</sup>,  $\text{SbCl}_3$

Für die Untersuchungen zum Reaktionsverhalten von  $[\text{RR}'\text{NP}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  wurden folgende weitere Verbindungen verwendet:

- $\text{PEt}_3$ ,  $^t\text{BuPH}_2$  <sup>[98]</sup>

#### 4.3.1 Darstellung von $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (**1a**)

In einem Einhals-Rundkolben werden 3.5 g (5 mmol, 1.4 Äq)  $\text{Na}_2[\text{W}_2(\text{CO})_{10}]$  in 100 ml Hexan suspendiert. Zu dieser auf 0°C gekühlten Mischung werden innerhalb von zwei Stunden 1.0 ml (5 mmol, 1.2 g,  $\rho = 1.19 \text{ g/ml}$ )  $\text{Cp}^*\text{PCl}_2$  in 20 ml Hexan zugetropft. Nach beendigter Zugabe wird das Reaktionsgemisch über Nacht bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss gerührt. Das Nebenprodukt NaCl wird über ausgeheiztem (600°C) Kieselgur abfiltriert und das Filtrat anschließend auf ca. 20 ml eingengt. Beim Abkühlen der Lösung auf -78°C erhält man **1a** in Form schwarz-violetter Kristalle. Die Mutterlauge wird bei -78°C abdekantiert und die Kristalle im Hochvakuum ( $10^{-3} \text{ mbar}$ ) getrocknet.

Ausbeute an  $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**1a**): 1.2 g (1.45 mmol) = 29 %

Analytische Daten von (**1a**):

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )       $\delta$  [ppm] = 1.68 (s, 15H,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ).

$^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )       $\delta$  [ppm] = 1079 (s,  $^1J_{\text{W,P}} = 166 \text{ Hz}$  bzw. 175 Hz).

#### 4.3.2 Darstellung von $[\text{Cp}^*\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (**1b**)

In einem Einhals-Rundkolben werden 2 g (2.9 mmol, 1.45 Äq)  $\text{Na}_2[\text{W}_2(\text{CO})_{10}]$  in 100 ml Hexan suspendiert und auf 0°C gekühlt. Zu dieser Mischung werden innerhalb von einer Stunde 0.6 g (2.0 mmol)  $\text{Cp}^*\text{AsCl}_2$  in 20 ml Hexan zugetropft. Nach beendigter Zugabe wird über Nacht bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss gerührt. Das Nebenprodukt NaCl wird über ausgeheiztem (600°C) Kieselgur abfiltriert und das Filtrat auf ca. 20 ml eingengt. Das Produkt **1b** kristallisiert in Form schwarz-violetter Kristalle beim Abkühlen auf -78°C.

Ausbeute an  $[\text{Cp}^*\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**1b**): 1.1 g (1.2 mmol) = 60 %

Analytische Daten von **1b**:

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  [ppm] = 1.73 (s, 15H,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ).

## 4.4 Untersuchungen zur Darstellung und Folgereaktionen von $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}\}_2(\mu\text{-PHCp}^*)(\mu\text{-H})]$

### 4.4.1 Darstellung von $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}\}_2(\mu\text{-PHCp}^*)(\mu\text{-H})]$ (**2**)

In einem Einhals-Rundkolben werden 87 mg (0.2 mmol)  $[\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Cp}]_2$  in 50 ml Toluol vorgelegt. Zur auf 0°C gekühlten Lösung werden innerhalb von 15 min 0.02 ml (0.2 mmol, 14.4 mg,  $\rho = 0.72$  g/ml)  $\text{Cp}^*\text{PH}_2$  in 20 ml Toluol über einen Tropftrichter zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird für weitere sechs Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtration über ausgeheiztem (600°C) Kieselgur werden alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum ( $10^{-3}$  mbar) entfernt und der Rückstand zur dünnschichtchromatographischen Aufarbeitung in einer Glovebox in ca. 1 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen. Mit einem Laufmittelgemisch aus *n*-Hexan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1:1) erhält man eine rotfarbene Fraktion, die den Komplex  $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}\}_2(\mu\text{-PHCp}^*)(\mu\text{-H})]$  (**2**) enthält. Man erhält für die Röntgenstrukturanalyse geeignete, rotfarbene Einkristalle von **2** durch Kristallisation bei -25°C in  $\text{Et}_2\text{O}$ .

Ausbeute von  $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}\}_2(\mu\text{-PHCp}^*)(\mu\text{-H})]$  (**2**): 106 mg (0.177 mmol) = 88.5 %

Analytische Daten von **2**:

$^1\text{H-NMR}$ (300K,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  [ppm] = 1.59 (d,  $^3J_{\text{P,H}} = 12$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.64 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.78 (br, 3H,  $\text{CH}_3$ ) und 1.89 (br, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 5.11 (s, 10H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 5.90 (d,  $^1J_{\text{P,H}} = 325$  Hz, 1H, PH), - 12.48 (d,  $^2J_{\text{P,H}} = 35.1$  Hz, 1H, MoHMo)

$^1\text{H-NMR}$ (243K,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  [ppm] = 1.61 (br,  $\text{CH}_3$ ), 1.69 (br,  $\text{CH}_3$ ), 1.79 (br,  $\text{CH}_3$ ), 1.89

	(br, CH <sub>3</sub> ), 5.09 (br, C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ), 5.13 (br, C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ), 5.88 (d, <sup>1</sup> J <sub>P,H</sub> = 323.0 Hz, 1H, PH), - 12.88 (br, 1H, MoHMo)
<sup>1</sup> H-NMR(193K, CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	δ [ppm] = 1.59 (br, CH <sub>3</sub> ), 1.65 (br, CH <sub>3</sub> ), 1.77 (br, CH <sub>3</sub> ) 1.88 (br, CH <sub>3</sub> ), 4.95 (br, C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ), 5.11 (s, C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ), 5.88 (d, <sup>1</sup> J <sub>P,H</sub> = 323.2 Hz, 1H, PH), - 12.96 (d, <sup>2</sup> J <sub>P,H</sub> = 34.2 Hz, 1H, MoHMo)
<sup>31</sup> P-NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	δ [ppm] = 161.7 (d, <sup>1</sup> J <sub>P,H</sub> = 325 Hz)
<sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H}-NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	δ [ppm] = 161.7 (s)
IR (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	$\tilde{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ] = 2250 (w, PH), 1954 (m, CO), 1934 (vs, CO), 1912 (sh, CO), 1872 (s, CO)
MS (EI, Toluol)	<i>m/z</i> : 601.9 ([M] <sup>+</sup> , 0.7%), 573.9 ([M] <sup>+</sup> - CO, 0.3%), 545.9 ([M] <sup>+</sup> - 2 CO, 2.5%), 489.9 ([M] <sup>+</sup> - 4 CO, 0.3%), 136.2 ([Cp*] <sup>+</sup> , 69%), 120.2 ([Cp*-CH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> , 100%)

#### 4.4.2 Thermolyse von [{Cp(CO)<sub>2</sub>Mo}<sub>2</sub>(μ-PHCp\*)(μ-H)] (2)

In einem Schlenkgefäß werden 400 mg (0.66 mmol) [{Cp(CO)<sub>2</sub>Mo}<sub>2</sub>(μ-PHCp\*)(μ-H)] (2) in 50 ml Toluol gelöst und für vier Stunden am Rückfluss erhitzt. Dabei ändert sich die Farbe von rot nach rot-braun. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Hochvakuum (10<sup>-3</sup> mbar) entfernt und der Rückstand zur dünnschichtchromatographischen Aufarbeitung in einer Glovebox in ca. 1 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommen. Mit einem Laufmittelgemisch aus *n*-Hexan/Toluol (1:1) erhält man eine gelbfarbene Fraktion, die den Komplex [{Cp(CO)<sub>2</sub>Mo}<sub>2</sub>(μ-PH<sub>2</sub>)(μ-H)] (3) enthält. Des Weiteren erhält man eine gelb-orangefarbene Fraktion, die den Komplex [Cp<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>(μ, η<sup>2</sup>-P<sub>2</sub>)] (4) und eine grüne, die den Komplex [P{Mo(CpCO)<sub>5</sub>}<sub>3</sub>] (5) enthält.

Ausbeute von **3**: 180 mg (0.385 mmol) = 58.4 %

Analystische Daten von [ $\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}\}_2(\mu\text{-PH}_2)(\mu\text{-H})$ ] (**3**):

$^1\text{H-NMR}$ (300K, $\text{CDCl}_3$ )	$\delta$ [ppm] = - 12.95 (d, $^2J_{\text{P,H}} = 39.0$ Hz, 1H, $\text{MoHMo}$ ), 4.83 (d, $^1J_{\text{P,H}} = 353$ Hz, 2H, $\text{PH}_2$ ), 5.11 (s, 10H, $\text{C}_5\text{H}_5$ )
$^{31}\text{P-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ )	$\delta$ [ppm] = 34.3 (td, $^1J_{\text{P,H}} = 353$ Hz, $^2J_{\text{P,H}} = 39.0$ Hz)
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ )	$\delta$ [ppm] = 34.3 (s)
MS (EI, Toluol)	$m/z$ : 467.8 ( $[\text{M}]^+$ , 0.2%), 439.9 ( $[\text{M}]^+ - \text{CO}$ , 0.1%), 409.9 ( $[\text{M}]^+ - 2 \text{ CO}$ , 0.4%), 381.9 ( $[\text{M}]^+ - 3 \text{ CO}$ , 0.8%), 355.8 ( $[\text{M}]^+ - 4 \text{ CO}$ , 0.2%), 92.1 ( $[\text{C}_7\text{H}_8]^+$ , 100%)
IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )	$\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2304 (br, $\text{PH}_2$ ), 1942 (s, CO), 1870 (s, CO)

Ausbeute von **4**: 17 mg (0.034 mmol) = 5.2 %

Analytische Daten von [ $\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu, \eta^2\text{-P}_2)$ ] (**4**):

$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ )	$\delta$ [ppm] = 4.54 (s, 10H, $\text{C}_5\text{H}_5$ ).
$^{31}\text{P-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ )	$\delta$ [ppm] = - 46 (s).
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )	$\delta$ [ppm] = 86.5 (s, $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 226.9 (s, CO)
IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )	$\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 1965 (s, CO), 1914 (s, CO)
MS (EI, $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )	$m/z$ : 495.7 ( $[\text{M}]^+$ , 22%), 439.7 ( $[\text{M}]^+ - 2 \text{ CO}$ , 34%), 411.7 ( $[\text{M}]^+ - 3 \text{ CO}$ , 11%), 383.7 ( $[\text{M}]^+ - 4 \text{ CO}$ , 100%)

Ausbeute von **5**: 86 mg (0.136 mmol) = 19.0 %

Analytische Daten von [ $\text{P}\{\text{MoCp}(\text{CO})_2\}_3$ ] (**5**):

$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ )	$\delta$ [ppm] = 5.09 (s, 15H, $\text{C}_5\text{H}_5$ ).
$^{31}\text{P-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ )	$\delta$ [ppm] = 572 (s).
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ )	$\delta$ [ppm] = 572 (s)
IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )	$\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 1975 (w, CO), 1935 (s, CO), 1890 (br, CO), 1879 (br, CO), 1831 (s, CO)
MS (EI, $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )	$m/z$ : 683.7 ( $[\text{M}]^+$ , 0.1%), 439.7 ( $[\text{M}]^+ - 2 \text{ CO}$ , 41%),

#### 4.4.3 Darstellung von $[\text{Mo}_3\text{Cp}_3(\text{CO})_6(\mu_3\text{-PO})]$ (**6**)

In ein Schlenkgefäß werden unter Schutzgas 50 mg (0.072 mmol)  $[\text{P}\{\text{MoCp}(\text{CO})_2\}_3]$  (**5**) eingewogen, und in 20 ml Toluol gelöst. Anschließend wird das Schlenkgefäß mit Luftsauerstoff belüftet und das Reaktionsgemisch vier Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der Reaktionsrückstand wird in 5 ml THF aufgenommen. Bei  $-25^\circ\text{C}$  erhält man Verbindung  $[\text{Mo}_3\text{Cp}_3(\text{CO})_6(\mu_3\text{-PO})]$  (**6**) in Form grüner Plättchen.

Ausbeute von **6**: 44 mg (0.063 mmol) = 87.5 %

Analytische Daten von  $[\text{Mo}_3\text{Cp}_3(\text{CO})_6(\mu_3\text{-PO})]$  (**6**):

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  [ppm] = 5.19 (s, 15H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ).

$^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  [ppm] = 485 (s).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  [ppm] = 485 (s)

**MS** (EI,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $m/z$ : 698.7 ( $[\text{M}]^+$ , 0.1%)

#### 4.4.4 Reaktion von $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}\}_2(\mu\text{-PHCp}^*)(\mu\text{-H})]$ (**2**) mit $\text{Cp}^*\text{PH}_2$

In einem Schlenkgefäß werden 240 mg (0.4 mmol)  $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}\}_2(\mu\text{-PHCp}^*)(\mu\text{-H})]$  (**2**) in 50 ml Toluol gelöst. Bei Raumtemperatur werden 0.05 ml (0.4 mmol, 40 mg)  $\text{Cp}^*\text{PH}_2$  zugegeben. Die Reaktionsmischung wird für zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach der Filtration über ausgeheiztem ( $600^\circ\text{C}$ ) Kieselgur werden alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum ( $10^{-3}$  mbar) entfernt und der Rückstand zur dünnschichtchromatographischen Aufarbeitung in einer Glovebox in ca. 1 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen. Mit einem Laufmittelgemisch aus *n*-Hexan/Toluol (1:1) erhält man eine orangefarbene Fraktion, die den Komplex  $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu, \eta^2\text{-P}_2)]$  (**4**) enthält, und eine gelbe, die  $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}\}_2(\mu\text{-PH}_2)(\mu\text{-H})]$  (**3**) enthält.



Ausbeute von  $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu, \eta^2\text{-P}_2)]$  (**4**): 97 mg (0.195 mmol) = 48.8 %

Analytische Daten von **4**: siehe **Abschnitt 4.4.2**

Ausbeute von  $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}\}_2(\mu\text{-PH}_2)(\mu\text{-H})]$  (**3**): 18 mg (0.039 mmol) = 9.8 %

Analytische Daten von **3**: siehe **Abschnitt 4.4.2**

#### 4.4.5 Reaktion von $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}\}_2(\mu\text{-PHCp}^*)(\mu\text{-H})]$ (**2**) mit $\text{Cp}^*\text{AsH}_2$

In einem 250-ml-Rundkolben werden 200 mg (0.33 mmol)  $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}\}_2(\mu\text{-PHCp}^*)(\mu\text{-H})]$  (**2**) in 50 ml Toluol gelöst. Bei  $-78^\circ\text{C}$  werden 70 mg (0.33 mmol)  $\text{Cp}^*\text{AsH}_2$  in 20 ml Toluol zugegeben. Die Reaktionsmischung wird auf Raumtemperatur erwärmt und für 2 h unter Rückfluss erhitzt. Nach der Filtration über ausgeheiztem ( $600^\circ\text{C}$ ) Kieselgur werden alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum ( $10^{-2}$  mbar) entfernt und der Rückstand zur dünnschichtchromatographischen Aufarbeitung in einer Glovebox in ca. 1 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen. Mit einem Laufmittelgemisch aus *n*-Hexan/Toluol (1:1) erhält man zwei Fraktionen, eine orangefarbene Fraktion, die den Komplex  $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu, \eta^2\text{-P}_2)]$  (**4**) enthält, und eine braunfarbene Fraktion, die  $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu, \eta^2\text{-As}_2)]$  (**7**) enthält.

Ausbeute von  $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu, \eta^2\text{-P}_2)]$  (**4**): 15 mg (0.03 mmol) = 9 %

Analytische Daten von **4**: siehe **Abschnitt 4.4.2**

Ausbeute von  $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu, \eta^2\text{-As}_2)]$  (**7**): 27 mg (0.046 mmol) = 14 %

Analytische Daten von **7**:

<b><math>^1\text{H-NMR}</math></b> ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )	$\delta$ [ppm] = 5.05 (s, 10H, $\text{C}_5\text{H}_5$ )
<b>IR</b> ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )	$\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 1975 (sh, CO), 1955 (w, CO), 1920 (s, CO)
<b>MS</b> (EI, $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )	$m/z$ : 583.9 ( $[\text{M}]^+$ , 4%), 527.7 ( $[\text{M}]^+ - 2 \text{ CO}$ , 6%)

#### 4.4.6 Reaktion von $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}\}_2(\mu\text{-PHCp}^*)(\mu\text{-H})]$ (**2**) mit $\text{PCl}_3$ -

##### Darstellung von $[\text{CpMo}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-P}_3)]$ (**8**)

In einem Rundkolben werden 120 mg (0.20 mmol)  $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}\}_2(\mu\text{-PHCp}^*)(\mu\text{-H})]$  (**2**) in 50 ml Toluol gelöst. Bei  $-78^\circ\text{C}$  werden 0.12 ml (0.20 mmol) einer 1.6 molaren Lösung von *n*-BuLi in Hexan in 20 ml Toluol zugegeben. Die Reaktionsmischung wird auf Raumtemperatur erwärmt, 0.02 ml (0.20 mmol,  $\rho = 1.57 \text{ g/ml}$ )  $\text{PCl}_3$  zugetropft und für zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach der Filtration über ausgeheiztem ( $600^\circ\text{C}$ ) Kieselgur werden alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum ( $10^{-3} \text{ mbar}$ ) entfernt und der Rückstand zur dünnschichtchromatographischen Aufarbeitung in einer Glovebox in ca. 1 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen. Mit einem Laufmittelgemisch aus *n*-Hexan/Toluol (1:1) erhält man eine gelbfarbene Fraktion, die den Komplex  $[\text{CpMo}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-P}_3)]$  (**8**) enthält.

Ausbeute von  $[\text{CpMo}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-P}_3)]$  (**8**): 11 mg (0.034 mmol) = 17 %

Analytische Daten von **8**:

$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ )	$\delta$ [ppm] = 5.19 (s, 5H, $\text{C}_5\text{H}_5$ ).
$^{31}\text{P-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ )	$\delta$ [ppm] = - 349 (s).
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ )	$\delta$ [ppm] = 85.5 (s, Cp), 221.8 (s, CO)
IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )	$\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 1977 (s, CO), 1942 (w, CO)
MS (FD, $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )	$m/z$ : 311.8 ( $[\text{M}]^+$ , 100%).

#### 4.4.7 Reaktion von $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}\}_2(\mu\text{-PHCp}^*)(\mu\text{-H})]$ (**2**) mit $\text{AsCl}_3$ -

##### Darstellung von $[\text{CpMo}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-As}_3)]$ (**9**)

In einem Rundkolben werden 240 mg (0.40 mmol)  $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}\}_2(\mu\text{-PHCp}^*)(\mu\text{-H})]$  (**2**) in 50 ml Toluol gelöst. Bei  $-78^\circ\text{C}$  werden 0.25 ml (0.4 mmol) einer 1.6 molaren Lösung von *n*-BuLi in Hexan in 20 ml Toluol zugegeben. Die Reaktionsmischung wird auf Raumtemperatur erwärmt, 0.04 ml (0.4 mmol,  $\rho = 2.15 \text{ g/ml}$ )  $\text{AsCl}_3$  zugetropft und für zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach der Filtration über ausgeheiztem ( $600^\circ\text{C}$ ) Kieselgur werden alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum ( $10^{-3} \text{ mbar}$ ) entfernt und der Rückstand zur dünnschichtchromatographischen Aufarbeitung in einer Glovebox in ca. 1 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen. Mit einem Laufmittelgemisch aus *n*-Hexan/Toluol (1:1) erhält man zwei Fraktionen, eine orangefarbene Fraktion, die den Komplex  $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu, \eta^2\text{-P}_2)]$  (**4**) enthält, und eine braunfarbene Fraktion, die  $[\text{CpMo}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-As}_3)]$  (**9**) enthält.

Ausbeute von  $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu, \eta^2\text{-P}_2)]$  (**4**): 25 mg (0.05 mmol) = 12 %

Analytische Daten von **4**: siehe **Abschnitt 4.4.2**

Ausbeute von  $[\text{CpMo}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-As}_3)]$  (**9**): 33 mg (0.075 mmol) = 18 %

Analytische Daten von **9**:

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  [ppm] = 5.15 (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  [ppm] = 94.4 (s,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 225.2 (s, CO)

**IR** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 1958 (s, CO), 1880 (s, CO)

**MS** (EI, Toluol)  $m/z$ : 443.7 ( $[\text{M}]^+$ , 17%), 415.7 ( $[\text{M}]^+ - \text{CO}$ , 18%), 387.7 ( $[\text{M}]^+ - 2 \text{ CO}$ , 34%), 92.1 ( $[\text{C}_7\text{H}_8]^+$ , 100%)

## 4.5 Untersuchungen zur Darstellung von neuen Komplexen der allg. Formel $[\text{Cp}^*(\text{Cl})\text{E}\{\text{M}(\text{CO})_2\text{Cp}\}]$ bzw. $[\text{Cp}^*\text{E}\{\text{M}(\text{CO})_2\text{Cp}\}_2]$ (E = P)

### 4.5.1 Darstellung von $[\text{Cl}(\text{Cp}^*)\text{PMo}(\text{CO})_2\text{Cp}]$ (**10**)

In einem Einhals-Rundkolben werden 540 mg (2.0 mmol)  $\text{Na}[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}]$  in 50 ml Toluol vorgelegt. Zur auf 0°C gekühlten Lösung werden innerhalb von 15 min 0.4 ml (2.0 mmol, 474 mg,  $\rho = 1.2 \text{ g/ml}$ )  $\text{Cp}^*\text{PCl}_2$  in 20 ml Toluol über einen Tropftrichter zugetropft. Nach beendiger Zugabe wird für weitere sechs Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtration über ausgeheiztem (600°C) Kieselgur werden alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum ( $10^{-3} \text{ mbar}$ ) entfernt und der Rückstand in ca. 20 ml Diethylether aufgenommen. Man erhält für die Röntgenstrukturanalyse geeignete, intensiv rotfarbene Einkristalle von **10** durch Kristallisation bei -25°C.

Ausbeute von  $[\text{Cl}(\text{Cp}^*)\text{PMo}(\text{CO})_2\text{Cp}]$  (**10**): 762 mg (1.824 mmol) = 91.2 %

Analytische Daten von **10**:

$^1\text{H-NMR}$ (300K, $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )	$\delta$ [ppm] = 1.33 (d, $^3J_{\text{P,H}} = 14 \text{ Hz}$ , 3H, $\text{CH}_3$ ), 1.54 (s, 3H, $\text{CH}_3$ ), 1.62 (s, 3H, $\text{CH}_3$ ), 1.70 (s, 3 H, $\text{CH}_3$ ), 1.91 (s, 3H, $\text{CH}_3$ ), 4.67 (s, 5H, $\text{C}_5\text{H}_5$ )
$^{31}\text{P-NMR}$ ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )	$\delta$ [ppm] = 208.3 (s)
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )	$\delta$ [ppm] = 208.3 (s)
<b>IR</b> ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )	$\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 1960 (s, CO), 1904 (s, CO)
<b>MS</b> (EI, $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )	$m/z$ : = 218.9 ( $[\text{M}]^+ - \text{PCp}^*\text{Cl}$ , 7%), 136.1 ( $[\text{Cp}^*]^+$ , 100%),

### 4.5.2 Thermolyse von $[\text{Cl}(\text{Cp}^*)\text{PMo}(\text{CO})_2\text{Cp}]$ (**10**)

In einem Einhals-Rundkolben werden 200 mg (0.48 mmol)  $[\text{Cl}(\text{Cp}^*)\text{PMo}(\text{CO})_2\text{Cp}]$  (**10**) in 50 ml Toluol vorgelegt. Es wird für zwei Stunden am Rückfluss erhitzt, dabei ändert sich die Farbe von rot nach dunkelbraun. Nach der Filtration über ausgeheiztem (600°C) Kieselgur werden alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum ( $10^{-3}$  mbar) entfernt und der Rückstand zur dünnschichtchromatographischen Aufarbeitung in einer Glovebox in ca. 1 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen. Mit einem Laufmittelgemisch aus *n*-Hexan/Toluol (2:1) erhält man zwei Fraktionen, eine gelbfarbene die  $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu, \eta^2\text{-P}_2)]$  (**4**) enthält und eine orange-braunfarbene, die  $[\text{CpMoCp}^*\text{Cl}_2]$  (**11**) enthält.

Ausbeute von  $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu, \eta^2\text{-P}_2)]$  (**4**): 29 mg (0.058 mmol) = 12.2 %

Analytische Daten von **4**: siehe **Abschnitt 4.4.2**

Ausbeute von  $[\text{CpMoCp}^*\text{Cl}_2]$  (**11**): 47 mg (0.128 mmol) = 26.7 %

Analytische Daten von **11**:

$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )	$\delta$ [ppm] = 1.97 (s, 15H, $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 5.95 (s, 5H, $\text{C}_5\text{H}_5$ )
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )	$\delta$ [ppm] = 9.0 (s, $\text{CH}_3$ ), 95.4 (s, $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 138.7 (s, $\text{C}_5\text{Me}_5$ )
<b>MS</b> (EI, Toluol)	$m/z$ : 368.0 ( $[\text{M}]^+$ , 12%), 332.1 ( $[\text{M}]^+ - \text{Cl}$ , 16%), 92.1 ( $[\text{C}_7\text{H}_8]^+$ , 100%)

In einem Einhals-Rundkolben werden 200 mg (0.48 mmol)  $[\text{Cl}(\text{Cp}^*)\text{PMo}(\text{CO})_2\text{Cp}]$  (**10**) in 50 ml technischen Toluol vorgelegt. Es wird für zwei Stunden am Rückfluss erhitzt, dabei ändert sich die Farbe von rot nach dunkelbraun. Nach der Filtration über Kieselgur werden alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum ( $10^{-3}$  mbar) entfernt und der Rückstand in ca. 5 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von  $[\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{Cl})_4(\text{H}_2\text{O})]$  (**12**) erhält man durch Lagerung bei + 4°C. Das zweite Reaktionsprodukt  $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu, \eta^2\text{-P}_2)]$  (**4**) erhält man durch Umkristalisation der abdekantierten Mutterlauge in ca. 5 ml Toluol bei -25°C.

Ausbeute von  $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu, \eta^2\text{-P}_2)]$  (**4**): 70 mg (0.140 mmol) = 29.2 %

Analytische Daten von **4**: siehe **Abschnitt 4.4.2**

Ausbeute von  $[\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{Cl})_4(\text{H}_2\text{O})]$  (**12**): 32 mg (0.082 mmol) = 17.1 %

Analytische Daten von **12**:

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  [ppm] = 0.31 (br,  $\text{H}_2\text{O}$ ), 1.61 (br,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ )

### 4.5.3 Darstellung von $[\text{Cl}(\text{H})(\text{Cp}^*)\text{PMoCl}(\text{CO})_2\text{Cp}]$ (**13**)

In einem Einhals-Rundkolben werden 214 mg (0.8 mmol)  $\text{Na}[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}]$  in 100 ml Toluol bei  $0^\circ\text{C}$  suspendiert. Zu dieser Mischung werden innerhalb von 30 Minuten 0.04 ml (0.4 mmol,  $\rho = 1.2 \text{ g/ml}$ )  $\text{Cp}^*\text{PCl}_2$  in 20 ml Toluol zugetropft. Es erfolgt ein Farbwechsel von gelb nach rot. Nach der Filtration über ausgeheiztem ( $600^\circ\text{C}$ ) Kieselgur werden alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum ( $10^{-3}$  mbar) entfernt. Das rote Filtrat wird auf ca. 25 ml eingengt und über Nacht bei  $+4^\circ\text{C}$  gelagert. Anschließend wird die Mutterlauge von  $[\text{MoCl}(\text{CO})_3\text{Cp}]$  abfiltriert, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in ca. 10 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  gelöst. Bei  $-30^\circ\text{C}$  erhält man  $[\text{Cl}(\text{H})(\text{Cp}^*)\text{PMoCl}(\text{CO})_2\text{Cp}]$  (**13**) in Form roter Pismen. Die Mutterlauge wird über einen Teflonschlauch abdekantiert und die Kristalle im Vakuum getrocknet.

