

Untersuchungen zur Darstellung und Reaktivität von Lewis-Base-stabilisierten Phosphanylboranverbindungen

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



DISSERTATION

von

Diplom-Chemiker

Karl-Christian Schwan

aus Gernsbach

Regensburg 2006

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

Promotionsgesuch eingereicht am: 21.07.2006

Tag der mündlichen Prüfung: 14.09.2006

Vorsitzender: Prof. Dr. Rainer Winter

Prüfungsausschuss: Prof. Dr. Manfred Scheer

Prof. Dr. Henri Brunner

Prof. Dr. Burkhard 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.

Karl-Christian Schwan

Für Meine Mutter und Kathrin...

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juli 2002 bis März 2004 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe (TH) und von April 2004 bis Juli 2006 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Regensburg unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Manfred Scheer angefertigt.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Monomere Bor-Phosphor Verbindungen	3
1.2	Darstellung monomerer Bor-Phosphor Verbindungen	5
1.3	Oligomere Phosphanylborane	6
1.4	Polymere Phosphanylborane	7
2	Aufgabenstellung	9
3	Ergebnisse und Diskussion	10
3.1	Untersuchungen zur Halogenierung von Lewis-Säure/Base-stabilisiertem Phosphanylboran	10
3.1.1	Reaktionen von $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3)]$ (1) mit elementaren Halogenen	10
3.1.2	Halogenierung von $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3)]$ (1) mit Tetrahalogenomethanen (CX_4 , X = Cl, Br, I)	29
3.1.3	Umsetzungen von $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3)]$ (1) mit weiteren Halogenierungsmitteln	40
3.2	Das Lewis-Base-stabilisierte Phosphanylboran	42
3.2.1	Methoden zur Abspaltung der Lewis-Säure $[\text{W}(\text{CO})_5]$ an $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3)]$ (1)	43
3.2.2	Synthese und Charakterisierung von $\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (5)	45
3.2.3	Die Molekülstruktur von $\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (5)	50
3.3	Reaktivitätsuntersuchungen an $\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (5)	52
3.3.1	Umsetzung von $\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (5) mit Lewis-Säuren der Trielgruppe	52
3.3.2	Umsetzungen von $\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (5) mit SnCl_2 und $[(\text{CO})_5\text{WSnCl}_2\cdot 2\text{THF}]$	64
3.3.3	Umsetzung von $\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (5) mit Übergangsmetall Lewis-Säuren	68
3.3.4	Oxidation von $\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (5) mit Chalkogenen	77
3.3.5	Orientierende Untersuchungen zur Thermolyse von $\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (5) als Zugang zu höher aggregierten Phosphanylboranverbindungen	91
3.4	Untersuchungen zur Darstellung von Al_4P_4 -Käfigverbindungen	95

3.4.1	Umsetzung von $\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (5) mit Diisobutylalan	96
3.4.2	Umsetzung von $[(\text{CO})_5\text{WPH}_3]$ (21) mit $\text{H}_3\text{Al}\cdot\text{dmap}$ (22)	97
4	Experimenteller Teil	104
4.1	Arbeitstechnik	104
4.2	Spektroskopie	104
4.3	Ausgangssubstanzen.....	105
4.4	Umsetzung von $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3)]$ (1) mit elementaren Halogenen	106
4.4.1	Darstellung von $[\text{WI}_2(\text{CO})_4(\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3)]$ (2).....	106
4.4.2	Darstellung von $[\text{WBr}_2(\text{CO})_4(\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3)]$ (3a)	106
4.4.3	Darstellung von $[\text{WBr}_2(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3)]_2$ (3b)	107
4.4.4	Darstellung von $[\text{WBr}_2(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3)_2]$ (3c).....	108
4.4.5	Darstellung von $[\text{Et}_4\text{N}]\cdot[\text{WBr}_3(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3)]$ ($[\text{Et}_4\text{N}]^+[\textbf{3d}]^-$)	109
4.5	Umsetzung von $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3)]$ (1) mit Tetrahalogenomethanen CX_4 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)	110
4.5.1	Darstellung von $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{Cl}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3)]$ (4a)	110
4.5.2	Darstellung von $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{Br}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3)]$ (4b).....	111
4.6	Darstellung von $\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (5).....	111
4.7	Umsetzung von $\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (5) mit Lewis-Säuren.....	113
4.7.1	Darstellung von $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (6).....	113
4.7.2	Darstellung von $\text{Cl}_3\text{B}\cdot\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (7).....	114
4.7.3	Darstellung von $\text{Cl}_3\text{Ga}\cdot\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (8).....	115
4.7.4	Darstellung von $[\text{H}_3\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3][\text{BCl}_4]$ (9).....	116
4.7.5	Darstellung von $[\text{H}_3\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3][(\text{CO})_5\text{WSnCl}_3]$ (11).....	116
4.7.6	Darstellung von $[(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3)]$ (12).....	117
4.7.7	Darstellung von $[\text{Cu}_n\text{I}_n(\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3)_3]$ -Clustern ($n = 2$ (13a), 3 (13b)).....	118
4.8	Umsetzung von $\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (5) mit Chalkogenen.....	118
4.8.1	Darstellung von $(\text{HO})_2\text{P}(\text{O})\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (14).....	118
4.8.2	Darstellung von $\text{S}=\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (18)	119
4.8.3	Darstellung von $\text{Se}=\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (19)	120
4.9	Thermolyse von $\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (5)	121
4.10	Darstellung von $[\{(\text{Al}\cdot\text{dmap})\{\text{Al}(\text{H})\text{dmap}\}_3\}\{\mu_3\text{-}\{\text{PW}(\text{CO})_5\}\mu\text{-}\{\text{P}(\text{H})\text{W}(\text{CO})_5\}_3\}]$ (24).....	121

5	Kristallstrukturuntersuchungen	123
5.1	Allgemeines	123
5.2	$[\text{WI}_2(\text{CO})_4(\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3)]$ (2)	126
5.3	$[\text{WBr}_2(\text{CO})_4(\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3)]$ (3a)	128
5.4	$[\text{WBr}_2(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3)]_2$ (3b)	130
5.5	$[\text{WBr}_2(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3)_2]$ (3c)	133
5.6	$[\text{Me}_3\text{NH}]\cdot[\text{WBr}_3(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3)] \cdot \text{THF}$ ($[\text{Me}_3\text{NH}]^+[\mathbf{3d}]^- \cdot \text{THF}$)	135
5.7	$[\text{Et}_4\text{N}]\cdot[\text{WBr}_3(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3)]$ ($[\text{Et}_4\text{N}]^+[\mathbf{3d}]^-$)	138
5.8	$[\text{W}(\text{CO})_5(\text{Cl}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3)]$ (4a)	141
5.9	$[\text{W}(\text{CO})_5(\text{Br}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3)]$ (4b)	146
5.10	$\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (5)	148
5.11	$\text{H}_3\text{B}\cdot\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (6)	150
5.12	$\text{Cl}_3\text{B}\cdot\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (7)	152
5.13	$\text{Cl}_3\text{Ga}\cdot\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (8)	154
5.14	$[\text{H}_3\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3][\text{BCl}_4]$ (9)	156
5.15	$[\text{H}_3\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3][(\text{CO})_5\text{WSnCl}_3]$ (11)	158
5.16	$[(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3)]$ (12)	161
5.17	$[\text{Cu}_4(\mu\text{-I})_2(\mu_3\text{-I})_2(\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3)_3]$ (13a)	163
5.18	$[\text{Cu}_3(\mu\text{-I})(\mu_3\text{-I})_2(\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3)_3]$ (13b)	166
5.19	$(\text{HO})_2\text{P}(\text{O})\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (14)	169
5.20	$\text{S}=\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (18)	171
5.21	$\text{Se}=\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (19)	173
5.22	$[\{(\text{Al}\cdot\text{dmap})\{\text{Al}(\text{H})\text{dmap}\}_3\}\{\mu_3\text{-}\{\text{PW}(\text{CO})_5\}\mu\text{-}\{\text{P}(\text{H})\text{W}(\text{CO})_5\}_3\}]$ (24)	175
6	Zusammenfassung	180
6.1	Reaktivitätsuntersuchungen an $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3)]$ (1)	180
6.2	Darstellung von $\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (5)	182
6.3	Umsetzungen ausgehend von $\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (5)	183
6.4	Darstellung einer neuen Al_4P_4 -Käfigverbindung	186

7	Anhang	187
7.1	Ergebnisse quantenchemischer Rechnungen	187
7.2	Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen	187
7.3	Indizierung von NMR-Spektren.....	188
7.4	Indizierung von IR- Spektren.....	189
7.5	Verzeichnis der Verbindungen.....	189
8	Literaturverzeichnis.....	191

*„In der Wissenschaft gleichen wir alle nur den Kindern,
die am Rande des Wissens hier und da einen Kiesel aufheben,
während sich der weite Ozean des Unbekannten vor unseren Augen erstreckt.“*



Isaac Newton

1 Einleitung

Das Interesse an der Chemie zwischen den Elementen der 13. und 15. Gruppe richtet sich vor allem auf die Elemente des Bors und Stickstoffs und wird durch den vielfältigen Einsatz von hexagonalem Bornitrid (α -Bornitrid) als Hochtemperaturmaterial (Schleifmittel, Keramik, Auskleidung von Raketenbrennkammern) geprägt.^[1] Von akademischem Interesse ist die Analogie zu den Verbindungen des Kohlenstoffs, da isoelektronische Parallelen zwischen diesen und Bor-Stickstoffhaltigen Verbindungen vorhanden sind. Tatsächlich stimulierte dies in verschiedenen Bereichen der anorganischen Chemie zahlreiche Versuche um zu bekannten organischen Verbindungen die analogen B-N-Verbindungen zu synthetisieren (Abb. 1).

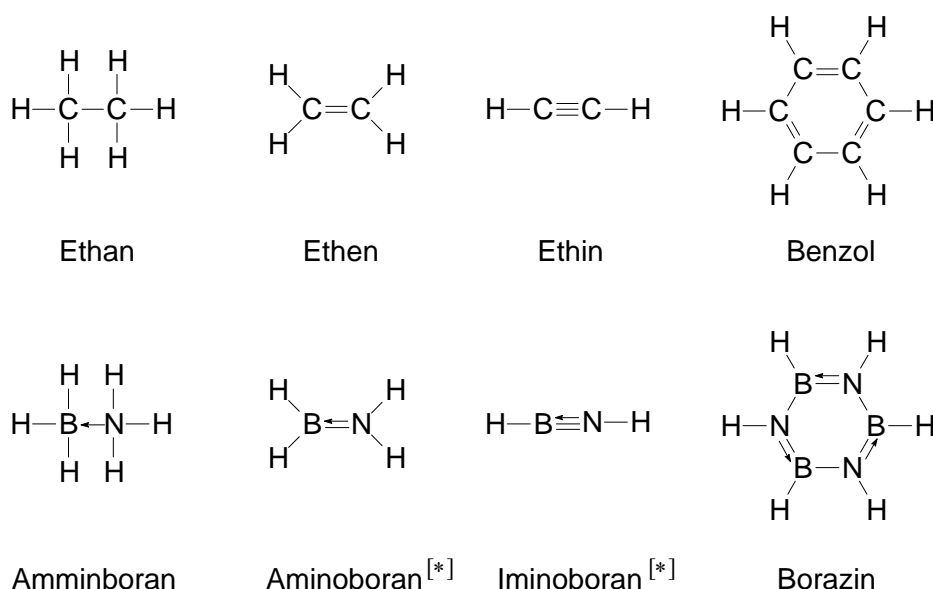


Abbildung 1: Isoelektronische B-N- und C-C-Verbindungen.^[*]

Bekanntester Vertreter stellt das im Jahre 1926 durch *Stock et. al.* synthetisierte Borazin, das so genannte „anorganische Benzol“ dar. Aber auch zahlreiche Alkan-, Alken- und Alkin-analoge Verbindungen konnten im Laufe der Zeit synthetisiert werden.^[1-4]

Obwohl die strukturellen Parallelen in den meisten Fällen sehr ausgeprägt sind, weist die Bor-Stickstoff-Bindung, aufgrund unterschiedlicher Elektronegativitäten beider Elemente, einen deutlichen heteropolaren Bindungscharakter auf. Dies führt hinsichtlich der chemischen Eigenschaften (Addition, Bindungsspaltung, etc.) zu einem deutlichen Unterschied zu den isoelektronischen Kohlenstoffverbindungen.^[1]

[*] Die Amino- und Iminoboranverbindung sind bisher lediglich spektroskopisch nachgewiesen.

Bei den Alkenanalogen monomeren Verbindungen des Typs R_2BNR_2 führt zudem das Elektronendefizit des Boratoms und das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms, neben dem Vorliegen einer polaren σ -Bindung, zu einer dativen π -Bindung.^[2] Infolgedessen ist bei Raumtemperatur die monomere Stammverbindung H_2BNH_2 nicht stabil, sondern bildet durch intermolekulare Assoziation (Kopf-Schwanz-Oligomerisierung) höher aggregierte Verbindungen. Bei der Synthese der monomeren Verbindungen werden deshalb sterisch anspruchsvolle Substituenten verwendet, was zu stabilen Aminoboranen der allgemeinen Formel R_2BNR_2 ($R = H, \text{Alkyl, Aryl, Halogen, Silyl}$) führt. Die Reaktivität der zu Acetylen analogen Iminoboranverbindung $HBNH$ ist deutlich höher als die von Aminoboran, weshalb die Existenz von $HBNH$ bisher nur in Plasmaentladungsexperimenten, mit einer Lebensdauer im Bereich einer hundertstel Millisekunde, nachgewiesen werden konnte.^[4]

Das Interesse an monomeren Verbindungen des Typs R_2BPR_2 , in denen Bor an das schwere Element Phosphor der Pnicogengruppe gebunden ist, hat sich im Gegensatz dazu erst in jüngster Zeit entwickelt. Einer der Gründe ist das jüngst erwachte bindungstheoretische Interesse an diesen Verbindungen.^[1] Ein weiterer Grund war der erschwerte präparative Zugang durch die geringere Stabilität einer Bor-Phosphor-Mehrfachbindung (vgl. Abb. 2), was durch eine höhere Inversionsbarriere des dreibindigen Phosphoratoms verursacht wird. Folglich haben einfache monomere Systeme wie R_2BPR_2 , durch das Vorhandensein des freien Elektronenpaares am Phosphoratom und des leeren Orbitals am Boratom, im Vergleich zu den entsprechenden Bor-Stickstoff Verbindungen, eine viel höhere Tendenz zur Kopf-Schwanz-Oligomerisierung (Donor-Akzeptor-Wechselwirkung). Gewöhnlich führt dies zu stabilen, im Allgemeinen σ -gebundenen Oligomeren und Polymeren mit geringer Reaktivität, wie erste Untersuchung zu diesen Verbindungen zeigten (Abb. 2).^[2, 4]

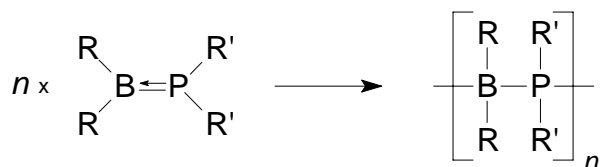


Abbildung 2: Kopf-Schwanz-Oligomerisierung monomerer Bor-Phosphor Verbindungen.

Obwohl dieses Verhalten einerseits die Darstellung monomerer Bor-Phosphor Verbindungen erschwert, kann es andererseits zur gezielten Darstellung kleinerer oligomerer und polymerer Einheiten, bis hin zum 13/15-Halbleiter Borphosphid dienen. Daher stellt die Entwicklung neuer Konzepte zur Synthese flüchtiger monomerer Bor-Phosphor Präkursoren eine besondere Herausforderung dar.^[5]

1.1 Monomere Bor-Phosphor Verbindungen

Für monomere Bor-Phosphor Verbindungen sind die in Abbildung 3 dargestellten Strukturtypen (A bis C) bekannt. Einfachste Vertreter sind die leicht zugänglichen, thermisch sehr stabilen Lewis-Säure/Base Addukte $R_3B \leftarrow PR_3$ (Typ A), bei denen sowohl das Phosphor- als auch das Boratom vierfach koordiniert vorliegen. Von dieser Verbindungsklasse existieren zahlreiche Vertreter. Im Folgenden soll auf diesen Typus nicht näher eingegangen werden.^[4, 6, 7]

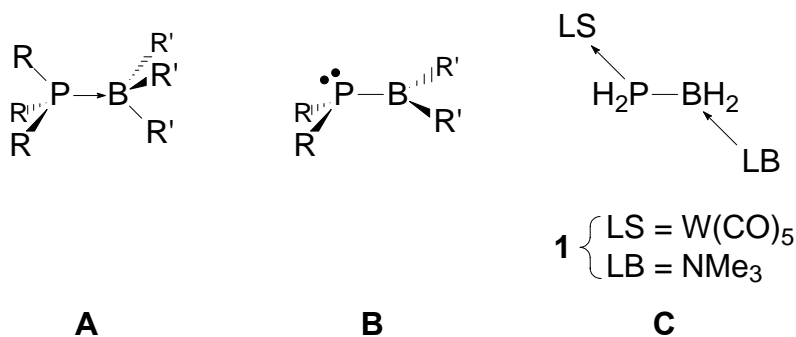


Abbildung 3: Strukturtypen monomerer Bor-Phosphor Verbindungen.

Von größerem Interesse sind solche monomeren Bor-Phosphor Verbindungen bei denen sowohl das Pnicogen als auch das Triel dreifach koordiniert sind (Typ B). Aufgrund des freien Elektronenpaares am Phosphoratom und des leeren Akzeptororbitals am Boratom führt dies, ohne sterische und elektronische Absättigung mit geeigneten Substituenten, durch Kopf-Schwanz-Oligomerisierung zur Bildung höherer aggregierter Verbindungen (vgl. Abb. 2).^[2] Durch geeignete Wahl von sterisch anspruchsvollen organischen Substituenten kann die intermolekulare Aggregation unterbunden werden. Dies führt innerhalb der monomeren Verbindungen neben dem Vorliegen einer σ -Bindung zu einem π -Bindungsanteil, verursacht durch $p_\pi-p_\pi$ -Wechselwirkung.^[6, 8] Da der Kovalenzradius eines Boratoms wesentlich kleiner ist als der von Phosphor reichen dort weniger sterisch anspruchsvolle Substituenten zur Blockierung des leeren Akzeptororbitals aus, um eine Annäherung von σ -Donoren zu verhindern. Mehrere Arbeitsgruppen konnten zeigen, dass die Koordinationszahl am Boratom bei Verwendung zweier Substituenten mit der Raumerfüllung in der Größenordnung von Mesitylgruppen auf drei begrenzt bleibt. Es sei allerdings erwähnt, dass bei solchen Gruppen die Vermeidung der Assoziation dominierend auf sterischen Effekten beruht.^[6] Alternativ

dazu kann auch eine elektronische Absättigung durch Substituenten mit π -Donor-Charakter, wie z.B. bei Amiden, erfolgen. Diese Spezies bilden durch Überlappung des freien Elektronenpaares am Stickstoffatom und dem leeren Akzeptororbital am Boratom eine π -Bindung aus, die stärker ist als die konkurrierende Überlappung des freien Elektronenpaares des Phosphoratoms.^[6]

Die erste Verbindung vom Typ **B** stellt die mit vier Phenylgruppen substituierte Bor-Phosphor Verbindung Ph_2PBPh_2 dar und wurde erstmals 1961 von *Coates* und *Livingstone* beschrieben.^[9] In den folgenden Jahren wurden zahlreiche Verbindungen dieser Art, vor allem durch die Arbeitsgruppen um *H. Nöth*, *R. T. Paine* und *P. P. Powers*, synthetisiert.^[2]

Durch Verwendung geeigneter Substituenten am Boratom ($-\text{N}(\text{}^i\text{Pr})_2$, $-\text{NPh}_2$, $-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$), die bei diesem sowohl für eine sterische als auch elektronische Absättigung sorgen, können monomere Bor-Phosphor Verbindungen erhalten werden, bei denen am Phosphoratom gänzlich auf eine sterische Abschirmung verzichtet werden kann (Abb. 4).^[2, 6]

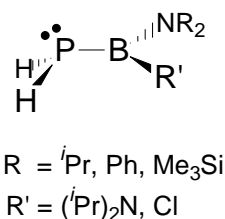


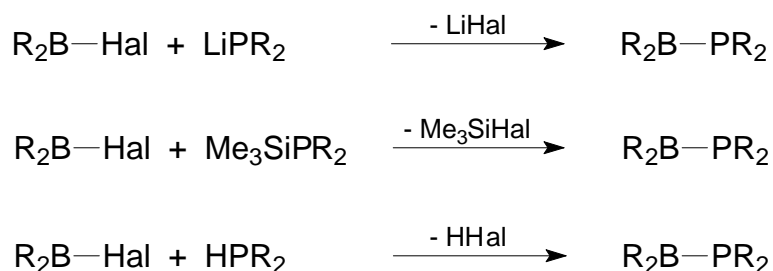
Abbildung 4: Verbindungen vom Typ **B** mit substituentenfreiem Phosphoratom.

Da die monomere, substituentenfreie Stammverbindung H_2PBH_2 wegen einer auftretenden Kopf-Schwanz-Oligomerisierung bisher nicht synthetisiert werden konnte, wurde im eigenen Arbeitskreis ein Konzept zur Stabilisierung entwickelt. Durch gleichzeitige Verwendung einer Lewis-Säure ($[\text{W}(\text{CO})_5]$) und Lewis-Base (NMe_3) an H_2PBH_2 werden sowohl das freie Elektronenpaar als auch das Akzeptororbital blockiert (Typ **C**). Dadurch wird die Bildung höher aggregierter Bor-Phosphor Verbindungen verhindert und ermöglicht die Stabilisierung der monomeren Stammverbindung des Phosphanylborans, die ohne organische Substituenten am Bor-Phosphor-Grundkörper auskommt.^[10]

1.2 Darstellung monomerer Bor-Phosphor Verbindungen

Die Darstellung der Bor-Phosphor Addukte (Typ **A**) erfolgt durch einfache Umsetzung der Lewis-Säure R_3P mit der Lewis-Base BR_3 .

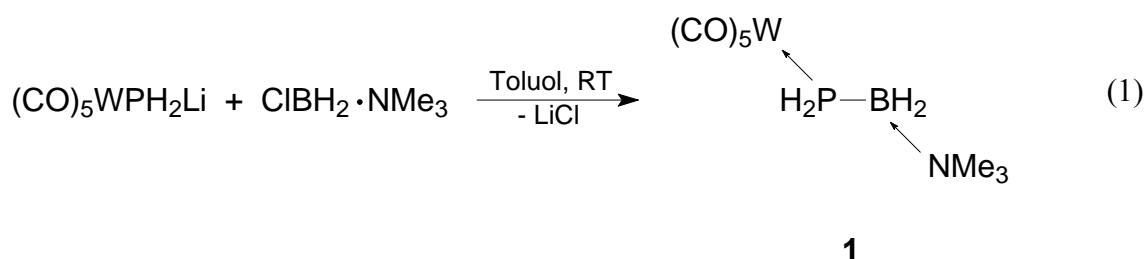
Die Darstellung von Phosphinoboranen mit der Koordinationszahl drei (Typ **B**) erfordert hingegen andere Methoden, wie die drei in Schema 1 dargestellten Synthesewege zeigen.



Schema 1: Synthesewege zur Darstellung monomerer Phosphinoborane vom Typ **B**.