Ausbeute von  $[\text{MoCl}(\text{CO})_3\text{Cp}]$ : 25 mg (0.09 mmol) = 22.5 %

Analytische Daten von  $[\text{MoCl}(\text{CO})_3\text{Cp}]$

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  [ppm] = 5.21 (s,  $\text{C}_5\text{H}_5$ )

**IR** (Toluol)  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2050 (CO, s), 1975 (CO, vs), 1955 (CO, m)

Ausbeute von  $[\text{Cl}(\text{H})(\text{Cp}^*)\text{PMoCl}(\text{CO})_2\text{Cp}]$  (**13**): 98 mg (0.216 mmol) = 54 %

Analytische Daten von **13**:

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  [ppm] = 1.39 (d,  $^3J_{\text{P,H}} = 14.1 \text{ Hz}$ , 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.81 (d,  $^4J_{\text{P,H}} = 4.8$ )

	Hz, 6H, CH <sub>3</sub> ), 1.93 (s, 6 H, CH <sub>3</sub> ), 4.76 (s, 5H, C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ), 7.09 (d, <sup>1</sup> J <sub>P,H</sub> = 355 Hz)
<sup>31</sup> P-NMR (CDCl <sub>3</sub> )	δ [ppm] = 137 (d, <sup>1</sup> J <sub>P,H</sub> = 355 Hz)
<sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H}-NMR (CDCl <sub>3</sub> )	δ [ppm] = 137 (s)
IR (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	$\tilde{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ] = 1968 (s, CO), 1885 (s, CO)
MS (EI, CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	<i>m/z</i> : 454 ([M] <sup>+</sup> , 0.1%), 426.1 ([M] <sup>+</sup> - CO, 0.1%), 398.9 ([M] <sup>+</sup> - 2 CO, 0.3%), 136.1 ([Cp*] <sup>+</sup> , 58%), 121.2 ([Cp*-CH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> , 100%)

#### 4.5.4 Darstellung von [Cp\*P{Mo(CO)<sub>2</sub>Cp}<sub>2</sub>] (**14**)

In einem Einhals-Rundkolben werden 335 mg (1.25 mmol) Na[Mo(CO)<sub>3</sub>Cp] in 100 ml Toluol bei 0°C suspendiert. Zu dieser Mischung werden innerhalb von 30 Minuten 522 mg (1.25 mmol) [Cl(Cp\*)PMo(CO)<sub>2</sub>Cp] (**10**) in 20 ml Toluol zugetropft. Die Reaktionslösung wird anschließend noch zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtration über ausgeheiztem (600°C) Kieselgur wird das rote Filtrat auf ca. 25 ml eingengt und über Nacht bei + 4°C gelagert. Anschließend wird die Mutterlauge von [MoCl(CO)<sub>3</sub>Cp] abfiltriert, alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum (10<sup>-3</sup> mbar) entfernt und der Rückstand in ca. 20 ml Diethylether aufgenommen. Man erhält für die Röntgenstrukturanalyse geeignete, intensiv rotfarbene Einkristalle von [Cp\*P{Mo(CO)<sub>2</sub>Cp}<sub>2</sub>] (**14**) durch Kristallisation bei -25°C.

Ausbeute von [Cp\*P{Mo(CO)<sub>2</sub>Cp}<sub>2</sub>] (**14**): 630 mg (1.05 mmol) = 84 %

Analytische Daten von **14**:

<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> )	δ [ppm] = 1.87 (s, 15H, C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> ), 5.53 (s, 10H, C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )
<sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H}-NMR (CDCl <sub>3</sub> )	δ [ppm] = 824 (s)
IR (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	$\tilde{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ] = 2057 (m, CO), 1977 (s, CO)
MS (EI, CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	<i>m/z</i> : 599.7 ([M] <sup>+</sup> , 0.1%), 136.1 ([Cp*] <sup>+</sup> , 100%), 121.2 ([Cp*-CH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> , 61%)

**Zelle**

<b>Zelldimensionen</b>	$a = 14.8041 \text{ \AA}$
	$b = 9.1752 \text{ \AA}$
	$c = 14.7017 \text{ \AA}$
	$\alpha = 90^\circ$
	$\beta = 104.3261^\circ$
	$\gamma = 90^\circ$
	$V = 1934.85 \text{ \AA}^3$

**4.5.5 Umsetzung von  $\text{Cp}^*\text{PCl}_2$  mit vier Äquivalenten  $\text{Na}[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}]$** 

In einem 500-ml-Einhals-Rundkolben werden 430 mg (1.6 mmol)  $\text{Na}[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}]$  in 100 ml Toluol bei  $0^\circ\text{C}$  suspendiert. Zu dieser Mischung werden innerhalb von 30 Minuten 0.04 ml (0.4 mmol,  $\rho = 1.2 \text{ g/ml}$ )  $\text{Cp}^*\text{PCl}_2$  in 20 ml Toluol zugetropft. Es erfolgt ein Farbwechsel von gelb nach rot. Nach der Filtration über ausgeheiztem ( $600^\circ\text{C}$ ) Kieselgur werden alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum ( $10^{-3} \text{ mbar}$ ) entfernt. Das rote Filtrat wird auf ca. 25 ml eingeeengt und über Nacht bei  $+4^\circ\text{C}$  gelagert. Anschließend wird die Mutterlauge von  $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}]_2$  abfiltriert, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in ca. 10 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  gelöst. Bei  $-25^\circ\text{C}$  erhält man  $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Cp}\}_2]$  (**14**) in Form roter Kristalle. Die Mutterlauge wird über einen Teflonschlauch abdekantiert und die Kristalle werden im Vakuum getrocknet.

Ausbeute von  $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}]_2$ : 34 mg (0.069 mmol) = 8.7 %

Analytische Daten von  $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}]_2$ :

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  [ppm] = 4.70 (s,  $\text{C}_5\text{H}_5$ )

**IR** (KBr)  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 1970 (CO, vs), 1935 (CO, s), 1903 (CO, s)

Ausbeute von  $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Cp}\}_2]$  (**14**): 614 mg (1.204 mmol) = 64 %

Analytische Daten von **14**: siehe **Abschnitt 4.5.4**



#### 4.5.6 Darstellung von $[\{\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Cp}\}_2(\mu\text{-P}(\text{OH})\text{Cp}^*)(\mu\text{-H})]$ (**15**)

In ein Schlenkgefäß werden unter Schutzgas 100 mg (0.167 mmol)  $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Cp}\}_2]$  (**14**) eingewogen, und in 10 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  einer Masslösung aus 100 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  und 0.03 ml (1.67 mmol, 30 mg,  $\rho = 0.9982 \text{ g/ml}$ ) gelöst. Anschließend wird das Schlenkgefäß mit dem Reaktionsgemisch vier Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wird auf ca. 5 ml eingengt. Bei  $-25^\circ\text{C}$  erhält man Verbindung  $[\{\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Cp}\}_2(\mu\text{-P}(\text{OH})\text{Cp}^*)(\mu\text{-H})]$  (**15**) in Form gelber Prismen.

Analytische Daten von  $[\{\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Cp}\}_2(\mu\text{-P}(\text{OH})\text{Cp}^*)(\mu\text{-H})]$  (**15**):

$^3\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  [ppm] = 448 (s)

**IR** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2068 (m, CO), 1998 (br, CO)

**MS** (EI,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $m/z$ : 618.1 ( $[\text{M}]^+$ , 0.1%), 599.8 ( $[\text{M}]^+ - \text{OH}_2$ , 0.2%), 136.1 ( $[\text{Cp}^*]^+$ , 100%)

### 4.6 Umsetzungen von **1a** und **1b** mit Aminen

#### 4.6.1 Darstellung von $[\text{}^s\text{BuNHP}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (**16**)

In einem Einhals-Rundkolben werden 163 mg (0.2 mmol)  $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**1a**) in 50 ml Toluol vorgelegt. Zur auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlten Lösung werden 0.03 ml (0.3 mmol, 21.6 mg,  $\rho = 0.722 \text{ g/ml}$ )  $^s\text{BuNH}_2$  in 20 ml Toluol über einen Tropftrichter zugetropft. Es erfolgt ein schneller Farbumschlag von tiefblau nach tiefrot. Die Reaktionsmischung wird im Vakuum bis zur beginnenden Kristallisation eingengt und bei  $-78^\circ\text{C}$  gelagert, wobei das Produkt  $[\text{}^s\text{BuNHP}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**16**) in Form tiefroter Kristalle mit metallischem Glanz bei  $-78^\circ\text{C}$  kristallisiert. Die Mutterlauge wird über einen Teflonschlauch abdekantiert und die Kristalle werden mit kaltem *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute von [<sup>s</sup>BuNHP{W(CO)<sub>5</sub>}<sub>2</sub>] (**16**): 108 mg (0.144 mmol) = 72 %

Analytische Daten von **16**:

<sup>1</sup> H-NMR(300K, CDCl <sub>3</sub> )	δ [ppm] = 1.09 (t, <sup>3</sup> J <sub>H,H</sub> = 7 Hz, 3H, CH <sub>3</sub> ), 1.41 (d, <sup>3</sup> J <sub>H,H</sub> = 7 Hz, 3H, CH <sub>3</sub> ), 1.80 (m, 2H, CH <sub>2</sub> ), 3.41 (m, 1H, CH), 8.40 (m, 1H, NH)
<sup>31</sup> P-NMR (CDCl <sub>3</sub> )	δ [ppm] = 706 (br)
<sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H}-NMR (CDCl <sub>3</sub> )	δ [ppm] = 706 (s, <sup>1</sup> J <sub>P,W</sub> = 195 Hz)
IR (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	$\tilde{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ] = 2090 (w, CO), 2045 (s, CO), 2001 (w, CO), 1977 (s, CO), 1965 (br, CO), 1943 (m, CO)
MS (EI, CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	<i>m/z</i> : 750.9 ([M] <sup>+</sup> , 4%), 698.0 ([M] <sup>+</sup> - 2 CO, 2%), 469 ([M] <sup>+</sup> - 10 CO, 0.4%)
UV-VIS (Toluol)	$\nu_1$ (π-π*) = 21.777 cm <sup>-1</sup> ε <sub>1</sub> = 14.781 l·mol <sup>-1</sup> ·cm <sup>-1</sup> $\nu_2$ = 30.016 cm <sup>-1</sup> ε <sub>2</sub> = 6.003 l·mol <sup>-1</sup> ·cm <sup>-1</sup> $\nu_3$ = 34.986 cm <sup>-1</sup> ε <sub>3</sub> = 2.698 l·mol <sup>-1</sup> ·cm <sup>-1</sup>

#### 4.6.2 Darstellung von [<sup>t</sup>BuNHP{W(CO)<sub>5</sub>}<sub>2</sub>] (**17**)

Zu einer Lösung von 163 mg (0.2 mmol) [Cp\*P{W(CO)<sub>5</sub>}<sub>2</sub>] (**1a**) in 30 ml Toluol werden bei 0°C 0.04 ml (0.4 mmol, 28 mg, ρ = 0.692 g/ml, 2 Äq.) <sup>t</sup>BuNH<sub>2</sub> in 20 ml Toluol über einen Tropftrichter zugetropft. Anschließend wird das Reaktionsgemisch für 2 Stunden ca. 40°C erhitzt. Dabei ändert sich die Farbe von blau nach rot. Aus dem Reaktionsgemisch kann mittels Hexan/Toluol im Verhältnis 1:1 ein Gemisch aus Verbindung **17** und einiger Verunreinigungen extrahiert werden.

Ausbeute [<sup>t</sup>BuNHP{W(CO)<sub>5</sub>}<sub>2</sub>] (**17**): 25 mg (0.022 mmol) = 11%

(aus <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum bestimmt)

Analytische Daten von **17**:

<sup>1</sup> H-NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	δ [ppm] = 1.24 (s, 9H, CH <sub>3</sub> ), 8.51 (m, 1H, NH).
<sup>31</sup> P-NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	δ [ppm] = 717 (s).
<sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H}-NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	δ [ppm] = 717 (s, <sup>1</sup> J <sub>W,P</sub> = 193 Hz).

<b>IR</b> (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	$\tilde{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ] = 3060 (w, NH), 2072 (w, CO), 2029 (w, CO), 1990 (w, CO), 1971 (s, CO), 1952 (br, CO), 1928 (m, CO)
<b>MS</b> (EI, Toluol)	$m/z$ : 750.9 ([M <sup>+</sup> ], 1%), 722.9 ([M <sup>+</sup> - CO], 1%), 694.9 ([M <sup>+</sup> - 2CO], 0.5%), 668.9 ([M <sup>+</sup> - 3CO], 0.5%), 638.9 ([M <sup>+</sup> - 4CO], 3.2%)

#### 4.6.3 Darstellung von [Cp\*<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>W<sub>2</sub>(μ,η<sup>2</sup>:η<sup>1</sup>-P<sub>2</sub>{W(CO)<sub>5</sub>})] (**D**)

Zu einer Lösung von 163 mg (0.2 mmol) [Cp\*P{W(CO)<sub>5</sub>}<sub>2</sub>] (**1a**) in 30 ml Toluol 0.04 ml (0.4 mmol, 28 mg,  $\rho$  = 0.692 g/ml) <sup>t</sup>BuNH<sub>2</sub> in 20 ml Toluol über einen Tropftrichter zugetropft. Anschließend wird das Reaktionsgemisch für 2 Stunden auf ca. 90°C erhitzt. Dabei ändert sich die Farbe von blau nach rot. Nach dünnschichtchromatographischer Aufarbeitung der Reaktionsmischung mit Toluol als Laufmittelgemisch kann der Komplex [Cp\*<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>W<sub>2</sub>(μ,η<sup>2</sup>:η<sup>1</sup>-P<sub>2</sub>{W(CO)<sub>5</sub>})] (**D**) als einziges Produkt isoliert werden.

Ausbeute [Cp\*<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>W<sub>2</sub>(μ,η<sup>2</sup>:η<sup>1</sup>-P<sub>2</sub>{W(CO)<sub>5</sub>})] (**D**): 36 mg (0.04 mmol) = 20 %

Analytische Daten von **D**:

<b><sup>1</sup>H-NMR</b> (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	$\delta$ [ppm] = 1.85 (s, 15 H, CH <sub>3</sub> )
<b><sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR</b> (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 300 K)	kein Signal sichtbar
<b><sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR</b> (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 193 K)	$\delta$ [ppm] = -144.0 (d, <sup>1</sup> J <sub>P,P</sub> = 430 Hz) und -252.6 (d, <sup>1</sup> J <sub>P,P</sub> = 430 Hz) ( <sup>1</sup> J <sub>W,P</sub> = 198 Hz und 112 Hz)
<b>IR</b> (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	$\tilde{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ] = 2060 (m, CO), 1996 (sh, CO), 1924 (vs, CO), 1896 (s, CO), 1841 (m, CO)
<b>MS</b> (FD, CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	$m/z$ : 1136 ([M] <sup>+</sup> , 100%)

#### 4.6.4 Darstellung von [ $^i\text{Pr}_2\text{NP}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2$ ] (**18**)

In einem 500-ml-Einhals-Rundkolben werden 163 mg (0.2 mmol) [ $\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2$ ] (**1a**) in 20 ml Toluol vorgelegt. Zur auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlten Lösung werden 0.03 ml (0.2 mmol, 21.3 mg,  $\rho = 0.715 \text{ g/ml}$ )  $^i\text{Pr}_2\text{NH}$  in 20 ml Toluol über einen Tropftrichter zugetropft. Es erfolgt ein schneller Farbumschlag von tiefblau nach tiefrot. Die Reaktionsmischung wird im Vakuum bis zur beginnenden Kristallisation eingengt und bei  $-78^\circ\text{C}$  gelagert, wobei das Produkt [ $^i\text{Pr}_2\text{NP}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2$ ] (**18**) in Form tiefroter Kristalle mit metallischem Glanz kristallisiert. Die Mutterlauge wird über einen Teflonschlauch abdekantiert und die Kristalle werden mit kaltem *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute von [ $^i\text{Pr}_2\text{NP}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2$ ] (**18**): 98 mg (0.136 mmol) = 68 %

Analytische Daten von **18**:

$^1\text{H-NMR}(\text{CD}_2\text{Cl}_2)$	$\delta [\text{ppm}] = 1.21 (\text{d}, {}^3J_{\text{H,H}} = 7 \text{ Hz}, 6\text{H}, \text{CH}_3), 3.85 (\text{m}, 1\text{H}, \text{CH})$
$^{31}\text{P-NMR}(\text{CD}_2\text{Cl}_2)$	$\delta [\text{ppm}] = 763 (\text{s}, {}^1J_{\text{P,W}} = 189 \text{ Hz})$
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}(\text{CD}_2\text{Cl}_2)$	$\delta [\text{ppm}] = 763 (\text{s}, {}^1J_{\text{P,W}} = 189 \text{ Hz})$
<b>IR</b> ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )	$\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 2080 (\text{w}, \text{CO}), 2039 (\text{s}, \text{CO}), 1995 (\text{w}, \text{CO}), 1968 (\text{s}, \text{CO}), 1955 (\text{br}, \text{CO}), 1940 (\text{m}, \text{CO})$
<b>MS</b> (EI, $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )	$m/z$ : 778.8 ( $[\text{M}^+]$ , 1%), 750.9 ( $[\text{M}^+]$ , 1%), 694.9 ( $[\text{M}]^+ - 2 \text{ CO}$ , 0.5%), 668.9 ( $[\text{M}]^+ - 3 \text{ CO}$ , 0.5%), 638.9 ( $[\text{M}]^+ - 4 \text{ CO}$ , 3.2%)
<b>UV-VIS</b> (Toluol)	$\nu_1 (\pi\text{-}\pi^*) = 20.833 \text{ cm}^{-1} \quad \epsilon_1 = 15.298 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ $\nu_2 = 29.297 \text{ cm}^{-1} \quad \epsilon_2 = 6.116 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ $\nu_3 = 34.197 \text{ cm}^{-1} \quad \epsilon_3 = 2.759 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$

#### 4.6.5 Darstellung von [ $\text{Et}_2\text{NP}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2$ ] (**19**)

In einem 500-ml-Einhals-Rundkolben werden 163 mg (0.2 mmol) [ $\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2$ ] (**1a**) in 20 ml Toluol vorgelegt. Zur auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlten Lösung werden 0.03 ml (0.2 mmol, 20.2 mg,  $\rho = 0.703 \text{ g/ml}$ )  $\text{Et}_2\text{NH}$  in 20 ml Toluol über einen Tropftrichter zugetropft. Es erfolgt ein schneller Farbumschlag von tiefblau nach tiefrot. Die Reaktionsmischung wird im Vakuum bis zur beginnenden Kristallisation eingengt und bei  $-78^\circ\text{C}$  gelagert, wobei das Produkt [ $\text{Et}_2\text{NP}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2$ ] (**19**) in Form tiefroter Kristalle mit metallischem Glanz kristallisiert. Die

Mutterlauge wird über einen Teflonschlauch abdekantiert und die Kristalle werden mit kaltem *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute von  $[\text{Et}_2\text{NP}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**19**): 94 mg (0.126 mmol) = 63%

Analytische Daten von **19**:

<b><math>^1\text{H-NMR}</math></b> ( $\text{CDCl}_3$ )	$\delta$ [ppm] = 1.18 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$ Hz, 3H, $\text{CH}_3$ ), 3.42 (m, 2H, $\text{CH}_2$ )
<b><math>^{31}\text{P-NMR}</math></b> ( $\text{CDCl}_3$ )	$\delta$ [ppm] = 735 (s, $^1J_{\text{P,W}} = 198$ Hz)
<b><math>^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}</math></b> ( $\text{CDCl}_3$ )	$\delta$ [ppm] = 735 (s, $^1J_{\text{P,W}} = 198$ Hz)
<b>IR</b> ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )	$\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2081 (w, CO), 2041 (s, CO), 2005 (w, CO), 1972 (s, CO), 1960 (br, CO), 1949 (m, CO)
<b>MS</b> (EI, Toluol)	$m/z$ : 750.8 ( $[\text{M}^+]$ , 0.3%), 697.4 ( $[\text{M}^+ - 2 \text{ CO}]$ , 0.7%), 468.4 ( $[\text{M}^+ - 10 \text{ CO}]$ , 0.7%), 92.1 ( $[\text{C}_7\text{H}_8]^+$ , 100%)
<b>UV-VIS</b> ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )	$\nu_1$ ( $\pi\text{-}\pi^*$ ) = $20.964 \text{ cm}^{-1}$ $\epsilon_1 = 15.214 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ $\nu_2 = 29.412 \text{ cm}^{-1}$ $\epsilon_2 = 6.086 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ $\nu_3 = 34.483 \text{ cm}^{-1}$ $\epsilon_3 = 2.738 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$

#### 4.6.6 Darstellung von $[\{\text{Et}_3\text{N}\}\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (**20**)

In einem Einhals-Rundkolben werden 163 mg (0.2 mmol)  $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**1a**) in 20 ml Toluol vorgelegt. Zur auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlten Lösung werden 0.03 ml (0.2 mmol, 20.2 mg,  $\rho = 0.72 \text{ g/ml}$ )  $\text{Et}_3\text{N}$  in 20 ml Toluol über einen Tropftrichter zugetropft. Es erfolgt ein schneller Farbumschlag von tiefblau nach gelborange. Die Reaktionsmischung auf ca.  $10^\circ$  erwärmt und im Vakuum bis zur beginnenden Kristallisation eingeengt und anschließend mit 5 ml *n*-Hexan versetzt. Man erhält  $[\{\text{Et}_3\text{N}\}\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**20**) als gelbes Pulver, wobei die Mutterlauge über einen Teflonschlauch abdekantiert und das Produkt im Vakuum getrocknet wird.

Ausbeute von  $[\{\text{Et}_3\text{N}\}\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**20**): 98 mg (0.136 mmol) = 68 %

Analytische Daten von **20**:

<b><math>^1\text{H-NMR}</math></b> ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )	$\delta$ [ppm] = 1.19 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$ Hz, 3H, $\text{CH}_3$ ), 1.41 (d, $^3J_{\text{P,H}} = 8$ Hz, 3H, $\text{CH}_3$ ), 1.69 (s, 6H, $\text{CH}_3$ ), 1.86 (s, 6H, $\text{CH}_3$ ), 3.35 (m, 2H, $\text{CH}_2$ )		
<b><math>^{31}\text{P-NMR}</math></b> ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )	$\delta$ [ppm] = - 62 (br)		
<b><math>^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}</math>-NMR</b> ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )	$\delta$ [ppm] = - 62 (s, $^1J_{\text{P,W}} = 185$ Hz)		
<b>IR</b> ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )	$\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2084 (m, CO), 2056 (s, CO), 1998 (sh, CO), 1960 (br, CO), 1936 (sh, CO)		
<b>MS</b> (EI, Toluol)	$m/z$ : 914 ( $[\text{M}]^+$ , 2%), 351.9 ( $[\text{W}(\text{CO})_6]^+$ , 58%), 136.1 ( $[\text{Cp}^*]^+$ , 58%), 101.1 ( $[\text{NEt}_3]^+$ , 81%)		
<b>Elementaranalyse</b>	Berechnet:	C 34.12%	H 3.30%      N 1.53%
	Gefunden:	C 34.81%	H 3.36%      N 1.66%

#### 4.6.7 Umsetzung von $[\text{Cp}^*\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (**1b**) mit $^s\text{BuNH}_2$

In einem vor Licht geschützten 500 ml Einhals-Rundkolben werden 172 mg (0.2 mmol)  $[\text{Cp}^*\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**1b**) in 20 ml Toluol vorgelegt. Zu der auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlten Lösung werden innerhalb von 15 min 0.02 ml (0.2 mmol, 14.2 mg,  $\rho = 0.72$  g/ml)  $^s\text{BuNH}_2$  in 20 ml Toluol über einen Tropftrichter zugetropft. Es erfolgt ein schneller Farbumschlag von tiefblau nach tiefrot. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Hochvakuum ( $10^{-2}$  mbar) entfernt und der Rückstand zur dünnschichtchromatographischen Aufarbeitung in einer Glovebox in ca. 1 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen. Mit einem Laufmittelgemisch aus *n*-Hexan/Toluol (2:1) erhält man eine intensiv orangefarbene Fraktion, die den Komplex  $[\text{As}_2\{\text{W}(\text{CO})_5\}_3]$  (**21**) enthält. Man erhält für die Röntgenstrukturanalyse geeignete, orangefarbene Einkristalle von **21** durch Kristallisation bei  $-25^\circ\text{C}$ .

Ausbeute von  $[\text{As}_2\{\text{W}(\text{CO})_5\}_3]$  (**21**): 67 mg (0.06 mmol) = 30 %

Analytische Daten von **21**:

<b>IR</b> ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )	$\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2060(s, CO), 2013(sh, CO), 1943(s, CO).
<b>MS</b> (EI, $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )	$m/z$ : 1121.4 [ $\text{M}^+$ , 14%], 1065.5.0 [ $\text{M}^+ - 2$ CO, 0.2%], 1009.4 [ $\text{M}^+ - 4$ CO, 2%], 981.5 [ $\text{M}^+ - 5$ CO, 6%], 953.5 [ $\text{M}^+ - 6$ CO, 13%],

925.4 [ $M^+$  - 7 CO, 12%], 897.5 [ $M^+$  - 8 CO, 14%], 869.4 [ $M^+$  - 9 CO, 9%], 841.5 [ $M^+$  - 10 CO, 11%], 813.5 [ $M^+$  - 11 CO, 14%], 785.6 [ $M^+$  - 12 CO, 11%], 757.6 [ $M^+$  - 13 CO, 12%], 729.6 [ $M^+$  - 14 CO, 7%], 701.6 [ $M^+$  - 15 CO, 19%].

#### 4.6.8 Umsetzung von $[Cp^*As\{W(CO)_5\}_2]$ (**1b**) mit $Et_2NH$

In einem vor Licht geschützten Einhals-Rundkolben werden 172 mg (0.2 mmol)  $[Cp^*As\{W(CO)_5\}_2]$  (**1b**) in 20 ml Toluol vorgelegt. Zu der auf  $-78^\circ C$  gekühlten Lösung werden innerhalb von 15 min 0.03 ml (0.2 mmol, 20.2 mg,  $\rho = 0.703$  g/ml)  $Et_2NH$  in 20 ml Toluol über einen Tropftrichter zugetropft. Es erfolgt ein schneller Farbumschlag von tiefblau nach tiefrot. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Hochvakuum ( $10^{-2}$  mbar) entfernt und der Rückstand zur dünnschichtchromatographischen Aufarbeitung in einer Glovebox in ca. 1 ml  $CH_2Cl_2$  aufgenommen. Mit einem Laufmittelgemisch aus *n*-Hexan/Toluol (2:1) erhält man eine intensiv orangefarbene Fraktion, die den Komplex  $[As_2\{W(CO)_5\}_3]$  (**21**) enthält. Man erhält für die Röntgenstrukturanalyse geeignete, orangefarbene Einkristalle von **21** durch Kristallisation bei  $-25^\circ C$ .

Ausbeute von  $[As_2\{W(CO)_5\}_3]$  (**21**): 39 mg (0.034 mmol) = 17.2 %

Analytische Daten von **21**: siehe Abschnitt 4.6.7

### 4.7 Darstellung von Aminophosphinidenkomplexen

#### 4.7.1 Darstellung von $^sBuNHPCl_2$

In einem Einhals-Rundkolben werden 1 ml (11.5 mmol, 21.6 mg,  $\rho = 0.72$  g/ml)  $PCl_3$  in 50 ml Diethylether vorgelegt. Zur auf  $-10^\circ C$  gekühlten Lösung werden innerhalb von 60 min 2.3 ml (23 mmol, 1.66 g,  $\rho = 0.722$  g/ml)  $^sBuNH_2$  in 20 ml Diethylether über einen Tropftrichter zugetropft. Zur Vervollständigung der Reaktion wird sechs Stunden bei  $-10^\circ C$  und anschließend eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Das Nebenprodukt  $^sBuNH_3Cl$

wird über ausgeheiztem (600°C) Kieselgur abfiltriert und alle flüchtigen Bestandteile des Filtrats werden im Hochvakuum ( $10^{-3}$  mbar) entfernt. Der ölige Rückstand wird bei  $10^{-3}$  mbar fraktionierend destilliert, wobei das Produkt als farblose ölige Flüssigkeit übergeht.

Ausbeute von  $^s\text{BuNHPCl}_2$ : 1.714 g (9.851 mmol) = 85.7 %

Analytische Daten von  $^s\text{BuNHPCl}_2$ :

$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ )	$\delta$ [ppm] = 0.90 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$ Hz, 3H, $\text{CH}_3$ ), 1.11 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz, 3H, $\text{CH}_3$ ), 1.53 (m, 2H, $\text{CH}_2$ ), 3.50 (m, 1H, CH), 3.76 (br, 1H, NH)
$^{31}\text{P-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ )	$\delta$ [ppm] = 158 (br)
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ )	$\delta$ [ppm] = 158 (s)
MS (EI, $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )	$m/z$ : 173.9 ( $[\text{M}]^+$ , 11%), 159.5 ( $[\text{M}]^+ - \text{CH}_3$ , 100%), 138.0 ( $[\text{M}]^+ - \text{Cl}$ , 4%)

#### 4.7.2 Reaktion von $\text{Na}_2[\text{W}_2(\text{CO})_{10}]$ mit $^i\text{Pr}_2\text{NPCl}_2$

In einem 500-ml-Einhals-Rundkolben werden 2.00 g (2.88 mmol)  $\text{Na}_2[\text{W}_2(\text{CO})_{10}]$  in 100 ml Toluol vorgelegt. Zur auf 0°C gekühlten Lösung wird 580 mg (2.88 mmol)  $^i\text{Pr}_2\text{NPCl}_2$  in 20 ml Toluol über einen Tropftrichter zugetropft. Es erfolgt ein schneller Farbumschlag von gelb nach rot. Nach beendeter Zugabe wird für weitere sechs Stunden bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss gerührt. Das  $\text{NaCl}$  wird über ausgeheiztem (600°C) Kieselgur abfiltriert und das Filtrat auf ca. 25 ml eingeeengt. Bei  $-78^\circ\text{C}$  erhält man  $[\text{Pr}_2\text{NP}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**18**) in Form tiefroter Kristalle mit metallischem Glanz. Die Mutterlauge wird über einen Teflonschlauch abdekantiert und die Kristalle werden im Vakuum getrocknet. Das Hauptprodukt  $[\text{Pr}_2\text{NPCl}_2\text{W}(\text{CO})_5]$  (**22**) kann durch chromatographische Aufarbeitung der Mutterlauge mit Toluol:Hexan (1:2) als Lauffmittel isoliert werden.

Ausbeute  $[\text{Pr}_2\text{NP}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**18**): 604 mg (0.777 mmol) = 27.0 %

Analytische Daten von **18**: siehe Abschnitt 4.6.4



Ausbeute [ $^1\text{Pr}_2\text{NPCl}_2\text{W}(\text{CO})_5$ ] (**22**): 624 mg (1.184 mmol) = 41.1 %

Analytische Daten von **22**:

$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ )	$\delta$ [ppm] = 1.45 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7$ Hz, 6H, $\text{CH}_3$ ), 4.40 (m, 1H, CH)
$^{31}\text{P-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ )	$\delta$ [ppm] = 118 (m, $^1J_{\text{P,W}} = 368$ Hz)
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ )	$\delta$ [ppm] = 118 (s, $^1J_{\text{W,P}} = 368$ Hz).
IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )	$\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2090 (w, CO), 1975 (br, CO)
MS (EI-MS, $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )	$m/z$ : 527.0 ( $[\text{M}]^+$ , 0.1%)

#### 4.7.3 Reaktion von $\text{Na}_2[\text{W}_2(\text{CO})_{10}]$ mit $\text{Et}_2\text{NPCl}_2$

In einem Einhals-Rundkolben werden 2.0 g (2.88 mmol)  $\text{Na}_2[\text{W}_2(\text{CO})_{10}]$  in 100 ml Toluol vorgelegt. Zur auf  $0^\circ\text{C}$  gekühlten Lösung wird innerhalb von 15 min 0.5 g (2.88 mmol)  $\text{Et}_2\text{NPCl}_2$  in 20 ml Toluol über einen Tropftrichter zugetropft. Es erfolgt ein schneller Farbumschlag von gelb nach rot. Nach beendeter Zugabe wird für weitere sechs Stunden bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss gerührt. Ausgefallenes NaCl wird über ausgeheiztem ( $600^\circ\text{C}$ ) Kieselgur abfiltriert und das Filtrat auf ca. 25 ml eingeeengt. Bei  $-78^\circ\text{C}$  erhält man  $[\text{Et}_2\text{NP}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**19**) in Form tiefroter Kristalle mit metallischem Glanz. Die Mutterlauge wird über einen Teflonschlauch abdekantiert und die Kristalle werden im Vakuum getrocknet. Das Hauptprodukt  $[\text{Et}_2\text{NPCl}_2\text{W}(\text{CO})_5]$  (**23**) kann durch chromatografische Aufarbeitung der Reaktionslösung mit Toluol:Hexan (1:2) als Lauffmittel isoliert werden.

Ausbeute  $[\text{Et}_2\text{NP}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**18**): 314 mg (0.419 mmol) = 29.1 %

Analytische Daten von **18**: siehe **Abschnitt 4.6.5**

Ausbeute  $[\text{Et}_2\text{NPCl}_2\text{W}(\text{CO})_5]$  (**23**): 222 mg (0.448 mmol) = 31.1 %

Analytische Daten von **23**:

$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ )	$\delta$ [ppm] = 1.21 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$ Hz, 3H, $\text{CH}_3$ ), 3.43 (dq, $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$ Hz, $^3J_{\text{P,H}} = 17$ Hz)
$^{31}\text{P-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ )	$\delta$ [ppm] = 123.4 (quin, $^3J_{\text{P,H}} = 17$ Hz)

<b><math>^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}</math>-NMR</b> ( $\text{CDCl}_3$ )	$\delta$ [ppm] = 123.4 (s, $^1J_{\text{P,W}} = 372$ Hz)
<b>IR</b> ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )	$\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2085 (s, CO), 2002 (w, CO), 1960 (vs, CO)
<b>MS</b> (EI-MS, Toluol)	$m/z$ : 496.9 ( $[\text{M}]^+$ , 7%), 462.0 ( $[\text{M}]^+ - \text{Cl}$ , 6%), 406.1 ( $[\text{M}]^+ - \text{Cl} - \text{CO}$ , 4%), 378.1 ( $[\text{M}]^+ - \text{Cl} - 2\text{CO}$ , 7%), 92.1 ( $[\text{C}_7\text{H}_8]^+$ , 100%),

#### 4.7.4 Reaktion von $\text{Na}_2[\text{W}_2(\text{CO})_{10}]$ mit $^s\text{BuNHNPCl}_2$

In einem 500-ml-Einhals-Rundkolben werden 2.00 g (2.88 mmol)  $\text{Na}_2[\text{W}_2(\text{CO})_{10}]$  in 100 ml Toluol vorgelegt. Zur auf  $0^\circ\text{C}$  gekühlten Lösung wird innerhalb von 15 min 520 mg (3 mmol)  $^s\text{BuNHNPCl}_2$  in 20 ml Toluol über einen Tropftrichter zugetropft. Es erfolgt ein schneller Farbumschlag von gelb nach rot. Nach beendeter Zugabe wird für weitere 6 h bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss gerührt. Ausgefallenes NaCl wird über ausgeheiztem ( $600^\circ\text{C}$ ) Kieselgur abfiltriert und das Filtrat auf ca. 25 ml eingengt. Bei  $-78^\circ\text{C}$  erhält man  $[\text{BuNHP}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**16**) in Form tiefroter Kristalle mit metallischem Glanz. Die Mutterlauge wird über einen Teflonschlauch abdekantiert und die Kristalle werden im Vakuum getrocknet. Das Hauptprodukt  $[\text{BuNPCl}_2\text{W}(\text{CO})_5]$  (**24**) kann durch chromatografische Aufarbeitung der Reaktionslösung mit Toluol:Hexan (1:2) als Lauffmittel isoliert werden.

Ausbeute von  $[\text{BuNHP}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**16**): 894 mg (1.19 mmol) = 41.4 %

Analytische Daten von **16**: siehe **Abschnitt 4.6.1**

Ausbeute  $[\text{BuNHNPCl}_2\text{W}(\text{CO})_5]$  (**24**): 444 mg (0.89 mmol) = 31.0 %

Analytische Daten von **24**:

<b><math>^1\text{H}</math>-NMR</b> ( $\text{CDCl}_3$ )	$\delta$ [ppm] = 1.21 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 8.0$ Hz, 3H, $\text{CH}_3$ ), 1.45 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.2$ Hz, 3H, $\text{CH}_3$ ), 1.91 (m, 2H, $\text{CH}_2$ ), 3.78 (m, 1H, CH), 6.75 (br, 1H, NH)
<b><math>^{31}\text{P}</math>-NMR</b> ( $\text{CDCl}_3$ )	$\delta$ [ppm] = 105 (dd, $J_{\text{P,H}} = 14$ Hz und 39 Hz)
<b><math>^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}</math>-NMR</b> ( $\text{CDCl}_3$ )	$\delta$ [ppm] = 105 (s, $^1J_{\text{P,W}} = 374$ Hz)
<b>IR</b> ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )	$\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3055 (w, NH), 2085 (w, CO), 1980 (br, CO)
<b>MS</b> (EI, Toluol)	$m/z$ : 498.9 ( $[\text{M}]^+$ , 22%), 464.0 ( $[\text{M}]^+ - \text{CH}_3$ , 21%)

#### 4.7.5 Reaktion von $\text{Na}_2[\text{W}_2(\text{CO})_{10}]$ mit ${}^t\text{BuNHPCl}_2$

In einem Einhals-Rundkolben werden 1.00 g (1.44 mmol)  $\text{Na}_2[\text{W}_2(\text{CO})_{10}]$  in 100 ml Toluol vorgelegt. Zur auf  $0^\circ\text{C}$  gekühlten Lösung wird innerhalb von 15 min 250 mg (1.44 mmol)  ${}^t\text{BuNHPCl}_2$  in 20 ml Toluol über einen Tropftrichter zugetropft. Es erfolgt ein langsamer Farbumschlag von gelb nach rot. Nach beendeter Zugabe wird für weitere 6 h bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss gerührt. Ausgefallenes  $\text{NaCl}$  und  $\text{W}(\text{CO})_6$  werden über ausgeheiztem ( $600^\circ\text{C}$ ) Kieselgur abfiltriert und alle flüchtigen Bestandteile werden im Hochvakuum entfernt und der Rückstand zur dünnschichtchromatographischen Aufarbeitung in ca. 1 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Mit Toluol als Laufmittel erhält man eine rote Fraktion, die den Komplex  $[({}^t\text{BuNH})_2\text{P}(\text{H})\{\text{W}(\text{CO})_5\}]$  (**25**) enthält.

Ausbeute an  $[({}^t\text{BuNH})_2\text{P}(\text{H})\{\text{W}(\text{CO})_5\}]$  (**25**): 229 mg (0.456 mmol) = 31.7 %

Analytische Daten von **25**:

<b><math>{}^1\text{H}</math>-NMR</b> ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )	$\delta$ [ppm] = 0.95 (s, 18H, $\text{CH}_3$ ), 6.61 (dt, ${}^1J_{\text{P,H}} = 388$ Hz, ${}^3J_{\text{H,H}} = 16$ Hz, 1H, PH)
<b><math>{}^{31}\text{P}</math>-NMR</b> ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )	$\delta$ [ppm] = 11.8 (dt, ${}^1J_{\text{P,H}} = 388$ Hz, ${}^2J_{\text{P,H}} = 16$ Hz, ${}^1J_{\text{P,W}} = 275$ Hz)
<b><math>{}^{31}\text{P}\{{}^1\text{H}\}</math>-NMR</b> ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )	$\delta$ [ppm] = 11.8 (s, ${}^1J_{\text{W,P}} = 275$ Hz).
<b>IR</b> ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )	$\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2250 (w, PH), 2070 (w, CO), 1970 (s, CO), 1935 (s, CO)
<b>MS</b> (CI-MS, $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )	$m/z$ : 502.9 ( $[\text{M}]^+ + \text{H}$ , 21%), 429.9 ( $[\text{M}]^+ + \text{H} - \text{HN}^t\text{Bu}$ , 100%)

## 4.8 Untersuchungen zur Darstellung der Verbindung [R<sub>2</sub>NSb{W(CO)<sub>5</sub>}<sub>2</sub>]

### 4.8.1 Darstellung von [<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>]Cl·SbCl<sub>3</sub> (**26**)

Zu einer Lösung von 1.00 g (4.38 mmol) SbCl<sub>3</sub> in 50 ml Et<sub>2</sub>O werden bei 0°C 1.25 ml (8.76 mmol,  $\rho = 0.715$  g/ml, 2 Äq.) <sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>NH in 20 ml Et<sub>2</sub>O langsam zugetropft und die Lösung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtration über Kieselgur wird die Lösung auf etwa 10 ml eingengt und anschließend mit der gleichen Menge an *n*-Hexan überschichtet. Auf diese Weise können Kristalle von [<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>]Cl·SbCl<sub>3</sub> (**26**) in Form von farblosen Prismen erhalten werden, welche von der Mutterlauge abgetrennt wurden und dreimal mit je 5 ml *n*-Hexan gewaschen werden.

Ausbeute von [<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>]Cl·SbCl<sub>3</sub> (**26**): 406 mg (1.1123 mol) = 25.4 %

Analytische Daten von **26**:

<sup>1</sup> H-NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	$\delta$ [ppm] = 1.41 (d, <sup>3</sup> J <sub>H, H</sub> = 7.0 Hz, 3H, CH <sub>3</sub> ), 3.48 (sept, <sup>3</sup> J <sub>H, H</sub> = 6.3 Hz, 1H, CH), 7.39 (br, 2H, NH <sub>2</sub> )		
MS (ESI, CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	<i>m/z</i> : 376.3 ([ <sup>i</sup> PrNH <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> ) <sup>+</sup> , 13%), 376.2 ([ <sup>i</sup> PrNH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> Cl) <sup>+</sup> , 51%), 102.2 ([ <sup>i</sup> PrNH <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> , 100%),		
MS (EI, CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 70 eV)	<i>m/z</i> : 227.8 ([SbCl <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> , 100%), 192.8 ([SbCl <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> , 89%), 101.0 ([ <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> NH] <sup>+</sup> , 19%), 86.1 ([ <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> NH] <sup>+</sup> – CH <sub>3</sub> , 74%)		
<b>Elementaranalyse</b>	Berechnet:	C: 19.70 %	H: 4.41 %    N: 3.83 %
C <sub>6</sub> H <sub>16</sub> NSbCl <sub>4</sub>	Gefunden:	C: 19.97 %	H: 4.38 %    N: 3.35 %
M = 365.76 g/mol			

### 4.8.2 Reaktion von $[\text{}^i\text{Pr}_2\text{NH}_2]\text{Cl}\cdot\text{SbCl}_3$ mit $\text{Na}_2[\text{W}_2(\text{CO})_{10}]$

In einem Einhals-Rundkolben werden 1.00 g (1.44 mmol)  $\text{Na}_2[\text{W}_2(\text{CO})_{10}]$  in 100 ml Toluol suspendiert und auf  $0^\circ\text{C}$  gekühlt. Zu dieser Mischung werden innerhalb von zwei Stunden 525 mg (1.44 mmol)  $[\text{}^i\text{Pr}_2\text{NH}_2]\text{Cl}\cdot\text{SbCl}_3$  (**26**) in 100 ml Toluol zugetropft. Es erfolgt ein Farbumschlag von gelb nach orange. Nach beendeter Zugabe wird über Nacht bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss gerührt. Das Reaktionsgemisch wird über ausgeheiztem Kieselgur abfiltriert. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird der Reaktionsrückstand in ca. 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst. Bei  $-25^\circ\text{C}$  erhält man  $\text{Cl}[\text{}^i\text{PrNH}_2]_2[\text{Cl}_2\text{Sb}(\text{W}(\text{CO})_5)_2]$  (**27**) in Form gelber Prismen. Die Mutterlauge wird über einen Teflonschlauch abdekantiert und die Kristalle werden im Vakuum getrocknet.

Ausbeute von  $\text{Cl}[\text{}^i\text{PrNH}_2]_2[\text{Cl}_2\text{Sb}(\text{W}(\text{CO})_5)_2]$  (**27**): 226 mg (0.209 mol) = 15.4 %

Analystische Daten von **27**:

<b><math>^1\text{H-NMR}</math></b> ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )	$\delta$ [ppm] = 1.41 (d, $^3J_{\text{H}, \text{H}} = 7.0$ Hz, 3H, $\text{CH}_3$ ), 3.48 (sept, $^3J_{\text{H}, \text{H}} = 6.3$ Hz, 1H, CH), 7.39 (br, 2H, $\text{NH}_2$ )
<b>IR</b> ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )	$\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2075 (m, CO), 2019 (vs, CO), 1998 (w, CO), 1960 (vs, CO), 1938 (s, CO), 1925 (s, CO), 1908 (m, CO).
<b>MS</b> (ESI)	$m/z$ : 838.6 ( $[\text{SbCl}_2(\text{W}(\text{CO})_5)_2]^-$ , 100%), 293.2 ( $[\text{Cl}(\text{H}_2^i\text{Pr}_2\text{N})_2]^+$ , 100%)

## 4.9 Untersuchung der Reaktivität von $[R'RNP\{W(CO)_5\}_2]$ gegenüber Nucleophilen

### 4.9.1 Darstellung von $[(CO)_5W(tBuP(H)P(H)P(H)tBu)W(CO)_5]$ (**28**)

In einem Schlenkgefäß werden 0.2 mmol  $[R'RNP\{W(CO)_5\}_2]$  ( $R = {}^sBu$ ,  $R' = H$  (**15**);  $R = R' = {}^iPr$  (**18**)) in 20 ml Toluol gelöst. Bei 0°C werden 0.05 ml (0.4 mmol, 40 mg,  $\rho = 0.738$  g/ml, 2 Äq.)  $tBuPH_2$  zugegeben. Die Reaktionsmischung wird anschließend für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Während dieses Zeitraums ändert sich die Farbe von rot nach hellgelb. Die Reaktionsmischung wird im Vakuum auf 5 ml eingeeengt und mit 5 ml *n*-Hexan überschichtet. Man erhält schwach gelb gefärbte Kristalle von  $[(CO)_5W(tBuP(H)P(H)P(H)tBu)W(CO)_5]$  (**28**).

Für  $R = {}^sBuNH$ ,  $R' = H$  (**16**)

Ausbeute von  $[(CO)_5W(tBuP(H)P(H)P(H)tBu)W(CO)_5]$  (**28**): 32 mg (0.037 mmol) = 18.6 %

Für  $R = R' = {}^iPr_2N$  (**18**)

Ausbeute von  $[(CO)_5W(tBuP(H)P(H)P(H)tBu)W(CO)_5]$  (**28**): 27 mg (0.032 mmol) = 16.0 %

Analytische Daten von  $[(CO)_5W(tBuP(H)P(H)P(H)tBu)W(CO)_5]$  (**28**):

<b><math>^1H</math>-NMR</b> ( $CDCl_3$ )	$\delta$ [ppm] = 1.39 (d, $^3J_{H,P} = 16.7$ Hz, 18H, $CH_3$ ), 3.72 (dm, $^1J_{H,P} = 224$ Hz, 1H, PH), 5.11 (dm, $^1J_{H,P} = 322$ Hz, 2H, PH).
<b><math>^{31}P</math>-NMR</b> ( $CDCl_3$ )	$\delta$ [ppm] = -90.7 (ddd, $^1J_{P,P} = 196$ bzw. 198 Hz, $^1J_{P,H} = 224$ Hz, $P_M$ ), -13.4 (dd, br, $^1J_{P,P} = 197$ Hz, $^1J_{P,H} = 322$ Hz, $P_A$ ).
<b><math>^{31}P\{^1H\}</math>-NMR</b> ( $CDCl_3$ )	$\delta$ [ppm] = -90.7 (dd, $^1J_{P,P} = 196$ bzw. 198 Hz, $P_M$ ), -13.4 (d, $^1J_{P,P} = 196$ Hz, $^1J_{P,W} = 209, 235$ Hz, $P_A$ ).
<b>IR</b> ( $CH_2Cl_2$ )	$\tilde{\nu}$ [ $cm^{-1}$ ] = 2075 (m, CO), 2072 (m, CO), 1985 (s, CO), 1948 (vs, CO), 1927 (m, CO).
<b>MS</b> (EI, 70 eV)	$m/z$ : 857.8 ( $[M]^+$ , 0.4%), 829.7 ( $[M-CO]^+$ , 1.2%).

### 4.9.2 Darstellung von $[\{\text{HO}\}\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2\{\text{PEt}_3\}]$ (**29**)

Zu einer Lösung von 0.2 mmol  $[\text{R}'\text{RNP}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  ( $\text{R} = {}^s\text{Bu}$ ,  $\text{R}' = \text{H}$  (**16**);  $\text{R} = \text{R}' = {}^i\text{Pr}$  (**18**)) in 20 ml Toluol werden bei 0°C 0.04 ml (0.3 mmol, 36 mg)  $\text{PEt}_3$  in 5 ml Toluol über einen Teflonschlauch zugegeben. Anschließend wird dem Reaktionsgemisch 0.1 ml  $\text{H}_2\text{O}$  in 5 ml Toluol über einen Teflonschlauch zugetropft, und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Man beobachtet einen sehr schnellen Farbumschlag von rot nach hellgelb. Zur Vervollständigung der Reaktion wird weitere 30 min. bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wird im Vakuum auf ca. 5 ml eingeeengt und anschließend mit 10 ml *n*-Hexan überschichtet. Bei Raumtemperatur erhält man  $[\{\text{HO}\}\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2\{\text{PEt}_3\}]$  (**29**) als schwach gelb gefärbte Kristalle, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind.

Für  $\text{R} = {}^s\text{BuNH}$ ,  $\text{R}' = \text{H}$  (**16**)

Ausbeute von  $[\{\text{HO}\}\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2\{\text{PEt}_3\}]$  (**29**): 126 mg (0.155 mmol) = 77.4 %

Für  $\text{R} = \text{R}' = {}^i\text{Pr}_2\text{N}$  (**18**)

Ausbeute von  $[\{\text{HO}\}\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2\{\text{PEt}_3\}]$  (**29**): 117 mg (0.144 mmol) = 71.9 %

Analytische Daten von  $[\{\text{HO}\}\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2\{\text{PEt}_3\}]$  (**29**):

<b><math>^1\text{H}</math>-NMR</b> ( $\text{CDCl}_3$ )	$\delta$ [ppm] = 1.45 (m, 9H, $\text{CH}_3$ ), 3.72 (m, 6H, $\text{CH}_2$ ).
<b><math>^{31}\text{P}</math>-NMR</b> ( $\text{CDCl}_3$ )	$\delta$ [ppm] = 28 (dm, $^1J_{\text{P,P}} = 333$ Hz, $\text{POH}$ ), 149 (d, $J_{\text{P,P}} = 333$ Hz, $^1J_{\text{P,W}} = 195$ Hz, $\text{PW}_2$ )
<b><math>^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}</math>-NMR</b> ( $\text{CDCl}_3$ )	$\delta$ [ppm] = 28 (d, $^1J_{\text{P,P}} = 333$ Hz, $\text{POH}$ ), 149 (d, $^1J_{\text{P,P}} = 333$ Hz, $^1J_{\text{P,W}} = 195$ Hz, $\text{PW}_2$ ).
<b>IR</b> ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )	$\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2078 (w, CO), 2060 (w, CO), 1978 (m, CO), 1935 (br, CO)
<b>MS</b> (EI, 70 eV)	$m/z$ : 798.2 ( $[\text{M}]^+ - \text{OH}$ , 0.3%), 770.3 ( $[\text{M}]^+ - \text{OH} - \text{CO}$ , 0.4%), 742.3 ( $[\text{M}]^+ - \text{OH} - 2\text{CO}$ , 0.6%), 686.3 ( $[\text{M}]^+ - \text{OH} - 4\text{CO}$ , 0.8%), 658.3 ( $[\text{M}]^+ - \text{OH} - 5\text{CO}$ , 1.5%), 630.0 ( $[\text{M}]^+ - \text{OH} - 6\text{CO}$ , 0.4%), 574.0 ( $[\text{M}]^+ - \text{OH} - 8\text{CO}$ , 0.3%), 518.0 ( $[\text{M}]^+ - \text{OH} - 10\text{CO}$ , 0.5%)

### 4.9.3 Reaktion von $[\text{R}_2\text{NP}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ ( $\text{R} = \text{Et}, \text{}^i\text{Pr}$ ) mit ${}^s\text{BuNH}_2$

In einem Schlenkgefäß werden 0.2 mmol  $[\text{R}_2\text{NP}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  in 10 ml  $\text{CDCl}_3$  gelöst. Bei  $0^\circ\text{C}$  werden 0.08 ml (0.8 mmol,  $\rho = 0.722 \text{ g/ml}$ , 4 Äq.)  ${}^s\text{BuNH}_2$  zugegeben. Die Reaktionsmischung wird anschließend für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Hochvakuum ( $10^{-3}$  mbar) in eine Kühlfalle entfernt. Der Rückstand wird in ca. 5 ml Toluol gelöst und bei  $-25^\circ\text{C}$  gelagert. Nach dem Abdekantieren der Mutterlauge über einen Teflonschlauch erhält man  $[\text{}^s\text{BuNHP}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**16**) in Form roter Kristalle mit metallischem Glanz.

Ausbeute  $[\text{}^s\text{BuNHP}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**16**): 69 mg (0.092 mmol) = 46.1 %

Analytische Daten von **16**: siehe **Abschnitt 4.6.1**

Ausbeute  $[\text{}^s\text{BuNHP}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**16**): 61 mg (0.081 mmol) = 40.7 %

Analytische Daten von **16**: siehe **Abschnitt 4.6.1**



## 5. Kristallstrukturmessungen

### 5.1 Allgemeines

Die Messungen zu den Kristallstrukturanalysen der vorliegenden Arbeit wurden auf einem STOE IPDS- oder einem Oxford Diffraction Gemini R Ultra CCD-Diffraktometer von der kristallographischen Abteilung der Universität Regensburg durchgeführt. Als Strahlungsquelle diente jeweils eine Röntgenröhre mit Mo-Anode und nachgeschaltetem Graphitmonochromator (Mo-K $\alpha$ :  $\lambda = 71.073$  pm), oder eine Cu-Anode mit Spiegelmonochromator (Cu-K $\alpha$ :  $\lambda = 154.184$  pm).

Die Strukturbestimmung erfolgte mit den Programmsystemen SIR-97<sup>[99]</sup>, SHELXS-97<sup>[101]</sup> und SHELXL-97<sup>[101]</sup> an einem SGI-System. Die Atomformfaktoren wurden, soweit sie nicht Bestandteil der zitierten Programme sind, von Cromer und Mann<sup>[102]</sup> übernommen. Die Abbildungen der Molekülstrukturen wurden mit Hilfe des Programms SCHAKAL 99<sup>[103]</sup> angefertigt. In den folgenden Tabellen sind die  $U_{\text{iso}}$ -,  $U_{\text{ij}}$ - und  $U_{\text{eq}}$ -Werte in [ $\text{\AA}^2$ ] angegeben.

### 5.2 Kristallographische Daten

#### 5.2.1 $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}\}_2(\mu\text{-PHCp}^*)(\mu\text{-H})]$ (2)

Verbindung **2** kristallisiert in Form orangegefärbte Plättchen aus Et<sub>2</sub>O. Die Lagen der Mo-, P-, C- und O-Atome wurden anisotrop verfeinert. Das Molybdägebundene Wasserstoffatom wurde anhand der Restelektronendichte lokalisiert und isotrop verfeinert. Die Koordinaten der übrigen Wasserstoffatome wurden für idealisierte Positionen berechnet.

Summenformel	$\text{C}_{24}\text{H}_{27}\text{Mo}_2\text{O}_4\text{P}$
Molekulargewicht [g/mol]	602.31
Kristalldimensionen [mm]	0.16 x 0.08 x 0.04
Messtemperatur [K]	123(1)
Kristallsystem	Triklin
$\lambda(\text{Cu-K}\alpha)$	1.54184 Å
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zelldimensionen	a = 9.0042(8) Å
	b = 11.2597(10) Å
	c = 12.5472(11) Å
	$\alpha = 76.111(8)^\circ$
	$\beta = 89.086(7)^\circ$
	$\gamma = 75.545(8)^\circ$
	V = 1194.50(19) Å <sup>3</sup>
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
$\mu(\text{Cu-K}\alpha)$ [mm <sup>-1</sup> ]	1.54184
Messbereich $\theta$ [°]	3.63 – 62.35
Gemessene Reflexe	17055
Unabhängige Reflexe	3733
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	2929, [R(int) = 0.0325]
Parameter	292
GOF in $F^2$	0.967
$R_1/wR_2$ (beobachtete Reflexe)	0.0264 / 0.0570
$R_1/wR_2$ (alle Reflexe)	0.0367 / 0.0598
min. / max. Restelektronendichte [e <sup>o</sup> /Å <sup>3</sup> ]	-0.436 / 0.999

Lageparameter ( $\times 10^4$ ) und Koeffizienten  $U_{eq}$  bzw.  $U_{iso}$  [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] in **2**

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}$
Mo(1)	5219(1)	2980(1)	3863(1)	17(1)
Mo(2)	8551(1)	3567(1)	3178(1)	17(1)
P(1)	7502(1)	1756(1)	3190(1)	18(1)
O(1)	3372(3)	2429(3)	2050(2)	37(1)
O(2)	3690(3)	5652(2)	2405(2)	33(1)
O(3)	9043(3)	3878(2)	5533(2)	28(1)
O(4)	11254(3)	1209(2)	4086(2)	30(1)
C(1)	4125(4)	2604(3)	2703(3)	24(1)
C(2)	4285(4)	4662(3)	2934(3)	24(1)
C(3)	5708(4)	1512(3)	5612(3)	23(1)
C(4)	5716(4)	2700(3)	5787(3)	23(1)
C(5)	4251(4)	3522(3)	5466(3)	22(1)
C(6)	3320(4)	2839(3)	5091(3)	21(1)
C(7)	4242(4)	1593(3)	5174(3)	24(1)
C(8)	8836(4)	3715(3)	4676(3)	23(1)
C(9)	10239(4)	2065(3)	3739(3)	22(1)
C(10)	8683(4)	5664(3)	2542(3)	27(1)
C(11)	10087(4)	4844(3)	2380(3)	26(1)
C(12)	9806(4)	4195(3)	1605(3)	26(1)
C(13)	8254(4)	4621(3)	1270(3)	28(1)
C(14)	7545(4)	5521(3)	1852(3)	28(1)
C(15)	7784(4)	908(3)	2041(3)	20(1)
C(16)	7680(4)	1841(3)	940(3)	21(1)
C(17)	9092(4)	1720(3)	540(3)	24(1)
C(18)	10201(4)	704(3)	1304(3)	23(1)
C(19)	9460(4)	204(3)	2164(3)	24(1)
C(20)	6704(4)	31(3)	2127(3)	28(1)
C(21)	6188(4)	2694(4)	415(3)	31(1)
C(22)	9542(5)	2444(4)	-533(3)	33(1)

C(23)	11869(4)	303(4)	1085(4)	35(2)
C(24)	10108(4)	-936(3)	3082(3)	31(1)

### 5.2.2 [Cp<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>( $\mu$ , $\eta^2$ -P<sub>2</sub>)] (4)

Verbindung **4** kristallisiert in Form roter Plättchen aus Toluol. Die Lagen der Mo-, P-, C- und O-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die Koordinaten der Wasserstoffatome wurden für idealisierte Positionen berechnet.