Die am weitesten verbreitete Synthese für Phosphinoborane ist die Lithiumsalzeliminierung zwischen Borhalogeniden und lithiierten Phosphanverbindungen, da letztere durch einfache Synthesemethoden hergestellt werden können. Als äußerst leistungsfähig haben sich auch die (Me_3SiCl) - und die Halogenwasserstoffeliminierung benachbarter $R_2P(SiMe_3)/HalBR_2$ und $R_2PH/HalBR_2$ Verbindungen erwiesen.^[2, 6]

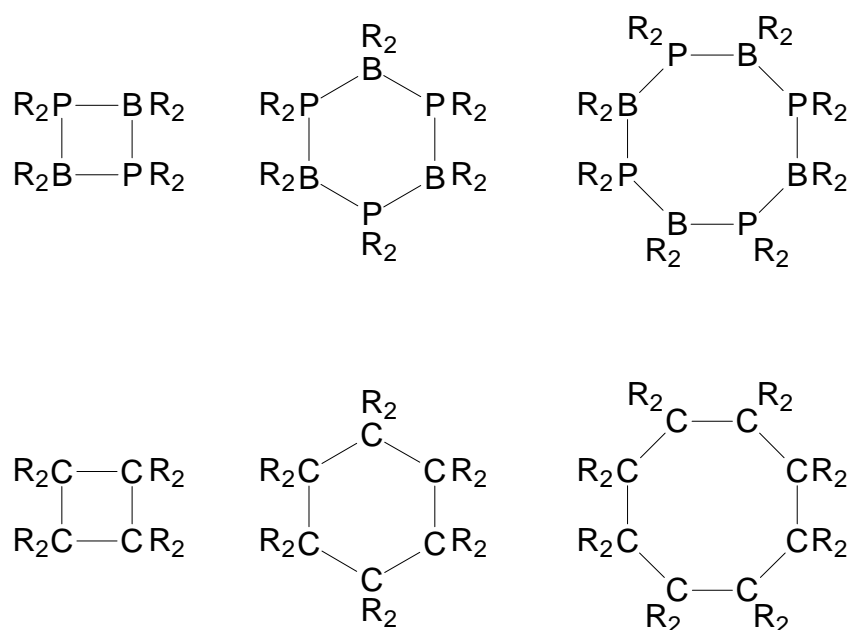
Die Darstellung des im eigenen Arbeitskreis synthetisierten Lewis-Säure- und Lewis-Base-stabilisierten Phosphanylborans vom Typ **C** erfolgt über eine Salzeliminierung, durch Umsetzung von $[(CO)_5WPH_2Li]$ mit $ClBH_2 \cdot NMe_3$, wie in Gleichung (1) gezeigt.^[10]



1.3 Oligomere Phosphanylborane

Im vorausgegangenen Kapitel wurde gezeigt, dass monomere Bor-Phosphor Verbindungen des Typs R_2PBR_2 ohne sterische und/oder elektronische Abschirmung intermolekular aggregieren. Dabei bilden sie meist sehr stabile Vier-, Sechs- und Achtringe mit vierfach koordinierten Bor- und Phosphoratomen der allgemeinen Formel $(R_2PBR_2)_n$ ($n = 2, 3, 4$) (Schema 2).^[3]

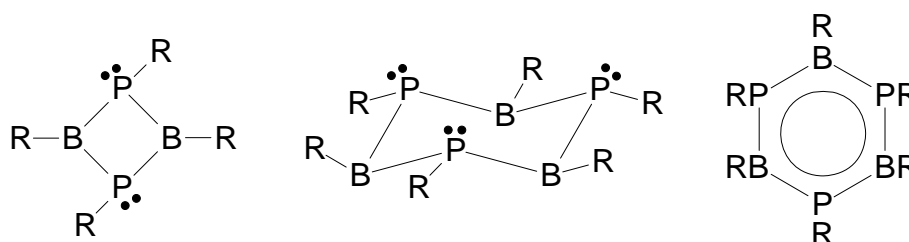
Diese Verbindungen sind formal isostrukturell zu gesättigten, cyclischen organischen Verbindungen wie Cyclobutan, -hexan und -octan.



Schema 2: Oligomere Bor-Phosphor Strukturtypen und ihre Kohlenstoffanaloga.

Die wichtigsten Vertreter mit organischen Substituenten R wurden von den Arbeitsgruppen um Powers $[(Ph_2BP(H)^tBu)_2]$, Karsch $[(^tBu(H)BP^tBu)_2]$, Manners $[(H_2BPPh)_4]$, Nöth und Paine $[(^tBu(H)BP^tBu)_2]$ synthetisiert.^[5, 11, 14c, g]

Ähnlich wie bei den Monomeren existieren auch bei den cyclischen Oligomeren einige Verbindungen mit dreifach koordinierten Bor- und Phosphoratomen. Genau wie diese besitzen sie ein freies Elektronenpaar und ein leeres Akzeptororbital. Folglich muss die Stabilisierung dieser Verbindungen durch sterische und elektronische Absättigung mit geeigneten Substituenten erfolgen. Meist verwendet man auch hier Aminosubstituenten ($-NR_2$) und/oder sterisch anspruchsvolle organische Reste R. Die wichtigsten Vertreter mit alternierender Bor-Phosphor Anordnung sind Vier- und Sechsringverbindungen (Schema 3).



Schema 3: Schematische Darstellung oligomerer Vier- und Sechsringverbindungen.

Die Vierringverbindungen sind meist planar, besitzen jedoch am Phosphoratom eine pyramidale Geometrie, die die geringe Tendenz dieser Verbindungen zur $p\pi-p\pi$ -Überlappung aufzeigt.

Die Sechsringverbindungen mit dreifach koordinierten Phosphor- und Boratomen sollten formal isostrukturell zu Benzol sein. Meist findet man aber nichtaromatische, sesselförmige Verbindungen (z.B. $(^i\text{Pr}_2\text{NBPH})_3$). Erst durch geeignete Wahl sterisch anspruchsvoller Substituenten R können planare Sechsringe mit delokalisierten Elektronen erhalten werden, von denen bisher wenige Beispiele bekannt sind (z.B. $(\text{MesBP}cyclo-\text{C}_6\text{H}_{11})_3$).

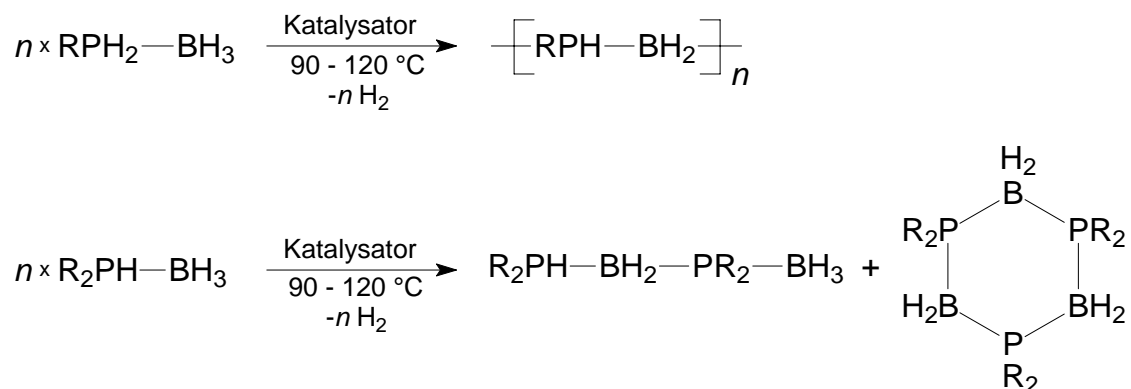
Des Weiteren existieren zahlreiche cyclische Oligomere mit nicht alternierender Bor-Phosphor Anordnung des Ringgerüsts, wie z.B. $\text{B}_2\text{P}_2\text{R}_4$, B_3PR_4 , BP_3R_4 , $\text{B}_3\text{P}_3\text{R}_6$, $\text{B}_4\text{P}_2\text{R}_6$, BP_2R_3 , B_2PR_3 , B_4PR_5 und $\text{B}_6\text{P}_2\text{R}_8$.^[3, 6, 12]

1.4 Polymere Phosphanylborane

Untersuchungen zur Darstellung polymerer Phosphanylborane begannen schon in den 50er und 60er Jahren, die durch die hohe thermische Stabilität, Oxidations- und Hydrolysebeständigkeit solcher Verbindungen motiviert wurden. Die Darstellung erfolgte zur damaligen Zeit durch thermisch induzierte Wasserstoffeliminierung an Phosphanylboran Addukten. Bei Temperaturen um 180-200 °C eliminieren diese Wasserstoff unter gleichzeitiger Bildung höher aggregierter Verbindungen. Allerdings waren die Ausbeuten an polymeren und oligomeren Phosphanylboranen sehr gering, weshalb das Interesse in den folgenden Jahren schwand.^[13]

Erst die Methode der katalytischen Wasserstoffeliminierung durch Übergangsmetalle an Phosphinoboranen primärer und sekundärer Phosphane führte in jüngster Zeit zu einer Renaissance dieser Verbindungen, geprägt vor allem durch die Arbeitsgruppe um I. Manners (Schema 4).^[14]

Die Reaktion von RPH_2BH_3 führt zu polymeren Verbindungen, wohingegen bei Phosphinoboranen mit sekundärem Phosphan (R_2PHBH_3) zusätzlich die Bildung von oligomeren Einheiten beobachtet werden kann.



Schema 4: Katalytische Wasserstoffeliminierung an Phosphanylboranen mit primärem und sekundärem Phosphan.

Als Katalysatoren werden hauptsächlich Rhodium-(I)-katalysatoren und elementares Rhodium eingesetzt, aber auch $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}$ findet als Katalysator Verwendung, wie die Arbeitsgruppe um *J.-M. Denis* zeigen konnte.^[15]

2 Aufgabenstellung

Wie dem bisherigen Kenntnisstand zu entnehmen ist, sind zahlreiche monomere

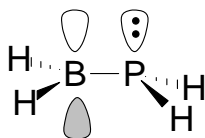
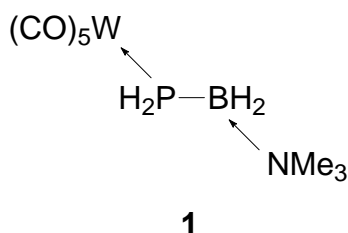


Abbildung 5: Monomere H_2PBH_2 -Stammverbindung.

Bor-Phosphor Verbindungen synthetisiert und untersucht worden. Bis jetzt konnte jedoch die monomere substituentenfreie H_2PBH_2 -Stammverbindung, wegen ihrer Tendenz zur Oligomerisierung, weder synthetisiert noch in Matrixexperimenten nachgewiesen werden (Abb. 5). Ein im eigenen Arbeitskreis entwickeltes

Konzept zur Stabilisierung der substituentenfreien Stammverbindung beruht auf elektronischer Absättigung des freien Elektronenpaares und des Akzeptororbitals durch gleichzeitige Verwendung einer Lewis-Säure und -Base.^[10] Dabei finden Wolframpentacarbonyl als Lewis-Säure und Trimethylamin als Lewis-Base Verwendung.



Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Verbindung $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3)]$ (**1**) bezüglich Reaktionsverhalten gegenüber verschiedenen Halogenierungsmitteln untersucht.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit bestand in der Synthese des nur durch eine Lewis-Base stabilisierten Phosphanylborans ($\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3$), und dieses gegebenenfalls auf das Reaktivitätsverhalten zu untersuchen. Voruntersuchungen ergaben, dass die direkte Darstellungsmethode über $\text{dme}\cdot\text{PH}_2\text{Li}$ und $\text{ClBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ durch LiCl -Eliminierung nicht zum Erfolg führt. Aufgrund dessen soll die Abspaltung der Lewis-Säure $[\text{W}(\text{CO})_5]$ an Verbindung **1** zur nur Lewis-Base-stabilisierten Verbindung $\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ führen.

3 Ergebnisse und Diskussion

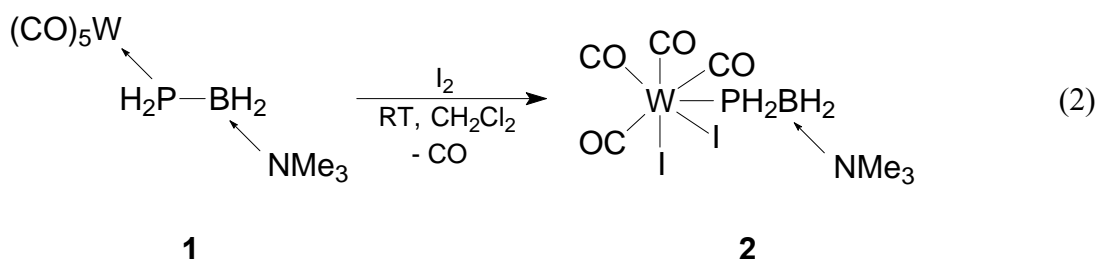
3.1 Untersuchungen zur Halogenierung von Lewis-Säure/Base-stabilisiertem Phosphanylboran

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit soll die Reaktivität des im Arbeitskreis synthetisierten Lewis-Säure/Base-stabilisierten Phosphanylborans $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3)]$ (**1**) gegenüber Halogenierungsreagenzien untersucht werden. Als Halogenierungsmittel werden elementare Halogene, Tetrahalogenomethane, Chlorwasserstoff, *N*-Bromsuccinimid und Phosphorpentachlorid verwendet.

3.1.1 Reaktionen von $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3)]$ (**1**) mit elementaren Halogenen

3.1.1.1 Synthese und Charakterisierung von $[\text{WI}_2(\text{CO})_4(\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3)]$ (**2**)

Zur Untersuchung der Reaktivität von $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3)]$ (**1**) gegenüber elementaren Halogenen wurde dieses in CH_2Cl_2 gelöst und mit einer äquimolaren Menge elementarem Iod umgesetzt. Nach Aufarbeitung kann bei $-25\text{ }^\circ\text{C}$ die Verbindung $[\text{WI}_2(\text{CO})_4(\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3)]$ (**2**) in guten Ausbeuten kristallin erhalten werden (Gl. (2)).



Die Umsetzung von Verbindung **1** mit Iod führt zur Substitution eines Carbonylliganden am Wolframatom und folglich zu einer selektiven Halogenierung am $[\text{W}(\text{CO})_5]$ -Fragment.

Dadurch wird die Koordinationszahl des Wolframatoms von sechs auf sieben erhöht, unter gleichzeitiger Erhöhung der formalen Oxidationsstufe ($\pm 0 \rightarrow +\text{II}$).

Isolierte Kristalle von **2** sind bei $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter Schutzgasbedingungen stabil. Bei Lichteinwirkung zersetzen sie sich jedoch unter Schwarzfärbung.

Die Verbindung zeigt im ^1H -NMR-Spektrum die Signale der Trimethylamingruppe (NMe_3) bei $\delta = 2,81\text{ ppm}$ als Singulett. Die beiden Protonen der Phosphanylgruppe sind als ein Dublett von Multipletts bei $\delta = 4,24\text{ ppm}$ ($^1J_{\text{HP}} = 333\text{ Hz}$) zu erkennen, was durch die Kopplung mit dem Phosphoratom und den Wasserstoffatomen der Boranylgruppe verursacht wird. Das Signal der Wasserstoffatome der Boranylgruppe konnte aufgrund des Quadrupolmomentes der ^{11}B -Kerne und der damit einhergehenden Linienverbreiterung nicht detektiert werden.^[*]

Im ^{31}P -NMR-Spektrum von **2** ist ein breites Triplett bei $\delta = -150,3\text{ ppm}$ ($^1J_{\text{PH}} = 333\text{ Hz}$) für die PH_2 -Gruppe zu beobachten. Die Kopplung mit dem Boratom führt jedoch nicht zur erwarteten Feinaufspaltung des Signals in ein 1:1:1:1 Quartett,^[+] sondern lediglich zu einer starken Verbreiterung (Halbwertsbreite $\approx 150\text{ Hz}$). Auch im protonenentkoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum ist diese Kopplung nicht aufgelöst.

Sowohl das protonengekoppelte als auch das -entkoppelte ^{11}B -NMR-Spektrum zeigen ein breites Signal bei $\delta = -9,4\text{ ppm}$. Im ^{11}B -NMR-Spektrum ist zwar eine Triplettaufspaltung erkennbar, aber die exakte Kopplungskonstante lässt sich nicht ermitteln.

Das IR-Spektrum von **2** zeigt neben den Banden der BH-Valenzschwingungen ($2424, 2401\text{ cm}^{-1}$) und PH-Valenzschwingungen ($2340, 2300\text{ cm}^{-1}$) vier weitere charakteristische CO-Valenzschwingungsbanden bei $2072, 2021, 1981\text{ und }1948\text{ cm}^{-1}$. In der Literatur findet man für Umsetzungen $[\text{W}(\text{CO})_5]$ -stabilisierter Phosphanverbindungen $[(\text{CO})_5\text{WPR}_3]$ ($\text{R} = \text{H, Me, Ph}$) mit elementarem Iod einen analogen Reaktionsverlauf unter Bildung von $[\text{WI}_2(\text{CO})_4\text{PR}_3]$. Zahlreiche Verbindungen dieses Typs konnten von *H. Vahrenkamp* synthetisiert und spektroskopisch charakterisiert werden. Für die Verbindung $[\text{WI}_2(\text{CO})_4\text{PPh}_3]$ findet man Werte für die CO-Valenzschwingungsbanden von $2086, 2028, 1984\text{ und }1958\text{ cm}^{-1}$, die mit denen für **2** gut übereinstimmen.^[16]

[*] Das Element Bor besteht aus zwei Isotopen mit unterschiedlichen Kernspins: ^{11}B : $I = 3/2$ (80,42 %), ^{10}B : $I = 3$ (19,58 %).

[+] Anzahl der Linien n eines Signals: $n = 2Im + 1$ (I = Kernspin, m = Anzahl koppelnder Nachbarkerne). Mit einem benachbarten ^{11}B -Kern ergibt sich für das Phosphoratom ein Quartett gleicher Intensität.

Die Molekülstruktur von $[\text{WI}_2(\text{CO})_4(\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3)]$ (**2**)

Aus Dichlormethan erhält man bei $-25\text{ }^\circ\text{C}$ für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **2** in Form gelber Plättchen. Verbindung **2** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 6 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in der Legende angegeben.

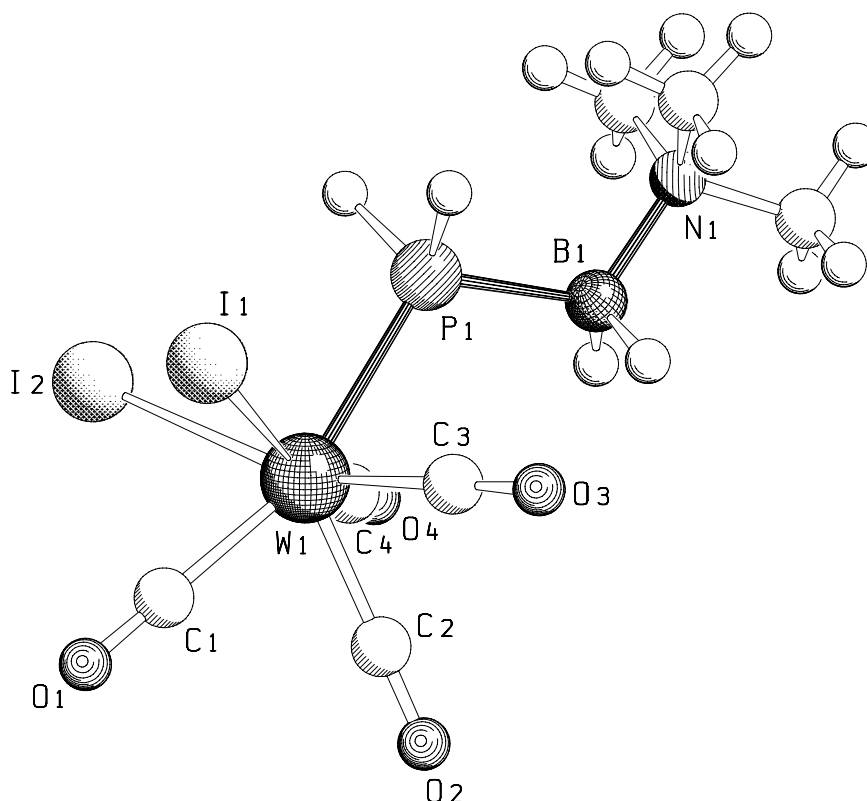


Abbildung 6: Molekülstruktur von $[\text{WI}_2(\text{CO})_4(\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3)]$ (**2**) im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: W(1)-P(1) 2,5746(19), P(1)-B(1) 1,968(9), N(1)-B(1) 1,593(11), W(1)-C(1) 2,050(8), W(1)-C(2) 1,988(8), W(1)-C(3) 2,027(7), W(1)-C(4) 2,039(8), W(1)-I(1) 2,8452(8), W(1)-I(2) 2,8660(8); I(1)-W(1)-C(4) 156,7(2), C(1)-W(1)-C(3) 113,0(3), P(1)-W(1)-C(3) 75,27(19), I(2)-W(1)-P(1) 90,41(6), I(2)-W(1)-C(1) 76,8(2), P(1)-B(1)-N(1) 116,5(6), I(2)-W(1)-C(3) 159,63(17), I(1)-W(1)-C(4) 156,7(2).

Zentrales Strukturmotiv ist eine $\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ -Einheit, die über das freie Elektronenpaar an ein $[\text{WI}_2(\text{CO})_4]$ -Fragment koordiniert. Der W(1)-P(1)-Abstand verlängert sich mit 2,575(2) \AA durch die Halogenierung um 0,033(2) \AA im Vergleich zum Edukt **1** (2,542(2) \AA). Da der zum Phosphanylboranfragment *trans*-ständige Ligand (C(1)O(1)) unverändert bleibt,

ist der Grund für die Bindungsverlängerung in der Erhöhung der Koordinationszahl am Metallatom sowie in dem Wechsel der formalen Oxidationsstufe des Wolframatoms von ± 0 auf $+II$ zu finden. Letzteres reduziert die Elektronendichte am Wolframatom, was zu einer verringerten $W(1) \rightarrow P(1)-\pi$ -Rückbindung mit einhergehender Bindungsverlängerung führt.

Das Phosphanylboranfragment selbst bleibt durch die Halogenierung am Wolframatom im Vergleich zur Ausgangsverbindung **1** in Abständen und Winkeln nahezu unverändert.

Die sieben Liganden am Metallatom, bestehend aus vier CO-, zwei Iodid- und einem $H_2PBH_2 \cdot NMe_3$ -Liganden, besetzen die Ecken eines überdachten, verzerrten Oktaeders wie in Abbildung 7 gezeigt.^[*]

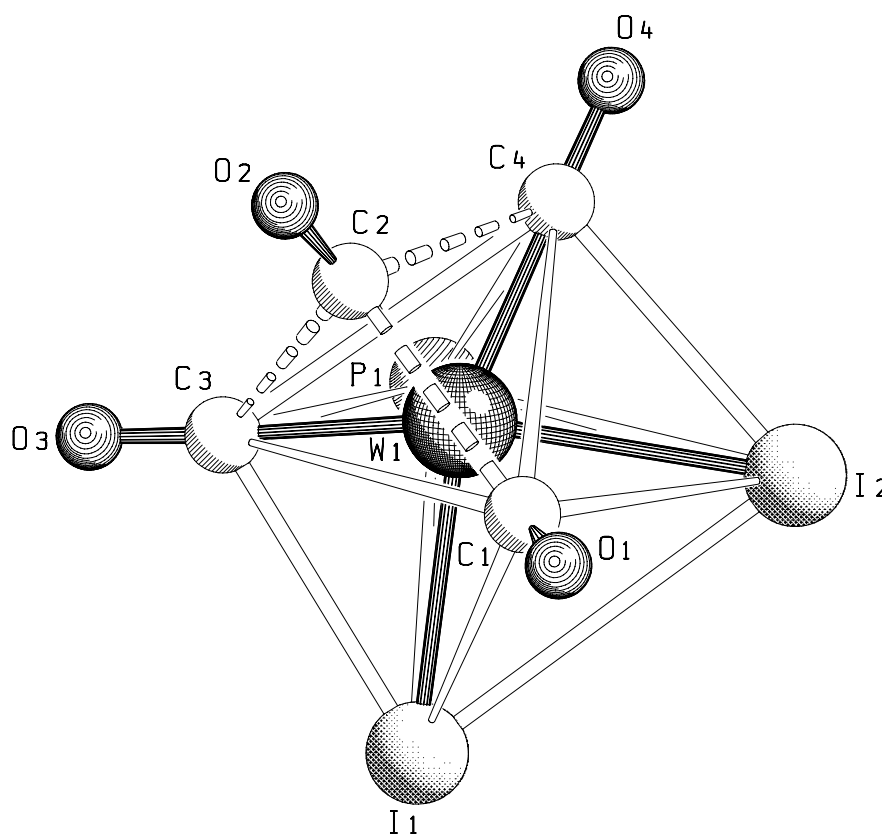


Abbildung 7: Polyederdarstellung der Liganden um das zentrale Wolframatom. Der Übersichtlichkeit wegen wurde von dem $H_2PBH_2 \cdot NMe_3$ -Fragment nur das Phosphoratom dargestellt.