Summenformel	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> P <sub>2</sub>
Molekulargewicht [g/mol]	496.04
Kristalldimensionen [mm]	0.25 x 0.15 x 0.11 mm
Messtemperatur [K]	123(1)
Kristallsystem	Monoklin
$\lambda(\text{Cu-K}\alpha)$	1.54184 Å
Raumgruppe	C 2/c
Zelldimensionen	a = 13.436(3) Å
	b = 7.2674(13) Å
	c = 16.645(3) Å
	$\alpha = 90^\circ$
	$\beta = 105.33(2)^\circ$
	$\gamma = 90^\circ$
	V = 1567.5(6) Å <sup>3</sup>
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	2.102

$\mu(\text{Cu-K}\alpha)$ [ $\text{mm}^{-1}$ ]	15.168
Messbereich $\Theta$ [ $^\circ$ ]	5.51 - 62.57
Gemessene Reflexe	3050
Unabhängige Reflexe	1195
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	972, [R(int) = 0.0530]
Parameter	95
GOF in $F^2$	1.108
$R_1/wR_2$ (beobachtete Reflexe)	0.0788 / 0.2188
$R_1/wR_2$ (alle Reflexe)	0.0876 / 0.2243
min. / max. Restelektronendichte [ $\text{e}^\circ/\text{\AA}^3$ ]	-2.528 / 3.010

Lageparameter ( $\times 10^4$ ) und Koeffizienten  $U_{\text{eq}}$  bzw.  $U_{\text{iso}}$  [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] in **4**

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq}}$
Mo(1)	4518(1)	4789(1)	1574(1)	24(1)
P(1)	4252(2)	2407(5)	2563(2)	31(1)
O(1)	4477(7)	1692(14)	258(6)	45(3)
O(2)	6688(6)	5973(16)	1388(5)	45(4)
C(1)	4523(8)	2810(20)	780(8)	33(4)
C(2)	5891(10)	5487(19)	1475(8)	33(4)
C(3)	2882(10)	5940(20)	1538(9)	39(3)
C(4)	3553(11)	7410(20)	1766(9)	42(5)
C(5)	4025(10)	7771(19)	1131(8)	38(4)
C(6)	3593(10)	6530(20)	477(9)	47(5)
C(7)	2874(10)	5350(20)	745(10)	47(5)

### 5.2.3 [Mo<sub>3</sub>Cp<sub>3</sub>(CO)<sub>6</sub>( $\mu^3$ -P(O))] $\cdot$ THF (6 $\cdot$ THF)

Verbindung **6 $\cdot$ THF** kristallisiert in Form grüner Nadeln aus THF mit einem Molekül THF pro Formeleinheit. Die Lagen der Mo-, P-, C- und O-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die Koordinaten der Wasserstoffatome wurden für idealisierte Positionen berechnet.

Summenformel	C <sub>21</sub> H <sub>15</sub> Mo <sub>3</sub> O <sub>7</sub> P $\cdot$ THF
Molekulargewicht [g/mol]	780.75
Kristalldimensionen [mm]	0.193 x 0.062 x 0.055 mm
Messtemperatur [K]	173(1)
Kristallsystem	Monoklin
$\lambda(\text{Cu-K}\alpha)$	1.54184 Å
Raumgruppe	C 2/c
Zelldimensionen	a = 30.4030(11) Å
	b = 10.3854(2) Å
	c = 19.9006(7) Å
	$\alpha = 90^\circ$
	$\beta = 125.021(5)^\circ$
	$\gamma = 90^\circ$
	V = 5145.9(4) Å <sup>3</sup>
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	8
$\mu(\text{Cu-K}\alpha)$ [mm <sup>-1</sup> ]	12.806
Messbereich $\theta$ [°]	3.55 - 66.75
Gemessene Reflexe	20848
Unabhängige Reflexe	4497
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	3958, [R(int) = 0.0330]

Parameter	331
GOF in $F^2$	1.055
$R_1/wR_2$ (beobachtete Reflexe)	0.0296 / 0.0770
$R_1/wR_2$ (alle Reflexe)	0.0343 / 0.0796
min. / max. Restelektronendichte [ $e^\circ/\text{\AA}^3$ ]	-0.700 / 0.855

Lageparameter ( $\times 10^4$ ) und Koeffizienten  $U_{eq}$  bzw.  $U_{iso}$  [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] in **6**

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}$
Mo(1)	1254(1)	3190(1)	174(1)	34(1)
Mo(2)	1666(1)	5949(1)	928(1)	32(1)
Mo(3)	1404(1)	5305(1)	-803(1)	32(1)
P(1)	2022(1)	4361(1)	469(1)	35(1)
O(1)	195(1)	3425(4)	-1569(2)	61(1)
O(1P)	2586(1)	3878(3)	867(2)	46(1)
O(2)	555(1)	4053(3)	771(2)	58(1)
O(8)	2257(1)	4152(3)	2455(2)	55(1)
O(9)	2825(1)	6843(4)	1635(2)	58(1)
O(15)	1908(1)	8071(3)	-299(2)	53(1)
O(16)	285(1)	6437(4)	-1384(2)	55(1)
C(1)	604(2)	3474(5)	-938(3)	44(1)
C(2)	830(2)	3879(4)	554(3)	42(1)
C(3)	1043(2)	1152(4)	327(3)	51(2)
C(4)	1506(2)	1527(5)	1097(3)	53(2)
C(5)	1926(2)	1668(4)	997(3)	49(1)
C(6)	1729(2)	1384(4)	181(3)	48(2)
C(7)	1185(2)	1060(4)	-226(3)	50(2)
C(8)	2033(2)	4779(4)	1880(3)	42(1)
C(9)	2397(2)	6481(4)	1348(3)	42(1)
C(10)	1152(2)	6613(5)	1387(3)	46(2)

C(11)	1604(2)	7431(5)	1725(3)	46(2)
C(12)	1551(2)	8128(4)	1067(3)	43(1)
C(13)	1068(2)	7753(4)	335(3)	41(1)
C(14)	820(2)	6813(4)	519(3)	42(1)
C(15)	1726(2)	7062(4)	-446(2)	40(1)
C(16)	701(2)	6029(4)	-1116(3)	41(1)
C(17)	1219(2)	3720(5)	-1772(3)	48(2)
C(18)	1781(2)	3900(5)	-1252(3)	48(2)
C(19)	1891(2)	5166(5)	-1357(3)	44(1)
C(20)	1391(2)	5781(5)	-1937(3)	44(1)
C(31)	979(2)	4867(5)	-2185(3)	47(1)
C(32)	1047(5)	1114(12)	2301(8)	87(5)
C(33)	1126(6)	-152(14)	2363(10)	125(7)
C(34)	257(5)	419(14)	1422(9)	156(4)
C(35)	1311(4)	-600(10)	3204(6)	75(4)
C(36)	551(7)	-659(15)	1657(10)	177(5)
C(37)	709(6)	-489(14)	2843(9)	102(6)
C(38)	231(12)	-310(20)	2087(18)	195(15)
C(39)	569(10)	1300(20)	2213(14)	261(9)
C(40)	1091(6)	330(15)	2876(10)	79(7)

#### 5.2.4 [Cp<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>( $\mu$ , $\eta^2$ -As<sub>2</sub>)] (7)

Verbindung **7** kristallisiert in Form orangebrauner Plättchen aus Toluol. Die Lagen der Mo-, As-, C- und O-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die Koordinaten der Wasserstoffatome wurden für idealisierte Positionen berechnet.



Summenformel	$C_{14}H_{10}As_2Mo_2O_4$
Molekulargewicht [g/mol]	583.94
Kristalldimensionen [mm]	0.11 x 0.11 x 0.01 mm
Messtemperatur [K]	123(1)
Kristallsystem	Monoklin
$\lambda(\text{Cu-K}\alpha)$	1.54184 Å
Raumgruppe	P 2/n
Zelldimensionen	$a = 13.46470(10)$ Å
	$b = 7.48300(10)$ Å
	$c = 15.7699(2)$ Å
	$\alpha = 90^\circ$
	$\beta = 95.5740(10)^\circ$
	$\gamma = 90^\circ$
	$V = 1581.40(3)$ Å <sup>3</sup>
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
$\mu(\text{Cu-K}\alpha)$ [mm <sup>-1</sup> ]	17.772
Messbereich $\Theta$ [°]	4.12 - 62.60
Gemessene Reflexe	13229
Unabhängige Reflexe	2511
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	2102, [R(int) = 0.0517]
Parameter	199
GOF in $F^2$	0.996
$R_1/wR_2$ (beobachtete Reflexe)	0.0309 / 0.0722
$R_1/wR_2$ (alle Reflexe)	0.0407 / 0.0761
min. / max. Restelektronendichte [e <sup>o</sup> /Å <sup>3</sup> ]	-0.673 / 1.174

Lageparameter ( $\times 10^4$ ) und Koeffizienten  $U_{eq}$  bzw.  $U_{iso}$  [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] in **7**

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}$
Mo(1)	1951(1)	-179(1)	1615(1)	16(1)
As(1)	3217(1)	-2590(1)	2153(1)	20(1)
O(1)	673(3)	-3123(6)	607(3)	31(1)
O(2)	21(3)	754(5)	2471(3)	33(1)
C(1)	1584(4)	1671(8)	471(4)	30(2)
C(2)	1911(4)	2787(7)	1165(4)	29(2)
C(3)	2919(4)	2412(7)	1408(3)	24(2)
C(4)	3239(4)	1054(7)	876(4)	26(2)
C(5)	2411(4)	604(8)	286(4)	29(2)
C(6)	1156(4)	-2086(7)	1001(3)	22(2)
C(7)	737(4)	364(7)	2188(3)	20(2)
Mo(2)	-3259(1)	5422(1)	1725(1)	15(1)
As(2)	-1903(1)	7824(1)	2019(1)	20(1)
O(3)	-4590(3)	8501(5)	884(2)	27(1)
O(4)	-4901(3)	4589(5)	2941(3)	30(1)
C(8)	-3216(4)	4560(8)	323(4)	29(2)
C(9)	-2265(4)	4202(8)	720(4)	26(2)
C(10)	-2348(4)	2885(7)	1350(3)	21(2)
C(11)	-3373(4)	2431(7)	1335(3)	23(2)
C(12)	-3918(4)	3450(7)	695(4)	27(2)
C(13)	-4099(4)	7398(7)	1220(3)	21(2)
C(14)	-4293(4)	4953(7)	2511(3)	19(2)

### 5.2.5 [CpMo(CO)<sub>2</sub>( $\eta^3$ -As<sub>3</sub>)] (9)

Verbindung **9** kristallisiert in Form gelber Plättchen aus Toluol. Die Lagen der Mo-, As-, C- und O-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die Koordinaten der Wasserstoffatome wurden für idealisierte Positionen berechnet.

Summenformel	C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> As <sub>3</sub> MoO <sub>2</sub>
Molekulargewicht [g/mol]	441.81
Kristalldimensionen [mm]	0.32 x 0.18 x 0.02 mm
Messtemperatur [K]	123(1)
Kristallsystem	Orthorhombisch
$\lambda(\text{Cu-K}\alpha)$	1.54178 Å
Raumgruppe	P c a 2 <sub>1</sub>
Zelldimensionen	a = 10.9111(2) Å
	b = 12.2442(2) Å
	c = 7.7139(1) Å
	$\alpha = 90^\circ$
	$\beta = 90^\circ$
	$\gamma = 90^\circ$
	V = 1030.56(3) Å <sup>3</sup>
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
$\mu(\text{Cu-K}\alpha)$ [mm <sup>-1</sup> ]	20.847
Messbereich $\theta$ [°]	3.61 - 62.16
Gemessene Reflexe	3205
Unabhängige Reflexe	1240
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	1130, [R(int) = 0.0446]

Parameter	118
GOF in $F^2$	1.065
$R_1/wR_2$ (beobachtete Reflexe)	0.0455 / 0.1115
$R_1/wR_2$ (alle Reflexe)	0.0480 / 0.1122
min. / max. Restelektronendichte [ $e^\circ/\text{\AA}^3$ ]	-1.705 / 2.203

Lageparameter ( $\times 10^4$ ) und Koeffizienten  $U_{eq}$  bzw.  $U_{iso}$  [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] in **9**

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}$
Mo(1)	-50(1)	7659(1)	336(2)	22(1)
As(1)	-1313(2)	6961(1)	3128(2)	40(1)
As(2)	-1409(1)	5874(1)	600(2)	31(1)
As(3)	424(1)	5943(1)	2285(2)	37(1)
O(6)	820(10)	9215(8)	3302(14)	44(3)
O(7)	-2419(8)	9139(5)	378(13)	36(3)
C(1)	194(11)	8215(11)	-2548(18)	29(4)
C(2)	397(14)	7054(10)	-2520(18)	32(4)
C(3)	1398(13)	6861(11)	-1460(20)	43(5)
C(4)	1860(13)	7814(12)	-860(20)	40(5)
C(5)	1099(13)	8705(11)	-1553(17)	31(4)
C(6)	503(11)	8609(10)	2268(19)	29(4)
C(7)	-1591(12)	8548(10)	348(19)	35(4)

### 5.2.6 $[\text{Cl}(\text{Cp}^*)\text{PMo}(\text{CO})_2\text{Cp}]\cdot(0.5\text{Et}_2\text{O})$ (**10**·0.5Et<sub>2</sub>O)

Verbindung **10**·0.5Et<sub>2</sub>O kristallisiert in Form violetter Plättchen aus Et<sub>2</sub>O mit 0.5 Molekülen Et<sub>2</sub>O pro Formeleinheit. Die Lagen der Mo-, Cl-, C- und O-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die Koordinaten der Wasserstoffatome wurden für idealisierte Positionen berechnet.

Summenformel	(C <sub>17</sub> H <sub>20</sub> ClMoO <sub>2</sub> P) <sub>2</sub> ·Et <sub>2</sub> O
Molekulargewicht [g/mol]	911.50
Kristalldimensionen [mm]	0.30 x 0.17 x 0.03 mm
Messtemperatur [K]	123(1)
Kristallsystem	Triklin
$\lambda(\text{Cu-K}\alpha)$	1.54184 Å
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zelldimensionen	a = 7.8803(2) Å
	b = 11.8746(3) Å
	c = 22.5551(6) Å
	$\alpha = 103.523(2)$
	$\beta = 95.756(2)^\circ$
	$\gamma = 90.065(2)^\circ$
	V = 2041.08(9) Å <sup>3</sup>
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
$\mu(\text{Cu-K}\alpha)$ [mm <sup>-1</sup> ]	7.291
Messbereich $\Theta$ [°]	2.03 - 62.27
Gemessene Reflexe	6292
Unabhängige Reflexe	6292
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	5099, [R(int) = 0.0000]
Parameter	455
GOF in $F^2$	1.060
$R_1/wR_2$ (beobachtete Reflexe)	0.0630 / 0.1889
$R_1/wR_2$ (alle Reflexe)	0.0738 / 0.1956

min. / max. Restelektronendichte [ $\text{e}^-/\text{\AA}^3$ ]	-0.928 / 2.544
--	----------------

Lageparameter ( $\times 10^4$ ) und Koeffizienten  $U_{\text{eq}}$  bzw.  $U_{\text{iso}}$  [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] in **10·0.5Et<sub>2</sub>O**

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq}}$
Mo(1)	7095(1)	3801(1)	1172(1)	22(1)
Cl(1)	9493(2)	5556(2)	2610(1)	32(1)
P(1)	7224(2)	4876(2)	2118(1)	23(1)
O(16)	3756(9)	4952(6)	767(3)	45(2)
O(17)	4386(9)	2099(6)	1431(3)	47(2)
C(1)	9924(10)	3384(11)	1048(4)	44(4)
C(2)	8946(15)	2408(10)	758(6)	60(4)
C(3)	7922(15)	2658(13)	277(5)	68(5)
C(4)	8333(16)	3801(14)	274(6)	67(5)
C(5)	9557(15)	4213(9)	743(6)	55(4)
C(6)	5709(11)	5432(7)	2702(3)	26(3)
C(7)	6141(11)	4893(8)	3243(4)	35(3)
C(8)	6614(11)	5738(11)	3730(4)	48(4)
C(9)	6600(12)	6857(10)	3561(5)	50(3)
C(10)	6084(11)	6700(7)	2980(5)	37(3)
C(11)	3874(11)	5158(9)	2399(4)	37(3)
C(12)	5854(17)	3612(10)	3183(6)	64(5)
C(13)	7118(16)	5609(18)	4371(5)	95(7)
C(14)	7217(17)	7965(14)	4025(7)	98(6)
C(15)	5871(16)	7585(9)	2595(7)	66(5)
C(16)	4999(12)	4532(7)	926(4)	32(3)
C(17)	5397(11)	2729(8)	1338(4)	32(3)
Mo(2)	8554(1)	8762(1)	1122(1)	22(1)
Cl(2)	7080(3)	10590(2)	2555(1)	35(1)
P(2)	9022(2)	9860(2)	2061(1)	22(1)
O(36)	11628(9)	9913(6)	688(3)	44(2)
O(37)	11413(9)	7081(6)	1385(3)	47(2)

C(21)	5701(12)	8224(15)	1010(4)	64(6)
C(22)	5737(13)	9130(11)	795(7)	61(4)
C(23)	6622(16)	8918(14)	304(6)	71(5)
C(24)	7113(14)	7796(17)	190(6)	85(6)
C(25)	6511(17)	7339(10)	651(9)	81(6)
C(26)	10916(10)	10392(7)	2626(3)	22(2)
C(27)	10813(10)	9832(7)	3168(4)	29(3)
C(28)	10658(11)	10669(8)	3669(4)	34(3)
C(29)	10626(11)	11806(8)	3510(4)	36(3)
C(30)	10764(11)	11656(7)	2916(4)	29(3)
C(31)	12546(11)	10076(9)	2314(4)	37(3)
C(32)	10991(13)	8554(8)	3108(4)	42(3)
C(33)	10617(16)	10530(11)	4308(4)	57(4)
C(34)	10433(17)	12912(10)	3973(5)	61(4)
C(35)	10764(14)	12544(8)	2535(5)	45(3)
C(36)	10465(12)	9487(7)	847(4)	34(3)
C(37)	10348(12)	7705(8)	1299(4)	34(3)
O(40)	6521(10)	2524(6)	4906(3)	48(3)
C(41)	5237(16)	1152(11)	4040(5)	61(4)
C(42)	5934(14)	1357(10)	4688(5)	50(4)
C(43)	7345(15)	2752(10)	5516(5)	54(4)
C(44)	7843(15)	3996(11)	5720(5)	61(4)

### 5.2.7 [CpMoCp\*Cl<sub>2</sub>] (11)

Verbindung **11** kristallisiert aus Toluol bei – 25°C in Form orangebrauner Plättchen. Die Lagen der Mo-, Cl-, C-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die Koordinaten der Wasserstoffatome wurden für idealisierte Positionen berechnet.

Summenformel	C <sub>15</sub> H <sub>20</sub> Cl <sub>2</sub> Mo
Messtemperatur [K]	123(1)
Kristallsystem	Orthorhombisch
$\lambda(\text{Cu-K}\alpha)$	1.54178 Å
Raumgruppe	P n m a
Zelldimensionen	a = 9.7132(4) Å
	b = 12.5653(6) Å
	c = 11.4710(6) Å
	$\alpha = 90^\circ$
	$\beta = 90^\circ$
	$\gamma = 90^\circ$
	V = 1400.03(11) Å <sup>3</sup>
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
$\mu(\text{Cu-K}\alpha)$ [mm <sup>-1</sup> ]	10.983
Messbereich $\vartheta$ [°]	5.22 - 51.42
Gemessene Reflexe	3094
Unabhängige Reflexe	800
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	505, [R(int) = 0.0503]
Parameter	90



GOF in $F^2$	0.995
$R_1/wR_2$ (beobachtete Reflexe)	0.0340 / 0.0707
$R_1/wR_2$ (alle Reflexe)	0.0656 / 0.0756
min. / max. Restelektronendichte [ $e^\circ/\text{\AA}^3$ ]	-0.340 / 0.624

Lageparameter ( $\times 10^4$ ) und Koeffizienten  $U_{\text{eq}}$  bzw.  $U_{\text{iso}}$  [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] in **11**

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq}}$
Mo(1)	1068(1)	2500	4866(1)	31(1)
Cl(1)	1598(2)	3784(1)	3287(2)	36(1)
C(1)	1975(7)	3083(5)	6681(6)	30(2)
C(2)	2863(7)	3418(6)	5777(7)	27(2)
C(3)	3385(10)	2500	5204(9)	23(3)
C(4)	1316(6)	3780(5)	7558(6)	37(2)
C(5)	3295(7)	4552(5)	5586(6)	40(2)
C(6)	4462(10)	2500	4289(8)	34(3)
C(7)	-777(10)	2500	6024(10)	33(3)
C(8)	-873(7)	3419(6)	5321(7)	34(2)
C(9)	-1130(7)	3051(5)	4173(6)	34(2)

### 5.2.8 [H(Cl)(Cp\*)PMo(CO)<sub>2</sub>CpCl] (13)

Verbindung **13** kristallisiert in Form roter Prismen aus Et<sub>2</sub>O. Die Lagen der Mo-, P-, C-, Cl- und O-Atome wurden anisotrop verfeinert. Das phosphorgebundene Wasserstoffatom wurde anhand der Restelektronendichte lokalisiert und isotrop verfeinert. Die Koordinaten der übrigen Wasserstoffatome wurden für idealisierte Positionen berechnet.

Summenformel	C <sub>17</sub> H <sub>21</sub> Cl <sub>2</sub> MoO <sub>2</sub> P
Molekulargewicht [g/mol]	455.15
Kristalldimensionen [mm]	0.10 x 0.06 x 0.03 mm
Messtemperatur [K]	123(1)
Kristallsystem	Triklin
$\lambda(\text{Cu-K}\alpha)$	1.54184 Å
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zelldimensionen	a = 8.3461(5) Å
	b = 8.7476(5) Å
	c = 13.7088(7) Å
	$\alpha = 88.798(5)^\circ$
	$\beta = 78.204(5)^\circ$
	$\gamma = 72.710(5)^\circ$
	V = 934.60(10) Å <sup>3</sup>
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
$\mu(\text{Cu-K}\alpha)$ [mm <sup>-1</sup> ]	9.225
Messbereich $\Theta$ [°]	3.30 - 62.29
Gemessene Reflexe	5856
Unabhängige Reflexe	2872
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	2276, [R(int) = 0.0282]

Parameter	217
GOF in $F^2$	0.921
$R_1/wR_2$ (beobachtete Reflexe)	0.0320 / 0.0714
$R_1/wR_2$ (alle Reflexe)	0.0425 / 0.0742
min. / max. Restelektronendichte [ $e^\circ/\text{\AA}^3$ ]	-0.366 / 0.633

Lageparameter ( $\times 10^4$ ) und Koeffizienten  $U_{\text{eq}}$  bzw.  $U_{\text{iso}}$  [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] in **13**

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq}}$
Mo(1)	2292(1)	8964(1)	1557(1)	25(1)
Cl(1)	-734(2)	10422(1)	2337(1)	43(1)
Cl(2)	2021(2)	10975(1)	4025(1)	47(1)
P(1)	2137(2)	8845(1)	3350(1)	31(1)
O(16)	5860(5)	9363(4)	1524(3)	52(1)
O(17)	2032(5)	12424(4)	831(3)	52(1)
C(1)	2111(6)	6376(5)	1313(3)	37(1)
C(2)	3772(6)	6445(5)	901(3)	33(1)
C(3)	3649(6)	7533(5)	100(3)	36(2)
C(4)	1916(6)	8092(5)	44(3)	39(1)
C(5)	960(6)	7387(5)	783(3)	39(2)
C(6)	3592(6)	7293(5)	3992(3)	32(1)
C(7)	5425(6)	7083(5)	3508(3)	37(1)
C(8)	6043(6)	5704(5)	2953(3)	33(2)
C(9)	4704(5)	4892(5)	3063(3)	25(1)
C(10)	3269(6)	5780(5)	3673(3)	29(1)
C(11)	3135(8)	7610(6)	5127(3)	49(2)
C(12)	6345(8)	8235(6)	3695(4)	56(2)
C(13)	7792(6)	5006(6)	2343(4)	51(2)
C(14)	4993(6)	3272(5)	2587(3)	38(2)
C(15)	1652(6)	5376(6)	4055(4)	44(2)
C(16)	4610(7)	9210(5)	1578(3)	33(1)

C(17)	2108(6)	11181(5)	1117(3)	32(2)
-------	---------	----------	---------	-------

### 5.2.9 $[\{\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Cp}\}_2(\mu\text{-P}(\text{OH})\text{Cp}^*)(\mu\text{-H})]$ (15)

Verbindung **15** kristallisiert in Form gelber Prismen aus  $\text{Et}_2\text{O}$ . Die Lagen der Mo-, P-, C- und O-Atome wurden anisotrop verfeinert. Das sauerstoff- und molybdäugebundene Wasserstoffatom wurden anhand der Restelektronendichte lokalisiert und isotrop verfeinert. Die Koordinaten der übrigen Wasserstoffatome wurden für idealisierte Positionen berechnet.

Summenformel	$\text{C}_{24}\text{H}_{27}\text{Mo}_2\text{O}_5\text{P}$
Molekulargewicht [g/mol]	618.32
Kristalldimensionen [mm]	0.058 x 0.055 x 0.035 mm
Messtemperatur [K]	123(1)
Kristallsystem	Orthorhombisch
$\lambda(\text{Cu-K}\alpha)$	1.54184 Å
Raumgruppe	P b c a
Zelldimensionen	$a = 11.6767(3)$ Å $b = 17.3329(4)$ Å $c = 23.4611(4)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$ $V = 4748.32(18)$ Å <sup>3</sup>

Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	8
$\mu(\text{Cu-K}\alpha)$ [mm <sup>-1</sup> ]	9.565
Messbereich $\Theta$ [°]	3.77 - 62.09
Gemessene Reflexe	14607
Unabhängige Reflexe	3699
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	2986, [R(int) = 0.0399]
Parameter	294
GOF in $F^2$	1.022
$R_1/wR_2$ (beobachtete Reflexe)	0.0348 / 0.0734
$R_1/wR_2$ (alle Reflexe)	0.0491 / 0.0778
min. / max. Restelektronendichte [e <sup>o</sup> /Å <sup>3</sup> ]	-0.573 / 0.705

Lageparameter (x 10<sup>4</sup>) und Koeffizienten  $U_{\text{eq}}$  bzw.  $U_{\text{iso}}$  [Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>] in **15**

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq}}$
Mo(1)	9798(1)	9554(1)	1766(1)	21(1)
Mo(2)	10127(1)	11404(1)	1634(1)	21(1)
P(1)	8520(1)	10550(1)	1411(1)	20(1)
O(1)	12257(3)	9356(2)	1275(1)	39(1)
O(2)	9549(3)	8695(2)	614(1)	36(1)
O(3)	10175(3)	11438(2)	2954(1)	40(1)
O(4)	7941(3)	12333(2)	1954(2)	43(1)
O(5)	7423(3)	10612(2)	1848(1)	27(1)
C(1)	11348(4)	9455(3)	1459(2)	27(2)
C(2)	9603(4)	9056(3)	1027(2)	28(2)
C(3)	8919(4)	9599(3)	2653(2)	36(2)
C(4)	8369(4)	9022(3)	2327(2)	36(2)
C(5)	9162(4)	8435(3)	2220(2)	35(2)
C(6)	10204(4)	8650(3)	2476(2)	34(2)
C(7)	10062(4)	9369(3)	2746(2)	33(2)

C(8)	10153(4)	11409(3)	2463(2)	25(1)
C(9)	8744(4)	11985(3)	1824(2)	30(2)
C(10)	11575(6)	11294(3)	940(3)	53(2)
C(11)	12069(4)	11542(4)	1442(3)	50(2)
C(12)	11662(5)	12263(4)	1565(3)	55(2)
C(13)	10892(5)	12452(4)	1142(3)	61(2)
C(14)	10851(5)	11857(4)	748(2)	55(3)
C(15)	7704(4)	10558(3)	708(2)	23(1)
C(16)	6730(4)	9983(3)	753(2)	23(1)
C(17)	5733(4)	10366(3)	753(2)	25(1)
C(18)	5940(4)	11199(3)	685(2)	28(1)
C(19)	7087(4)	11325(3)	656(2)	25(1)
C(20)	8515(4)	10421(3)	206(2)	29(1)
C(21)	6885(4)	9127(3)	784(2)	30(2)
C(22)	4544(4)	10040(3)	788(2)	31(2)
C(23)	5000(4)	11771(3)	628(2)	36(2)
C(24)	7660(4)	12065(3)	498(2)	37(2)

### 5.2.10 [<sup>s</sup>BuNHP{W(CO)<sub>5</sub>}<sub>2</sub>] (16)

Verbindung **16** kristallisiert in Form roter Plättchen aus Toluol. Die Lagen der W-, P-, N-, C- und O-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die Koordinaten der Wasserstoffatome und des stickstoffgebundenen Protons wurden für idealisierte Positionen berechnet.