Die fast planare Grundfläche (Winkelsumme: $355,48^\circ$) des Koordinationspolyeders um das zentrale Wolframatom wird von den Atomen C(1), C(3), P(1) und I(2) aufgespannt. Die Überdachung der C(1)-C(3)-C(4)-Dreiecksfläche durch die C(2)O(2)-Gruppe führt zu einer verzerrten Oktaedergeometrie und zur Abwinkelung der angrenzenden Liganden.

[*] Liganden werden unabhängig von der Anzahl ihrer Atome als punktförmig angenommen.

Am stärksten wirkt sich dies auf die zur Grundfläche senkrecht stehende C(4)O(4)-Gruppe aus. Daher beträgt der I(1)-W(1)-C(4)-Winkel zwischen den axialen Atomen $156,7(2)^\circ$ und nicht wie im idealen Oktaeder 180° . Aus dem gleichen Grund erfolgt eine Winkelaufweitung von $23,0^\circ$ zwischen den zur Grundfläche gehörenden Atomen C(1), W(1) und C(3) ($113,0(3)^\circ$). Die der überdachenden Dreiecksfläche C(1)-C(3)-C(4) gegenüberliegenden Winkel bleiben unbeeinflusst und liegen nahe dem idealen inneren Oktaederwinkel von 90° .

Der durchschnittliche Wolfram-Iod-Abstand ist mit $2,856(2) \text{ \AA}$ im selben Bereich, wie die in der Literatur für carbonylhaltige-W(II)-Diiodid-Verbindungen gefundenen Werte ($[\text{WI}_2(\text{CO})_4\text{PPh}_3]$: $2,845(2) \text{ \AA}$; $[\text{WI}_2(\text{CO})_2(\text{tBuNC})_3]$: $2,867(5) \text{ \AA}$).^[16, 17]

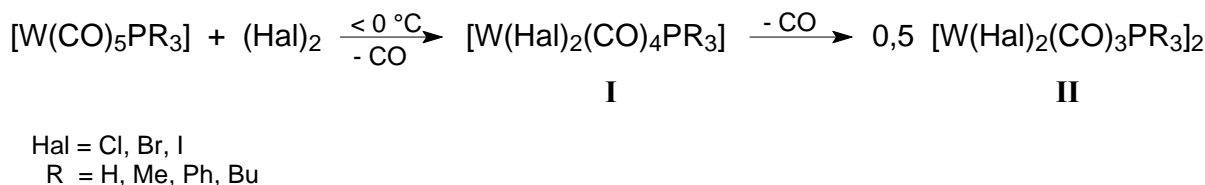
Die Carbonylliganden nehmen zueinander eine *cis*-ständige Position ein. Die C(2)O(2)-Gruppe besetzt die überdachende Position ohne *trans*-ständigen Liganden. Man findet dort mit $1,988(8) \text{ \AA}$ im Vergleich zu den übrigen Carbonylliganden den kürzesten W-C-Abstand. Der mit $2,050(8) \text{ \AA}$ längste Abstand ist bei der Carbonylgruppe C(1)O(1) mit *trans*-ständigem $\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ -Liganden zu finden. Die W-C-Abstände der Carbonylgruppen C(3)O(3) und C(4)O(4) zum zentralen W(1)-Atom liegen mit $2,027(7) \text{ \AA}$ und $2,039(8) \text{ \AA}$ dazwischen.

Die Anordnung der Liganden um das zentrale Wolframatom und die W-C-Abstände hängen von den σ -Donor- und π -Akzeptorfähigkeiten der einzelnen Liganden ab. Die Carbonylgruppen, als stärkste π -Akzeptorliganden dieser Reihe, nehmen deshalb die überdachende Position ohne *trans*-ständigen Liganden ein sowie solche Positionen mit einem Iodidatom (reiner σ -Donorligand) in *trans*-ständiger Position. Im Vergleich zur Ausgangsverbindung **1** erhalten die Carbonylliganden durch diese Anordnung eine erhöhte π -Rückbindung. Die C(1)O(1)-Carbonylgruppe bleibt durch die Iodierung unbeeinflusst, da im Vergleich zu **1** weiterhin das *trans*-ständige Phosphanylboranfragment als konkurrierender π -Akzeptor vorhanden ist.

3.1.1.2 Umsetzungen von $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3)]$ (**1**) mit elementarem Brom

Die Erkenntnis, dass die Umsetzung von $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3)]$ (**1**) mit elementarem Iod zu einer Halogenierung am Wolframatom führt, soll im Folgenden auf Brom als Halogenierungsmittel übertragen werden. Entsprechende Halogenierungsreaktionen an $[\text{W}(\text{CO})_5]$ -stabilisierten einfachen Phosphanverbindungen des Typs $[(\text{CO})_5\text{WPR}_3]$ wurden bereits Anfang der achtziger Jahre von H. Vahrenkamp *et. al.* durchgeführt. Die damals gewonnen Erkenntnisse zeigten, dass bei der Umsetzung einer stöchiometrischen Menge an

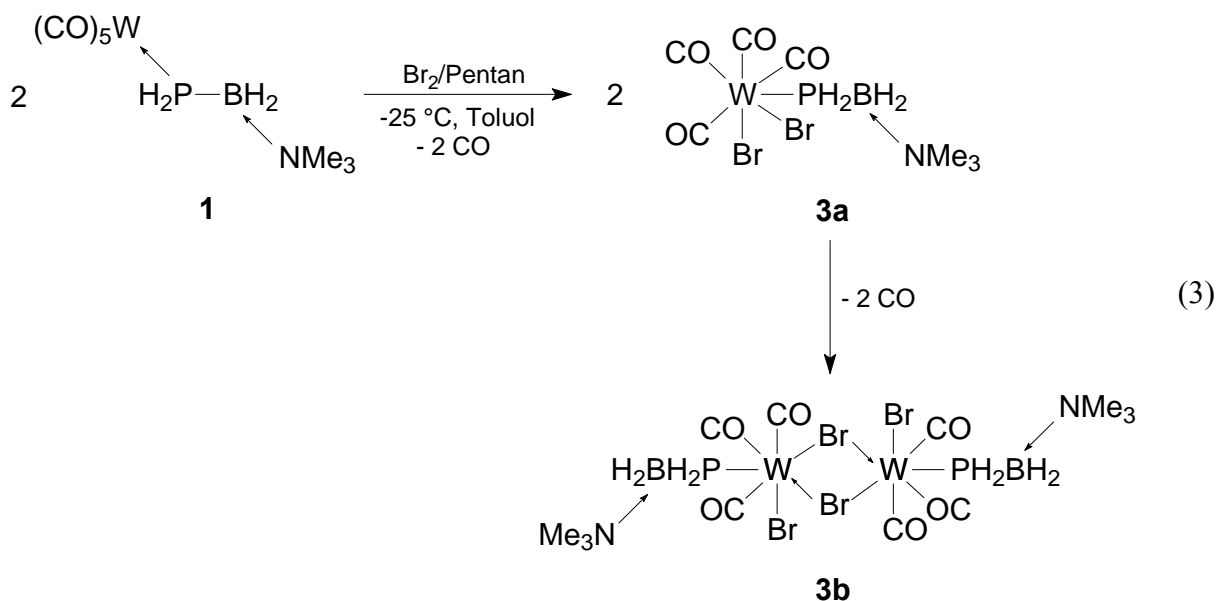
Iod mit $[(\text{CO})_5\text{WPR}_3]$, eine zur iodierten Verbindung **2** analoge Verbindung $[\text{WI}_2(\text{CO})_4\text{PR}_3]$ (**I**) dargestellt werden kann. Die Verwendung der reaktiveren Halogene Brom und Chlor führte hingegen zu teils sehr instabilen Einkernkomplexen (**I**), die durch weitere CO-Eliminierung in die Zweikernkomplexe **II** übergingen (Schema 5).



Schema 5: Reaktion von $[(\text{CO})_5\text{WPR}_3]$ mit elementaren Halogenen.^[16]

a) Darstellung des Einkernkomplexes $[\text{WBr}_2(\text{CO})_4(\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3)]$ (**3a**)

Für die weitere Untersuchung der Reaktivität von Verbindung **1** gegenüber Brom als Halogenierungsmittel wurde eine Toluollösung von **1** bei $-25\text{ }^\circ\text{C}$ mit einer Br_2 -Maßlösung in Pentan umgesetzt. Bei anschließender Filtration der hellgelben Reaktionslösung ist eine Gasentwicklung mit einhergehendem Farbumschlag nach orangefarben erkennbar. Dies weist auf einen instabilen Einkernkomplex **3a** hin, der unter CO-Eliminierung zu dem Zweikernkomplex $[\text{WBr}_2(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3)]_2$ (**3b**) übergeht (Gl. (3)). Nach Aufarbeitung kann Verbindung **3b** in kristalliner Form erhalten werden, welche in Kapitel 3.1.1.2, b) vorgestellt wird.



Ein Hinweis auf den Einkernkomplex **3a** konnte zunächst nicht erhalten werden, da die Reaktionslösung bei längerem Stehen bei Raumtemperatur, Filtration oder beim Abdampfen des Lösungsmittels im Vakuum, teils unter Gasentwicklung, in den orangefarbenen Zweikernkomplexes **3b** übergeht. Um dennoch Zugang zu **3a** zu erhalten wurde die Umsetzung nochmals in Diethylether durchgeführt und das Lösungsmittel durch Überleiten eines CO-Gasstroms verblasen. Aus der Reaktionslösung kann der bromierte Einkernkomplex **3a** analysenrein in Form gelber Kristalle erhalten werden.

Im IR-Spektrum von **3a** sind unter anderem Banden für die PH-Valenzschwingungen bei 2347 und 2301 cm^{-1} , die BH-Streckschwingungen bei 2450 und 2409 cm^{-1} sowie vier Banden im Bereich von terminalen CO-Liganden bei 2099, 2027, 1990 und 1946 cm^{-1} zu erkennen.

Die Verbindung **3a** zeigt im ^1H -NMR-Spektrum das Signal der Trimethylammingruppe bei $\delta = 2,79$ ppm sowie ein Dublett von Multipletts ($^1J_{\text{HP}} = 331$ Hz) bei $\delta = 3,55$ ppm. Die Boranylgruppe konnte wegen des Quadrupolmomentes der ^{11}B -Kerne nicht detektiert werden. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wird für das Phosphoratom mit benachbarter BH_2 -Gruppe ein breites Signal bei $\delta = -133,1$ ppm detektiert. Wie bei der iodierten Verbindung **2** kann auch bei **3a** die Feinaufspaltung in ein 1:1:1:1 Quartett nicht aufgelöst werden. Das Signal wird im protonengekoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum durch die Kopplung mit den beiden an Phosphor gebundenen Wasserstoffatomen in ein verbreitertes Triplet aufgespalten ($^1J_{\text{PH}} = 333$ Hz). Sowohl die protonenge- als auch -entkoppelten ^{11}B -NMR-Spektren zeigen für die Boranylgruppe lediglich ein verbreitertes Singulett bei $\delta = -10,1$ ppm.

Die Molekülstruktur von $[\text{WBr}_2(\text{CO})_4(\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3)]$ (**3a**)

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **3a** konnten aus der Reaktionslösung durch langsames Verblasen des Diethylethers im CO-Strom erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in Form gelber, plättchenförmiger Prismen in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 8 dargestellt und vergleichbar mit der iodierten Verbindung **2** (s. Abb. 6 u. 7). Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **3a** sind in der Legende angegeben.

Als zentrales Strukturelement ist die $\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ -Einheit erkennbar, die über das freie Elektronenpaar am Phosphoratom an ein $[\text{WBr}_2(\text{CO})_4]$ -Fragment koordiniert. Im Vergleich mit der Ausgangsverbindung **1** verlängert sich bei **3a** der W-P-Bindungsabstand mit

2,545(2) Å durch die Bromierung am Wolframatom nur unwesentlich (1: 2,542(2) Å), wohingegen die Iodierung zu einer deutlichen Verlängerung von 0,033(2) Å führt. Die Substitution eines CO-Liganden durch die beiden Bromidatome wirkt sich demnach deutlich weniger auf die ursprüngliche W-P-Bindungslänge aus, als bei der entsprechenden iodierten Verbindung **2**. Ebenso bleiben die Abstände und Winkel des übrigen Phosphanylboranfragmentes in **3a** durch die Bromierung unverändert.

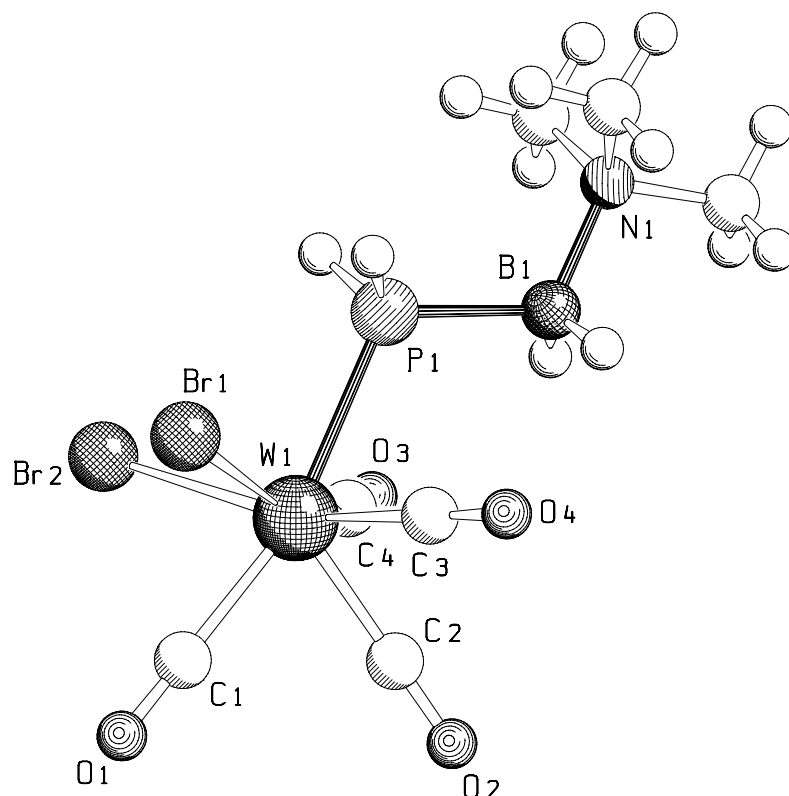


Abbildung 8: Molekülstruktur von $[\text{WBr}_2(\text{CO})_4(\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3)]$ (**3a**) im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: W(1)-P(1) 2,5449(18), P(1)-B(1) 1,951(8), N(1)-B(1) 1,601(10), W(1)-C(1) 2,088(6), W(1)-C(2) 1,988(7), W(1)-C(3) 2,024(6), W(1)-C(4) 2,025(6), W(1)-Br(1) 2,6304(7), W(1)-Br(2) 2,6629(6); Br(1)-W(1)-C(4) 153,00(19), C(1)-W(1)-C(3) 109,4(3), P(1)-W(1)-C(4) 74,71(18), Br(2)-W(1)-P(1) 91,66(4), Br(2)-W(1)-C(1) 78,84(17), P(1)-B(1)-N(1) 116,3(5), Br(2)-W(1)-C(3) 161,68(19), Br(1)-W(1)-C(4) 153,00(19).

Die Anordnung der sieben Liganden um das zentrale Wolframatom ist vergleichbar mit der bei **2** (vgl. Abb. 7).^[*] Auch hier werden die Ecken eines überdachten, verzerrten Oktaeders besetzt. Die mit einer Winkelsumme von 356,2° fast planare Grundfläche des

[*] Liganden werden unabhängig von der Anzahl ihrer Atome als punktförmig angenommen. Die Nummerierung der Atome bei **3a** entspricht denen bei Verbindung **2**.

Koordinationspolyeders wird von den Atomen C(1), C(3), P(1) und Br(2) aufgespannt. Die Überdachung der C(1)-C(3)-C(4)-Oktaederdreiecksfläche durch die Carbonylgruppe C(2)O(2) führt zu einer Verzerrung der idealen Oktaedergeometrie. Dies wirkt sich am stärksten auf den C(4)-W(1)-P(1)-Winkel ($74,7(2)^\circ$) aus, der im Vergleich zum idealen inneren Winkel von 90° um $15,3(2)^\circ$ verkleinert wird.

Die Abstände der Wolframatome zu den beiden Bromidatomen Br(1) und Br(2) sind mit $2,630(1) \text{ \AA}$ (W(1)-Br(1)) und $2,663(1) \text{ \AA}$ (W(1)-Br(2)) in guter Übereinstimmung mit der Verbindung $[\text{WBr}_2(\text{CO})_4]_2$,^[18] bei welcher für die terminalen Bromidatome ein Abstand von $2,613(2) \text{ \AA}$ gefunden wird. Die Ligandenanordnung um das zentrale Wolfratom hängt wie bei **2** von den σ -Donor- und π -Akzeptorfähigkeiten der einzelnen Liganden ab.

b) Darstellung des Zweikernkomplexes $[\text{WBr}_2(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3)]_2$ (**3b**)

Die Darstellung des Zweikernkomplexes **3b** erfolgt in Toluol bei -25°C durch Umsetzung von Verbindung **1** mit einer Br_2 -Maßlösung in Pentan. Die zunächst auftretende hellgelbe Farbe der Reaktionslösung ist ein Hinweis für die Bildung des instabilen Einkernkomplexes **3a**. Bei der anschließenden Aufarbeitung bildet sich durch CO-Eliminierung der Zweikernkomplex **3b**, was an einem Farbumschlag der Reaktionslösung nach orangefarben erkennbar ist (vgl. Gl. (3)). Um die CO-Eliminierung zu vervollständigen und quantitativ den Zweikernkomplexes **3b** zu bilden, wird die Reaktionslösung im statischen Vakuum kurz erwärmt. Nach kurzer Abkühlphase erhält man **3b** als kristalline Verbindung. In kristalliner Form ist **3b** bei -25°C unter N_2 -Schutzgasatmosphäre und der Abwesenheit von Licht unbegrenzt haltbar. In Lösung ist eine langsame Zersetzung zu beobachten.

Im ^1H -NMR-Spektrum von **3b** ist neben dem Singulett der Trimethylamingruppe bei $\delta = 2,77 \text{ ppm}$ noch ein verbreitertes [*] Dublett der PH_2 -Gruppe bei $\delta = 4,18 \text{ ppm}$ ($^1J_{\text{HP}} = 339 \text{ Hz}$) zu erkennen. Das Signal der BH_2 -Gruppe kann aufgrund des Quadrupolmomentes der ^{11}B -Kerne nicht detektiert werden.

Sowohl die protonenent- als auch -gekoppelten ^{31}P - und ^{11}B -NMR-Spektren zeigen verbreiterte Signale für die Phosphanylgruppe bei $\delta = -116,3 \text{ ppm}$ bzw. der BH_2 -Gruppe bei $\delta = -9,3 \text{ ppm}$. Die bei Raumtemperatur in allen Spektren auftretende Signalverbreiterung lassen die Schlussfolgerung zu, dass die Ursache in einer in Lösung vorhandenen Moleküldynamik zu finden ist, die durch Fluktuation der Liganden um das Wolfratom

[*] Hervorgerufen durch zusätzliche Kopplung mit dem Boratom bzw. den H-Atomen der Boranylgruppe.

verursacht wird. Für ähnliche siebenfach koordinierte Verbindungen wird in der Literatur ein dynamisches Verhalten in der Ligandensphäre diskutiert.^[16, 17] Deshalb wurde von Verbindung **3b** eine ^{31}P - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Tieftemperatur-NMR-Untersuchung bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ durchgeführt, bei der die Signale an Schärfe zunahmen. Das bei Raumtemperatur für die PH_2 -Gruppe im protonengekoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum auftretende breite Signal bei $\delta = -116,3\text{ ppm}$ kann bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ jetzt als ein Triplett mit einer Kopplungskonstante von $^1J_{\text{PH}} = 339\text{ Hz}$ aufgelöst werden. Die Art und Lage sowie das Verhalten bei tiefen Temperaturen der Signale von **3b** entsprechen im Wesentlichen denen von *H. Vahrenkamp* für die Verbindung $[\text{WBr}_2(\text{CO})_3\text{PMe}_3]_2$ beobachteten. Bei dieser Verbindung ist im ^{31}P -NMR-Spektrum durch die Bromierung ebenfalls eine im Vergleich zum Edukt verursachte Tieffeldverschiebung beobachtbar sowie das Auftreten von verbreiterten Signalen bei Raumtemperatur.^[16a] Beides ähnelt dem Verhalten von Verbindung **3b**. Es kann deshalb angenommen werden, dass bei **3b** ebenfalls schnelle Positionswechsel der Liganden um das Wolframatom stattfinden.

Im IR-Spektrum von **3b** können die Banden der BH-Valenzschwingungen ($2446, 2414\text{ cm}^{-1}$) und PH-Valenzschwingungen ($2348, 2303\text{ cm}^{-1}$) detektiert werden sowie die drei charakteristischen Valenzschwingungsbanden der Wolframcarbonylgruppe bei $2021, 1935$ und 1921 cm^{-1} , was durch die verzerrt lokale C_s -Symmetrie der Ligandensphäre um das zentrale Wolframatom verursacht wird.

Die Molekülstruktur von $[\text{WBr}_2(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3)]_2$ (**3b**)

Verbindung **3b** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten und vier Molekülen Toluol in der Elementarzelle. Abbildung 9 zeigt die Molekülstruktur von **3b** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in der Legende angegeben.

Das zentrale Strukturmotiv bilden die beiden siebenfach koordinierten Wolframatom W(1) und W(2). Die beiden Phosphanylboranfragmente und die terminalen Bromidliganden Br(3) und Br(4) nehmen zueinander jeweils eine *trans*-ständige Anordnung ein (Torsionswinkel: $\text{P}(1)\text{-W}(1)\text{-W}(2)\text{-P}(2)$ $174,87(1)^{\circ}$, $\text{Br}(3)\text{-W}(1)\text{-W}(2)\text{-Br}(4)$ $179,69(1)^{\circ}$).

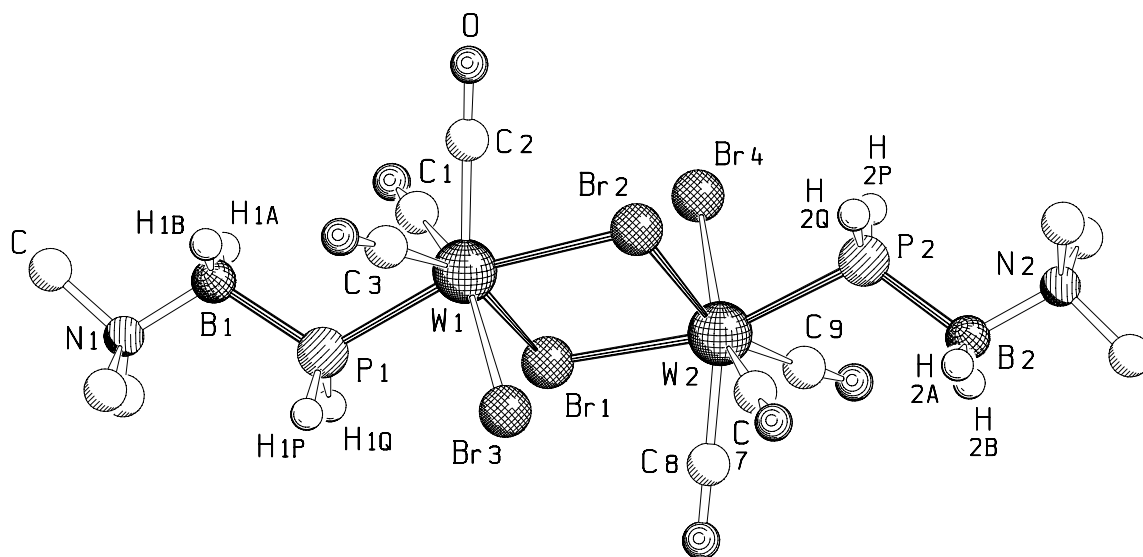


Abbildung 9: Molekülstruktur von $[\text{WBr}_2(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3)]_2$ (**3b**) im Kristall. C-gebundene Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit wegen nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å], -winkel [°] und Torsionswinkel [°]: W(1)-P(1) 2,511(2), W(1)-Br(1) 2,7011(9), W(1)-Br(2) 2,7097(9), W(1)-Br(3) 2,6473(9), W(2)-Br(1) 2,7126(9), W(2)-Br(2) 2,7057(9), W(2)-Br(4) 2,6536(10), W(1)-C(1) 1,992(8), W(1)-C(2) 1,998(8), W(1)-C(3) 1,988(8), W(2)-C(7) 1,998(9), W(2)-C(8) 1,984(8), W(2)-C(9) 1,977(8), P(1)-B(1) 1,975(10), P(2)-B(2) 1,971(10), N(1)-B(1) 1,590(11), N(2)-B(2) 1,596(13); Br(1)-W(1)-Br(2) 79,60(3), W(1)-Br(2)-W(2) 100,21(3), Br(1)-W(2)-Br(2) 79,46(3), W(1)-Br(1)-W(2) 100,26(3), Br(1)-W(1)-P(1) 90,08(5), Br(1)-W(1)-Br(3) 84,10(3), Br(2)-W(2)-Br(4) 84,34(3), Br(1)-W(1)-C(3) 159,6(2), Br(3)-W(1)-C(1) 153,6(2), Br(3)-W(1)-C(2) 135,0(2), Br(2)-W(2)-C(8) 126,5(2), Br(2)-W(2)-P(2) 88,99(6), W(2)-P(2)-B(2) 118,1(3), W(1)-P(1)-B(1) 117,5(3); Br(3)-W(1)-W(2)-Br(4) 179,69(1), P(1)-W(1)-W(2)-P(2) 174,87(1).

Die Ligandensphären um die zentralen Wolframatomte können als zwei über die Atome C(2) und C(8) überdachte, verzerrt oktaedrische $[\text{WBr}_3(\text{CO})_2(\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3)]$ -Einheiten beschrieben werden (vgl. Abb. 10). Beide Polyedereinheiten werden über die Atome Br(1) und Br(2) kantenverknüpft. Die sich daraus ergebende, verbrückende planare Grundfläche (Winkelsumme: $359,53^\circ$) wird von den Atomen W(1), Br(1), W(2) und Br(2) aufgespannt. Die durchschnittlichen Abstände der Wolframatomte zu den verbrückenden Bromidatomten Br(1) und Br(2) (W-Br 2,707(1) Å) sind im Vergleich zu den terminalen Bromidatomten Br(3) und Br(4) (W-Br 2,651(1) Å) um durchschnittlich 0,056(1) Å verlängert. Dies ist in guter Übereinstimmung mit entsprechenden Abständen des in der Literatur beschriebenen verbrückten Zweikernkomplexes $[\text{WBr}_2(\text{CO})_4]_2$. Bei diesem Komplex findet man für das

verbrückende Bromidatom einen Abstand zum Wolframatom von 2,701(2) Å und für das terminale einen Wert von 2,613(2) Å.^[18]

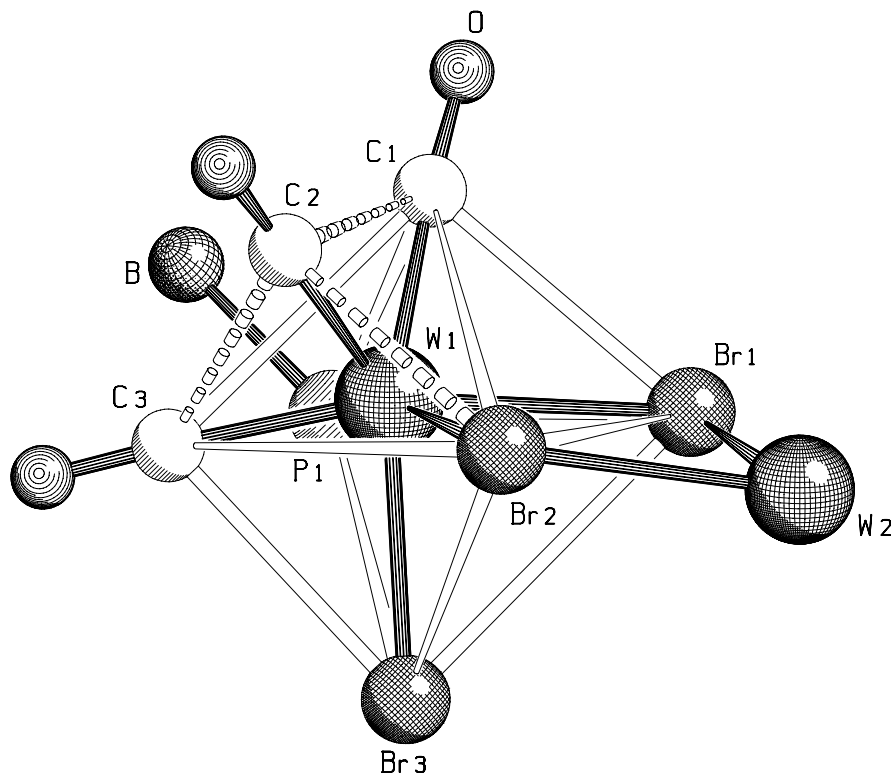


Abbildung 10: Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von $[\text{WBr}_2(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3)]_2$ (**3b**). Darstellung der überdachten, verzerrt oktaedrischen Ligandensphäre um das zentrale W(1)-Atom. Der Übersichtlichkeit wegen wird von dem $\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ -Ligand nur das P- und B-Atom dargestellt.

Da in **3b** beide überdachte, verzerrte Oktaeder die gleichen Liganden tragen, und bezüglich Abständen und Winkeln sehr ähnlich sind, werden bei der folgenden Diskussion exemplarisch nur die Winkel und Abstände der Ligandensphäre um das W(1)-Atom diskutiert (Abb. 10).

Der W-P-Abstand ist mit 2,511(2) Å im Vergleich zum Edukt **1** (2,542(2) Å) um 0,031(2) Å verkürzt, was durch die unterschiedlichen *trans*-ständigen Liganden in **1** und **3b** verursacht wird. Bei Verbindung **1** befindet sich zum $\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ -Fragment ein Carbonylligand als konkurrierender π -Akzeptor in *trans*-Stellung. Dies führt zur Abnahme der Metall→Phosphor- π -Rückbindung mit einhergehender W-P-Bindungsverlängerung. Bei **3b** besetzt hingegen ein verbrückendes Bromidatom, als reiner σ -Donorligand, die *trans*-Position. Dadurch erhöht sich die π -Rückbindung zum Phosphorfragment, was eine W-P-Bindungsverkürzung zur Folge hat. Die Bindungsabstände zwischen P(1)-B(1) und B(1)-N(1) (1,975(10) Å bzw. 1,590(11) Å) sind vergleichbar mit denen

der Ausgangsverbindung **1** (P-B 1,955(5) Å, B-N 1,603(5) Å) und ähnlicher bekannter Verbindungen mit vierfach koordinierten Bor- und Phosphoratomen (z.B. Me₂NH·BH₂PPh₂·BH₃: P-B 1,964(2) Å, B-N 1,598(2) Å).^[14b]

Die quadratische Grundfläche (Winkelsumme: 356,38°) des überdachten, verzerrten Oktaeders wird von den Atomen C(3), P(1), Br(1) und Br(2) aufgespannt. Aufgrund der Überdachung der C(3)-Br(2)-C(1)-Fläche durch die C(2)O(2)-Carbonylgruppe ist beim angrenzenden C(1)-Atom eine deutliche Neigung zur Grundfläche vorhanden. Dies zeigt sich an der Abweichung des Br(3)-W(1)-C(1)-Winkels (153,6(2)°) von 26,4(2)° im Vergleich zum idealen inneren Oktaederwinkel von 180°. Die Anordnung der Liganden spiegelt, analog zur iodierten Verbindung **2**, die unterschiedlichen σ -Donor- und π -Akzeptorfähigkeiten der einzelnen Liganden wider. Die Carbonylgruppen nehmen, als stärkste π -Akzeptorliganden dieser Reihe, die überdachende Position sowie solche mit Bromidligand in *trans*-Stellung ein.

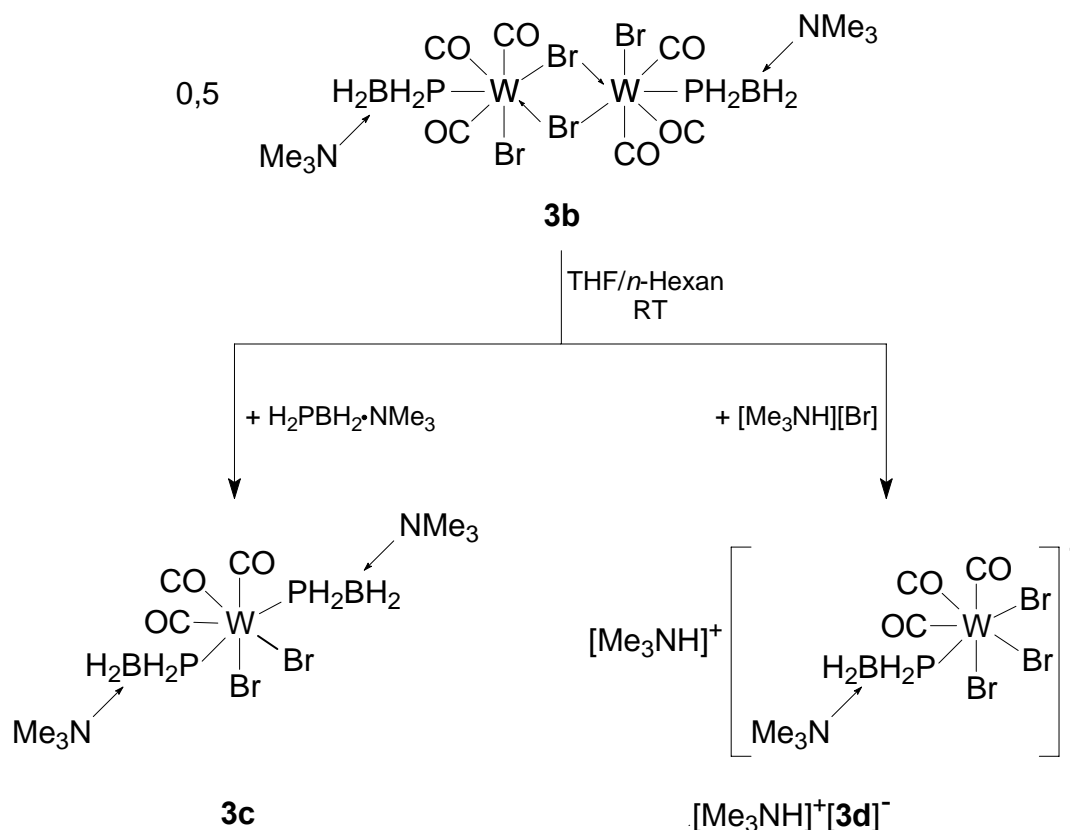
c) Reaktionen des Zweikernkomplexes **3b mit Donorliganden — Darstellung von [WBr₂(CO)₃(H₂PBH₂·NMe₃)₂] (**3c**) und [Et₄N][WBr₃(CO)₃(H₂PBH₂·NMe₃)] ([Et₄N]⁺[**3d**]⁻)**

Bei Darstellungsversuchen der Verbindungen **3a** und **3b** wurde die Art der Lösungsmittel variiert. Bei Verwendung von THF als Lösungsmittel und anschließendem Übersichten mit *n*-Hexan kristallisierten nach mehreren Tagen farblose Plättchen der Verbindung [WBr₂(CO)₃(H₂PBH₂·NMe₃)₂] (**3c**) aus der Reaktionslösung aus. Die überstehende Lösung wurde abdekantiert und aufgearbeitet. Nach einigen Tagen konnten daraus orangefarbene Plättchen der ionischen Verbindung [Me₃NH][WBr₃(CO)₃(H₂PBH₂·NMe₃)] ([Me₃NH]⁺[**3d**]⁻) isoliert werden.

Es wird davon ausgegangen, dass bei der Reaktion von **1** mit elementarem Brom zunächst der Zweikernkomplex [WBr₂(CO)₃(H₂PBH₂·NMe₃)₂] (**3b**) entsteht. Da die verbrückenden Bromidatome lediglich schwach koordinierend wirken, können stärkere Liganden L zur Spaltung des Zweikernkomplexes führen. Dies führt zu zwei Einkernkomplexen der allgemeinen Formel [W(Br)₂(CO)₃(L)(PH₂BH₂·NMe₃)]. Reaktionen dieser Art wurden von H. Vahrenkamp für die Verbindungen des Typs [W(Hal)₂(CO)₃PR₃]₂ beobachtet.^[16, 19]

Die in Lösung vorhandene lichtempfindliche Verbindung **3b** zersetzt sich bei Raumtemperatur unter Schutzgasbedingungen nach längerer Zeit, wobei einige dieser Fragmentespezies als Donorliganden fungieren können. Neben Bromid, was zur Bildung

des Anions $[\text{WBr}_3(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3)]^-$ **[3d]**⁻ führen könnte, scheint eine weitere Donorverbindung $\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ zu sein. Letzteres Fragment kann im Massenspektrum von **1** spektroskopisch nachgewiesen werden und würde zur Bildung von $[\text{WBr}_2(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3)_2]$ (**3c**) führen (Schema 6).^[*]



Schema 6: Umsetzung von **3b** mit Donorliganden L (L = Br^- , $\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3$).

Um einen präparativen Zugang zu der Verbindung **3c** zu erhalten, wurde der Zweikernkomplex **3b** in THF gelöst und mit dem im weiteren Verlauf dieser Arbeit beschriebenen $\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ -Liganden versetzt (s. Kapitel 3.2). Nach Aufarbeitung bestätigt die röntgenographische Charakterisierung die Existenz von **3c**.

Um den Einfluss von Bromid auf den Zweikernkomplex **3b** zu untersuchen, und daraus die ionische Verbindung **[3d]**⁻ gezielt zu erhalten, wurde der besseren Löslichkeit wegen Et_4NBr anstatt Me_3NHBr eingesetzt. Dazu wird **3b** in CH_2Cl_2 gelöst und bei Raumtemperatur mit Et_4NBr versetzt. Nach Zugabe von THF und anschließendem Übersichten mit *n*-Hexan erhält man die ionische Verbindung $([\text{Et}_4\text{N}]^+[\mathbf{3d}]^-)$ in Form gelber Kristalle.

[*] Im EI-MS (90 °C) ist ein $[\text{H}_3\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3]^+$ -Peak bei $m/z = 106$ detektierbar.

Verbindung **3c** zeigt in Lösung schon nach kurzer Zeit Zersetzungserscheinungen unter Bildung eines schwarzen Niederschlages, wohingegen die ionische Verbindung ($[\text{Et}_4\text{N}]^+[\mathbf{3d}]^-$) bei Raumtemperatur längere Zeit stabil ist.

Im ^1H -NMR-Spektrum von **3c** ist für die NMe_3 -Gruppe ein Singulett bei $\delta = 2,80$ ppm zu beobachten. Die an eine Boranylgruppe gebundene PH_2 -Einheit zeigt sich in Form eines Dubletts von Triplets bei $\delta = 3,95$ ppm ($^1J_{\text{HP}} = 331$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz). Durch die in Lösung vorhandene Moleküldynamik, die durch Fluktuationen der Liganden um das Wolframatom verursacht werden (vgl. **3b**), sind sowohl in den ^{31}P - ($\delta = -116,5$ ppm) als auch in den ^{11}B -NMR-Spektren ($\delta = -9,0$ ppm) lediglich verbreiterte Singuletts ohne Feinaufspaltung zu erkennen.

Das IR-Spektrum von **3c** zeigt im Bereich der CO-Valenzschwingungen drei Banden (2016 , 1932 , 1901 cm^{-1}), die durch die verzerrt lokale C_s -Symmetrie der Ligandensphäre um das zentrale Wolframatom verursacht werden. Diese sind in guter Übereinstimmung mit der verwandten Verbindung $[\text{WBr}_2(\text{CO})_3(\text{PMe}_3)_2]$, bei welcher CO-Valenzschwingungsbanden von 2029 , 1941 und 1904 cm^{-1} gefunden werden.^[19] Des Weiteren können im Spektrum von **3c** die typischen Banden der BH- und PH-Valenzschwingungen bei 2432 , 2395 cm^{-1} bzw. 2342 cm^{-1} detektiert werden.

Das ^1H -NMR-Spektrum von ($[\text{Et}_4\text{N}]^+[\mathbf{3d}]^-$) zeigt neben den beiden Signalen des Kations bei $\delta = 1,35$ ppm und $\delta = 3,31$ ppm, die für das Anion $[\mathbf{3d}]^-$ typischen Signale der NMe_3 -Gruppe bei $\delta = 2,79$ ppm und die der PH_2 -Gruppe bei $\delta = 4,11$ ppm. Letzteres Signal ist wegen der Kopplung der phosphorgebundenen Wasserstoffatome mit der benachbarten Boranylgruppe in Form eines Dubletts von Triplets mit den Kopplungskonstanten von $^1J_{\text{HP}} = 338$ Hz und $^3J_{\text{HH}} = 6$ Hz zu erkennen. Die in Lösung vorhandene Moleküldynamik der um das Wolframatom vorhandenen Ligandensphäre führt in den ^{31}P - und ^{11}B -NMR-Spektren, wie auch bei **3c** und **3b**, zu verbreiterten Signalen. Dennoch kann im protonengekoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum ein Triplett für die PH_2 -Gruppe bei $\delta = -98,6$ ppm mit einer Kopplungskonstanten von $^1J_{\text{PH}} = 338$ Hz erkannt werden.

Im IR-Spektrum von ($[\text{Et}_4\text{N}]^+[\mathbf{3d}]^-$) sind die charakteristischen Banden der BH-Valenzschwingungen (2426 , 2396 cm^{-1}) und einer PH-Valenzschwingung (2336 cm^{-1}) zu sehen, sowie drei Banden im Bereich der CO-Valenzschwingungen bei 2010 , 1919 und 1863 cm^{-1} .

Die Molekülstruktur von $[\text{WBr}_2(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3)_2]$ (3c**)**

Die monomere Verbindung **3c** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle. Abbildung 11 zeigt die Molekülstruktur von **3c** im Kristall mit ausgewählten Bindungslängen und -winkeln.

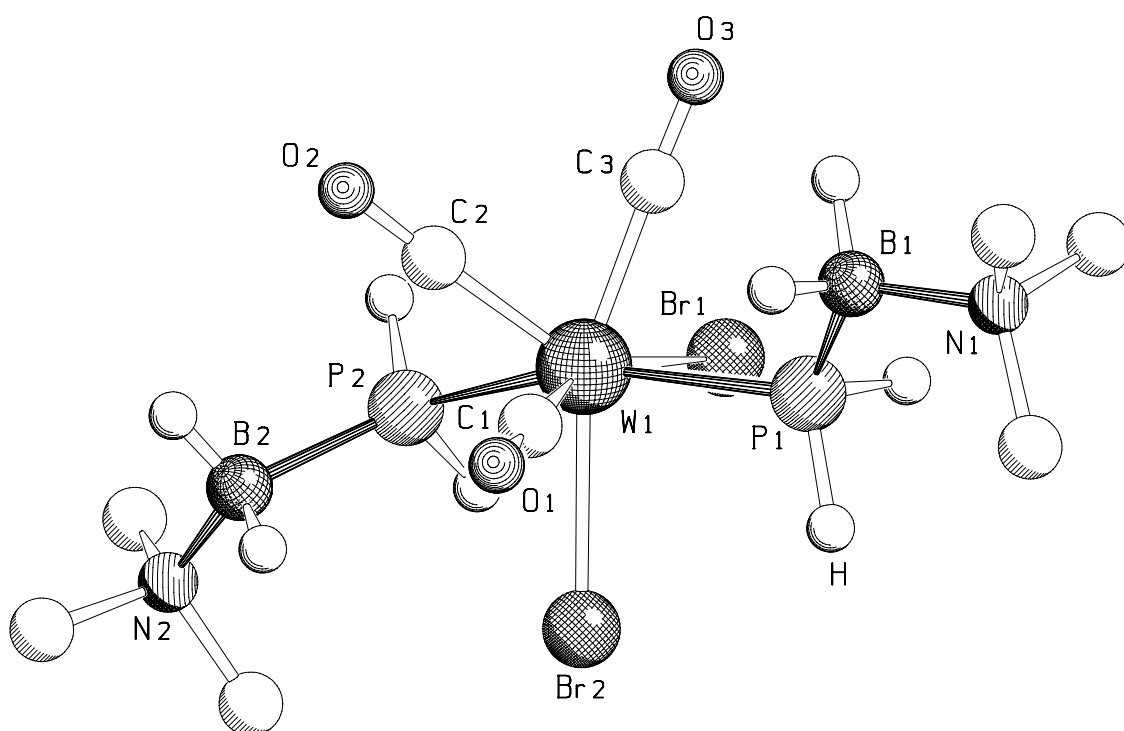


Abbildung 11: Molekülstruktur von $[\text{WBr}_2(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3)_2]$ (**3c**) im Kristall. C-gebundene Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit wegen nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: W(1)-Br(1) 2,6763(12), W(1)-Br(2) 2,6546(11), W(1)-P(1) 2,546(2), W(1)-P(2) 2,528(2), W(1)-C(1) 2,002(9), W(1)-C(2) 1,949(8), W(1)-C(3) 1,994(11), P(1)-B(1) 1,950(11), P(2)-B(2) 1,975(11), O(1)-C(1) 1,137(12), O(2)-C(2) 1,171(11), O(3)-C(3) 1,139(13), N(1)-B(1) 1,613(12), N(2)-B(2) 1,604(12); Br(1)-W(1)-Br(2) 87,02(3), Br(1)-W(1)-C(1) 158,2(3), Br(1)-W(1)-C(2) 129,5(3), Br(1)-W(1)-C(3) 80,9(3), P(1)-W(1)-P(2) 156,91(7), W(1)-P(1)-B(1) 119,6(3), W(1)-P(2)-B(2) 115,7(3), P(1)-W(1)-C(3) 76,3(3), P(2)-W(1)-C(3) 116,4(3), Br(2)-W(1)-P(2) 75,95(6), Br(2)-W(1)-P(1) 87,14(6), C(1)-W(1)-C(3) 108,0(4).