Summenformel	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> NO <sub>10</sub> PW <sub>2</sub>
Molekulargewicht [g/mol]	750.88
Kristalldimensionen [mm]	0.41 x 0.32 x 0.09 mm
Messtemperatur [K]	123(1)
Kristallsystem	Triklin

$\lambda(\text{Mo-K}\alpha)$	0.71073 Å
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zelldimensionen	$a = 6.7653(13)$ Å
	$b = 10.1609(18)$ Å
	$c = 15.139(2)$ Å
	$\alpha = 78.62(2)^\circ$
	$\beta = 87.18(2)^\circ$
	$\gamma = 85.90(2)^\circ$
	$V = 1017.0(3)$ Å <sup>3</sup>
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
$\mu(\text{Mo-K}\alpha)$ [mm <sup>-1</sup> ]	11.430
Messbereich $\Theta$ [°]	2.05 - 26.87
Gemessene Reflexe	11448
Unabhängige Reflexe	4011
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	3764
Parameter	255
GOF in $F^2$	1.125
$R_1/wR_2$ (beobachtete Reflexe)	0.0226 / 0.0578
$R_1/wR_2$ (alle Reflexe)	0.0247 / 0.0588
min. / max. Restelektronendichte [e <sup>o</sup> /Å <sup>3</sup> ]	-0.710 / 1.594

Lageparameter ( $\times 10^4$ ) und Koeffizienten  $U_{\text{eq}}$  bzw.  $U_{\text{iso}}$  [Å<sup>2</sup>  $\times 10^3$ ] in **16**

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq}}$
W(1)	5185(1)	3153(1)	8357(1)	20(1)
W(2)	7967(1)	1915(1)	5889(1)	19(1)

P(1)	6776(1)	1568(1)	7455(1)	19(1)
O(1)	1211(5)	1634(4)	8357(3)	41(1)
O(2)	6271(6)	1131(4)	10193(3)	42(1)
O(3)	9268(5)	4535(3)	8412(3)	41(1)
O(4)	4132(6)	5338(4)	6571(3)	44(1)
O(5)	3011(5)	5282(4)	9439(3)	42(1)
O(6)	6480(5)	-891(3)	5600(2)	31(1)
O(7)	3723(5)	3382(3)	5305(2)	34(1)
O(8)	9441(5)	4739(3)	6157(3)	42(1)
O(9)	12218(4)	484(3)	6484(2)	34(1)
O(10)	9371(5)	2452(3)	3809(2)	34(1)
N(1)	6980(6)	25(3)	8053(3)	28(1)
C(1)	2616(6)	2199(4)	8346(3)	28(1)
C(2)	5891(6)	1861(4)	9529(3)	28(1)
C(3)	7814(6)	4043(4)	8385(3)	27(1)
C(4)	4497(6)	4529(4)	7196(3)	28(1)
C(5)	3797(6)	4523(5)	9051(3)	28(1)
C(6)	7007(6)	109(4)	5714(3)	24(1)
C(7)	5230(6)	2861(4)	5514(3)	23(1)
C(8)	8913(6)	3730(4)	6050(3)	27(1)
C(9)	10701(6)	988(4)	6262(3)	23(1)
C(10)	8885(6)	2288(4)	4555(3)	25(1)
C(11)	6247(10)	-2265(6)	7841(6)	63(2)
C(12)	7889(7)	-1239(4)	7814(4)	33(1)
C(13)	9661(8)	-1787(5)	8404(4)	41(2)
C(14)	9092(11)	-2148(8)	9392(5)	67(3)



### 5.2.11 $[\text{Pr}_2\text{NP}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2] \text{ (18)}$

Verbindung **18** kristallisiert in Form roter Nadeln aus Toluol. Die Lagen der W-, P-, N-, C- und O-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die Koordinaten der Wasserstoffatome wurden für idealisierte Positionen berechnet.

Summenformel	$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{NO}_{10}\text{PW}_2$
Molekulargewicht [g/mol]	778.95
Kristalldimensionen [mm]	0.20 x 0.02 x 0.02 mm
Messtemperatur [K]	123(1)
Kristallsystem	Monoklin
$\lambda(\text{Cu-K}\alpha)$	1.54184 Å
Raumgruppe	C2/c
Zelldimensionen	$a = 16.995(5) \text{ Å}$
	$b = 10.699(3) \text{ Å}$
	$c = 12.533(2) \text{ Å}$
	$\alpha = 90^\circ$
	$\beta = 110.60(2)^\circ$
	$\gamma = 90^\circ$
	$V = 2133.1(10) \text{ Å}^3$
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
$\mu(\text{Cu-K}\alpha) [\text{mm}^{-1}]$	20.842
Messbereich $\theta [^\circ]$	4.98 - 51.13
Gemessene Reflexe	5073
Unabhängige Reflexe	1149
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	-----, [R(int) = 0.0260]

Parameter	139
GOF in $F^2$	1.056
$R_1/wR_2$ (beobachtete Reflexe)	0.0193 / 0.0535
$R_1/wR_2$ (alle Reflexe)	0.0220 / 0.0544
min. / max. Restelektronendichte [ $e^\circ/\text{\AA}^3$ ]	-0.625 / 0.743

Lageparameter ( $\times 10^4$ ) und Koeffizienten  $U_{eq}$  bzw.  $U_{iso}$  [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] in **18**

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}$
W(1)	3660(1)	10030(1)	1414(1)	16(1)
P	5000	8930(1)	2500	18(1)
N	5000	7381(4)	2500	17(1)
C(1)	2585(3)	11000(4)	657(3)	24(1)
C(2)	4221(2)	10905(4)	416(4)	23(1)
C(3)	3211(2)	8816(4)	78(4)	21(1)
C(4)	3069(2)	9124(4)	2372(4)	21(1)
C(5)	4026(2)	11518(4)	2521(4)	24(1)
C(6)	5773(2)	6668(3)	3171(3)	21(1)
C(7)	5746(3)	6178(4)	4309(3)	32(1)
C(8)	6025(2)	5651(4)	2498(4)	35(1)
O(1)	1958(2)	11508(2)	231(2)	34(1)
O(2)	4518(2)	11364(3)	-170(2)	34(1)
O(3)	2924(2)	8247(3)	-741(2)	33(1)
O(4)	2732(2)	8625(3)	2890(2)	31(1)
O(5)	4198(2)	12413(3)	3044(2)	35(1)

### 5.2.12 [Et<sub>2</sub>NP{W(CO)<sub>5</sub>}<sub>2</sub>] (19)

Verbindung **19** kristallisiert in Form roter Nadeln aus Toluol. Die Lagen der W-, P-, N-, C- und O-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die Koordinaten der Wasserstoffatome wurden für idealisierte Positionen berechnet.

Summenformel	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> NO <sub>10</sub> PW <sub>2</sub>
Molekulargewicht [g/mol]	750.88
Kristalldimensionen [mm]	0.10 x 0.02 x 0.02 mm
Messtemperatur [K]	123(1)
Kristallsystem	Triklin
$\lambda(\text{Cu-K}\alpha)$	1.5418 Å
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zelldimensionen	a = 6.9085(12) Å
	b = 10.2806(17) Å
	c = 14.904(3) Å
	$\alpha = 81.793(14)^\circ$
	$\beta = 85.419(14)^\circ$
	$\gamma = 71.236(16)^\circ$
	V = 991.4(3) Å <sup>3</sup>
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	2.515
$\mu(\text{Cu-K}\alpha)$ [mm <sup>-1</sup> ]	22.384
Messbereich $\theta$ [°]	3.00 - 51.42
Gemessene Reflexe	6232
Unabhängige Reflexe	2122

Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	1520
Parameter	250
GOF in $F^2$	0.910
$R_1/wR_2$ (beobachtete Reflexe)	0.0254 / 0.0438
$R_1/wR_2$ (alle Reflexe)	0.0410 / 0.0450
min. / max. Restelektronendichte [ $e^\circ/\text{\AA}^3$ ]	-0.593/ 1.295

Lageparameter ( $\times 10^4$ ) und Koeffizienten  $U_{eq}$  bzw.  $U_{iso}$  [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] in **19**

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}$
W(1)	1854(1)	187(1)	1873(1)	19(1)
W(2)	1871(1)	2816(1)	3947(1)	20(1)
P(1)	740(3)	2421(2)	2508(1)	19(1)
O(1)	6178(9)	-640(7)	2763(4)	39(3)
O(2)	19(8)	-1169(6)	3656(4)	28(3)
O(3)	-2107(9)	389(6)	836(4)	36(3)
O(4)	3569(9)	1626(6)	93(4)	33(3)
O(5)	3513(9)	-2767(7)	1196(4)	35(3)
O(6)	2731(10)	-339(7)	4746(4)	35(3)
O(7)	-2760(8)	3678(6)	4709(4)	34(3)
O(8)	2068(9)	5866(7)	3326(4)	43(3)
O(9)	6576(10)	1909(7)	3302(4)	37(3)
O(10)	3206(9)	3141(6)	5862(4)	33(3)
N(1)	-900(10)	3738(7)	1938(4)	19(3)
C(1)	4604(15)	-309(9)	2469(6)	25(4)
C(2)	673(12)	-695(9)	3039(6)	17(3)
C(3)	-742(14)	398(9)	1227(6)	21(3)
C(4)	2977(12)	1106(9)	707(6)	18(3)
C(5)	2929(13)	-1714(11)	1441(6)	28(4)
C(6)	2342(13)	768(11)	4448(6)	21(4)

C(7)	-1146(14)	3391(9)	4439(6)	24(2)
C(8)	1880(13)	4785(11)	3538(6)	26(4)
C(9)	4897(17)	2244(9)	3494(6)	28(4)
C(10)	2737(13)	3033(9)	5168(6)	25(3)
C(11)	-1729(14)	5124(9)	2220(6)	31(4)
C(12)	-886(14)	6184(9)	1681(6)	43(4)
C(13)	-1712(12)	3694(9)	1044(5)	26(4)
C(14)	-3939(13)	3642(9)	1131(6)	38(4)

### 5.2.13 [As<sub>2</sub>{W(CO)<sub>5</sub>}<sub>3</sub>] (21)

Verbindung **21** kristallisiert in Form roter Plättchen aus Toluol. Die Lagen der W-, As-, C- und O-Atome wurden anisotrop verfeinert.

Summenformel	C <sub>15</sub> As <sub>2</sub> O <sub>15</sub> W <sub>3</sub>
Molekulargewicht [g/mol]	1121.51
Kristalldimensionen [mm]	0.22 x 0.10 x 0.03 mm
Messtemperatur [K]	123(1)
Kristallsystem	Monoklin
Diffraktometer	Oxford Diffraction Gemini R Ultra
$\lambda(\text{Cu-K}\alpha)$	1.54184 Å
Raumgruppe	P 21/c
Zelldimensionen	a = 6.9084(5) Å
	b = 17.7254(8) Å
	c = 20.4195(9) Å
	$\alpha = 90^\circ$
	$\beta = 109.775(2)^\circ$

	$\gamma = 90^\circ$
	$V = 2353.0(2) \text{ \AA}^3$
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte [ $\text{g/cm}^3$ ]	3.166
$\mu(\text{Cu-K}\alpha)$ [ $\text{mm}^{-1}$ ]	30.325
Messbereich $\Theta$ [ $^\circ$ ]	3.39 - 62.83
Gemessene Reflexe	33526
Unabhängige Reflexe	3685
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	3443
Parameter	316
GOF in $F^2$	1.086
$R_1/wR_2$ (beobachtete Reflexe)	0.0224 / 0.0546
$R_1/wR_2$ (alle Reflexe)	0.0253 / 0.0556
min. / max. Restelektronendichte [ $\text{e}^-/\text{\AA}^3$ ]	-1.245 / 0.855

Lageparameter ( $\times 10^4$ ) und Koeffizienten  $U_{\text{eq}}$  bzw.  $U_{\text{iso}}$  [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] in **21**

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq}}$
W(1)	7539(1)	1500(1)	2882(1)	13(1)
W(2)	9737(1)	1798(1)	5180(1)	12(1)
W(3)	8846(1)	3828(1)	3780(1)	14(1)
As(1)	10389(1)	2327(1)	3980(1)	13(1)
As(2)	7041(1)	2436(1)	3920(1)	12(1)
O(1)	11870(6)	693(2)	3149(2)	30(1)

O(2)	6341(6)	188(2)	3742(2)	25(1)
O(3)	2891(6)	2083(2)	2254(2)	30(1)
O(4)	8666(6)	2763(2)	1973(2)	22(1)
O(5)	6169(7)	431(2)	1578(2)	37(1)
O(6)	11318(6)	337(2)	4611(2)	20(1)
O(7)	5322(7)	1075(2)	4943(2)	34(2)
O(8)	8278(6)	3277(2)	5762(2)	27(1)
O(9)	14346(7)	2417(2)	5834(2)	34(1)
O(10)	10706(6)	920(2)	6593(2)	28(1)
O(11)	12320(7)	4052(2)	5273(2)	31(1)
O(12)	5613(6)	4248(2)	4514(2)	26(1)
O(13)	5356(7)	3760(2)	2274(2)	28(1)
O(14)	12376(7)	3721(2)	3112(2)	28(1)
O(15)	8865(7)	5556(2)	3452(2)	36(1)
C(1)	10376(9)	994(3)	3076(2)	17(1)
C(2)	6763(8)	663(3)	3444(2)	16(1)
C(3)	4528(9)	1881(2)	2494(3)	17(2)
C(4)	8302(8)	2316(3)	2308(2)	16(1)
C(5)	6650(9)	818(3)	2049(3)	20(2)
C(6)	10734(8)	853(2)	4806(2)	14(1)
C(7)	6856(9)	1334(3)	4997(3)	18(2)
C(8)	8795(8)	2751(3)	5551(2)	15(1)
C(9)	12721(9)	2196(3)	5575(2)	20(2)
C(10)	10389(8)	1259(3)	6093(3)	16(2)
C(11)	11092(9)	3955(3)	4740(3)	21(2)
C(12)	6693(9)	4084(3)	4244(2)	17(2)
C(13)	6595(9)	3761(3)	2812(3)	20(2)
C(14)	11109(9)	3741(3)	3349(3)	18(2)
C(15)	8877(9)	4933(3)	3584(3)	23(2)

### 5.2.14 $[\text{Pr}_2\text{NH}_2]\text{Cl}\cdot\text{SbCl}_3$ (26)

Verbindung **26** kristallisiert in Form farbloser Nadeln aus einem Gemisch Toluol/Hexan (1:1). Die Lagen der Sb-, Cl-, N- und C-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die Koordinaten der Wasserstoffatome wurden für idealisierte Positionen berechnet.

Summenformel	$\text{C}_6\text{H}_{16}\text{NCl}, \text{Cl}_3\text{Sb}$
Molekulargewicht [g/mol]	365.76
Kristalldimensionen [mm]	0.200 x 0.070 x 0.050 mm
Messtemperatur [K]	123(1)
Kristallsystem	Monoklin
Diffraktometer	Oxford Diffraction Gemini R Ultra
$\lambda(\text{Cu-K}\alpha)$	1.54184 Å
Raumgruppe	P 2 <sub>1</sub> /c
Zelldimensionen	a = 9.3220(6) Å
	b = 34.9994(11) Å
	c = 8.3558(3) Å
	$\alpha = 90^\circ$
	$\beta = 97.536(4)^\circ$
	$\gamma = 90^\circ$
	V = 2702.7(2) Å <sup>3</sup>
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	8
Röntgenographische Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1.798
$\mu(\text{Cu-K}\alpha)$ [mm <sup>-1</sup> ]	23.142
Messbereich $\Theta$ [°]	4.79 - 66.89
Gemessene Reflexe	10783
Unabhängige Reflexe	4681



Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	4032
Parameter	225
GOF in $F^2$	1.269
$R_1/wR_2$ (beobachtete Reflexe)	0.0643 / 0.1625
$R_1/wR_2$ (alle Reflexe)	0.0714 / 0.1672
min. / max. Restelektronendichte [ $e^\circ/\text{\AA}^3$ ]	3.894 / -3.154

Lageparameter ( $\times 10^4$ ) und Koeffizienten  $U_{eq}$  bzw.  $U_{iso}$  [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] in **26**

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}$
N(1)	4566(6)	3110(2)	414(8)	26(2)
C(1)	2952(8)	3053(2)	172(11)	31(2)
C(2)	2233(11)	3290(3)	1344(13)	48(3)
C(3)	2647(10)	2627(3)	337(13)	44(3)
C(4)	5128(8)	3512(2)	307(9)	26(2)
C(5)	4568(10)	3688(2)	-1321(10)	34(3)
C(6)	6761(9)	3493(2)	605(11)	35(3)
N(2)	-177(7)	604(2)	684(8)	26(2)
C(7)	-99(9)	965(2)	-290(9)	28(2)
C(8)	1362(10)	1154(2)	145(11)	35(3)
C(9)	-365(9)	860(3)	-2048(10)	37(3)
C(10)	-183(9)	651(2)	2462(9)	32(3)
C(11)	-37(11)	261(3)	3244(11)	40(3)
C(12)	-1560(14)	847(3)	2769(12)	52(4)
Sb(1)	-2020(1)	2237(1)	582(1)	23(1)
Cl(1)	-3562(2)	1704(1)	66(2)	32(1)

Cl(2)	-486(2)	1894(1)	2674(2)	39(1)
Cl(3)	-568(2)	2037(1)	-1476(2)	31(1)
Sb(2)	-4772(1)	-237(1)	2399(1)	21(1)
Cl(4)	-2868(2)	-592(1)	3955(2)	32(1)
Cl(5)	-5498(2)	-786(1)	874(2)	33(1)
Cl(6)	-6386(2)	-367(1)	4365(2)	28(1)
Cl(7)	5976(2)	2565(1)	-2069(2)	28(1)
Cl(8)	-2683(2)	-89(1)	-217(2)	29(1)

### 5.2.15 $[\text{ClH}_2\text{N}^i\text{Pr}_2][\text{Cl}_2\text{Sb}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (27)

Verbindung **27** kristallisiert in Form roter Nadeln aus Toluol. Die Lagen der W-, Sb-, Cl-, N-, C- und O-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die Koordinaten der Wasserstoffatome wurden für idealisierte Positionen berechnet.

Summenformel	$\text{C}_{10}\text{Cl}_2\text{O}_{10}\text{SbW}_2, (\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N})_2\text{Cl}$
Molekulargewicht [g/mol]	1080.29
Kristalldimensionen [mm]	0.338 x 0.176 x 0.153 mm
Messtemperatur [K]	123(1)
Kristallsystem	Triklin
Diffraktometer	Oxford Diffraction Gemini R Ultra
$\lambda(\text{Mo-K}\alpha)$	0.71073 Å
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zelldimensionen	$a = 12.9540(2)$ Å
	$b = 15.3603(2)$ Å
	$c = 18.0237(3)$ Å
	$\alpha = 89.732(1)^\circ$

	$\beta = 83.516(1)^\circ$
	$\gamma = 78.648(1)^\circ$
	$V = 3493.09(9) \text{ \AA}^3$
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]	2.054
$\mu$ (Mo-K $\alpha$ ) [ $\text{mm}^{-1}$ ]	7.614
Messbereich $\Theta$ [ $^\circ$ ]	2.95 - 30.50
Gemessene Reflexe	64406
Unabhängige Reflexe	21273
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	17470
Parameter	737
GOF in $F^2$	0.973
$R_1/wR_2$ (beobachtete Reflexe)	0.0237 / 0.0476
$R_1/wR_2$ (alle Reflexe)	0.0328 / 0.0489
min. / max. Restelektronendichte [ $\text{e}^\circ/\text{\AA}^3$ ]	1.921 / -1.252

Lageparameter ( $\times 10^4$ ) und Koeffizienten  $U_{\text{eq}}$  bzw.  $U_{\text{iso}}$  [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] in **27**

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq}}$
W(1)	3975(1)	3113(1)	-39(1)	19(1)
W(2)	3279(1)	656(1)	1591(1)	19(1)
Sb(1)	2800(1)	1946(1)	572(1)	17(1)
Cl(1)	1890(1)	1462(1)	-397(1)	28(1)
Cl(2)	1159(1)	2893(1)	1140(1)	27(1)
O(1)	5908(2)	2153(2)	805(1)	36(1)
O(2)	4618(2)	1786(1)	-1442(1)	32(1)
O(3)	2058(2)	4256(2)	-791(1)	39(1)

O(4)	3130(2)	4326(1)	1418(1)	39(1)
O(5)	5372(2)	4412(2)	-783(1)	42(1)
O(6)	3668(2)	2274(2)	2545(1)	41(1)
O(7)	5652(2)	193(2)	802(2)	51(1)
O(8)	2913(2)	-955(2)	608(1)	47(1)
O(9)	840(2)	909(2)	2215(1)	42(1)
O(10)	4021(2)	-551(2)	2926(1)	42(1)
C(1)	5207(2)	2479(2)	493(2)	25(1)
C(2)	4401(2)	2263(2)	-945(2)	23(1)
C(3)	2736(2)	3818(2)	-529(2)	25(1)
C(4)	3447(2)	3899(2)	898(2)	26(1)
C(5)	4874(2)	3940(2)	-502(2)	27(1)
C(6)	3535(2)	1692(2)	2200(2)	26(1)
C(7)	4806(2)	388(2)	1091(2)	29(1)
C(8)	3032(2)	-375(2)	955(2)	27(1)
C(9)	1723(2)	833(2)	2003(2)	26(1)
C(10)	3748(2)	-136(2)	2430(2)	29(1)
W(3)	6383(1)	4616(1)	3239(1)	19(1)
W(4)	5500(1)	1974(1)	4570(1)	19(1)
Sb(2)	6789(1)	3082(1)	4009(1)	17(1)
Cl(3)	8323(1)	2153(1)	3308(1)	25(1)
Cl(4)	7846(1)	3254(1)	5009(1)	24(1)
O(11)	4281(2)	5124(1)	4372(1)	34(1)
O(12)	7443(2)	5710(2)	4332(2)	51(1)
O(13)	8596(2)	4202(2)	2212(1)	44(1)
O(14)	5320(2)	3528(2)	2150(2)	54(1)
O(15)	5665(2)	6265(1)	2249(1)	34(1)
O(16)	3540(2)	3350(1)	4067(1)	36(1)
O(17)	5338(2)	2932(1)	6155(1)	33(1)
O(18)	7588(2)	642(1)	4937(1)	39(1)
O(19)	5668(2)	933(2)	3026(2)	58(1)
O(20)	4005(2)	739(1)	5304(1)	37(1)
C(11)	5028(2)	4935(2)	3952(2)	24(1)

C(12)	7068(2)	5320(2)	3944(2)	28(1)
C(13)	7800(2)	4335(2)	2579(2)	27(1)
C(14)	5700(2)	3910(2)	2543(2)	30(1)
C(15)	5925(2)	5677(2)	2622(2)	24(1)
C(16)	4238(2)	2862(2)	4256(2)	24(1)
C(17)	5386(2)	2594(2)	5580(2)	24(1)
C(18)	6828(2)	1113(2)	4819(2)	25(1)
C(19)	5617(2)	1318(2)	3574(2)	34(1)
C(20)	4542(2)	1185(2)	5029(2)	27(1)
N(11)	11582(2)	1586(1)	-2705(1)	23(1)
C(39)	11840(2)	608(2)	-2888(2)	28(1)
C(40)	10904(3)	368(2)	-3206(2)	39(1)
C(41)	12110(3)	96(2)	-2198(2)	48(1)
C(42)	12443(2)	2012(2)	-2458(2)	31(1)
C(43)	13358(2)	1934(2)	-3070(2)	40(1)
C(44)	11949(3)	2971(2)	-2247(2)	42(1)
N(12)	8408(2)	3063(1)	-2825(1)	23(1)
C(33)	8102(2)	4020(2)	-2549(2)	27(1)
C(34)	7452(3)	4588(2)	-3089(2)	42(1)
C(35)	9116(3)	4335(2)	-2434(2)	34(1)
C(36)	7542(2)	2608(2)	-3005(2)	28(1)
C(37)	8051(3)	1700(2)	-3336(2)	37(1)
C(38)	6783(2)	2557(2)	-2306(2)	35(1)
N(13)	9226(2)	2544(1)	118(1)	20(1)
C(21)	8590(2)	1930(2)	516(2)	24(1)
C(22)	8292(3)	2202(2)	1327(2)	36(1)
C(23)	9224(3)	991(2)	407(2)	34(1)
C(24)	8751(2)	3524(2)	132(2)	25(1)
C(25)	7669(2)	3677(2)	-153(2)	37(1)
C(26)	9517(3)	3982(2)	-338(2)	34(1)
N(14)	386(2)	2522(1)	4318(1)	20(1)
C(27)	892(2)	1583(2)	4089(2)	25(1)
C(28)	289(3)	975(2)	4550(2)	31(1)

C(29)	2057(2)	1398(2)	4194(2)	39(1)
C(30)	863(2)	3258(2)	3947(2)	24(1)
C(31)	220(3)	4138(2)	4262(2)	51(1)
C(32)	901(3)	3187(2)	3106(2)	36(1)
Cl(5)	9480(1)	1919(1)	-1563(1)	25(1)
Cl(6)	515(1)	2752(1)	6019(1)	29(1)

### 5.2.16 $[\{\text{HO}\}\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2\{\text{PEt}_3\}]$ (29)

Verbindung **29** kristallisiert in Form gelblicher Prismen aus Toluol. Die Lagen der W-, P-, C- und O-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die Koordination des sauerstoffgebundenen Protons wurde für idealisierte Position berechnet. Die Koordinaten übrigen der Wasserstoffatome wurden für idealisierte Positionen berechnet.

Summenformel	$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_{11}\text{P}_2\text{W}_2$
Molekulargewicht [g/mol]	813.91
Kristalldimensionen [mm]	0.210 x 0.190 x 0.150 mm
Messtemperatur [K]	123(1)
Kristallsystem	Triklin
Diffraktometer	Oxford Diffraction Gemini R Ultra
$\lambda$ (Mo-K $\alpha$ )	0.71073 Å
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zelldimensionen	a = 9.2949(2) Å
	b = 10.1466(3) Å
	c = 13.7755(4) Å
	$\alpha$ = 81.915(2)°
	$\beta$ = 75.876(2)°

	$\gamma = 64.744(2)^\circ$
	$V = 1138.49(6) \text{ \AA}^3$
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte [ $\text{g/cm}^3$ ]	2.374
$\mu$ (Mo-K $\alpha$ ) [ $\text{mm}^{-1}$ ]	10.289
Messbereich $\Theta$ [ $^\circ$ ]	3.05 - 32.68
Gemessene Reflexe	25625
Unabhängige Reflexe	7767
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	6125
Parameter	280
GOF in $F^2$	0.992
$R_1/wR_2$ (beobachtete Reflexe)	0.0311 / 0.0736
$R_1/wR_2$ (alle Reflexe)	0.0441 / 0.0762
min. / max. Restelektronendichte [ $\text{e}^\circ/\text{\AA}^3$ ]	2.999 / -1.638

Lageparameter ( $\times 10^4$ ) und Koeffizienten  $U_{\text{eq}}$  bzw.  $U_{\text{iso}}$  [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] in **29**

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq}}$
W(1)	197(1)	-6716(1)	-1538(1)	13(1)
W(2)	-3784(1)	-4258(1)	-3234(1)	13(1)
P(1)	-2441(1)	-6326(1)	-2042(1)	14(1)
P(2)	-2155(1)	-8450(1)	-2498(1)	16(1)
O(1)	2112(5)	-6676(5)	-3785(3)	36(1)
O(2)	-1117(4)	-3272(4)	-1549(3)	28(1)
O(3)	3022(4)	-6589(4)	-738(3)	27(1)
O(4)	-1649(5)	-7074(5)	698(3)	39(2)
O(5)	2171(5)	-10135(5)	-1718(4)	48(1)

O(6)	-4768(4)	-2420(4)	-1302(3)	31(1)
O(7)	-678(5)	-3550(4)	-4107(3)	34(1)
O(8)	-5487(5)	-1445(4)	-4523(3)	37(1)
O(9)	-2895(5)	-6192(4)	-5092(2)	29(1)
O(10)	-7214(4)	-4458(4)	-2668(2)	29(1)
O(11)	-3755(4)	-6257(4)	-966(2)	20(1)
C(1)	1376(6)	-6632(5)	-2985(4)	24(1)
C(2)	-724(5)	-4484(5)	-1534(3)	18(1)
C(3)	2001(6)	-6668(5)	-1030(3)	20(1)
C(4)	-997(6)	-6933(6)	-97(3)	22(1)
C(5)	1406(6)	-8920(6)	-1621(4)	27(2)
C(6)	-4421(5)	-3055(5)	-1995(3)	19(1)
C(7)	-1740(6)	-3868(5)	-3762(3)	20(1)
C(8)	-4885(5)	-2462(5)	-4052(3)	20(1)
C(9)	-3183(5)	-5505(5)	-4426(3)	19(1)
C(10)	-5967(6)	-4432(5)	-2837(3)	19(1)
C(11)	-3938(6)	-8333(5)	-2881(3)	23(1)
C(12)	-3797(7)	-9781(6)	-3213(4)	32(2)
C(13)	-453(6)	-9007(6)	-3555(4)	27(1)
C(14)	543(7)	-10664(7)	-3662(5)	41(2)
C(15)	-1766(6)	-9809(6)	-1484(4)	28(2)
C(16)	-3244(7)	-9778(6)	-707(3)	30(2)

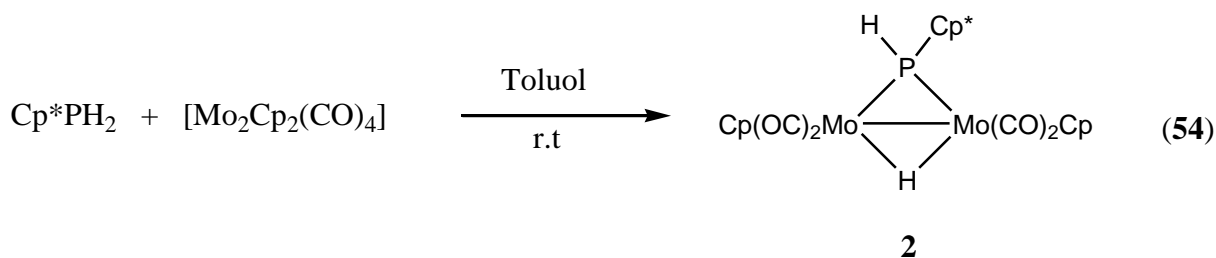


## 6. Zusammenfassung

Im ersten Teil der Arbeit standen Untersuchungen zur Darstellung und Folgereaktionen von  $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}\}_2(\mu\text{-PHCp}^*)(\mu\text{-H})]$  (**2**) in Hinblick auf die Synthese neuer Verbindungsklassen mit Mehrfachbindungen zwischen den Elementen Phosphor und Molybdän im Vordergrund. Des Weiteren sollten Untersuchungen zur Erzeugung von neuen Komplexen der allg. Formel  $[\text{Cp}^*(\text{Cl})\text{E}\{\text{M}(\text{CO})_2\text{Cp}\}]$  bzw.  $[\text{Cp}^*\text{E}\{\text{M}(\text{CO})_2\text{Cp}\}_2]$  durchgeführt werden, wobei  $[\text{Cp}^*(\text{Cl})\text{E}\{\text{M}(\text{CO})_2\text{Cp}\}]$  im Hinblick auf Folgereaktionen (Thermolyse) untersucht werden sollte.