Zentrales Strukturelement sind zwei in *trans*-Stellung zueinander angeordnete Phosphanylboranverbindungen (P(1)-W(1)-P(2) 156,91(7)°), die an ein Wolframatom mit drei Carbonyl- und zwei Bromidliganden koordinieren. Die sieben Liganden um das Wolframatom besetzen, wie bei Verbindung **2** und **3a/b**, die Ecken eines überdachten, verzerrt oktaedrischen Koordinationspolyeders.

Die Phosphoratome der beiden H₂PBH₂·NMe₃-Liganden sind vom Wolframatom W(1) 2,546(2) Å (P(1)) bzw. 2,528(2) Å (P(2)) entfernt. Die Abstände sind mit denen der Lewis-Säure/Base-stabilisierten Ausgangsverbindung **1** (2,542(2) Å) vergleichbar. Folglich scheint sich die formale Substitution des zum Phosphanylboranfragment *trans*-ständigen CO-Liganden bei **1** durch einen H₂PBH₂·NMe₃-Liganden in **3c** nicht auf die ursprüngliche W-P-Bindungslänge auszuwirken.

Die Abstände und Winkel der tetraedrisch koordinierten Boranyl- und Amingruppen entsprechen denen der Ausgangsverbindung **1** und bleiben durch die Halogenierung am Wolframatom unbeeinflusst.

Die fast planare Grundfläche (Winkelsumme: 355,79°) des überdachten, verzerrten Oktaeders wird von den Atomen P(1), C(1), P(2) und Br(1) aufgespannt. Über der von den Atomen P(2), C(3) und C(1) gebildeten Dreiecksfläche besetzt das C(2)-Atom einer Carbonylgruppe die überdachende Position. Die Anordnung lässt sich mit den σ -Donor- und π -Akzeptorfähigkeiten der einzelnen Liganden begründen. Die Carbonylgruppen, als stärkste π -Akzeptoren, nehmen sowohl die überdachende Position, als auch Positionen mit einem Bromidliganden (reiner σ -Donorligand) in *trans*-Stellung ein. Infolge dessen verbleibt für die beiden Phosphanylboranfragmente lediglich eine zueinander *trans*-ständige Anordnung. Beim überdachenden Carbonylliganden C(2)O(2) wirkt sich das Fehlen des gegenüberliegenden Liganden durch eine deutliche Verkürzung des W-C(2)-Abstandes (1,949(8) Å) aus, verglichen mit den beiden W-C(1)- und W-C(3)-Abständen (2,002(9) Å, 1,994(11) Å).

Die terminalen Bromidatome Br(1) und Br(2) sind vom Wolframatom 2,676(2) Å bzw. 2,655(2) Å entfernt, was im typischen Bereich vergleichbarer bromierter Wolframcarbonylverbindungen liegt (z.B. [(CO)₄WBr₂]₂: W-Br 2,677(2) Å).^[18]

Die Winkel und Abstände der Ligandenanordnung um das zentrale Wolframatom stimmen gut mit denen aus der Literatur bekannten Verbindungen [{WBr₂(CO)₂(PEt₃)₂]₂CNC₆H₁₀NC] und [WCl₂(CO)₃(PEt₃)₂] überein.^[20a, b]

Die Molekülstruktur des Anions $[\text{WBr}_3(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3)]^-$ ($[\mathbf{3d}]^-$)

Die ionische Verbindung $[\text{Me}_3\text{NH}][\text{WBr}_3(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3)]$ ($[\text{Me}_3\text{NH}][\mathbf{3d}]$) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten und zwei Molekülen THF in der Elementarzelle. $[\text{Et}_4\text{N}][\text{WBr}_3(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3)]$ ($[\text{Et}_4\text{N}][\mathbf{3d}]$) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Die ionischen Molekülstrukturen bestehen aus einer kationischen $[\text{Me}_3\text{NH}]^+$ bzw. $[\text{Et}_4\text{N}]^+$ und einer anionischen $[\text{WBr}_3(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3)]^-$ -Einheit $[\mathbf{3d}]^-$. Abbildung 12 zeigt, exemplarisch für die Verbindung $([\text{Me}_3\text{NH}][\mathbf{3d}])$, die anionische Teilstruktur $[\mathbf{3d}]^-$ im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in der Legende angegeben.

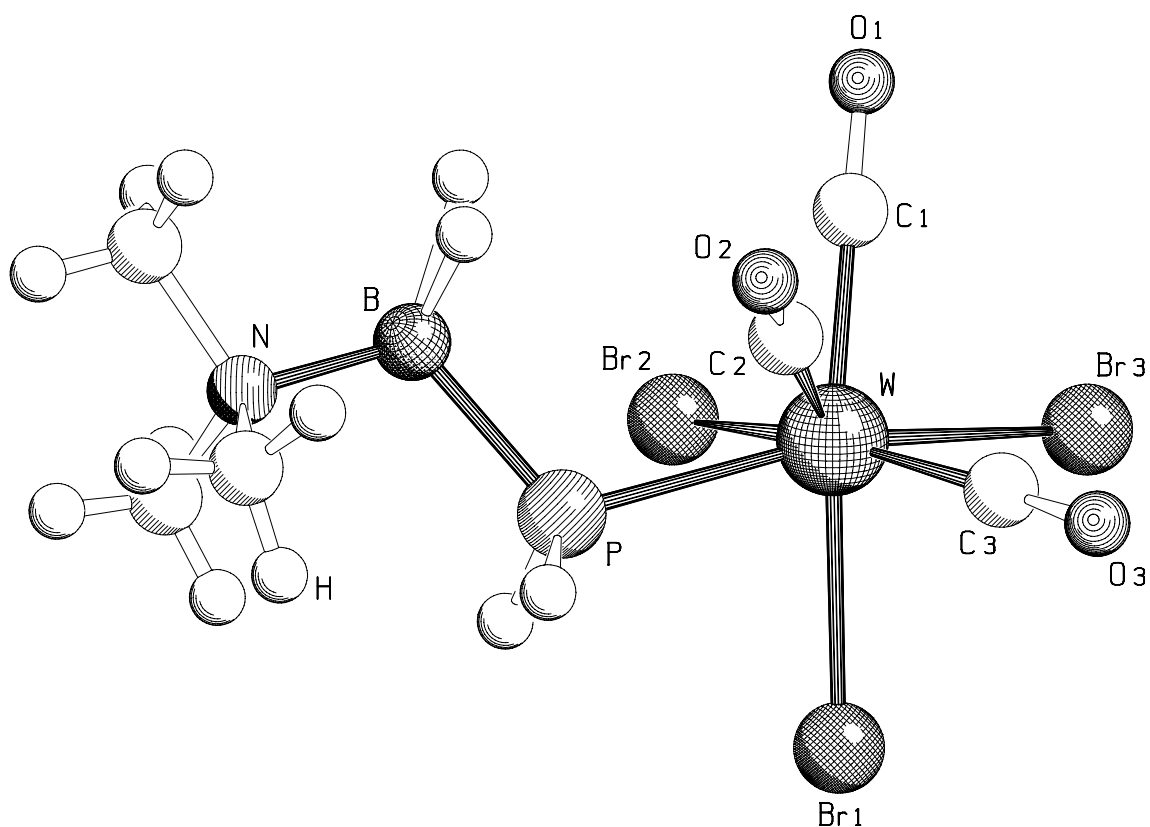


Abbildung 12: Molekülstruktur des Anions von $[\text{Me}_3\text{NH}][\text{WBr}_3(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3)]$ im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: W-C(1) 2,004(6), W-C(2) 1,967(5), W-C(3) 1,988(6), O(2)-C(2) 1,152(8), W-Br(1) 2,6709(8), W-Br(2) 2,6676(8), W-Br(3) 2,6885(8), W-P 2,5065(15), P-B 1,964(9), N-B 1,600(8); Br(1)-W-C(1) 161,91(16), P-W-C(3) 116,49(18), Br(1)-W-Br(2) 87,72(4), Br(1)-W-Br(3) 86,42(4), Br(2)-W-Br(3) 85,36(4), P-W-C(3) 116,49(18), Br(3)-W-C(3) 78,03(18), Br(2)-W-P 76,67(5).

Das zentrale Phosphanylboranfragment koordiniert in der Molekülstruktur des Anions von **[3d]**[−] an ein Wolframatom mit drei Carbonyl- und drei Bromidliganden. Die Liganden um das Wolframatom besetzen die Ecken eines überdachten, verzerrt oktaedrischen Koordinationspolyeders. Die Anordnung der Liganden wird durch ihre σ -Donor- und π -Akzeptorfähigkeiten bestimmt. Die Carbonylgruppen, als starke π -Säuren, nehmen die bevorzugte überdachende Position (C(2)O(2)) über der C(3)-P-C(1)-Dreiecksfläche ein sowie solche Positionen mit Bromidligand in *trans*-Stellung (C(1)O(1), C(3)O(3)). Für das Phosphanylboranfragment und das Bromidatom Br(3) bleibt nur die *trans*-ständige Anordnung zueinander übrig. Dies führt, im Vergleich zur Ausgangsverbindung **1** mit gegenüberliegendem Carbonylliganden, zu einer erhöhten π -Rückbindung vom Metall zum Phosphoratom. Infolge dessen verkürzt sich der W-P-Abstand in **[3d]**[−] mit 2,507(2) Å im Vergleich zu **1** (2,542(2) Å). Die Abstände und Winkel zwischen den tetraedrisch koordinierten N-, B-, und P-Atomen in **[3d]**[−] bleiben im Vergleich zur Ausgangsverbindung **1** im Wesentlichen unverändert.

Die verzerrt quadratisch planare Grundfläche (Winkelsumme: 356,55°) des Polyeders bilden die Atome P(1), C(3), Br(3) und Br(2). Die Überdachung des verzerrten Oktaeders durch die Carbonylgruppe C(2)O(2) führt im Vergleich zum idealen inneren Oktaederwinkel von 180° zwischen C(1)-W-Br(1) (161,9(2)°) zu einer Winkelaufweitung von 18,1(1)°. Aus dem gleichen Grund erfolgt zwischen P-W-C(3) mit 116,5(2)° eine Aufweitung von 26,5(1)° (ideal: 90°). Durch das Fehlen des *trans*-ständigen Liganden ist die W-C-Bindungslänge des überdachenden Carbonylliganden C(2)O(2) mit einer Bindungslänge von 1,967(5) Å im Vergleich zu denen der beiden Carbonylgruppen C(1)O(1) und C(3)O(3) (W-C(1) 2,004(6), W-C(3) 1,988(6)) um ca. 0,3 Å verkürzt. Der Abstand zwischen dem zentralen Wolframatom und den drei Bromidliganden liegt mit 2,676(1) Å ^[*] im Bereich ähnlicher bromierter, siebenfach koordinierter Wolframverbindungen (z. B. [Et₄N][WBr₃(CO)₄]: W-Br 2,638 Å ^[*]; [HC(NⁱPr₂)OEt][WBr₃(CO)₄]: W-Br 2,651 Å ^[*]). ^[21a, b]

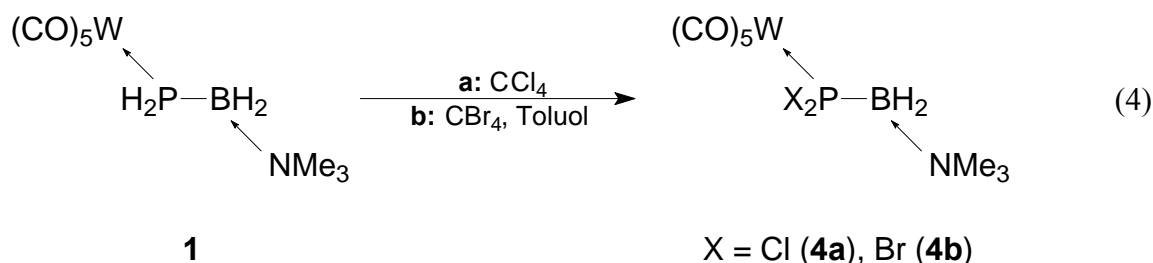
[*] Der Durchschnittswert wurde angegeben.

3.1.2 Halogenierung von $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3)]$ (**1**) mit Tetrahalogenomethanen (CX_4 , $\text{X} = \text{Cl, Br, I}$)

Um die Unterschiede zwischen verschiedenen Halogenierungsreagenzien bei Reaktionen mit $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3)]$ (**1**) zu untersuchen, wurden im weiteren Verlauf der Reaktivitätsuntersuchung Tetrahalogenomethane CX_4 ($\text{X} = \text{Cl, Br, I}$) mit **1** umgesetzt.

3.1.2.1 Umsetzung von $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3)]$ (**1**) mit CX_4 zu $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{X}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3)]$ (**4**) ($\text{X} = \text{Cl}$ (**4a**), Br (**4b**))

Bei der Umsetzung von $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3)]$ (**1**) mit den Tetrahalogenomethanen CX_4 ($\text{X} = \text{Cl, Br}$) können nach Aufarbeitung die am Phosphoratom zweifach halogenierten Verbindungen $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{X}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3)]$ ($\text{X} = \text{Cl}$ (**4a**), Br (**4b**)) als kristalline Feststoffe erhalten werden (Gl. (4)).



Die Umsetzung mit Tetraiodkohlenstoff (I_4) als Halogenierungsmittel gelang nicht, da I_4 unter Lichteinfluss elementares Iod freisetzt. Deshalb führt die Umsetzung zur Bildung der am Wolframatom iodierten Verbindung **2**, die durch Umsetzung von **1** mit elementarem Iod dargestellt werden kann.

Die Darstellung der chlorierten Verbindung **4a** erfolgt durch Zugabe von CCl_4 zu $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3)]$ (**1**) und anschließendem mehrstündigem Erwärmen auf 40°C . Die entsprechende bromierte Verbindung **4b** kann durch Zugabe von CBr_4 zu einer Toluollösung von **1** bei Raumtemperatur erhalten werden. In beiden Fällen färbt sich die Lösung grünlich mit einhergehender Bildung eines schwarzen Niederschlages. Nach Aufarbeitung erhält man

bei $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ aus einem *n*-Hexan/ CH_2Cl_2 -Gemisch $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{Cl}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3)]$ (**4a**) bzw. $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{Br}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3)]$ (**4b**) als kristalline Verbindungen.

Die ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen **4a** und **4b** zeigen die Trimethylamingruppe als Singulett bei $\delta = 1,70\text{ ppm}$ (**4a**) bzw. $1,79\text{ ppm}$ (**4b**). Ein durch die Boranylgruppe verursachtes Quartett ^[*] kann bei $\delta = 2,48\text{ ppm}$ ($^1J_{\text{HB}} = 111\text{ Hz}$) (**4a**) bzw. $2,56\text{ ppm}$ ($^1J_{\text{HB}} = 133\text{ Hz}$) (**4b**) detektiert werden. Indiz für das Gelingen der Halogenierung an der PH_2 -Gruppe ist allerdings das Fehlen des Signals bei $\delta = 2,48\text{ ppm}$ in Form eines Dubletts von Multipletts, das bei **1** durch die Kopplung der Wasserstoffatome mit dem Phosphoratom verursacht wird.^[10a] Die Abwesenheit der phosphorgebundenen Wasserstoffatome spiegelt sich auch in den ^{31}P - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren wider. Beide weisen lediglich ein breites Singulett bei $\delta = 189,2\text{ ppm}$ (**4a**) bzw. $147,4\text{ ppm}$ (**4b**) auf. Die Verbreiterung wird durch das Quadrupolmoment der phosphorgebundenen Boratome verursacht. Im ^{31}P -NMR-Spektrum von **4a** können zusätzlich noch Wolframsatelliten mit einer Kopplungskonstante von $^1J_{\text{PW}} = 260\text{ Hz}$ detektiert werden.^[+] Bei der bromierten Verbindung **4b** ist die Halbwertsbreite des Signals zu groß, so dass die zum Signal gehörenden Wolframsatelliten erst im protonenentkoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum detektiert werden können ($^1J_{\text{PW}} = 240\text{ Hz}$). Im Vergleich zum ^{31}P -NMR-Signal der Ausgangsverbindung **1** ($\delta = -184,2\text{ ppm}$) zeigen die halogenierten Verbindungen eine starke Tieffeldverschiebung um $373,4\text{ ppm}$ (**4a**) bzw. $331,6\text{ ppm}$ (**4b**). Dies ist in guter Übereinstimmung mit vergleichbaren $[\text{W}(\text{CO})_5]$ -stabilisierten Phosphanverbindungen wie z. B. $[(\text{CO})_5\text{WPH}_3]$ ^[22a] ($\delta = -186\text{ ppm}$) und $[(\text{CO})_5\text{WPCl}_3]$ ^[22b] ($\delta = 99\text{ ppm}$).

Das $^{11}\text{B}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektrum der chlorierten Verbindung **4a** zeigt für die Boranylgruppe ein Triplet bei $\delta = -1,8\text{ ppm}$ ($^1J_{\text{BH}} = 111\text{ Hz}$).

Die Molekülionenpeaks sind im EI-Massenspektrum für die chlorierte Verbindung **4a** bei $m/z = 497$ und für die bromierte Verbindung **4b** bei $m/z = 587$ detektierbar.

Die IR-Spektren beider Verbindungen zeigen sowohl die B-H-Valenzschwingungen (**4a**: $2429, 2372\text{ cm}^{-1}$; **4b**: $2426, 2374\text{ cm}^{-1}$) als auch die charakteristischen Banden der $[\text{W}(\text{CO})_5]$ -Gruppe mit lokaler C_{4v} -Symmetrie (**4a**: $2076, 1957, 1949\text{ cm}^{-1}$; **4b**: $2075, 1955, 1945\text{ cm}^{-1}$).

[*] Intensitätsverhältnis 1:1:1:1, verursacht durch das ^{11}B -Isotop (natürliche Häufigkeit: 80,42 %) mit Kernspin $I = 3/2$.

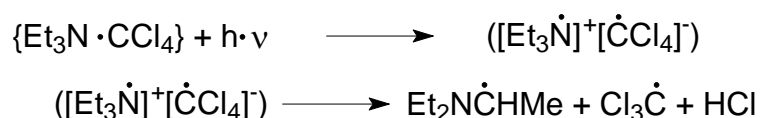
[+] Das NMR-aktive Isotop ^{183}W hat einen Kernspin von $I = 1/2$ und eine natürliche Häufigkeit von 14,3%.

3.1.2.2 Mechanistische Untersuchungen zur Chlorierung an 1 mit CCl₄

Aus der Literatur sind zwei Mechanismen zur Halogenierung mit Tetrahalogenomethanen bekannt.

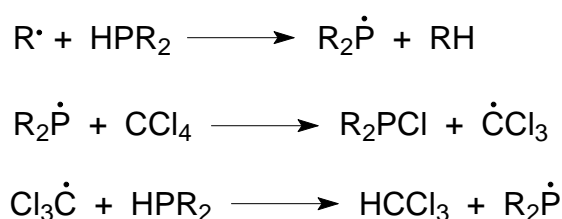
Ein radikalischer Reaktionsverlauf an PH-funktionellen Phosphanen mit CCl₄ als Halogenierungsmittel wurde bereits in den 40er Jahren postuliert und mechanistisch untersucht. Studien dazu ergaben, dass das ansonsten photolytisch inaktive CCl₄ bei Zugabe einer katalytischen Menge einer aliphatischen tertiären Aminbase einen Charge-Transfer-Komplex bildet. Wird dieser photochemisch aktiviert ($270 \text{ nm} \leq \lambda \leq 330 \text{ nm}$) zerfällt er in Radikale (Schema 7).^[23]

Kettenstart:



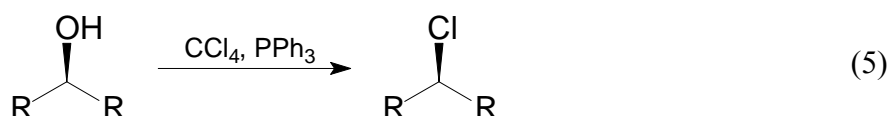
Schema 7: Photolytisch aktivierter Zerfall des {Et₃N·CCl₄}-Charge-Transfer-Komplexes in Radikale (R[•]) — Kettenstart für die radikalische Chlorierung.

Die gebildeten Radikale (R[•] = Et₂NCHMe[•], Cl₃C[•]) initiieren anschließend den Wasserstoff-Halogen-Austausch an der Phosphanverbindung.



Schema 8: Kettenfortpflanzung der Radikale R[•] an Phosphanverbindungen.

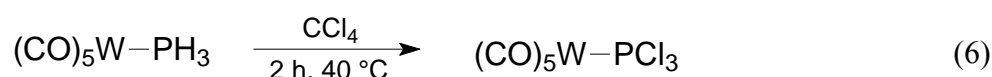
Ein zweiter, allerdings ionischer Reaktionsmechanismus, verläuft analog der aus der phosphororganischen Chemie bekannten Appel-Reaktion, bei der Alkohole mit einer stöchiometrischen Menge CCl₄, in Gegenwart von Triphenylphosphan (Ph₃P), in die entsprechenden Organylchloride überführt werden (Gl. (5)).^[24]



Zum besseren Verständnis des Reaktionsablaufes der Chlorierung von **1** mit CCl_4 wurden infolge dessen $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt, bei denen die Bildung von HCCl_3 nachgewiesen werden konnte. Da aber durch den Nachweis nicht zwischen den beiden möglichen Reaktionswegen unterschieden werden kann, sollen im Folgenden über vergleichende Reaktionen Hinweise erhalten werden, um einen dieser beiden zu bestätigen bzw. auszuschließen.

Nach dem erwähnten radikalischen Reaktionsmechanismus ist Tetrachlorkohlenstoff ohne katalytische Mengen einer tertiären Aminbase, wegen der fehlenden Charge-Transfer-Komplexbildung, nicht photolytisch aktivierbar (vgl. Schema 7).^[23] Da bei Verbindung **1** die Boranylgruppe durch die Lewis-Base NMe_3 stabilisiert wird, könnte jedoch in einem dynamischen Gleichgewicht dieses in geringen Mengen freigesetzt werden und somit in katalytischen Mengen zur Halogenierung mit CCl_4 zur Verfügung stehen. Um den Einfluss der Aminbase zu klären wurde eine Chlorierung von $[(\text{CO})_5\text{WPH}_3]$ mit CCl_4 durchgeführt. Bei dieser Reaktion ist keine Aminbase beteiligt, weshalb kein Wasserstoff-Chlor-Austausch am Phosphoratom stattfinden sollte.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde $[(\text{CO})_5\text{WPH}_3]$ in CCl_4 auf $40\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt, wobei sich schon nach kurzer Reaktionsdauer eine deutliche Grünfärbung der Reaktionslösung zeigt. Eine anschließende ^{31}P -NMR-spektroskopische Untersuchung bestätigt die nahezu quantitative Bildung der chlorierten Verbindung $[(\text{CO})_5\text{WPCl}_3]$ (Gl. (6)).



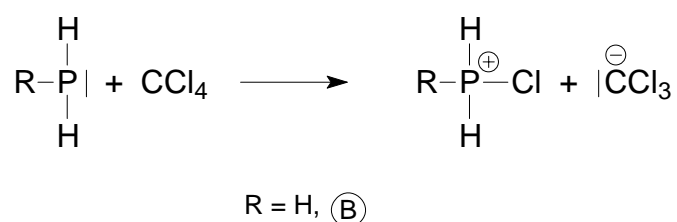
Dieses Ergebnis führt zur Schlussfolgerung, dass freies Trimethylamin bei der Darstellung von $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{Cl}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3)]$ (**4a**) keine entscheidende Rolle spielen sollte und folglich der mechanistische Ablauf nicht radikalisch durch Bildung eines $\{\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{CCl}_4\}$ -Charge-Transfer-Komplexes verläuft.^[23] Ebenfalls spricht gegen einen radikalischen Mechanismus die Abwesenheit von Hexachlorethan im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum, welches durch Rekombination zweier Trichlormethanradikale entsteht und üblicherweise bei radikalischen Chlorierungen nachgewiesen werden kann. Des Weiteren wurde der Einfluss des Radikalstarters AIBN^[*] und einer photolytischen Aktivierung untersucht. Die Zugabe von AIBN als Radikalstarter hat keinen merklichen Einfluss auf die Umsetzung bzw. die Reaktionsgeschwindigkeit, was demzufolge gegen einen radikalischen Verlauf spricht. Einziger

[*] 2,2'-Azobis(2-methylpropionitril)

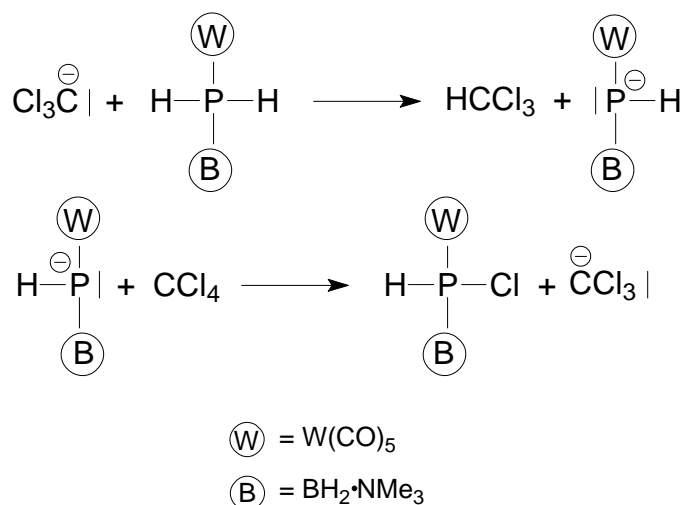
Hinweis auf eine mögliche radikalische Chlorierung ist die deutliche Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit bei photolytischer Reaktionsführung. Eine dazu durchgeführte $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Untersuchung zeigt hier schon nach kurzer Reaktionsdauer (~ 30 min) eine nahezu quantitative Umsetzung, wohingegen bei der Referenzprobe innerhalb dieser Zeit kaum Anzeichen einer Reaktion erkennbar sind.

Im Gegensatz zur radikalischen Halogenierung könnte ein möglicher ionischer Mechanismus mit dem oben vorgeschlagenen initiierenden Schritt der Appel-Reaktion (bei Abwesenheit von Alkohol) nur dann stattfinden, wenn ein unkoordiniertes Phosphan vorhanden ist. Dies ist nur dann möglich wenn ein solches als Verunreinigung anwesend ist, oder wenn $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3)]$ (**1**) in Lösung in geringe Mengen zu $[\text{W}(\text{CO})_5]$ und $\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ dissoziiert. In beiden Fällen wäre der initiierende Schritt der Reaktion dann der nukleophile Angriff des Phosphans an ein Tetrachlormethanmolekül. Das daraus entstehende Trichlorcarbanion deprotoniert im darauf folgenden Schritt die Lewis-Säure/Base-stabilisierte Verbindung **1** am Phosphoratom (Schema 11).

Initiierender Schritt:



Folgereaktion:



Schema 11: Postulierter Mechanismus der ionischen Halogenierung von **1**.

Dieser Mechanismus wird durch den Nachweis des Lewis-Säure-freien Phosphanylboranfragments im Massenspektrum von **1** umso wahrscheinlicher. Zudem liefert die Entstehung des Abbauproduktes **3c** (vgl. Kapitel 3.1.1.2) ebenfalls einen Hinweis auf eine in Lösung vorhandene Dissoziation von **1**.^[10]

Da bei den NMR-spektroskopischen Untersuchungen zur radikalischen Halogenierung lediglich die photolytische Aktivierung einen Hinweis für einen radikalischen Verlauf liefert, scheint die Halogenierung von **1** mit Tetrahalogenomethanen nach einem „Appel“-ähnlichen ionischen Mechanismus zu verlaufen. Eine endgültige Aussage kann jedoch nicht getroffen werden.

3.1.2.3 Die Molekülstruktur von $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{Cl}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3)]$ (**4a**)

Für die Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **4a** können aus einem *n*-Hexan/ CH_2Cl_2 -Gemisch in Form farbloser, plättchenförmiger Kristalle erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in zwei monoklinen Modifikationen (Raumgruppe $P2_1/c$ und $C2/c$) mit jeweils acht Formeleinheiten in der Elementarzelle. In der Raumgruppe $P2_1/c$ sind in der asymmetrischen Einheit zwei konformere Formeleinheiten vorzufinden, die sich in der relativen Lage der $[\text{W}(\text{CO})_5]$ - zu den PCl_2 -Gruppen unterscheiden (Abb. 13). Somit ergeben sich eine „gestaffelte“ und eine „ekliptische“ Anordnung des Moleküls im Festkörper (Abb. 14).^[*] Die asymmetrische Einheit der Raumgruppe $C2/c$ entspricht der „gestaffelten“ Anordnung in $P2_1/c$, die in Abbildung 13 links dargestellt ist. Beide sind in Abständen und Winkeln nahezu identisch, weshalb im Folgenden die in der Raumgruppe $P2_1/c$ gefundenen diskutiert werden. Wichtige Bindungslängen und -winkel beider Konformere in $P2_1/c$ sind in Tabelle 1 aufgelistet.

[*] Die Anordnung bezieht sich auf die relative Lage der Chlorosubstituenten zu den Carbonylgruppen.

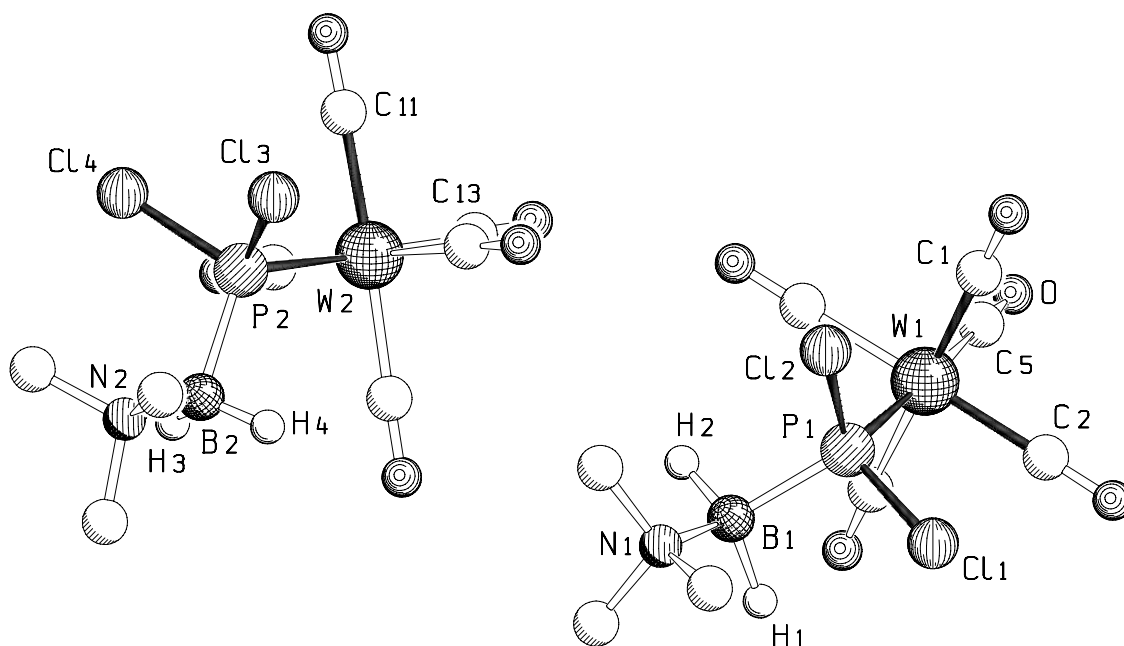


Abbildung 13: Asymmetrische Einheit von $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{Cl}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3)]$ (**4a**) in der Raumgruppe $P2_1/c$ im Kristall. C-gebundene Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit wegen nicht dargestellt. Links: „gestaffelte“ Konformation, rechts: „ekliptische“ Konformation.

Tabelle 1: Ausgewählte Bindungslängen [Å], -winkel [°] und Torsionswinkel [°]:

Gestaffelte Anordnung		Ekliptische Anordnung	
W(2)-P(2)	2,4762(14)	W(1)-P(1)	2,4716(13)
W(2)-C _{trans}	2,034(6)	W(1)-C _{trans}	2,019(5)
W(2)-C _{cis}	2,051(6) ^[*]	W(1)-C _{cis}	2,046(6) ^[*]
P(2)-B(2)	1,937(6)	P(1)-B(1)	1,946(8)
N(2)-B(2)	1,612(8)	N(1)-B(1)	1,610(8)
Cl(3)-P(2)	2,069(2)	Cl(1)-P(1)	2,0724(18)
Cl(4)-P(2)	2,0853(19)	Cl(2)-P(1)	2,074(2)
W(2)-P(2)-B(2)	117,1(2)	W(1)-P(1)-B(1)	115,9(2)
P(2)-B(2)-N(2)	123,2(4)	P(1)-B(1)-N(1)	121,3(5)
P(2)-W(2)-C(13)	176,92(18)	P(1)-W(1)-C(5)	176,97(16)
Cl(3)-P(2)-Cl(4)	98,55(9)	Cl(1)-P(1)-Cl(2)	99,19(9)
W(2)-P(2)-B(2)-N(2)	174,3(4)	W(1)-P(1)-B(1)-N(1)	165,6(4)
C(11)-W(2)-P(2)-Cl(3)	60,52(19)	C(2)-W(1)-P(1)-Cl(2)	112,79(19)
C(11)-W(2)-P(2)-Cl(4)	47,93(19)	C(2)-W(1)-P(1)-Cl(1)	1,41(19)

[*] Der Durchschnittswert wurde angegeben.

Das gleichzeitige Vorliegen der „ekliptischen“ Anordnung neben der „gestaffelten“ Anordnung zeigt sich in den unterschiedlichen Torsionswinkeln beider Konformere (Abb. 14).

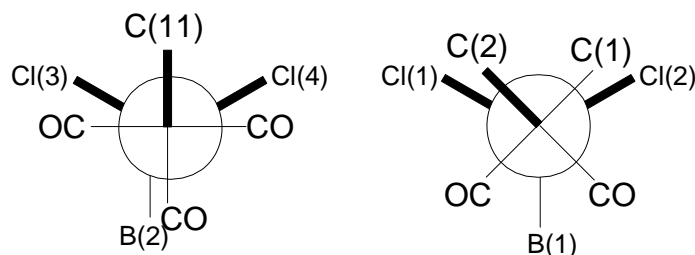


Abbildung 14: Konformere von **4a**. Links: „gestaffelte“ Anordnung, rechts: „ekliptische“ Anordnung.^[*]

Bei der „gestaffelten“ Anordnung (Abb. 14, links) nimmt das Carbonylkohlenstoffatom C(11) die Position zwischen den beiden Chloratomen Cl(3) und Cl(4) ein, was zu zwei ähnlichen Torsionswinkeln von $47,93(19)^\circ$ (C(11)-W(2)-P(2)-Cl(4)) und $60,52(19)^\circ$ (C(11)-W(2)-P(2)-Cl(3)) führt. Bei der „ekliptischen“ Anordnung (Abb. 14, rechts) steht das Carbonylkohlenstoffatom C(2) nahezu deckungsgleich auf dem Chloratom Cl(1). Daraus resultiert ein Torsionswinkel von $1,41(19)^\circ$ (C(2)-W(1)-P(1)-Cl(1)).

Die an die zentrale Cl_2PBH_2 -Einheit gebundene Lewis-Säure und Lewis-Base nehmen zu einander eine *trans*-ständige Anordnung ein, was sich bei der „gestaffelten“ Anordnung in einem nahezu idealen Torsionswinkel von $174,3(4)^\circ$ (W(2)-P(2)-B(2)-N(2)) widerspiegelt. Die „ekliptische“ Anordnung zeigt hingegen mit einem Winkel von $165,6(4)^\circ$ (W(1)-P(1)-B(1)-N(1)) eine deutlich größere Abweichung vom idealen 180° -Winkel.

Da beide Konformere bei den übrigen Bindungsabständen und -winkeln nahezu identisch sind, beschränkt sich die folgende Strukturbeschreibung auf die „gestaffelte“ Anordnung (Abb. 14, links).

Die Substitution der phosphorgebundenen Wasserstoffatome an **1** durch Chloratome in **4a** führt zu einer Verkürzung des W-P-Abstandes um $0,06(2) \text{ \AA}$ (**1**: $2,542(2) \text{ \AA}$; **4a**: $2,476(2) \text{ \AA}$). Ursache hierfür ist eine erhöhte π -Rückbindung vom Wolfram- zum Phosphoratom, da die Substitution den π -Säurecharakter des Phosphanfragmentes erhöht. Dies ist in guter Übereinstimmung mit einer aus der Literatur bekannten Studie an Verbindungen des Typs $[(\text{CO})_5\text{WPX}_3]$ (X = Me, Cl, Br), bei der die Verbindungen $[(\text{CO})_5\text{WPMe}_3]$ (W-P $2,516(2) \text{ \AA}$) und $[(\text{CO})_5\text{WPCl}_3]$ (W-P $2,378(2) \text{ \AA}$) verglichen werden. Da der sterische Anspruch von PMe_3 und PCl_3 nahezu identisch ist (Tolmanscher Kegelwinkel: $\text{PMe}_3 = 118^\circ$; $\text{PCl}_3 = 124^\circ$), liegt der Grund der Bindungsverkürzung in einer erhöhten $\text{M} \rightarrow \text{P}-\pi$ -Rückbindung, was dazu

[*] Die Anordnung bezieht sich auf die relative Lage der Chlorosubstituenten zu den Carbonylgruppen.

durchgeführte Berechnungen bestätigen.^[25] Diese Bindungsverkürzung ist bei der Substitution der Wasserstoffatome am Phosphoratom von **1** durch Chloratome in **4a** ebenfalls erkennbar. Jedoch findet man bei der dreifach chlorierten Verbindung $[(\text{CO})_5\text{WPCl}_3]$ (2,378(2) Å) einen im Vergleich zu **4a** (2,476(2) Å) um 0,098(2) Å verkürzten W-P-Bindungsabstand. Ursache hierfür ist die unterschiedliche Anzahl von Halogenatomen am Phosphorligand, da bei drei Chloratomen einer PCl_3 -Gruppe der π -Säurecharakter stärker erhöht wird als bei einem PCl_2R -Liganden mit zwei Chloratomen. Deshalb ist ein Vergleich mit bekannten zweifach chlorierten Verbindungen besser geeignet. Man findet demgemäß für die Verbindung $[(\text{CO})_5\text{WP}(\text{Cl})_2(\text{HC}(\text{SiMe}_3)_2)]$ einen vergleichbaren W-P-Abstand von 2,459(1) Å.^[26]

Die erhöhte π -Rückbindung des chlorierten Phosphanylboranfragmentes in **4a** beeinflusst ebenfalls die dazu *trans*-ständige Carbonylgruppe am Wolframatom. Durch die Elektronendichteverschiebung aus dem antibindenden π^* -Orbital des CO-Liganden hin zum Phosphoratom kommt es im Vergleich zur Ausgangsverbindung **1** (1,990(5) Å)^[10a] zu einer $\text{W-C}_{\text{trans}}$ -Bindungsverlängerung (2,034(6) Å) um 0,044(6) Å. Die durchschnittlichen W-C-Bindungslängen der *cis*-ständigen CO-Gruppen werden weniger beeinflusst (**1**: W-C_{cis} 2,036(5) Å; **4a**: $\text{W(2)-C}_{\text{cis}}$ 2,051(6) Å). Dasselbe gilt für die Bindungsabstände zwischen P(2)-B(2) und B(2)-N(2) (1,937(6) Å bzw. 1,612(8) Å), die mit denen der Ausgangsverbindung **1** (P-B 1,955(5) Å, B-N 1,603(5) Å) bzw. ähnlicher bereits erwähnter Verbindungen mit vierfach koordinierten Bor-, Phosphor- und Stickstoffatomen vergleichbar sind (z.B. $\text{Me}_2\text{N}\cdot\text{HBH}_2\text{PPh}_2\cdot\text{BH}_3$: P-B 1,964(2) Å, B-N 1,598(2) Å).^[14b]

Der erhöhte sterische Anspruch der Halogenatome, im Vergleich zu den Wasserstoffatomen der Ausgangsverbindung **1**, führt zwischen P(2), B(2) und N(2) mit 123,2(4)° zu einer geringen Winkelaufweitung von 7,2(4)° (**1**: 116,0(3)°). Dagegen bleibt der W(2)-P(2)-B(2)-Winkel mit 117,1(2)° nahezu unbeeinflusst (**1**: 116,4(1)°). Die Werte der Winkel und Abstände zwischen beiden Chloratome (Cl(3), Cl(4)) und dem Phosphoratom P(2) sind mit 98,55(9)° und 2,069(2) Å bzw. 2,085(3) Å leicht erhöht, verglichen mit der literaturbekannten zweifach chlorierten Verbindung $[(\text{CO})_5\text{WP}(\text{Cl})_2(\text{HC}(\text{SiMe}_3)_2)]$ (Cl-P-Cl 96,96(4)°, P-Cl 2,058(2) Å, 2,060(1) Å).^[26]

3.1.2.4 Die Molekülstruktur von $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{Br}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3)]$ (**4b**)

Verbindung **4b** kann kristallin aus einem Lösungsmittelgemisch von *n*-Hexan/ CH_2Cl_2 bei $-25\text{ }^\circ\text{C}$ in Form gelber Quader erhalten werden. **4b** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ und ist isostrukturell zur zweiten Modifikation der chlorierten Verbindung **4a** (Raumgruppe $C2/c$). Die Elementarzelle von **4b** enthält acht Formeleinheiten. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 15 dargestellt.

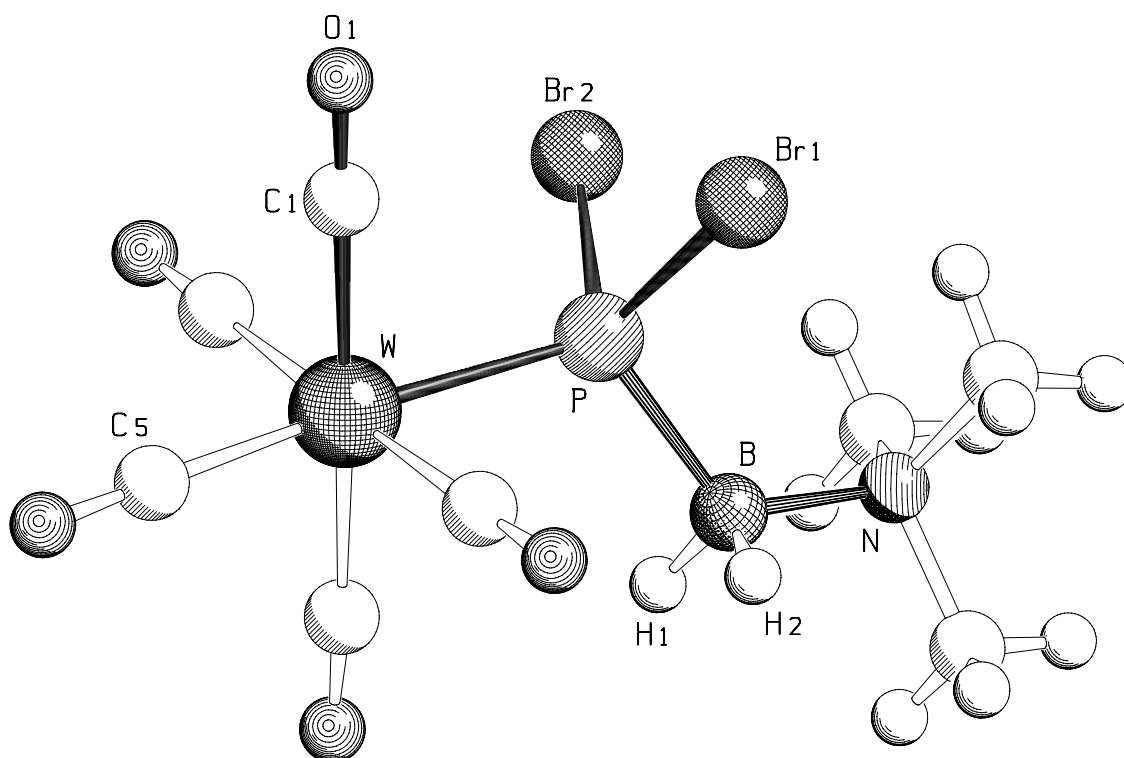


Abbildung 15: Die Molekülstruktur von $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{Br}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3)]$ (**4b**) im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [\AA], -winkel [$^\circ$] und Torsionswinkel [$^\circ$]: W-P 2,4833(13), W-C_{trans} 2,011(6), W-C_{cis} 2,055(5)^[*], P-B 1,962(6), N-B 1,601(8), Br(1)-P 2,2474(13), Br(2)-P 2,2570(11); W-P-B 115,45(15), P-B-N 122,8(3), Br(1)-P-Br(2) 100,26(5); C(1)-W-P-Br(1) 36,86(14), C(1)-W-P-Br(2) 74,11(14), W-P-B-N 178,3(3).

Zentrales Strukturelement ist eine Br_2PBH_2 -Einheit, die von der Lewis-Säure $[\text{W}(\text{CO})_5]$ und der Lewis-Base NMe_3 koordiniert ist, die zueinander eine *trans*-ständige Konformation einnehmen. Wie auch bei der entsprechenden chlorierten Verbindung **4a** nehmen die

[*] Der Durchschnittswert wurde angegeben.

$[\text{W}(\text{CO})_5]$ -Gruppe und das PBr_2 -Fragment zueinander eine „gestaffelte“ Anordnung ein (Torsionswinkel: $\text{C}(1)\text{-W-P-Br}(1)$ $36,9(2)^\circ$).^[*] Durch die Substitution der Wasserstoffatome bei **1** durch die Bromatome in **4b** erhöht sich der π -Säurecharakter des Phosphanylboranfragmentes. Dies beeinflusst sowohl die W-P-Bindung als auch die Bindungslängen der *trans*-ständigen Carbonylgruppe, wie bereits für die chlorierte Verbindung **4a** beschrieben. Resultierend daraus verkürzt sich im Vergleich zur Ausgangsverbindung **1** die W-P-Bindung um $0,059(2)$ Å auf $2,483(1)$ Å (**1**: $2,542(2)$ Å), wohingegen sich die W-C(5)-Bindung ($2,011(6)$ Å) der *trans*-ständigen Carbonylgruppe um $0,021(6)$ Å (**1**: $1,990(5)$ Å) verlängert. Im Vergleich zur chlorierten Verbindung **4a** beeinflussen die beiden Bromatome den W-P-Abstand deutlich weniger. Dies führt zur Schlussfolgerung, dass der π -Säurecharakter des halogenierten Phosphanylboranfragmentes mit zunehmender Ordnungszahl der Halogenatome abnimmt. Dieser Unterschied in der W-P-Bindungslänge konnte auch bei $[(\text{CO})_5\text{WPCl}_3]$ ($2,378(2)$ Å) und $[(\text{CO})_5\text{WPBr}_3]$ ($2,382(2)$ Å) beobachtet werden.^[25]

Die *cis*-ständigen Carbonylgruppen in **4b** werden im Vergleich zur Ausgangsverbindung **1** durch die Bromierung weder in Winkeln noch in Abständen wesentlich beeinflusst. Ebenso unverändert bleiben die Abstände zwischen dem Phosphor-, Bor- und Stickstoffatom sowie der W-P-B-Winkel. Jedoch wird durch die Substitution der Wasserstoffatome durch die Bromatome der P-B-N-Winkel ($122,8(3)^\circ$) bei **4b** um $6,8^\circ$ (**1**: $116,0(3)^\circ$) vergrößert. Der Winkel und die Abstände zwischen dem P-Atom und den beiden Bromatomen sind mit $100,26(5)^\circ$ und $2,247(1)$ Å ($\text{Br}(1)\text{-P}$) bzw. $2,257(1)$ Å ($\text{Br}(2)\text{-P}$) mit denen von $[(\text{CO})_5\text{WPBr}_3]$ (Br-W-Br $100,4^\circ$, W-Br $2,205$ Å) vergleichbar.^[25] Ein Vergleich mit zweifach bromierten Verbindungen ist nicht möglich, da unseres Wissens bisher keine röntgenographisch charakterisierten Beispiele bekannt sind.