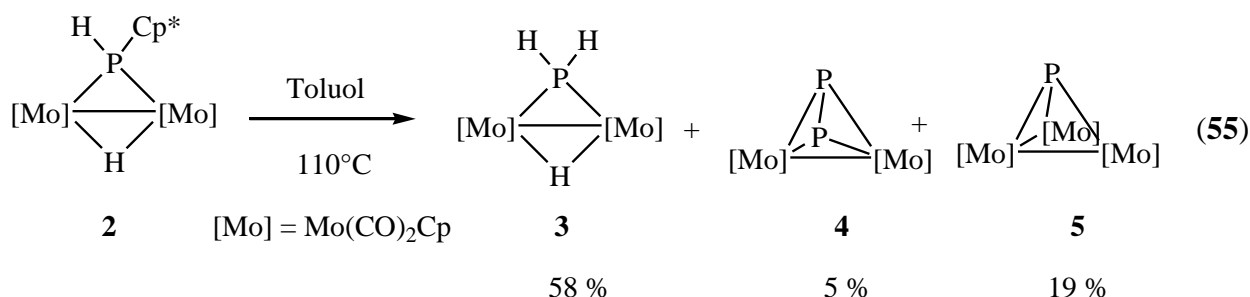
### 6.1. Untersuchungen zur Darstellung und Reaktivität von $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}\}_2(\mu\text{-PHCp}^*)(\mu\text{-H})]$ (**2**)

Die Darstellung von  $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}\}_2(\mu\text{-PHR})(\mu\text{-H})]$  (**2**) erfolgte nach der gewöhnlichen Methode für Komplexe des Typs  $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}\}_2(\mu\text{-PHR})(\mu\text{-H})]$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Cy}, \text{Ph}$ ) durch Hydrophosphanierungsreaktion des zugehörigen Phosphanes  $\text{PH}_2\text{R}$  an die  $\text{Mo}\equiv\text{Mo}$ -Dreifachbindung in  $[\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{Cp}_2]$  (**Gleichung 54**)

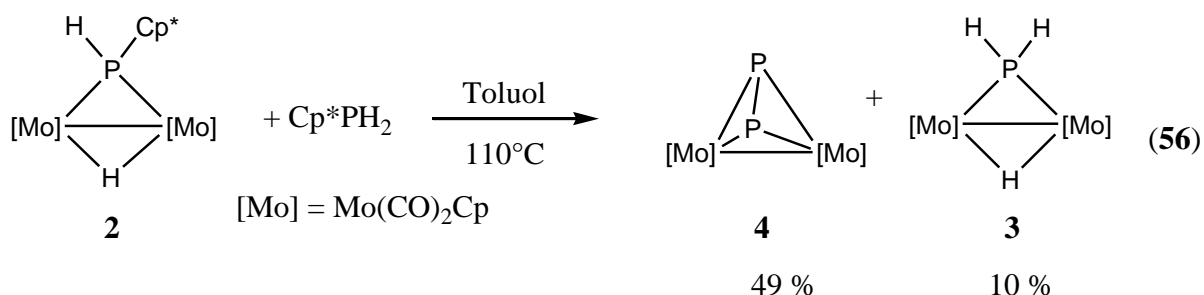


Die alternative Darstellung von  $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}\}_2(\mu\text{-PHCp}^*)(\mu\text{-H})]$  (**2**) über die Addition von  $\text{Li}[\text{PHCp}^*]$  an die  $\text{Mo}\equiv\text{Mo}$ -Dreifachbindung in  $[\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{Cp}_2]$  und anschließender Protonierung war aufgrund der Labilität der  $\text{Cp}^*(\text{H})\text{P}$ -Einheit nicht möglich.

Bei der Thermolyse von  $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}\}_2(\mu\text{-PHCp}^*)(\mu\text{-H})]$  (**2**) bildet sich als Hauptprodukt die Stammverbindung  $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}\}_2(\mu\text{-PH}_2)(\mu\text{-H})]$  (**3**) durch Eliminierung von Pentamethylfulven. Als Nebenprodukte bei dieser Reaktion werden  $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu, \eta^2\text{-P}_2)]$  (**4**) und  $[\text{P}\{\text{Mo}(\text{Cp}(\text{CO})_2)\}_3]$  (**5**) in mäßigen Ausbeuten erhalten (**Gleichung 55**).



Die Thermolyse von **2** in Gegenwart von  $\text{Cp}^*\text{PH}_2$  führt zu dem Komplex  $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu, \eta^2\text{-P}_2)]$  (**4**)<sup>[42]</sup> als Hauptprodukt, wobei der Komplex  $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}\}_2(\mu\text{-PH}_2)(\mu\text{-H})]$  (**3**)<sup>[34,39]</sup> nur in geringen Anteilen gebildet wird (**Gleichung 56**).



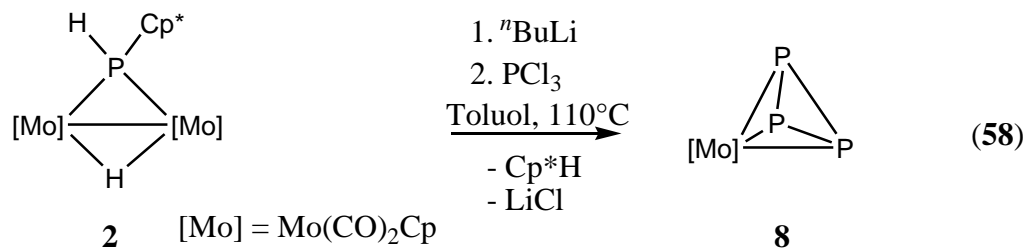
Als ersten Schritt der Reaktion könnte man die Ausbildung des Intermediates  $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\{\mu\text{-P}(\text{H})\text{Cp}^*\}_2]$  annehmen. Dieses kann in einer intramolekularen  $\text{Cp}^*\text{-H}$ -Eliminierung zu dem bekannten Tetraedran-Komplex  $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu, \eta^2\text{-P}_2)]$  (**4**) reagieren. Das Nebenprodukt **3** entsteht durch reine Thermolyse von **2** beobachtet wird.

Der vorgeschlagene Bildungsweg wird durch den Nachweis von Cp\*H in der Reaktionslösung durch NMR-Spektroskopie unterstützt. Zusätzlich kann das Hauptprodukt **4** in 50% Ausbeute isoliert werden, während bei der reinen Thermolyse die Ausbeute nur 5% beträgt.

Führt man die Thermolysereaktion von **2** in Gegenwart von  $\text{Cp}^*\text{AsH}_2$  durch, kann nach chromatographischer Aufarbeitung das phosphorhaltige Produkt  $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu, \eta^2\text{-P}_2)]$  (**4**) neben dem rein arsenhaltigen Produkt  $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu, \eta^2\text{-As}_2)]$  (**7**) erhalten werden (**Gleichung 57**)

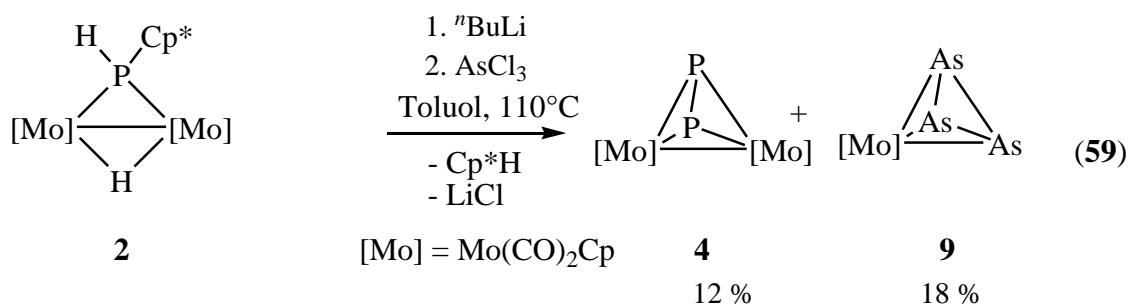
Der Mechanismus der Umsetzung von  $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}\}_2(\mu\text{-PHCp}^*)(\mu\text{-H})]$  (**2**) mit  $\text{Cp}^*\text{AsH}_2$  sollte dem für  $\text{Cp}^*\text{PH}_2$  beschriebenen ähneln. Auch bei dieser Reaktion konnte die Bildung von  $\text{Cp}^*\text{H}$  NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Während eine Bildung eines gemischten Arsen-Phosphor-Komplexes  $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu, \eta^2\text{-PAs})]$  bislang nicht beobachtet werden konnte, reagiert  $\text{Cp}^*\text{AsH}_2$  mit **2** zu den homoleptischen Komplexen  $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu, \eta^2\text{-P}_2)]$  (**4**) und  $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu, \eta^2\text{-As}_2)]$  (**7**). Möglicherweise findet ein intermolekularer Austausch der  $\text{Cp}^*\text{EH}$  ( $\text{E} = \text{P}, \text{As}$ )-Fragmente in dem intermediär gebildeten  $[\{\text{CpMo}(\text{CO})_2\}_2(\mu\text{-PHCp}^*)(\mu\text{-AsHCp}^*)]$  statt.

Die Umsetzung von **2** mit einem Äquivalent an *n*-BuLi in Toluol und anschließende Thermolyse des Reaktionsgemisches in Gegenwart eines Äquivalents von  $\text{PCl}_3$  führt zu der Verbindung  $[\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Cp}(\eta^3\text{-P}_3)]$  (**8**) (**Gleichung 58**)



Bei Komplex **8** handelt es sich um ein mögliches Folgeprodukt der Reaktion von  $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu, \eta^2\text{-P}_2)]$  (**4**) mit  $\text{PCl}_3$  wobei formal eine  $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}]$ -Einheit durch ein Phosphoratom ersetzt wird. Dies wurde durch die Reaktion von  $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu, \eta^2\text{-P}_2)]$  mit  $\text{PCl}_3$  bestätigt. Die gewünschte Reaktion zu  $[\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Cp}(\eta^3\text{-P}_3)]$  (**8**) wird dabei beobachtet.

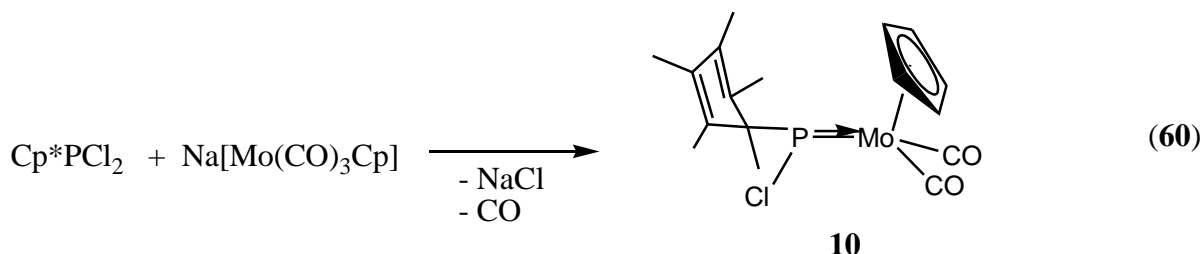
Bei der Reaktion von  $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}\}_2(\mu\text{-PHCp}^*)(\mu\text{-H})]$  (**2**) bzw.  $\text{Li}[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}\}_2(\mu\text{-PHCp}^*)]$  mit  $\text{AsCl}_3$  können die Verbindungen  $[\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{Cp}_2(\mu, \eta^2\text{-P}_2)]$  (**4**) und  $[\text{Mo}(\text{CO})\text{Cp}(\eta^3\text{-As}_3)]$  (**9**) in mäßigen Ausbeuten erhalten werden (**Gleichung 59**).



Versuche, den Molybdän-Phosphinidenkomplex  $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Cp}\}_2]$  (**14**) über Protonierung von **2** zum kationischen Komplex  $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}\}_2(\mu\text{-PCpH})(\mu\text{-H})]^+$  und anschließender Aufarbeitung darzustellen, schlugen aufgrund der Labilität des  $\text{Cp}^*$ -Liganden fehl. Somit musste ein anderer Syntheseweg zur Darstellung des Phosphinidenkomplexes **14** gefunden werden.

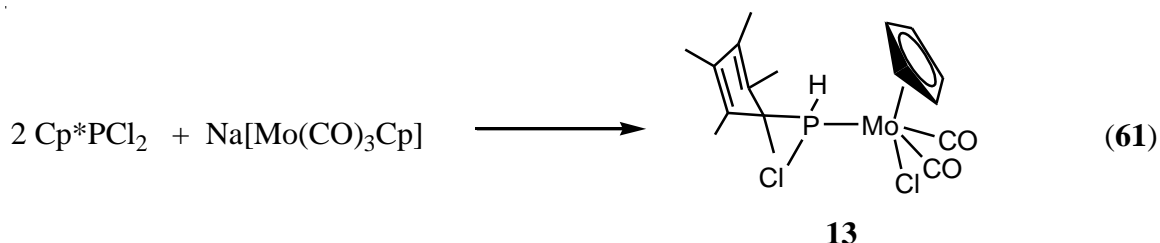
## 6.2 Untersuchungen zur Darstellung von $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Cp}\}_2]$ (**14**)

Die Reaktion von  $\text{Na}[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}]$  mit  $\text{Cp}^*\text{PCl}_2$  führt zu dem Komplex  $[\text{Cl}(\text{Cp}^*)\text{PMo}(\text{CO})_2\text{Cp}]$  (**10**) in guten Ausbeuten (**Gleichung 60**).

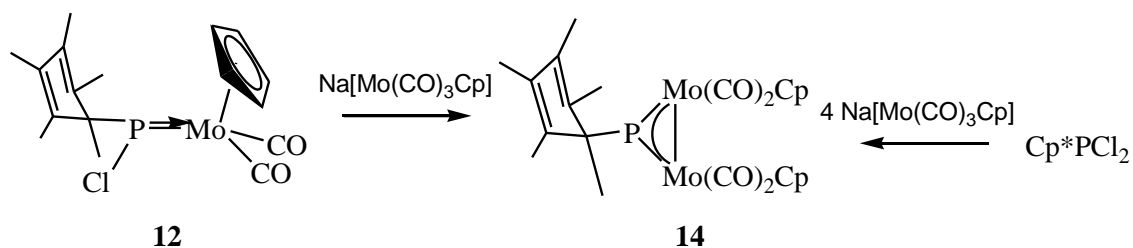


Die Thermolyse von  $[\text{ClCp}^*\text{PMo}(\text{CO})_2\text{Cp}]$  (**10**) führt zu dem Komplex  $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu, \eta^2\text{-P}_2)]$  (**4**) als Hauptprodukt. In geringer Ausbeute entsteht der Komplex  $[\text{Cp}^*\text{MoCpCl}_2]$  (**11**). An das Molybdänatom von **11** ist ein  $\text{Cp}^*$ -Ligand  $\eta^5$ -koordiniert, auf Grund einer  $\text{Cp}^*$ -Wanderung von Phosphor zu Molybdän.

Die Reaktion von  $\text{Na}[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}]$  mit zwei Äquivalenten an  $\text{Cp}^*\text{PCl}_2$  führt zu dem  $[\text{H}(\text{Cl})\text{Cp}^*\text{PMo}(\text{CO})_2\text{CpCl}]$  (**13**) (**Gleichung 61**).

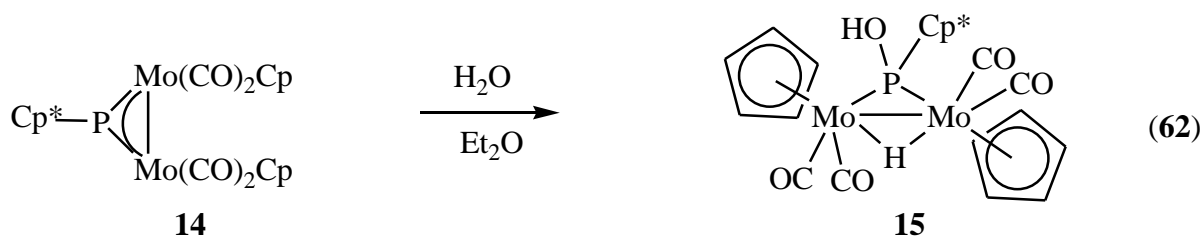


Bei Untersuchung zur Darstellung des Phosphinidenkomplexes **14** wurde **10** mit einer äquimolaren Menge an  $\text{Na}[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}]$  umgesetzt. Der Komplex  $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Cp}\}_2]$  (**14**) kann aus der Reaktionsmischung in guten Ausbeuten isoliert werden (**Schema 16**). Durch die Reaktion von  $\text{Cp}^*\text{PCl}_2$  mit vier Äquivalenten  $\text{Na}[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}]$  erhält man ebenfalls  $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Cp}\}_2]$  (**14**) als Hauptprodukt der Reaktion (**Schema 16**).



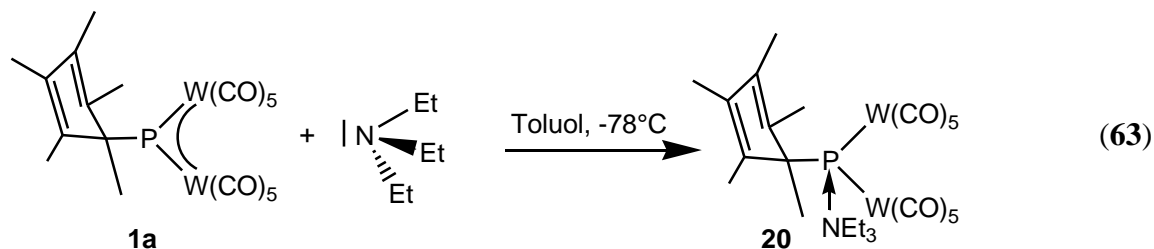
**Schema 16:** Darstellung von  $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Cp}\}_2]$  (**14**)

Im Rahmen der Untersuchung zur Reaktivität wurde der Phosphinidenkomplex  $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Cp}\}_2]$  (**14**) mit Luftsauerstoff umgesetzt werden. Der Komplex **14** reagiert dabei schon bei Raumtemperatur mit Feuchtigkeit zu  $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}\}_2(\mu\text{-P}(\text{OH})\text{Cp}^*)(\mu\text{-H})]$  (**15**) (**Gleichung 62**).



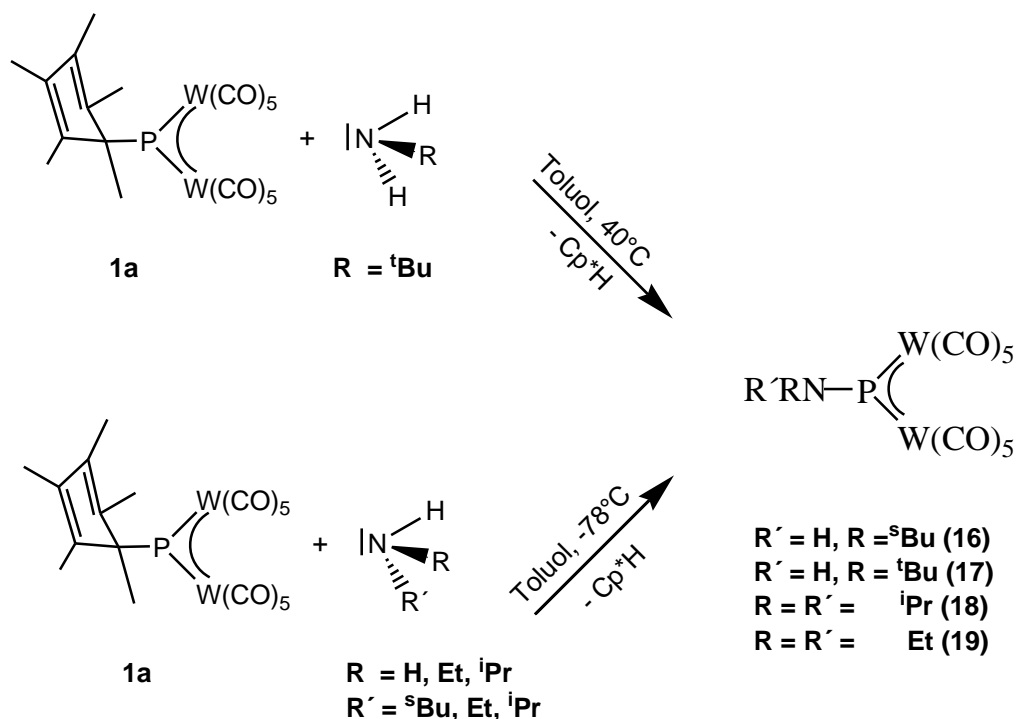
### 6.3 Die Reaktivität von $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (**1a**) gegenüber Aminen

In den Untersuchungen zum Reaktionsverhalten von **1a** gegenüber Aminen wurde deutlich, dass die Reaktivität stark von der Art desamins abhängt. Es zeigte sich dabei, dass **1a** mit dem tertiären Amin  $\text{NEt}_3$  bevorzugt zu dem Lewis-Säure/Base-Addukt  $[\text{Cp}^*(\text{Et}_3\text{N})\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**20**) reagiert (**Gleichung 63**).



Die dabei gebildete koordinative P-N-Bindung ist sehr empfindlich gegenüber Sonnenlichteinstrahlung, sodass **20** unter Einwirkung von Sonnenlicht zu den Edukten dissoziiert. In einer weiteren Reaktivitätsuntersuchung von **1a** gegenüber Aminen wurde der organische Rest des tertiären Amins gegen den sterisch anspruchsvolleren Butyl-Substituenten ausgetauscht, um dessen Einfluss auf den Reaktionsverlauf zu untersuchen. Das sterisch anspruchsvollere NBu<sub>3</sub> zeigt keine Reaktion mit **1a**. Grund dafür ist wahrscheinlich der zu hohe sterische Anspruch des NBu<sub>3</sub>, was die Bildung des Lewis-Säure/Base-Adduktes verhindert.

Gegenüber primären und sekundären Aminen reagiert **1a** unter Cp\*H-Eliminierung zu Aminophosphinidenkomplexen des Typs [R<sub>2</sub>NP{W(CO)<sub>5</sub>}<sub>2</sub>] (R = <sup>i</sup>Pr (**18**), Et (**19**)) und [RN(H)P{W(CO)<sub>5</sub>}<sub>2</sub>] (R = <sup>s</sup>Bu (**16**), <sup>t</sup>Bu (**17**)), da neben dem freien Elektronenpaar auch die NH-Funktion des Stickstoffs zur Verfügung steht. Die Reaktion von **1a** mit <sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>NH, Et<sub>2</sub>NH, <sup>t</sup>BuNH<sub>2</sub> und <sup>s</sup>BuNH<sub>2</sub> bleibt dabei nicht auf der Stufe eines intermediären Lewis-Säure/Base-Addukts [{R}Cp\*P{W(CO)<sub>5</sub>}<sub>2</sub>] wie [Cp\*(Et<sub>3</sub>N)P{W(CO)<sub>5</sub>}<sub>2</sub>] (**20**) stehen, sondern es werden die Aminophosphinidenkomplexe [<sup>s</sup>BuNHP{W(CO)<sub>5</sub>}<sub>2</sub>] (**16**), [<sup>t</sup>BuNHP{W(CO)<sub>5</sub>}<sub>2</sub>] (**17**), [<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>NP{W(CO)<sub>5</sub>}<sub>2</sub>] (**18**) und [Et<sub>2</sub>NP{W(CO)<sub>5</sub>}<sub>2</sub>] (**19**) erhalten. Die Bildung des Lewis-Säure/Base-Adduktes bei der Reaktion von **1a** mit primären oder sekundären Aminen konnte nicht nachgewiesen werden, jedoch ist es sehr wahrscheinlich, dass es ein Intermediat bei der Reaktion ist. Es ist sehr wahrscheinlich, dass im ersten Schritt das freie Elektronenpaar des Amins an das elektrophile Pentilidenatom in **1a** koordiniert, gefolgt von einer schnellen Cp\*H-Eliminierung unter Bildung der Amin-substituierten Phosphinidenkomplexe. Dies wird durch die Beobachtung von freiem Cp\*H in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren unterstützt. Bisher sind nur Aminophosphinidenkomplexe des Typs [R<sub>2</sub>NP{(ML<sub>m</sub>)(M'L<sub>n</sub>)}] in der Literatur aufgeführt. RNH-substituierte Phosphinidenkomplexe sind bisher nicht bekannt. Die Reaktion von **1a** mit primären Aminen ermöglicht daher eine Darstellung der bisher unbekannten Phosphinidenkomplexe des Typs [RN(H)P{ML<sub>n</sub>}<sub>2</sub>] (**Schema 17**).

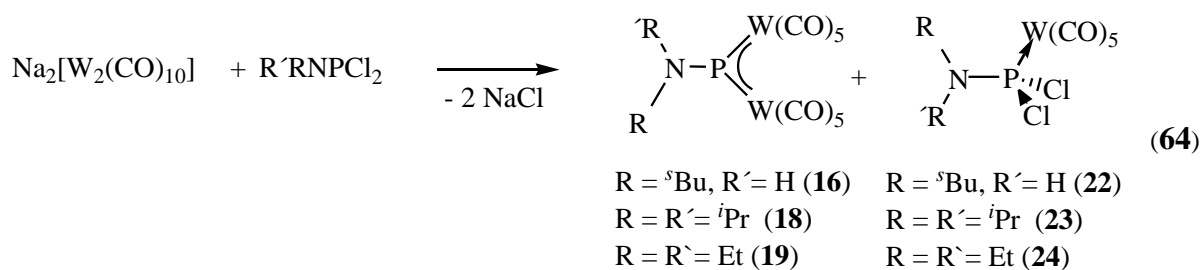


**Schema 17:** Reaktivität von **1a** gegenüber primären und sekundären Aminen

#### 6.4 Untersuchungen zur Darstellung von Aminophosphinidenkomplexen der allgemeinen Form $[\text{R}'\text{RNP}\{\text{W(CO)}_5\}_2]$

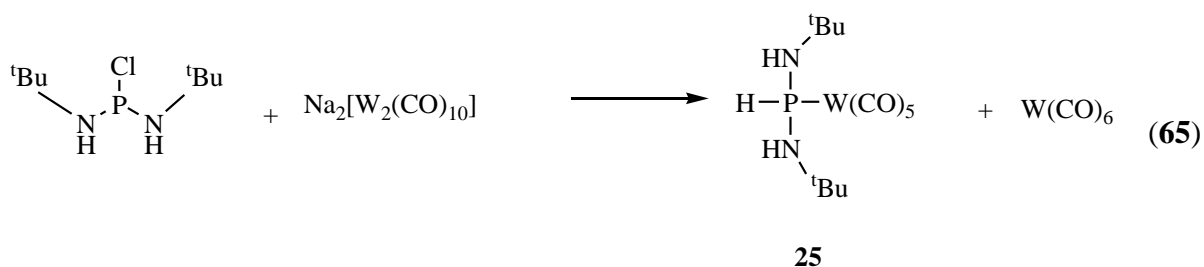
Da die Synthese von **1a** sehr aufwendig ist, war ein weiteres Ziel dieser Arbeit Aminsubstituierte Phosphinidenkomplexe auf einem einfachen Weg und in guter Ausbeute darzustellen.

Die Umsetzung von  $\text{R}'\text{RNPCl}_2$  ( $\text{R}' = \text{R} = \text{Et}, \text{iPr}$ ;  $\text{R}' = \text{H}, \text{R} = \text{sBu}, \text{tBu}$ ) mit  $\text{Na}_2[\text{W}_2(\text{CO})_{10}]$  erwies sich dabei als geeignete Methode zur Darstellung von Aminophosphinidenkomplexen. So verläuft die Reaktion von  $\text{iPr}_2\text{NPCl}_2$  mit  $\text{Na}_2[\text{W}_2(\text{CO})_{10}]$  zu bereits dem Aminophosphinidenkomplex **18** und  $[\text{iPr}_2\text{NPCl}_2\text{W(CO)}_5]$  (**22**) (**Gleichung 64**).



Die Darstellung der analogen Phosphinidenkomplexe  $[\text{}^s\text{BuNHP}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**16**) und  $[\text{Et}_2\text{NP}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**19**) erfolgt durch Reaktion von  $\text{Et}_2\text{NPCl}_2$  bzw.  ${}^s\text{BuNHPCl}_2$  mit  $\text{Na}_2[\text{W}_2(\text{CO})_{10}]$  (**Gleichung 64**).

Die Umsetzung von  ${}^t\text{BuNHPCl}_2$  mit  $\text{Na}_2[\text{W}_2(\text{CO})_{10}]$  führt nicht zum gewünschten Reaktionsprodukt  $[\text{}^t\text{BuNHP}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**17**) (**Gleichung 65**). Bei der Reaktion wurde der Phosphankomplex **25** isoliert. Wahrscheinlich findet in der Reaktionslösung eine Disproportionierung von  $({}^t\text{BuNH})\text{PCl}_2$  zu  $({}^t\text{BuNH})_2\text{PCl}$  und  $\text{PCl}_3$  statt und das gebildete  $({}^t\text{BuNH})_2\text{PCl}$  reagiert zu **25**.



Die Untersuchungen zur Reaktivität von  $\text{Na}_2[\text{W}_2(\text{CO})_{10}]$  mit  $\text{R}_2\text{NPCl}_2$  zeigen, dass die gebräuchliche Darstellung von Phosphinidenkomplexen, die Salzeliminierung aus Dihalogenphosphan und Metallat, ebenfalls zu den Aminophosphinidenkomplexen führt. Beispielsweise lässt sich durch die Umsetzung von  $\text{Na}_2[\text{W}_2(\text{CO})_{10}]$  mit  ${}^s\text{BuNHPCl}_2$  der Phosphinidenkomplex  $[\text{}^s\text{BuNHP}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**16**) in 41 % Ausbeute isolieren, und lässt sich so auf einfachem Weg und in besserer Gesamtausbeute als im Vergleich zur Reaktion von **1a** mit Aminen darstellen.

Reaktionsweg	$[\text{}^s\text{BuNHP}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$	$[\text{}^i\text{Pr}_2\text{NP}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$	$[\text{Et}_2\text{NP}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$
( <b>1a</b> ) + Amin	22 % Ausbeute	21 % Ausbeute	19 % Ausbeute
$\text{R}^*\text{RNPCl}_2 + \text{Na}_2[\text{W}_2(\text{CO})_{10}]$	41 % Ausbeute	27 % Ausbeute	29 % Ausbeute

Die durchgeführten UV-Vis-Untersuchungen haben gezeigt, dass bei den Amin-substituierten Phosphinidenkomplexen die  $^{31}\text{P}$ -chemische Verschiebung mit dem  $\pi-\pi^*$ -Übergang korreliert, und die in der Literatur beschriebene Korrelation <sup>[67]</sup> bestätigt wird. In dieser Arbeit konnte die Korrelation auf einen größeren Bereich erweitert und experimentell bestätigt werden.

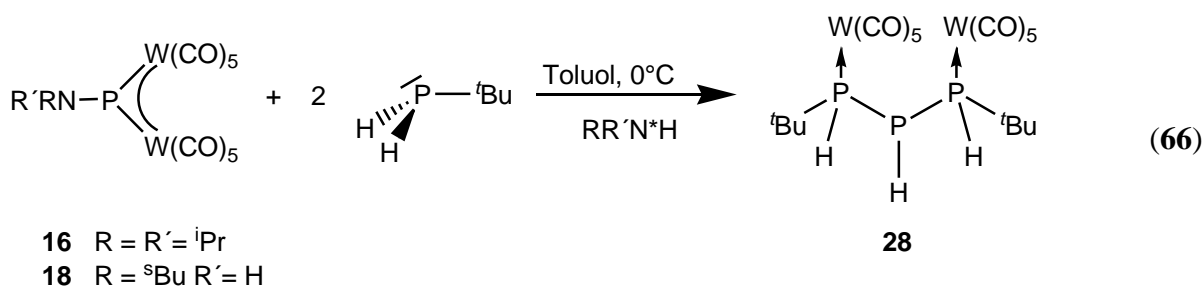


## 6.5 Die Reaktivität von Aminophosphinidenkomplexen

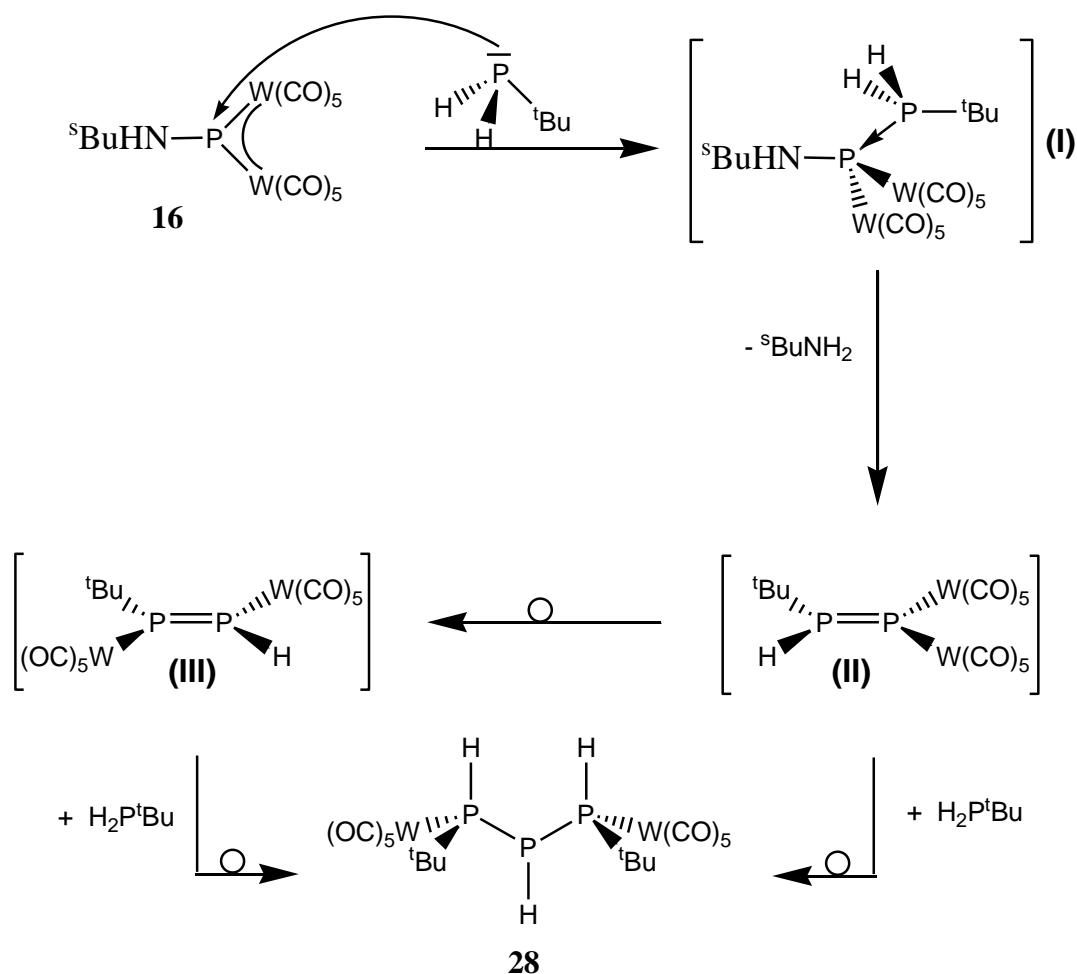
Entsprechend ihres Reaktivitätsverhaltens sind Verbindungen des Typs  $[\text{RP}\{\text{M}(\text{CO})_5\}_2]$  als elektrophile Phosphinidenkomplexe zu betrachten, die Elektrophilie wird dabei von der Funktionalität des Substituenten R bestimmt. In den Untersuchungen zum Reaktionsverhalten der Aminophosphinidenkomplexe gegenüber Aminen wurde deutlich, dass die Reaktivität stark von der Art des Amins abhängt.

### 6.5.1 Die Reaktivität von Aminophosphinidenkomplexen gegenüber Phosphanen

Es zeigte sich dabei, dass  $[\text{}^s\text{BuNHP}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**16**) und  $[\text{}^i\text{Pr}_2\text{NP}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**18**) mit  $\text{}^t\text{BuPH}_2$  zum Triphosphan  $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{}^t\text{BuP}(\text{H})\text{P}(\text{H})\text{P}(\text{H})\text{}^t\text{Bu})\text{W}(\text{CO})_5]$  (**28**) reagiert (**Gleichung 66**).

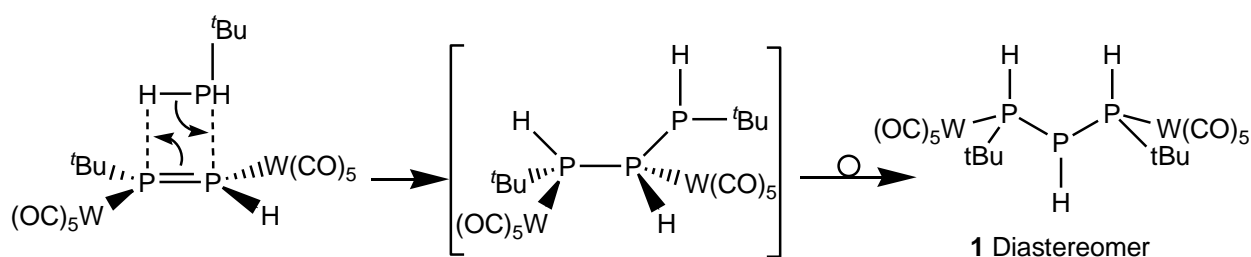


Im eigenen Arbeitskreis wurde das Triphosphan-Derivat  $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{}^t\text{BuP}(\text{H})\text{P}(\text{H})\text{P}(\text{H})\text{}^t\text{Bu})\text{W}(\text{CO})_5]$  (**28**) durch Thermolyse von  $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**1a**) in Gegenwart von  $\text{}^t\text{BuPH}_2$  synthetisiert <sup>[32]</sup>. Das Besondere dieser Reaktion ist, dass die Reaktion diastereomerenrein abläuft. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **28** verdeutlicht, dass durch die Reaktion  $[\text{}^s\text{BuNHP}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**16**) bzw.  $[\text{}^i\text{Pr}_2\text{NP}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**18**) mit  $\text{}^t\text{BuPH}_2$  nur ein Diastereomer gebildet wird. Um zu klären, warum bei der Reaktion von **16** mit  $\text{}^t\text{BuPH}_2$  nur ein Diastereomer von **28** sich bildet, sowie den Reaktionsverlauf zu klären, wurden DFT-Rechnungen von A. Timoshkin durchgeführt. Aus den DFT-Rechnungen für die Reaktion der Phosphinidenkomplexe mit  $\text{}^t\text{BuPH}_2$  lässt sich folgender Reaktionsverlauf ableiten (**Schema 18**).



**Schema 18:** Anhand von DFT-Rechnungen postulierter Reaktionsverlauf zur Bildung von **28**.

Im ersten Schritt der Bildung des Triphosphans ist die Reaktion des Phosphanes  $^t\text{BuPH}_2$  mit dem Phosphindenkomplex  $[\text{^sBuNHP}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**16**) zu einem Lewis-Säure/Base-Addukt (**I**) analog der Reaktion von  $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  mit  $\text{NEt}_3$  anzunehmen, in dem das freie Elektronenpaar des Phosphanes an das elektrophile Phosphoratom in **1a** koordiniert. In einem zweiten Schritt tritt eine  $\text{RNH}_2$ -Eliminierung ein unter Bildung des zweikernigen Diphosphenkomplexes **II**. Der intermediäre gebildete Diphosphenkomplex **II** kann ein zweites Äquivalent des Phosphanes addieren und unter Umlagerung zu dem Triphosphan-Derivat  $[(\text{CO})_5\text{W}(^t\text{BuP}(\text{H})\text{P}(\text{H})\text{P}(\text{H})^t\text{Bu})\text{W}(\text{CO})_5]$  (**28**). Bei dieser Umlagerung müssen beide  $[\text{W}(\text{CO})_5]$ -Gruppen und ein Proton in einer konzertierten Reaktion beteiligt sein. Andererseits kann auch eine Umlagerungsreaktion von Komplex **II** zu **III** stattfinden (kinetisch kontrollierte Reaktion), bei der anschließenden Hydrophosphanierungs- und Umlagerungsreaktion muss nur eine  $[\text{W}(\text{CO})_5]$ -Gruppe beteiligt sein (**Schema 19**).

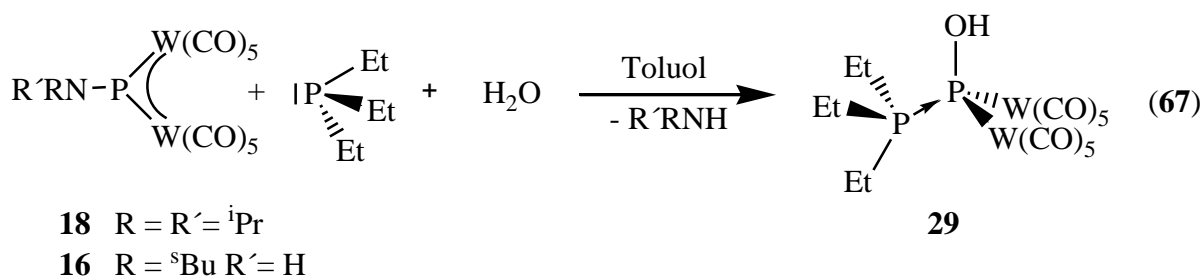


**Schema 19:** Postulierte Umlagerungsreaktion zu  $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{}^t\text{BuP}(\text{H})\text{P}(\text{H})\text{P}(\text{H})\text{}^t\text{Bu})\text{W}(\text{CO})_5]$

Die von A. Timoshkin zu der Reaktion von **16** mit  $\text{}^t\text{BuPH}_2$  durchgeführten quantenchemischen Rechnungen (**Schema 18**) zeigen, dass die Umlagerungsreaktion des Intermediats **II** zu intermediär gebildeten Diphosphenkomplex **III** bei der Reaktion energetisch begünstigt ist ( $\Delta G^\circ_{298} = -15.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Der intermediär gebildete Komplex **III** kann ein zweites Äquivalent  $\text{}^t\text{BuPH}_2$  addieren und in einer konzertierten Hydrophosphanierungsreaktion ( $\Delta G^\circ_{298} = -35.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) zu **28** umlagern. Aus diesem Grund wird nur ein Diastereomer beobachtet, die thermodynamisch kontrollierte Reaktion über die Addition eines zweites Äquivalent  $\text{}^t\text{BuPH}_2$  an das Intermediat **II** und anschließender Umlagerung beider  $[\text{W}(\text{CO})_5]$ -Gruppen wird experimentell nicht gefunden.

Im Prinzip können vier Stereoisomere von Komplex **28** gebildet werden, wobei zwei Diastereomere ein  $\text{A}_2\text{M}$ -Spinsystem, die anderen beiden ein  $\text{AMN}$ -Spinsystem zeigen (**Kapitel 3.6.1, Abbildung 22**). Tatsächlich aber wird bei der Reaktion nur ein Diastereomer mit  $\text{A}_2\text{M}$ -Spinsystem im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung beobachtet. Das Aufspaltungsmuster stützt die Schlussfolgerung, dass nur die Isomere **28a** oder **28b** ( $\text{A}_2\text{M}$ -Spinsystem, **Abbildung 22**) entstehen. Durch die Addition eines weiteren Äquivalents  $\text{}^t\text{BuPH}_2$  an **III**, dass bei der Reaktion von **16** mit  $\text{}^t\text{BuPH}_2$  bevorzugt gebildet wird, wird Verbindung **28** diastereomerenrein gebildet.

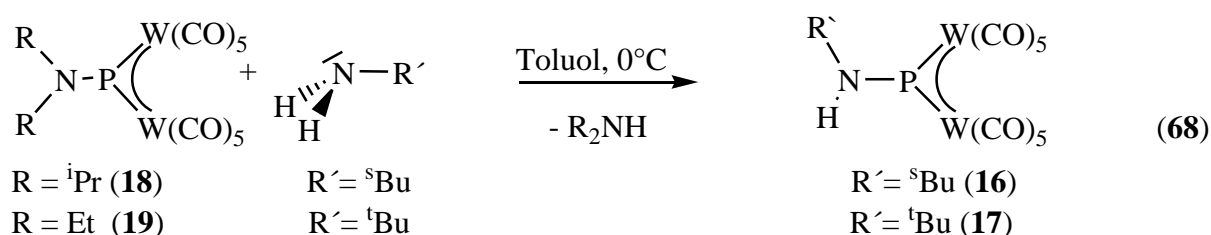
Im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen zur Reaktivität der Aminophosphindenkomplexe gegenüber  $\text{PET}_3$  in Gegenwart von  $\text{H}_2\text{O}$  hat sich gezeigt, dass die Hydrolyse von  $[\text{}^s\text{BuNHP}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**16**) bzw.  $[\text{}^i\text{Pr}_2\text{NP}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**18**) und anschließende Stabilisierung mit  $\text{PET}_3$  für die Darstellung von  $[(\text{HO})\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2(\text{PET}_3)]$  (**29**) geeignet ist (**Gleichung 67**).



Die Strukturdaten belegen, dass die P-W-Bindungslängen sich in einem Bereich befinden, den man für eine koordinative Phosphor-Wolfram-Einfachbindung beobachtet. Dieser Effekt der Bindungsaufweitung lässt sich durch das koordinierende Elektronenpaar von  $\text{PEt}_3$  erklären, dass das Akzeptor-Orbital der  $[(\text{HO})\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ -Einheit blockiert und damit die  $\pi$ -Rückbindung von den Wolframatomen zu dem verbrückenden Phosphiniden-Liganden ( $\mu_2$ -POH) verhindert.

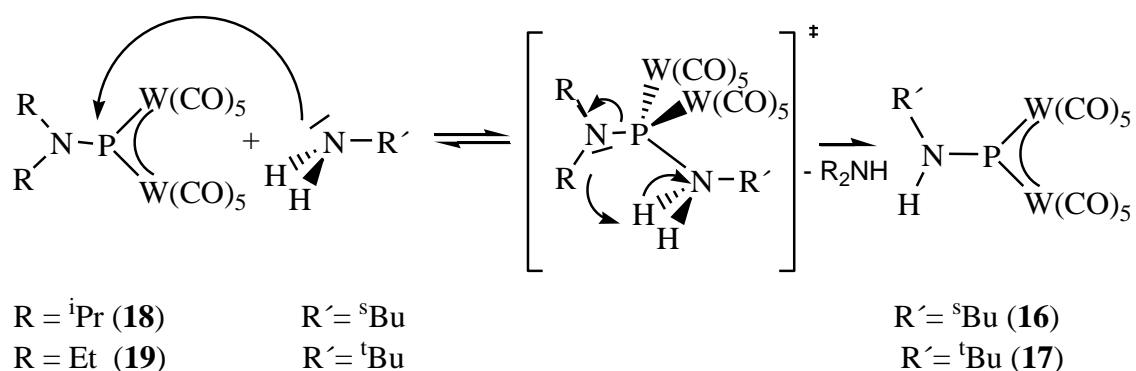
### 6.5.2 Reaktivität von Aminophosphinidenkomplexen gegenüber Aminen

Im Verlauf der Arbeit sollte auch das Reaktionsverhalten der Aminophosphinidenkomplexe gegenüber Aminen untersucht werden. Dabei zeigte sich, dass die Reaktion des Aminophosphinidenkomplexes  $[\text{Et}_2\text{NP}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**19**) mit  ${}^s\text{BuNH}_2$  bzw.  ${}^t\text{BuNH}_2$  unter Eliminierung des sekundären Amins zu den Aminophosphinidenkomplexen  $[{}^s\text{BuNHP}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**16**) bzw.  $[{}^t\text{BuNHP}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**17**) führt. In weiteren Reaktivitätsuntersuchungen wurde der Ethyl-Rest des Aminophosphinidenkomplexes **19** gegen den sterisch anspruchsvolleren Isopropyl-Substituenten ausgetauscht, um dessen Einflüsse auf den Reaktionsverlauf zu studieren. Bei der Umsetzung von  $[{}^i\text{Pr}_2\text{NP}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**18**) mit  ${}^s\text{BuNH}_2$  bzw.  ${}^t\text{BuNH}_2$  lässt sich im  ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum eine Reaktion analog zu Verbindung **19** beobachten, die zu den Aminophosphinidenkomplexen  $[{}^s\text{BuNHP}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**16**) bzw.  $[{}^t\text{BuNHP}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**17**) führt (**Gleichung 68**).



In weiteren Untersuchungen zeigte sich, dass der Komplex  $[\text{}^s\text{BuNHP}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**16**) nicht mit  $\text{Et}_2\text{NH}$  und  $\text{}^i\text{Pr}_2\text{NH}$  reagiert.

Der Mechanismus der Reaktion ist nicht bekannt, doch es ist sehr wahrscheinlich, dass im ersten Schritt der Reaktion von  $[\text{R}_2\text{NP}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  ( $\text{R} = \text{}^i\text{Pr}$  (**18**),  $\text{R} = \text{Et}$  (**19**)) mit  $\text{}^s\text{BuNH}_2$  bzw.  $\text{}^t\text{BuNH}_2$  die Bildung eines Lewis-Säure/Base-Adduktes erfolgt, in dem das freie Elektronenpaar des primären Amins an das elektrophile Phosphinidenatom koordiniert. In einem zweiten Schritt erfolgt die Protonierung des  $\text{R}_2\text{N}$ -Liganden durch den azideren  $\text{RNH}_2$ -Liganden und die anschließende Eliminierung des sekundären Amins zu den Aminophosphinidenkomplexen  $[\text{RHNP}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  ( $\text{R} = \text{}^s\text{Bu}$  (**16**),  $\text{R} = \text{}^t\text{Bu}$  (**17**)) (**Schema 20**).

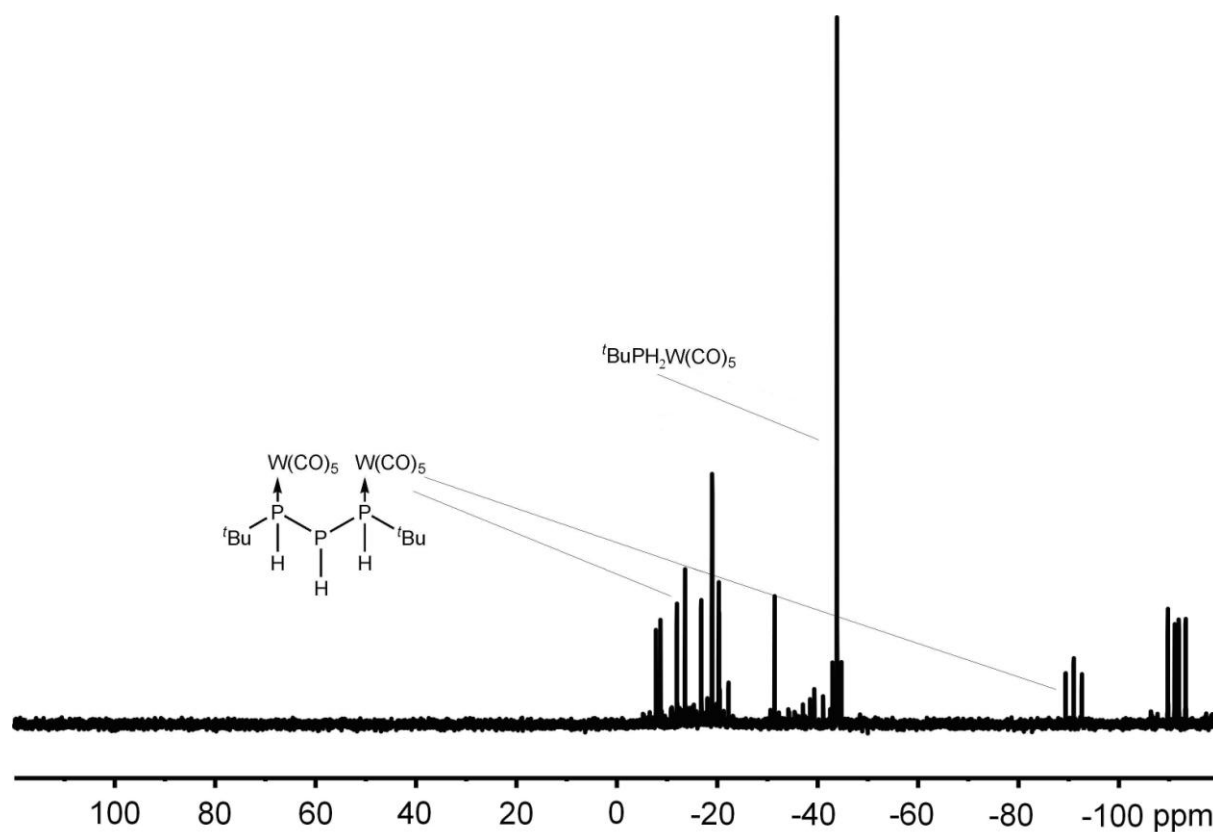


**Schema 20:** Vorgeschlagener Reaktionsverlauf für die Bildung von **16** bzw. **17**

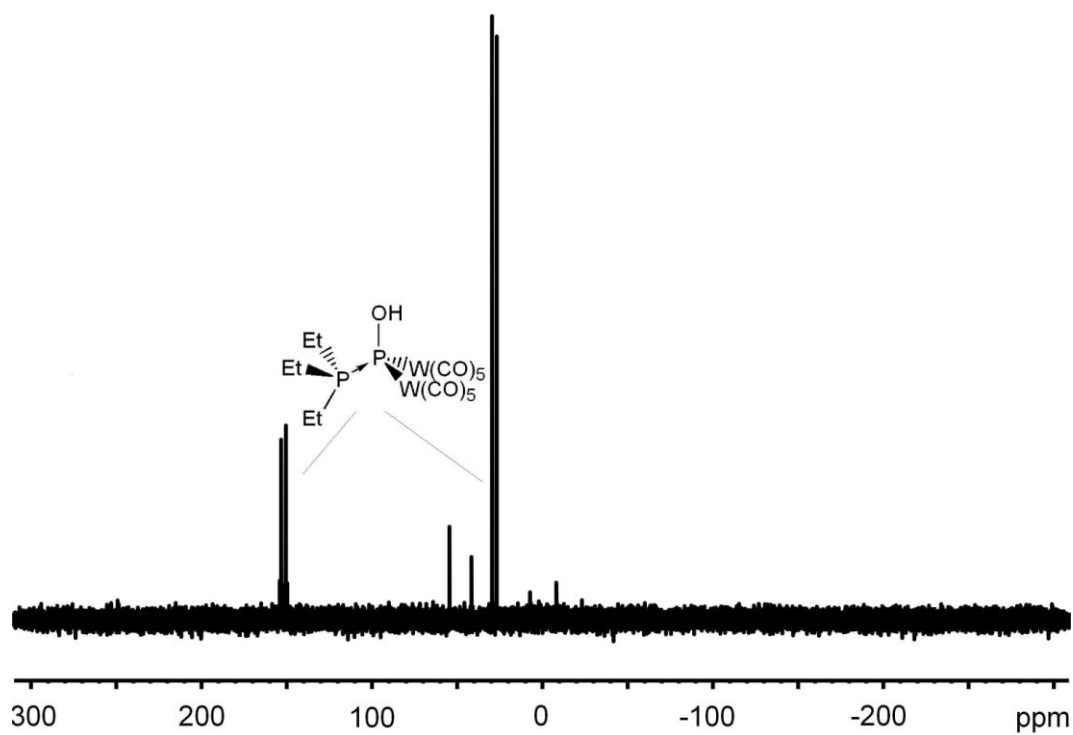
So ist beispielsweise das primäre Amin  $\text{}^t\text{BuNH}_2$  mit einer Säurekonstante von  $\text{pK}_\text{S} = 10.68$  etwas azider als das sekundäre Amin  $\text{Et}_2\text{NH}$  mit  $\text{pK}_\text{S} = 10.94$  <sup>[89]</sup> und ermöglicht die Protonierung des  $\text{Et}_2\text{N}$ -Restes im Lewis-Säure/Base-Addukt. Das entstandene  $\text{R}_2\text{NH}$  wird auch in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren nachgewiesen.