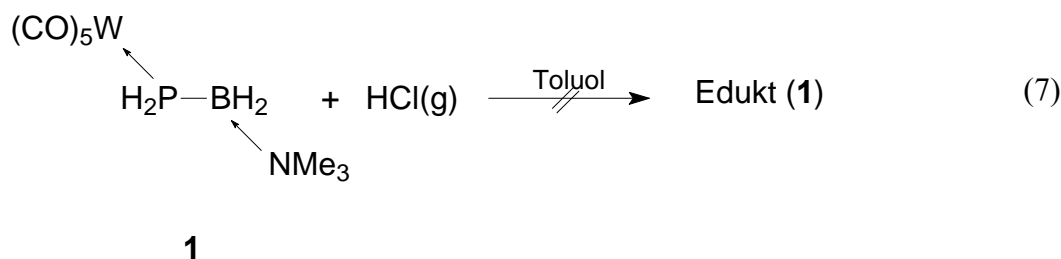
3.1.3 Umsetzungen von $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3)]$ (**1**) mit weiteren Halogenierungsmitteln

Die Umsetzung von $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3)]$ (**1**) mit elementaren Halogenen führt selektiv zur Halogenierung am Wolframatom. Während die iodierter Verbindung **2** unter Schutzgasbedingungen als Monomer stabil ist, neigt die entsprechende bromierte Verbindung **3a** unter CO-Eliminierung zur Bildung des über zwei Bromidatome verbrückten Zweikernkomplexes

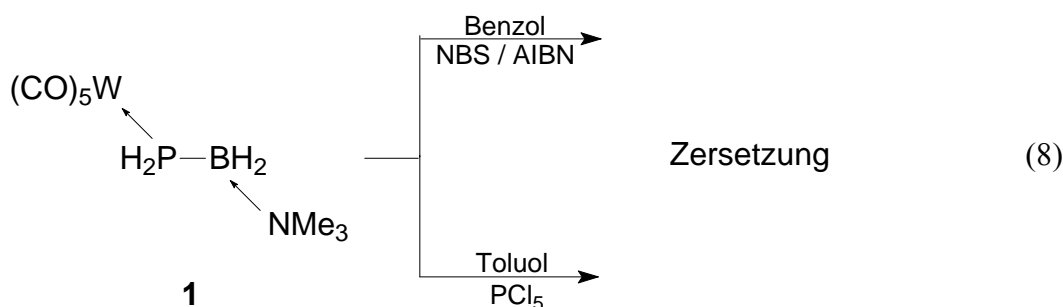
[*] Die Anordnung bezieht sich auf die relative Lage der Bromosubstituenten zu der Carbonylgruppe $\text{C}(1)\text{O}(1)$.

3b. Die verbrückenden Bromidatome wirken bei **3b** nur schwach koordinierend, weshalb durch Zugabe der Donorliganden $\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ bzw. $[\text{Et}_4\text{N}][\text{Br}]$ die Verbindungen **3c** und $([\text{Et}_4\text{N}]^+[\mathbf{3d}]^-)$ dargestellt werden konnten. Die Umsetzung mit den Tetrahalogenomethanen CX_4 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) führt hingegen selektiv zur Halogenierung am Phosphoratom, wie die Darstellung der Verbindungen **4a** und **4b** zeigt.

Um die Untersuchungen zur Halogenierung von Verbindung **1** auf weitere Halogenierungsmittel auszuweiten, wurde die Reaktion von **1** mit Chlorwasserstoff studiert. Dazu wurde durch eine Lösung von **1** in Toluol mehrere Stunden Chlorwasserstoffgas geleitet (Gl. (7)). ^{31}P -NMR-spektroskopische Untersuchungen der Reaktionslösung zeigten jedoch lediglich das Vorhandensein der Ausgangsverbindung **1** ($\delta = -184,2$ ppm).

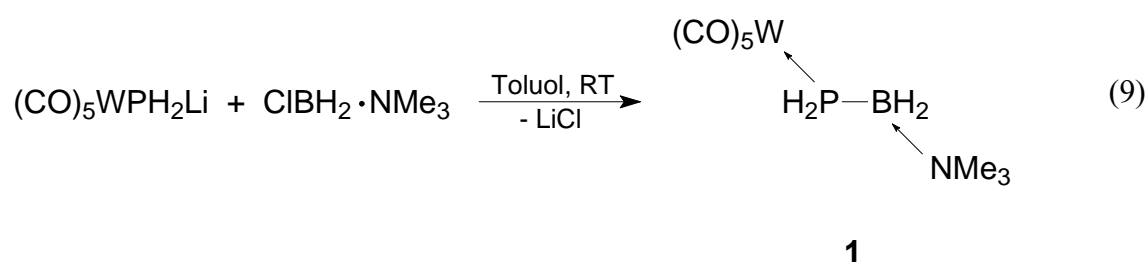


Die Umsetzung mit Phosphorpentachlorid (PCl_5) bzw. mit dem Halogenierungsmittel *N*-Bromsuccinimid (NBS), kombiniert mit einer katalytischen Menge des Radikalstarters AIBN, führte bei Raumtemperatur hingegen zur sofortigen Zersetzung von **1** in bisher nicht charakterisierbare Folgeprodukte (Gl. (8)). Beide Reaktionen verliefen unter heftiger Gasentwicklung mit gleichzeitiger Bildung eines braunschwarzen Niederschlages.



3.2 Das Lewis-Base-stabilisierte Phosphanylboran

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, ist die monomere Stammverbindung des Phosphanylborans H_2PBH_2 nicht stabil und konnte bis jetzt nicht synthetisiert oder in Matrixexperimenten nachgewiesen werden. Ausgelöst wird diese Instabilität durch das gleichzeitige Vorliegen eines freien Elektronenpaares am Phosphoratom und eines Akzeptororbitals am Boratom. Eine daraus resultierende Kopf-Schwanz-Oligomerisierung würde zur Bildung höher aggregierter Phosphanylboranverbindungen führen (vgl. Abb. 2, S. 2). Um dem Ziel der substituentenfreien monomeren H_2PBH_2 -Stammverbindung näher zu kommen, wurde im eigenen Arbeitskreis eine Lewis-Säure und Lewis-Base zur Blockierung der reaktiven Zentren verwendet. Dabei wird der eigentliche H_2PBH_2 -Grundkörper aus den stabilisierten Ausgangsverbindungen $[(\text{CO})_5\text{WPH}_2\text{Li}]$ und $\text{ClBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ synthetisiert (Gl. (9)).^[10]



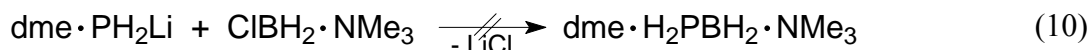
Die von *A. Y. Timoshkin* (Universität St. Petersburg) im Rahmen eines gemeinsamen Projektes durchgeführten quantenchemischen Gasphasenberechnungen ergaben, dass die monomere H_2PBH_2 -Verbindung auch bei Verwendung lediglich einer stabilisierenden Komponente, d.h. einer Lewis-Säure oder einer Lewis-Base, thermodynamisch stabil sein sollte (Tabelle 2).^[30]

Tabelle 2: Berechnete Standardreaktionsenthalpien $\Delta H^0_{(298)}$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) von Gasphasenreaktionen.

Reaktion	$\Delta H^0_{(298)}$
$\text{H}_2\text{PBH}_2 + \text{NMe}_3 + [(\text{CO})_5\text{W}\cdot\text{THF}] \longrightarrow [(\text{CO})_5\text{W}(\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3)] + \text{THF}$	-159,4
$\text{H}_2\text{PBH}_2 + [(\text{CO})_5\text{W}\cdot\text{THF}] \longrightarrow [(\text{CO})_5\text{W}(\text{H}_2\text{PBH}_2)] + \text{THF}$	-18,1
$\text{H}_2\text{PBH}_2 + \text{NMe}_3 \longrightarrow (\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3)$	-98,1

Demgemäß würde man mit der Synthese der nur mittels Lewis-Base oder Lewis-Säure stabilisierten Phosphanylboranverbindung dem Ziel der Darstellung des „nackten“ Phosphanylborans sehr nahe kommen.

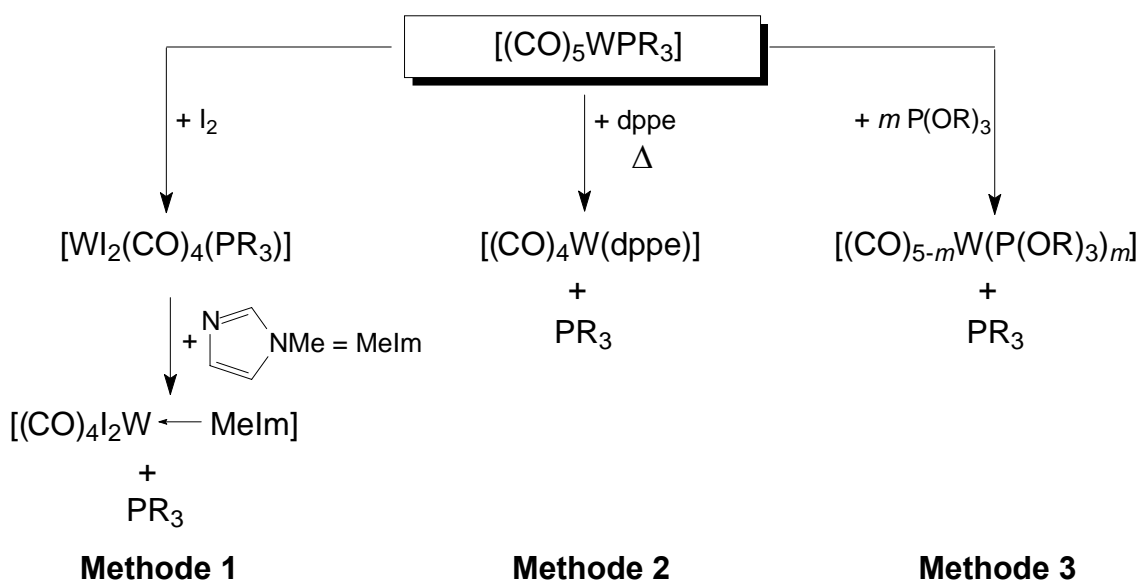
Dazu durchgeführte Experimente zur direkten Darstellung der Lewis-Base-stabilisierten Verbindung $\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3$, durch Umsetzung von $\text{dme}\cdot\text{PH}_2\text{Li}$ mit $\text{ClBH}_2\cdot\text{NMe}_3$, blieben jedoch ergebnislos (Gl. (10)).



3.2.1 Methoden zur Abspaltung der Lewis-Säure $[\text{W}(\text{CO})_5]$ an $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3)]$ (1)

In diesem Kapitel werden die Untersuchungen zur Abspaltung des Lewis-Säure Fragmentes $[\text{W}(\text{CO})_5]$ an $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3)]$ (1) beschrieben, um Zugang zu der Lewis-Base-stabilisierten Verbindung $\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (5) zu erhalten.

Zur Abspaltung des Übergangsmetallfragmentes $[\text{W}(\text{CO})_5]$ an Komplexen des Typs $[(\text{CO})_5\text{WPR}_3]$ sind verschiedene Möglichkeiten in der Literatur beschrieben (Schema 12).



Schema 12: In der Literatur beschriebene Methoden zur Abspaltung des $[\text{W}(\text{CO})_5]$ -Fragmentes an Komplexen des Typs $[(\text{CO})_5\text{WPR}_3]$.

1. Bei der ersten Methode erfolgt die Abspaltung in zwei Stufen. Dazu wird zunächst $[(\text{CO})_5\text{WPR}_3]$ mit Iod zu $[\text{WI}_2(\text{CO})_4\text{PR}_3]$ oxidiert, wodurch sich die Oxidationsstufe des Wolframatoms von $\pm 0 \rightarrow +\text{II}$ erhöht. Dies führt zu einer starken Verringerung der π -Rückbindung vom Metall zum Phosphoratom, was die Bindung zwischen beiden schwächt.

Die eigentliche Abspaltung der Phosphanverbindung von dem $[\text{WI}_2(\text{CO})_4]$ -Fragment erfolgt durch Zugabe von *N*-Methylimidazol (MeIm), da die Stickstoffbase im Vergleich zum Phosphanligand ein stärkerer σ -Donorligand ist und diesen verdrängt (Schema 12, Methode 1).^[27]

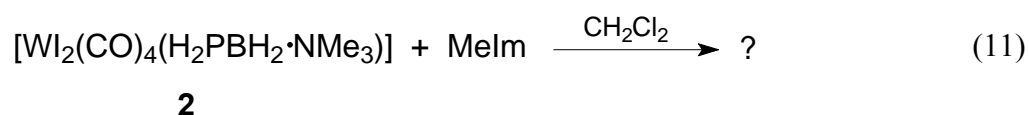
2. Die zweite Methode geht von der Verwendung eines mehrzähligen Liganden bei erhöhter Temperatur aus, wobei entropische Effekte zur Abspaltung des einzähligen PR_3 -Liganden führen. Als Ligand wird häufig 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan (dppe) verwendet (Schema 12, Methode 2).^[28]

3. Die dritte Variante beruht auf der Nutzung eines stark koordinierenden Liganden mit dem Ziel die Phosphanverbindung am Metallfragment zu substituieren. Hierbei finden häufig aliphatische Phosphite ($\text{P}(\text{OR})_3$) Verwendung, da diese im Vergleich zu PR_3 bessere σ -Donoren/ π -Akzeptoren darstellen und in der Lage sind in Wolframcarbonylverbindungen der allgemeinen Formel $[(\text{CO})_5\text{WPR}_3]$ den Phosphanliganden zu verdrängen (Schema 12, Methode 3). Der präparative Zugang erfolgt ähnlich der Darstellung von Wolframcarbonylphosphitverbindungen, bei welcher zwei mögliche Arbeitsweisen angewendet werden:

Zum einen die thermische Aktivierung, bei der die Verbindung bei erhöhter Temperatur mit dem entsprechenden $\text{P}(\text{OR})_3$ umgesetzt wird, und zum anderen die photochemische Aktivierung mittels einer Quecksilberdampf Lampe.^[22b, 29]

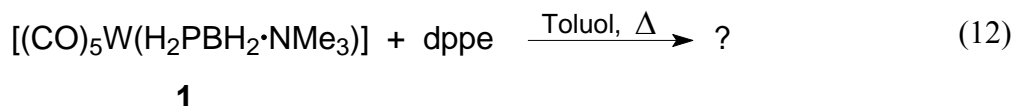
3.2.2 Synthese und Charakterisierung von $\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (**5**)

Bei dem Versuch das $[\text{W}(\text{CO})_5]$ -Fragment an **1** mittels der ersten beschriebenen Methode (Methode **1**) abzuspalten, wurde die in Kapitel 3.1.1.1 dargestellte iodidierte Verbindung **2** in CH_2Cl_2 gelöst und bei Raumtemperatur mit *N*-Methylimidazol (MeIm) umgesetzt (Gl. (11)).



Der nach der Reaktion verbleibende ölige Rückstand zeigt im ^{31}P -NMR-Spektrum kein ins Hochfeld verschobenes Signal wie es für eine H_2PR -Verbindung zu erwarten wäre, sondern ein einziges, stark ins Tieffeld verschobenes Dublett bei $\delta = 107,0$ ppm mit einer Kopplungskonstante von $^1J_{\text{PH}} = 198$ Hz (vgl. **1**: $\delta = -184,2$ ppm). Eine weitere Charakterisierung des Produktgemisches war leider nicht möglich. Es ist aber anzunehmen, dass durch die Zugabe der tertiären Aminbase (MeIm) eine Deprotonierung an der PH_2 -Gruppe von **2** erfolgt, da das NMR-Signal in Form eines Dubletts nur noch auf die Anwesenheit eines einzelnen, phosphorgebundenen Wasserstoffatoms hinweist.

Die mehrstündige Umsetzung von **1** mit dem zweizähligen Liganden dppe in siedendem Toluol (Methode **2**) führt ebenfalls nicht zum Ziel. Die ^{31}P -NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösung zeigt nur sehr breite Signale, die nicht näher zugeordnet werden konnten (Gl. (12)).



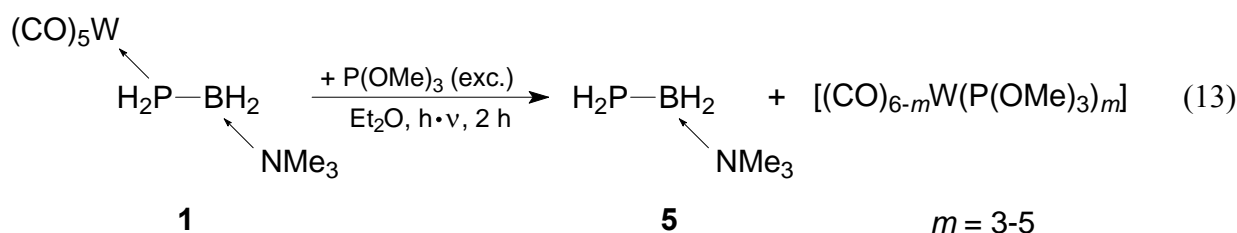
Die Umsetzung mit einem stark koordinierenden Liganden (Methode **3**) führt interessanterweise nur über eine photolytische Aktivierung zum Erfolg, wohingegen die thermolytische Aktivierung auch nach mehreren Stunden in siedendem Toluol keinerlei Umsatz zeigt.

Für den photolytischen Weg wurde anfangs $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3)]$ (**1**) in Toluol gelöst, mit dem Liganden $\text{P}(\text{OBu})_3$ versetzt und für mehrere Stunden in einer Photolyseapparatur

bestrahlt. Eine ^{31}P -NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösung zeigt mehrere Signale im Spektrum. Das Hauptsignal bei $\delta = -215,5$ ppm in Form eines Triplets war aber das einzige, das bezüglich der Lage im Hochfeld zu der gewünschten Lewis-Säure-freien Verbindung **5** passte. Jedoch blieben alle Versuche zur Isolation zunächst erfolglos, da die Verbindung nach Entfernen des Toluols im Vakuum ebenfalls abkondensiert wurde.

Deshalb wurden unterschiedliche Phosphit/Lösungsmittel-Gemische getestet. So wurde zum einen eine Mischung sehr hoch siedender Flüssigkeiten verwendet, mit dem Ziel nach der Reaktion die Verbindung im Hochvakuum von den übrigen schwer flüchtigen Komponenten abzukondensieren. Zu diesem Zweck wurde Tetraethylglycoldimethylether (Tetraglyme) (Sdp.: 275 °C, 1013 mbar) als Lösungsmittel und $\text{P}(\text{O}i\text{Bu})_3$ (Sdp.: 118 °C, $1 \cdot 10^{-3}$ mbar), später $(\text{PhO})\text{P}(\text{OC}_{10}\text{H}_{21})_2$ (Sdp.: 176 °C, $1 \cdot 10^{-3}$ mbar), eingesetzt. Die Abspaltung des $[\text{W}(\text{CO})_5]$ -Fragmentes gelingt bei Verwendung beider Phosphite, wie NMR-Untersuchungen zeigen. Jedoch ließ sich die Verbindung aus der Reaktionslösung nicht über eine Ausbeute von 20 % isolieren. Zusätzlich waren beim Abkondensieren des Produktes Spuren des Lösungsmittels Tetraglyme enthalten, die sich auch nach mehrmaligem Umkondensieren der Mischung nicht entfernen ließen.

Dies führte zur Verwendung von niedrig siedenden Phosphit/Lösungsmittel-Gemischen um die verwendeten Reagenzien vor dem Produkt abzukondensieren. Dazu wird **1** in einer Photolyseapparatur für mehrere Stunden in Diethylether (Sdp.: 35 °C, 1013 mbar) mit einem hohen Überschuss an Trimethylphosphit (Sdp.: 111 °C, 1013 mbar) ^[*] bestrahlt (Gl. (13)).



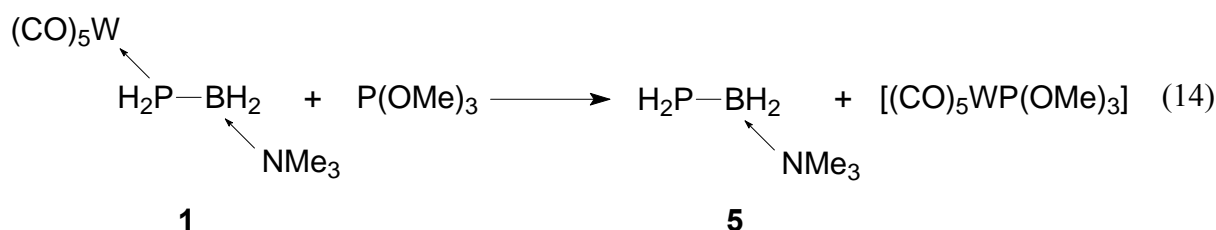
Nach der photolytischen Umsetzung werden die flüchtigen Bestandteile fraktioniert im Vakuum abkondensiert. Man erhält die Lewis-Base-stabilisierte Verbindung $\text{H}_2\text{PBH}_2 \cdot \text{NMe}_3$ (**5**) bei 65-70 °C im dynamischen Hochvakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) als farblose Flüssigkeit (Dichte $\approx 0,87 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) mit 69%-iger Ausbeute. Die Verbindung erstarrt unter 12 °C und kann durch langsames Abkühlen kristallin erhalten werden. Sie ist unlöslich in *n*-Hexan, was sich

[*] $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen eine nahezu quantitative Umsetzung erst bei hohem Phosphitüberschuss.

durch Bildung eines Zweiphasensystems äußert, und gut löslich in polaren Lösungsmitteln wie Toluol und Dichlormethan.

Die bei der Synthese von **5** entstehenden Nebenprodukte können aufgrund ihrer ^{31}P -NMR-spektroskopischen Verschiebungen charakterisiert werden. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung können die drei mehrfach substituierten Wolfram-carbonyltrimethylphosphitverbindungen $[(\text{CO})\text{W}(\text{P}(\text{OMe})_3)_5]$, $[\text{cis}-(\text{CO})_2\text{W}(\text{P}(\text{OMe})_3)_4]$ und $[\text{fac}-(\text{CO})_3\text{W}(\text{P}(\text{OMe})_3)_3]$ nachgewiesen werden.^[29] Die Bildung dieser Nebenprodukte führt zu einem hohen Verbrauch des Abspaltungsreagenzes $\text{P}(\text{OMe})_3$ und erklärt folglich die Notwendigkeit des großen Überschusses.

Die in Zusammenarbeit mit *A. Y. Timoshkin* durchgeführten DFT-Rechnungen zeigen, dass sich für die in Gleichung (14) dargestellte Gasphasenreaktion ein Wert von $\Delta H^0_{(298)} = -3,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($\Delta G^0_{(298)} = -10,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) ergibt, und folglich die Reaktion thermodynamisch begünstigt ist.^[30]



Eine ähnlich begünstigte Standardbildungsenthalpie sollte auch in Lösung vorliegen. Trotzdem ist es notwendig die Reaktion unter photolytischen Bedingungen durchzuführen. Wahrscheinlich wird dadurch die Wolfram-Phosphor- bzw. Wolfram-Carbonyl-Bindung im Edukt geschwächt, was die anschließende Substitution durch Trimethylphosphit einleitet.