## 7. ANHANG

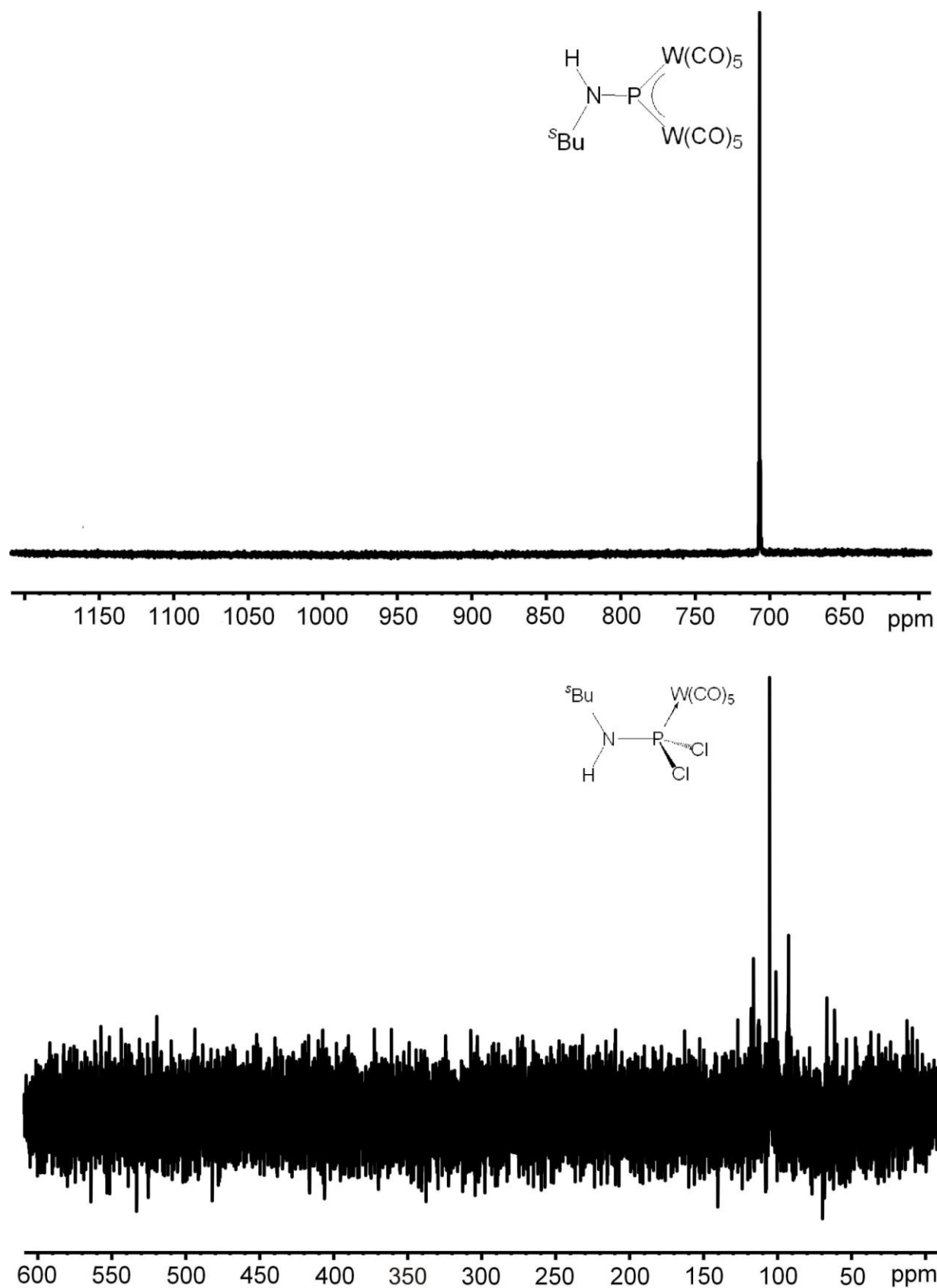
### 7.1 $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren von Reaktionsmischungen ausgewählter Umsetzungen



**Abbildung A1:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Umsetzung von  $[\text{}^i\text{Pr}_2\text{NP}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  mit  $^t\text{BuPH}_2$  zu  $[(\text{CO})_5\text{W}(^t\text{BuP}(\text{H})\text{P}(\text{H})\text{P}(\text{H})^t\text{Bu})\text{W}(\text{CO})_5]$  und weiteren P-haltigen Produkten ( $\text{CDCl}_3$ )

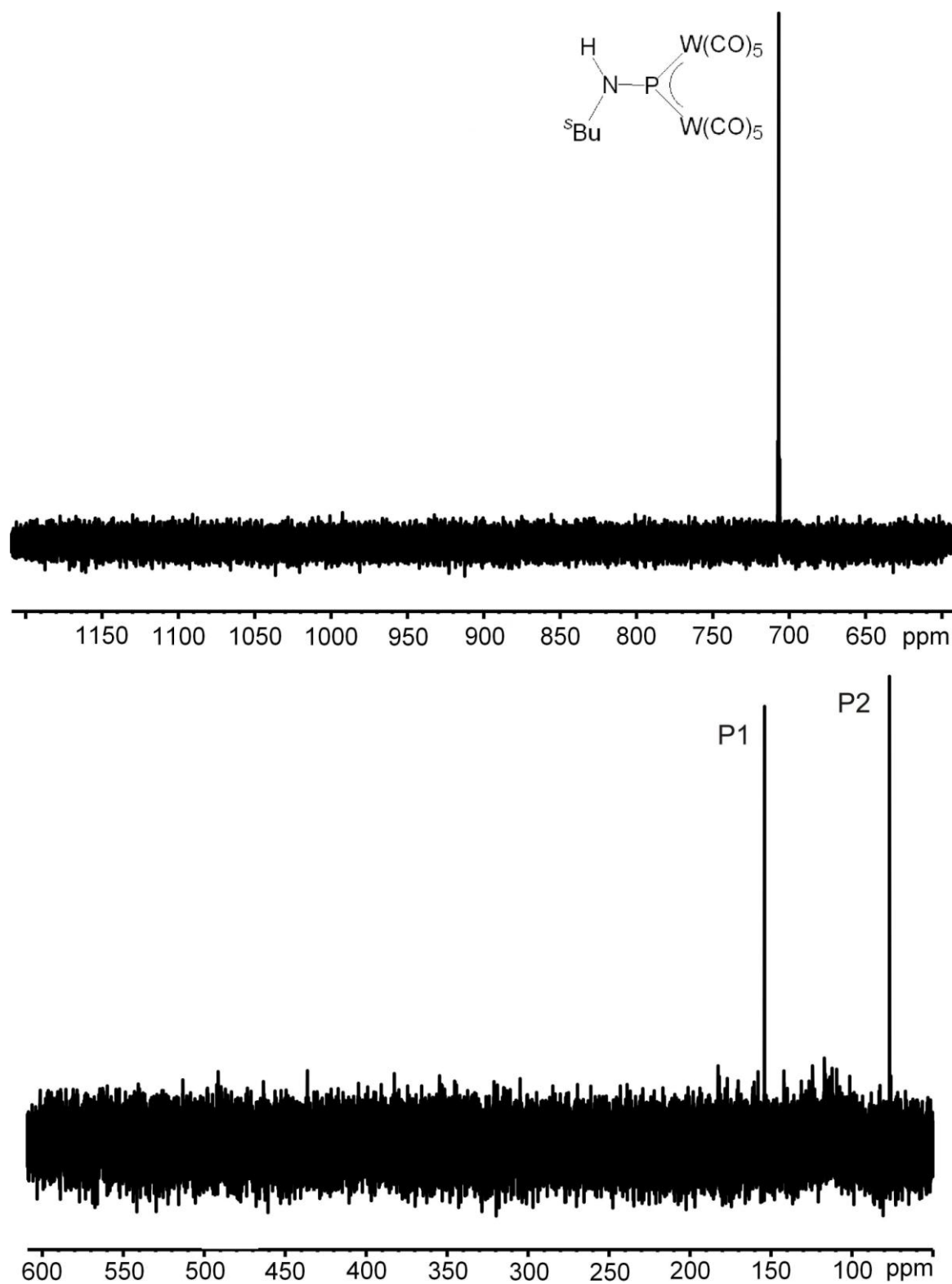


**Abbildung A2:**  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der Umsetzung von  $[\text{}^i\text{Pr}_2\text{NP}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  mit  $\text{PEt}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$  zu  $[\{\text{HO}\}\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2\{\text{PEt}_3\}]$  und weiteren P-haltigen Produkten ( $\text{CDCl}_3$ , 300 K)



**Abbildung A3:**  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der Umsetzung von  $\text{Na}_2[\text{W}_2(\text{CO})_{10}]$  mit  $\text{sBuNHPCl}_2$  zu  $[\text{sBuNHP}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  und  $[\text{sBuNHPCl}_2\{\text{W}(\text{CO})_5\}]$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 K)





**Abbildung A4:**  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der Umsetzung von **1a** mit  $^{\text{s}}\text{BuNH}_2$  zu  $[\text{s-BuNHP}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  und P1 ( $[(\text{Cp}^*\text{PCl}_2\{\text{W}(\text{CO})_5\})]$ ) und P2 ( $[(\text{Cp}^*\text{W})_2\{\text{W}(\text{CO})_3\}_2(\mu_3\text{-P})_4]$ ) ( $\text{CDCl}_3$ , 300 K)

## 7.2 Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

Soweit nicht gesondert angegeben, haben die im Text verwendeten allgemeinen Abkürzungen folgende Bedeutung:

Å	Angström [ $1 \cdot 10^{-10}$ m]	
<sup>s</sup> Bu	<i>sek</i> -Butyl	-CH(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )
<sup>t</sup> Bu	<i>tert</i> -Butyl	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
Cp	Cyclopentadienyl	-C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl	-C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub>
Cy	Cyclohexyl	-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>
E	Pentel	P, As
Et	Ethyl	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
H	Stunde	
Hz	Hertz	
IR	Infrarot	
M	milli [ $10^{-3}$ ]	
μ	mikro [ $10^{-6}$ ]	
M	Metall	
Me	Methyl	-CH <sub>3</sub>
Mes	Mesityl	2,4,6-trimethylphenyl
Mes*	Supermesityl	2,4,6-tri- <i>tert</i> -Butylphenyl
NMR	Kernmagnetische Resonanz	
Ph	Phenyl	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
ppm	parts per million	
<sup>i</sup> Pr	<i>iso</i> -Propyl	-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
R	Organischer Rest	
r.t	Raumtemperatur	
S	Sekunde	
Sdp	Siedepunkt	
THF, thf	Tetrahydrofuran	

## 7.3 Indizierung von NMR-Spektren

s	Singulett
d	Dublett
t	Triplett
q	Quartett
m	Multiplett
br	Breit
sept	Septett

## 7.4 Indizierung von IR-Spektren

w	Schwach
m	Mittel
s	Stark
vs	sehr stark
sh	Schulter

## 7.5 Verzeichnis der Verbindungen

<b>1a</b>	$[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$
<b>1b</b>	$[\text{Cp}^*\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$
<b>2</b>	$[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}\}_2(\mu\text{-PHCp}^*)(\mu\text{-H})]$
<b>3</b>	$[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}\}_2(\mu\text{-PH}_2)(\mu\text{-H})]$
<b>4</b>	$[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu, \eta^2\text{-P}_2)]$
<b>5</b>	$[\text{Mo}_3\text{Cp}_3(\text{CO})_6(\mu^3\text{-P})]$
<b>6</b>	$[\text{Mo}_3\text{Cp}_3(\text{CO})_6(\mu^3\text{-PO})]$
<b>7</b>	$[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu, \eta^2\text{-As}_2)]$
<b>8</b>	$[\text{CpMo}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-P}_3)]$
<b>9</b>	$[\text{CpMo}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-As}_3)]$
<b>10</b>	$[\text{Cl}(\text{Cp}^*)\text{PMo}(\text{CO})_2\text{Cp}]$

- 11**  $[\text{CpMoCl}_2\text{Cp}^*]$
- 12**  $[\text{Cp}^*\text{MoCl}_4(\text{H}_2\text{O})]$
- 13**  $[\text{H}(\text{Cl})(\text{Cp}^*)\text{PMo}(\text{CO})_2\text{CpCl}]$
- 14**  $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Cp}\}_2]$
- 15**  $[\{\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Cp}\}_2(\mu\text{-P}(\text{OH})\text{Cp}^*)(\mu\text{-H})]$
- 16**  $[\text{}^s\text{BuNHP}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$
- 17**  $[\text{}^t\text{BuNHP}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$
- 18**  $[\text{}^i\text{Pr}_2\text{NP}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$
- 19**  $[\text{Et}_2\text{NP}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$
- 20**  $[\text{Cp}^*(\text{Et}_3\text{N})\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$
- 21**  $[\text{As}_2\{\text{W}(\text{CO})_5\}_3]$
- 22**  $[\text{}^i\text{Pr}_2\text{NPCl}_2\{\text{W}(\text{CO})_5\}]$
- 23**  $[\text{Et}_2\text{NPCl}_2\{\text{W}(\text{CO})_5\}]$
- 24**  $[\text{}^s\text{BuNHPCl}_2\{\text{W}(\text{CO})_5\}]$
- 25**  $[(\text{}^t\text{BuNH})_2\text{P}(\text{H})\{\text{W}(\text{CO})_5\}]$
- 26**  $[\text{}^i\text{Pr}_2\text{NH}_2]\text{Cl}\cdot\text{SbCl}_3$
- 27**  $\text{Cl}[\text{}^i\text{PrNH}_2]_2[\text{Cl}_2\text{Sb}(\text{W}(\text{CO})_5)_2]$
- 28**  $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{}^t\text{BuP}(\text{H})\text{P}(\text{H})\text{P}(\text{H})\text{}^t\text{Bu})\text{W}(\text{CO})_5]$
- 29**  $[\{\text{HO}\}\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2\{\text{PEt}_3\}]$
- A**  $[\{\text{Cp}^*\text{W}(\text{CO})_3\}\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}]$
- B**  $[(\text{CO})_3\text{W}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2)\text{P}(\text{H})\text{W}(\text{CO})_5]$
- C**  $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{P}\rightarrow\text{W}(\text{CO})_5]$
- D**  $[\text{Cp}^*_2(\text{CO})_4\text{W}_2(\mu,\eta^2:\eta^1\text{-P}_2\{\text{W}(\text{CO})_5\})]$
- E**  $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{As}\rightarrow\text{W}(\text{CO})_5]$
- F**  $[\bullet\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$
- G**  $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{W}(\eta^3\text{-As}_3)]$
- H**  $[(\text{Cp}^*\text{W})_2\{\text{W}(\text{CO})_3\}_2(\mu_3\text{-As})_4]$
- I**  $[(\text{Cp}^*\text{W})_2\{\text{W}(\text{CO})_3\}_2(\mu_3\text{-As})_3\{\mu_3\text{-AsW}(\text{CO})_5\}]$

## 8. Literaturverzeichnis

- [1] U. Schmidt, *Angew. Chem.* **1975**, 87, 535
- [2] B. Weber, M. Regnitz, *Methoden der Organischen Chemie, Vol. E1, Phosphor-Verbindungen*, Thieme, Stuttgart **1982**, S. 15-19
- [3] K. Lammertsma, *Top. Curr. Chem.*, **2003**, 229, 95
- [4] X. Li, S. I. Weisman, T.-S. Lin, P.P. Gaspar, A. H. Cowley, A. I. Smirnov, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 7899
- [5] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, W. P. Leung, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1987**, 1282
- [6] A. H. Cowley, R. L. Geerts, C. M. Nunn, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, 109, 6523
- [7] F. Mathey, *Angew. Chem.*, **1987**, 99, 285
- [8] A. Marinetti, F. Mathey, J. Fischer, A. Mitschler, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, 104, 4484  
A. Marinetti, F. Mathey, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 4700  
A. Marinetti, F. Mathey, J. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 5001
- [9] A. Marinetti, F. Mathey, J. Fischer, A. Mitschler, *J. Am. Chem. Soc. Comm.*, **1982**, 667
- [10] G. Huttner, H.D. Müller, A. Frank, H. Lorenz, *Angew. Chem.*, **1975**, 87, 714
- [11] G. Huttner, J. Borm, L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.*, **1984**, 263, C33
- [12] P. Jutzi, R. Kross, *J. Organomet. Chem.*, **1990**, 390, 317
- [13] R. Kross, *Dissertation*, **1989**, Universität Bielefeld
- [14] U. Vogel, G. Stößer, M. Scheer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, 1443
- [15] A. M. Arif, A. H. Cowley, M. Pakulski, G. J. Thomas, *Polyhedron*, **1986**, 10, 1651
- [16] J. Borm, G. Huttner, L. Zsolnai, K. Evertz, H. Berke, *J. Organomet. Chem.*, **1987**, 327, 223
- [17] T. W. Graham, K. A. Udachin, A. J. Carty, *Chem. Comm.*, **2005**, 35, 4441
- [18] J. Sanchez-Nieves, B. T. Sterenberg, K. A. Udachin, A. J. Carty, *J. Cluster Science*, **2004**, 15(2), 151
- [19] J. Sanchez-Nieves, B. T. Sterenberg, K. A. Udachin, A. J. Carty, *Inorganica Chimica Acta*, **2003**, 350, 486
- [20] M. E. Garcia, V. Riera, M.A. Ruiz, D. Saez, J. Vaissermann, J. C. Jefferey, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 14304.
- [21] C. M. Alvarez, M. A. Alvarez, D. Garcia-Vivo, M. E. Garcia, M. A. Ruiz, D. Saez, L. R. Falvello, T. Soler, P. Herson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2004**, 4168
- [22] M. Scheer, E. Leiner, P. Kramkowski, M. Schiffer, G. Baum, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4,

1917

- [23] M. Scheer, D. Himmel, B. P. Johnson, C. Kuntz, M. Schiffer, *Angew. Chem.*, **2007**, *119*, 4045. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, 3971
- [24] P. Jutzi, T. Wipparman, *J. Organomet. Chem.*, **1985**, 287, C5
- [25] P. Jutzi, U. Meyer, *J. Organomet. Chem.*, **1987**, 326, C8
- [26] P. Jutzi, G. Reumann, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 2237
- [27] P. Jutzi, R. Kross, *Chem. Ber.*, **1998**, *121*, 1399
- [28] B. P. Johnson, M. Schiffer, M. Scheer, *Organometallics*, **2000**, *19*, 3404
- [29] M. Schiffer, *Dissertation*, **2000**, Universität Karlsruhe
- [30] M. Schiffer, M. Scheer, *Angew. Chem.*, **2001**, *113*, 3520
- [31] M. Schiffer, M. Scheer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40*, 3413
- [32] C. Kuntz, *Dissertation*, **2008**, Universität Regensburg
- [33] M. Stubenhofer, *Diplomarbeit*, **2008**, Universität Regensburg
- [34] E. A. V. Ebsworth, A. P. McIntosh, M. Schröder, *J. Organomet. Chem.*, **1986**, 312, C41
- [35] M. E. Garcia, V. Riera, M. A. Ruiz, M. T. Ruenda, D. Saez, *Organometallics*, **2002**, *21*, 5515
- [36] K. Hendrick, M. McPartlin, *J. Chem. Soc.*, **1988**, *4*, 1083
- [37] S. Woodward, M. D. Curtis, *J. Organomet. Chem.*, **1992**, 439, 319
- [38] R. D. Adams, D. M. Collins, F. A. Cotton, *Inorg. Chem.*, **1974**, *13*, 1086
- [39] J. E. Davies, M. J. Mays, P. R. Raithby, G. P. Shields, P. K. Tompkin, *Chem. Comm.*, **1997**, 361
- [40] R. A. Jones, S. T. Schwab, A. C. Stuart, B. R. Whittlesey, T. C. Wright, *Polyhedron*, **1985**, *4*, 1689
- [41] J. Huheey, E. Keiter, R. Keiter, *Anorganische Chemie – Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, Verlag Walter de Gruyter, **1995**, 2. Auflage
- [42] O. J. Scherer, H. Sitzmann, G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.*, **1984**, 268, C9
- [43] T. Kilthau, B. Nuber, M. L. Ziegler, *Chem. Ber.*, **1995**, *128*, 197
- [44] P. Jutzi, T. Heidemann, B. Neumann, H. G. Stammel, *Synthesis*, **1992**, *11*, 1096
- [45] J. E. Davies, M. C. Klunduk, M. J. Mays, P. R. Raithby, G. P. Shields, P. K. Tompkin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**, 715
- [46] U. Vogel, M. Scheer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2003**, 629, 1491
- [47] S. Threlkel, J. E. Bercaw, P. F. Seidler, J. M. Stryker, R. G. Bergman, *Organic Syntheses*, **1987**, *65*, 42
- [48] P. J. Sullivan, A. L. Rheingold, *Organometallics*, **1982**, *1*, 1547

- [49] M.L. Ziegler, K. Blechschmitt, B. Nuber, T. Zahn, *Chem. Ber.*, **1988**, 121, 159
- [50] J. E. Davies, L. C. Kerr, M. J. Mays, P. R. Raithby, P. K. Tompkin, A. D. Woods, *Angew. Chem.*, **1998**, 110, 1473
- [51] O. J. Scherer, J. Schwalb, H. Sitzmann, *Inorg. Syntheses*, **1990**, 27, 224
- [52] S. Umbarkar, P. Sekar, M. Scheer, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 1135
- [53] M. Gorzelli, H. Bock, L. Gang, B. Nuber, M. L. Ziegler, *J. Organomet. Chem.*, **1991**, 412, 95
- [54] I. Bernal, H. Brunner, W. Maier, H. Pfisterer, J. Wachter, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.*, **1984**, 96, 429
- [55] A. H. Cowley, D. M. Giolando, C. M. Nunn, M. Pakulski, D. Westmoreland, N. C. Norman, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1988**, 2127
- [56] (a) L. D. Hutchins, R. T. Paine, C. F. Campana, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, 102, 4521  
(b) L. D. Hutchins, E. N. Duesler, R. T. Paine, *Organometallics*, **1982**, 1, 1332  
(c) L. D. Hutchins, E. N. Duesler, R. T. Paine, *Organometallics*, **1984**, 3, 399  
(d) H. U. Reisacher, E. N. Duesler, R. T. Paine, *Chem. Ber.*, **1996**, 129, 279
- [57] W. Malisch, U. A. Hirth, K. Grün, M. Schmeusser, *J. Organomet. Chem.*, **1999**, 572, 207
- [58] H. Lang, M. Winter, M. Leise, O. Walter, L. Zsolnai, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 595-596.
- [59] R. L. Cooper, M. L. H. Green, *J. Chem. Soc (A) Inorg. Phys. Theor.*, **1967**, 1155
- [60] K. Prout, T. S. Cameron, R. A. Forder, S. R. Critchley, B. Denton, G. V. Rees, *Acta Cryst.*, **1974**, B30, 2290
- [61] J. H. Shin, D. G. Churchill, B. M. Bridgewater, K. Pang, G. Parkin, *Inorganica Chimica Acta*, **2006**, 359, 2942
- [62] P. Schollhammer, F. Y. Petillon, J. Talarmin, K. W. Muir, H. K. Fun, K. Chinnakali, *Inorg. Chem.*, **2000**, 39, 5879
- [63] A.M. Arif, A. H. Cowley, N. C. Norman, A. G. Orpen, M. Pakulski, *Organometallics*, **1988**, 7, 309
- [64] H. Lang, O. Orama, G. Huttner, *J. Organomet. Chem.*, **1985**, 291, 293
- [65] C. M. Alvarez, M. A. Alvarez, M. E. Garca, R. Gonzalez, M. A. Ruiz, H. Hamidov, J. C. Jeffery, *Organometallics*, **2005**, 24, 5503
- [66] C. M. Alvarez, M. A. Alvarez, M. Alonso, M. E. Garcia, M. T. Rueda, M. A. Ruiz, P. Herson, *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 9593
- [67] G. Huttner, *J. Organometal. Chem.*, **1986**, 308, C11

- [68] H. Lang, G. Mohr, O. Schneidsteger, G. Huttner, *Chem. Ber.*, **1985**, *118*, 574
- [69] J. Borm, *Dissertation*, **1985**, Universität Konstanz
- [70] M. J. Aroney, I. E. Buys, M. S. Davies, T. W. Hambley, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 2827.
- [71] P. Kramkowski, *Dissertation*, **1999**, Universität Karlsruhe
- [72] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Vol. 101, **1995**.
- [73] *XP-Interactive Molecular Graphics*, **1998**, Version 5.1, Bruker AXS
- [74] B. Sigwarth, L. Zsolnai, H. Berke, G. Huttner, *J. Organomet. Chem.*, **1982**, 226, C5
- [75] B.P. Johnson, M. Schiffer, M. Scheer, *Organometallics*, **2000**, *19*, 3404
- [76] R. B. King, N. D. Sadanani, *Inorg. Chem.*, **1985**, *24*, 3136
- [77] F. Mercier, F. Mathey, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1984**, *12*, 782
- [78] N. Burford, C. Macdonald, A. D. Phillips, D. Walsch, S. T. Cameron, K. D. Conroy, B. Ellis, R. Booby, P. J. Ragona, *Can. J. Chem.*, **2002**, *80*, 1404
- [79] O. J. Scherer, P. Klusmann, *Angew. Chem.*, **1969**, *19*, 743
- [80] R. Jefferson, J. F. Nixon, T. M. Painter, R. Keat, L. Stobbs, *J. Chem. Soc., Dalton Transactions: Inorganic Chemistry (1972-1999)*, **1973**, *13*, 1414
- [81] M. Schiffer, B. P. Johnson, M. Scheer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2000**, 626, 2498
- [82] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, **1988**, 5th Edition, Wiley Verlag
- [83] B. Sigwarth, U. Weber, L. Zsolnai, G. Huttner, *Chem. Ber.*, **1985**, *118*, 3114
- [84] M. Baudler, K. Glinka, *Chem. Rev.*, **1994**, *94*, 1273
- [85] M. Baudler, D. Koch, B. Carlsohn, *Chem. Ber.*, **1978**, *111*, 1217  
M. Baudler, G. Reuschenbach, D. Koch, B. Carlsohn, *Chem. Ber.*, **1980**, *113*, 1264
- [86] M. Baudler, D. Düster, *Z. Naturforsch.*, **1987**, *42b*, 330
- [87] M. Ehses, G. Schmitt, G. Wolmershäuser, O. J. Scherer, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, **1999**, 625, 382
- [88] C. E. Mortimer, U. Müller, *Chemie*, Thieme-Verlag, **2003**, 8. Auflage
- [89] A. Arni, *Grundkurs Chemie II, Organische Chemie*, Verlag Wiley-VCH, **1998**, 2. Auflage  
K. P. C Vollhardt, N. E. Schore, *Organische Chemie*, Verlag Wiley-VCH, **1995**, 2. Auflage
- [90] W. P. Fehlhammer, W. A. Herrmann, K. Öfele, G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, **1981**, Band III, 3. Auflage, Vol. 3



- [91] <http://www.shef.ac.uk/chemistry/chemputer/isotopes.html>
- [92] G. Wilkinson, J. Am. Chem. Soc., **1954**, 76, 209
- [93] M. Scheer, J. Wachter, *Präparative Metallorganische Chemie für Fortgeschrittene*, Universität Regensburg, **2005**
- [94] P. Jutzi, H. Saleske, *Chem. Ber.*, **1984**, 117, 222
- [95] P. Jutzi, S. Pilotek, B. Neumann, H. G. Stammer, *J. Organomet. Chem.*, **1998**, 552, 221
- [96] E. I. Lidner, H. Behrens, S. Birkle, *J. Organomet. Chem.*, **1968**, 15, 165
- [97] R. B. King, N. D. Sadanani, *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, **1985**, 15, 149
- [98] A. Amamchyan, M. B. Power, R. L. Dicarlo, J. E. Felton, *U.S. Pat. Appl. Publ.*, **2005**, 2005033073
- [99] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, *J. Appl. Cryst.* **1993**, 26, 343-350
- [100] G. Sheldrick, „*SHELXS-97 - A Program for the Solution of Crystal Structures*“ **1986**.
- [101] G. Sheldrick, „*SHELXL-97 - A Program for the Refinement of Crystal Structures*“, Göttingen, **1997**.
- [102] D. T. Cromer, J. B. Mann, *Acta Crystallogr.* **1968**, 24A, 321
- [103] E. Keller, „*SCHAKAL99 – A Fortran Program for Graphical Representation of Molecular Graphics*“, Universität Freiburg, **1997**

## Danken möchte ich:

- Herrn Prof. Dr. M. Scheer für die Aufgabenstellung und die gute Unterstützung während dieser Arbeit.
- Herrn Dr. J. Wachter für die vielen fachlichen Anregungen.
- Allen Mitarbeitern des Lehrstuhls für das angenehme Arbeitsklima, vor allem der Subgruppe „Phosphinidene“: Dr. Christian Kuntz, Markus Stubenhofer und Michael Seidl für die fachlichen Diskussionen.  
dem Ak Wachter: Patrick Schwarz, Michael Pronold und Andreas Biegerl für die Ausleihe diverser Geräte. Walter Meier für den täglichen Transport von flüssigem Stickstoff.  
bei Elisabeth „Lizzy“ Ederer für die Ordnung im Labor.  
bei Barbara Treitinger, Naziah und Manfred Muschiol für die morgendliche Diskussionsrunde.  
bei Elisabeth „Lizzy“ Ederer, Barbara Treitinger und Petra Lugauer für die Synthese von  $\text{Cp}^*\text{H}$ .  
bei Michael Bodensteiner als Ansprechpartner für kristallographische Probleme.  
bei Karin Kilgert für die Organisation der Chemikalienbestellungen.  
bei Thomas Schottenhammer und Dr. Thomas und Hubert Scheubeck für die Organisation der Abende ausserhalb der Arbeit  
bei Hannes Krauss für die Hilfe bei Computer-Problemen.
- Dr. Gabor Balazs für das gründliche Korrekturlesen meiner Arbeit.
- Herrn Dr. Burgemeister, Fritz Kastner, Annette Schramm und Georgine Stühler aus der NMR-Abteilung der Universität Regensburg für die Aufnahme der NMR-Spektren.
- Herrn Dr. Zabel und Sabine Stempfhuber aus der kristallographischen Abteilung für die Röntgenstrukturanalysen.
- Dr. Alexey Y. Timoshkin für die DFT-Rechnungen.
- Herrn Söllner und Herrn Kiermaier für die Aufnahme der Massenspektren.
- Bedanken möchte ich mich bei meiner Familie für die Unterstützung während meiner gesamten Studienzzeit.