Das EI-Massenspektrum von **5** zeigt den Molekülionenpeak bei $m/z = 105$ sowie ein Fragment bei $m/z = 72$, welches auf die Abspaltung der PH_2 -Gruppe zurückzuführen ist.

Im ^1H -NMR-Spektrum sind die charakteristischen Signale der Trimethylamingruppe als Singulett bei $\delta = 1,81 \text{ ppm}$ erkennbar sowie ein 1:1:1:1 Quartett für die BH_2 -Gruppe bei $\delta = 2,60 \text{ ppm}$ ($^1J_{\text{HB}} = 106 \text{ Hz}$). Letzteres wird durch Kopplung der Wasserstoffkerne mit dem ^{11}B -Kern verursacht. Die Phosphanylgruppe ist in Form eines Dubletts bei $\delta = 1,58 \text{ ppm}$ mit einer Kopplungskonstante von $^1J_{\text{HP}} = 189 \text{ Hz}$ zu erkennen. Zusätzlich wird dieses Signal durch die Kopplung der phosphorgebundenen mit den borgebundenen Wasserstoffkernen zu einem verbreiterten Triplet ($^3J_{\text{HH}} = 7 \text{ Hz}$) aufgespalten. Im ^{31}P -NMR-Spektrum kann das Signal der PH_2 -Gruppe als Triplet bei $\delta = -215,5 \text{ ppm}$ ($^1J_{\text{PH}} = 189 \text{ Hz}$) detektiert werden (Abb. 16). Die Linienverbreiterung des Signals ist auf die zusätzliche Kopplung des

Phosphorkerns mit dem ^{11}B -Kern zurückzuführen, weshalb sich ansatzweise die Form eines Quartetts zeigt.

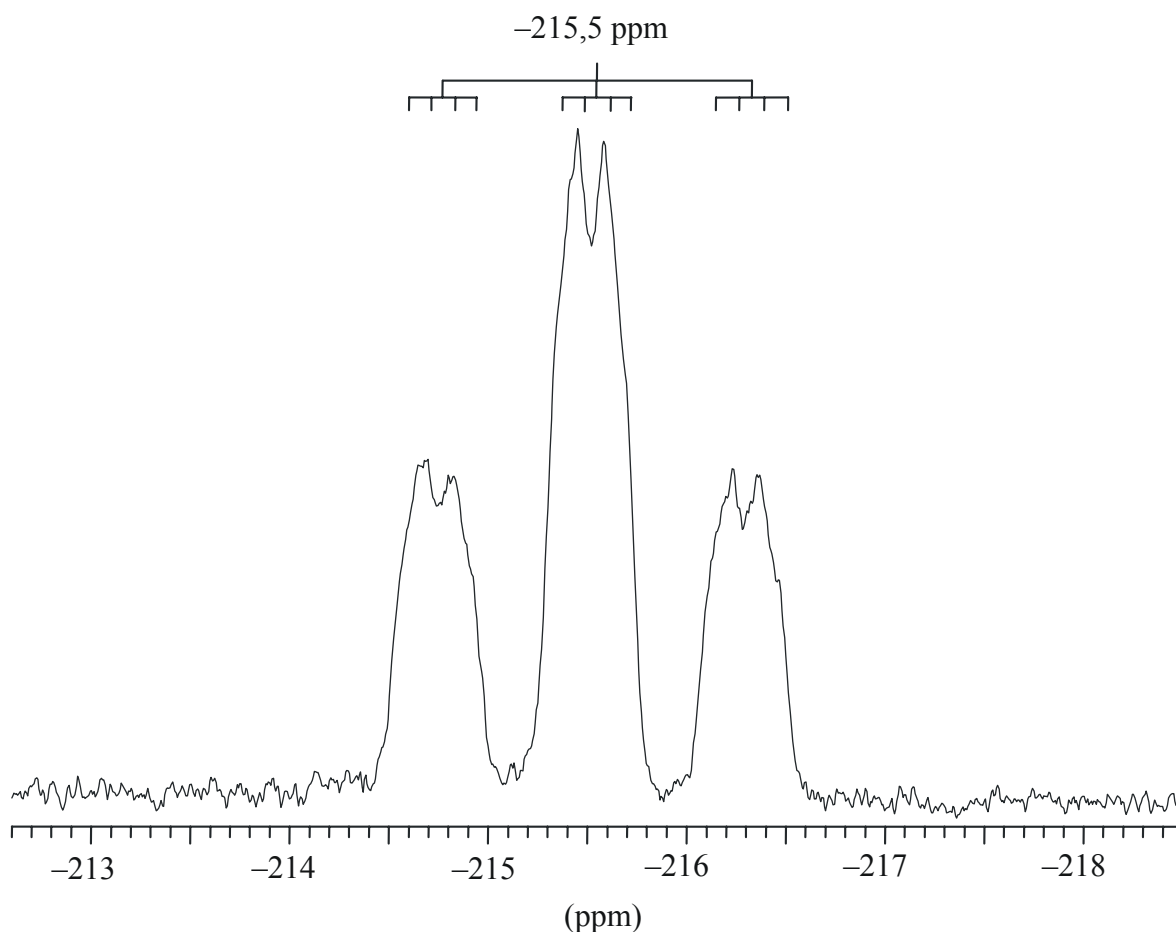


Abbildung 16: ^{31}P -NMR-Spektrum von $\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (**5**).

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wird diese Quartettaufspaltung mit einer Kopplungskonstante von $^1J_{\text{PB}} = 31$ Hz deutlich erkennbar (Abb. 17). Im Vergleich zur Ausgangsverbindung **1** ($\delta = -184,2$ ppm) ist durch die Abspaltung der Lewis-Säure das Signal erwartungsgemäß zu höherem Feld verschoben. Die Signallage in den Phosphorspektren stimmen gut mit denen vergleichbarer Lewis-Säure-freier Phosphanylborane des Typs H_2PBR_2 überein, die über sterisch anspruchsvolle Gruppen am Boratom verfügen (z.B. $\text{R} = ^i\text{Bu}_2\text{N}$: $\delta = -228$ ppm).^[31] Verbindung **5** zeigt für die BH_2 -Gruppe im ^{11}B -NMR-Spektrum ein Triplett bei $\delta = -6,7$ ppm ($^1J_{\text{BH}} = 107$ Hz), die durch zusätzliche Kopplung mit dem benachbarten Phosphoratom in ein Dublett mit einer Kopplungskonstante von $^1J_{\text{BP}} = 31$ Hz aufspaltet (Abb. 18).

Im IR-Spektrum sind die charakteristischen Banden der P-H-Valenzschwingung (2282 cm^{-1}) und B-H-Valenzschwingungen ($2282, 2375\text{ cm}^{-1}$) zu erkennen. Die Werte sind in guter Übereinstimmung mit denen der DFT-Rechnung.^[32]

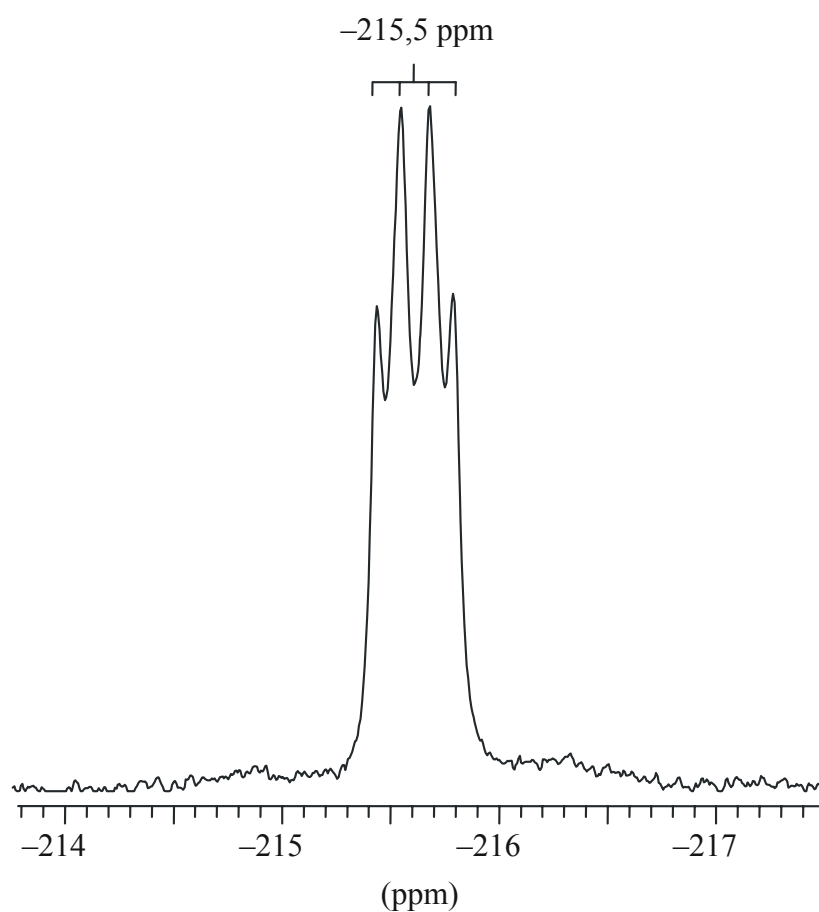


Abbildung 17: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (**5**).

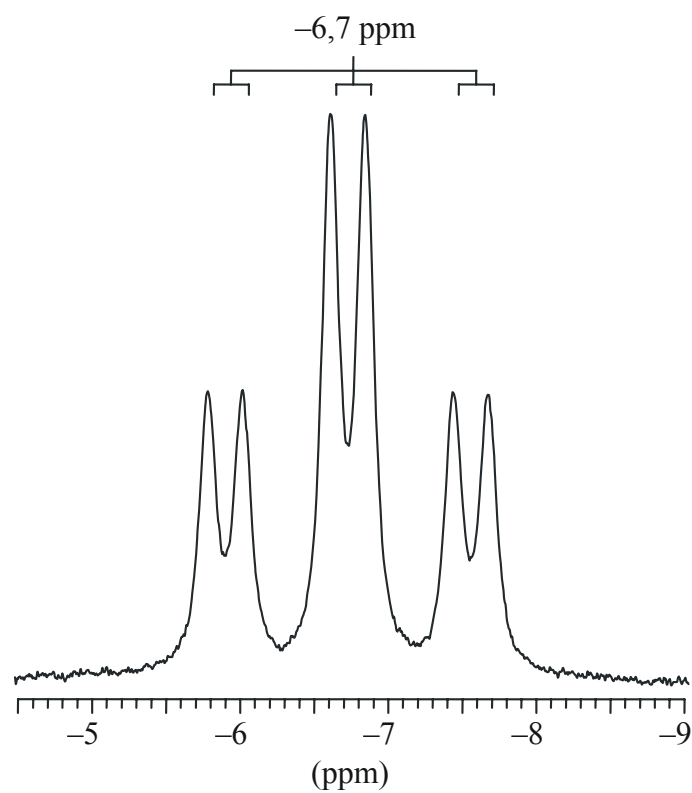


Abbildung 18: ^{11}B -NMR-Spektrum von $\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (**5**).

3.2.3 Die Molekülstruktur von $\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (**5**)

Verbindung **5** kann in kristalliner Form durch langsames Abkühlen unter 12 °C in Form farbloser Prismen erhalten werden und kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/m$. Die Molekülstruktur von **5** ist in Abbildung 19 dargestellt und zeigt entlang der P-B-Bindungsachse eine antiperiplanare Anordnung (Torsionswinkel: 180°)^[*] im Hinblick auf die Orientierung des freien Elektronenpaares am Phosphoratom und der NMe_3 -Gruppe.

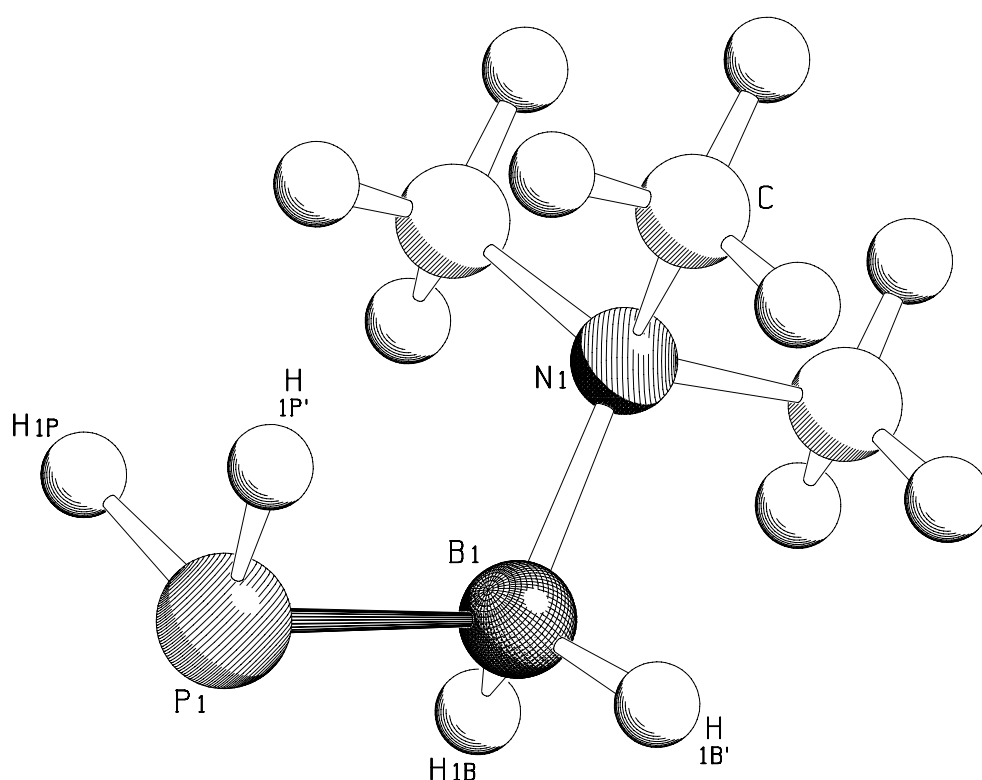


Abbildung 19: Molekülstruktur von **5** im Kristall. Alle H-Atome konnten lokalisiert und frei verfeinert werden. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P(1)-B(1) 1,976(2), B(1)-N(1) 1,630(2), P(1)-H(1P) 1,302(18), B(1)-H(1B) 1,090(17); B(1)-P(1)-H(1P) 103,4(9), H(1P)-P(1)-H(1P)' 92,8(11), P(1)-B(1)-H(1B) 107,4(11), P(1)-B(1)-N(1) 117,29(11).

Die von *A. Y. Timoshkin* angefertigten quantenchemischen Rechnungen an **5** ergeben in der Gasphase zwischen der antiperiplanaren (Abb. 20, links) und der synperiplanaren Anordnung (Abb. 20, rechts) einen minimalen Energieunterschied von weniger als 0,01 kJ·mol⁻¹.^[30]

[*] Hervorgerufen von einer durch das Molekül verlaufenden Spiegelebene.

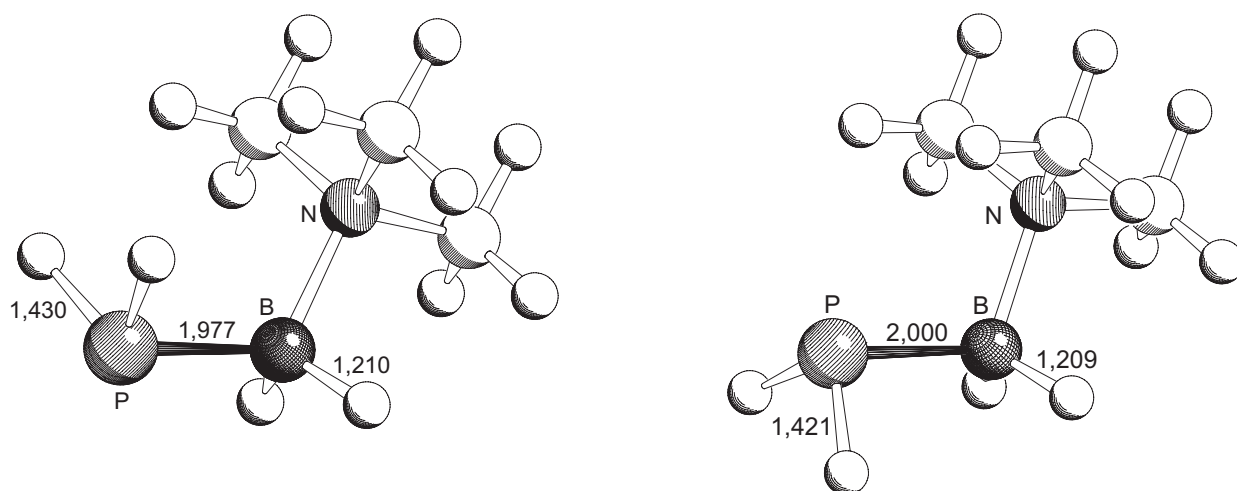


Abbildung 20: Berechnete Molekülstrukturen (B3LYP/6-31G-Niveau) der antiperiplanaren (links) bzw. synperiplanaren Anordnung (rechts) bezogen auf die Orientierung des freien Elektronenpaares am Phosphoratom und der Trimethylamingruppe (Bindungslängen in [Å]).^[30]

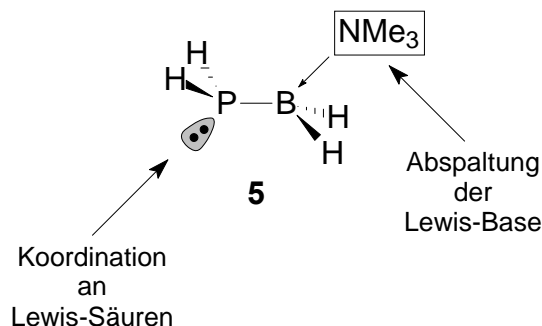
Da der energetische Unterschied aber minimal ist, scheint keines der beiden Konformere in der Gasphase begünstigt zu sein. Deshalb sollte im Festkörper die Bevorzugung der antiperiplanaren Konformation thermodynamisch nicht favorisiert sein, sondern auf Packungseffekten im Festkörper beruhen.

Durch die Abspaltung der Lewis-Säure an **1** verlängern sich insgesamt die Abstände des zentralen P-B-N-Grundkörpers in **5**. Der experimentell beobachtete Bor-Phosphor-Abstand von 1,976(2) Å liegt im typischen Bereich einer Einfachbindung (1,90-2,00 Å)^[3] und stimmt mit dem theoretisch ermittelten Wert der antiperiplanaren Konformation von 1,977 Å sehr gut überein (Abb. 20, links). Im Vergleich zur Ausgangsverbindung **1** (P-B 1,955(5) Å) ist der Abstand um 0,021(4) Å verlängert. Ebenso verlängert sich in **5** mit 1,630(2) Å die B(1)-N(1)-Bindung um 0,027(4) Å (**1**: 1,603(5) Å).

Betrachtet man das freie Elektronenpaar als Pseudosubstituenten, so ergibt sich für alle Nichtwasserstoffatome eine verzerrt tetraedrische Anordnung. Der erhöhte Platzbedarf des unkoordinierten Elektronenpaares führt am Phosphoratom zu Winkeln von 103,4(9)° (B(1)-P(1)-H(1P)) und 92,8(11)° (H(1P)-P(1)-H(1P)'). Der Winkel zwischen den Atomen P(1), B(1) und N(1) beträgt 117,29(11)°.

3.3 Reaktivitätsuntersuchungen an $\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (**5**)

Das Lewis-Base-stabilisierte Phosphanylboran **5** besitzt mehrere reaktive Zentren, von denen zwei auf ihr Reaktivitätsverhalten überprüft wurden (Schema 13).



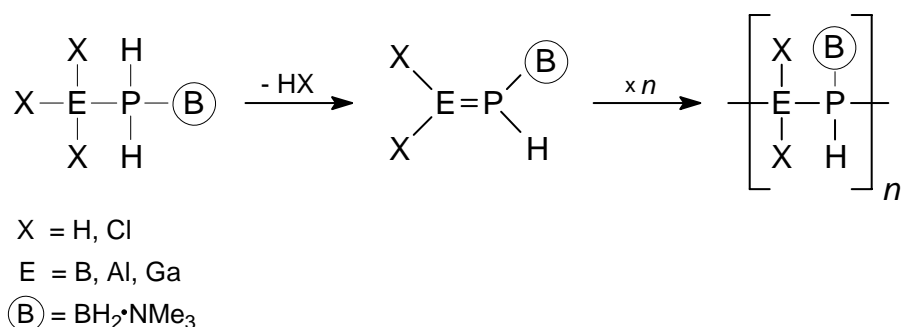
Schema 13: Untersuchte reaktive Zentren an Verbindung **5**.

Zunächst soll die Donorfähigkeit des freien Elektronenpaares gegenüber Lewis-Säuren der Haupt- bzw. Nebengruppen untersucht werden. Dabei stehen vor allem Verbindungen der dritten Hauptgruppe im Vordergrund, um auf diesem Weg gemischte Trielpnicogenverbindungen zu synthetisieren. Als Lewis-Säuren der Übergangsmetalle werden $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ sowie CuI verwendet.

Weiterhin werden in Kapitel 3.3.5 orientierende Untersuchungen zur thermischen Abspaltung der Lewis-Base NMe_3 an **5** beschrieben. Dabei sollte über Kopf-Schwanz-Oligomerisierung der entstehenden H_2PBH_2 -Verbindung ein Zugang zu höher aggregierten Phosphanylboranverbindungen erhalten werden.

3.3.1 Umsetzung von $\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (**5**) mit Lewis-Säuren der Trielgruppe

Die Umsetzung von **5** mit Lewis-Säuren der Trielgruppe sollte zur Bildung von Verbindungen mit alternierender Anordnung von Elementen der Gruppe 13 bzw. 15 führen. Dabei sind solche Verbindungen von Interesse, die als molekulare Vorstufen zur Bildung höher aggregierter 13/15-Verbindungen dienen können. Besonderes Augenmerk liegt deshalb auf der Verwendung von Trielanen (EH_3) und chlorierten Trielverbindungen (ECl_3), da die entsprechenden Produkte über H_2 - und HCl -Eliminierung einen potentiellen Zugang zu höher aggregierten Trielpnicogenverbindungen ermöglichen (Schema 14).

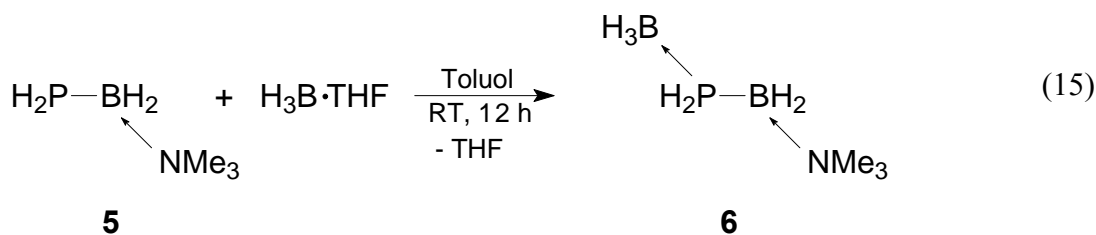


Schema 14: Gemischte Trielphnicogenverbindungen als Zugang zu höher aggregierten 13/15-Verbindungen.

Als Lewis-Säuren der Triele werden BH_3 , BCl_3 und GaCl_3 mit Verbindung **5** umgesetzt.

3.3.1.1 Umsetzung von $\text{H}_2\text{PBH}_2 \cdot \text{NMe}_3$ (**5**) mit $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ — Darstellung von $\text{H}_3\text{B} \cdot \text{PH}_2\text{BH}_2 \cdot \text{NMe}_3$ (**6**)

Lineare Aminoboran/Phosphinoboran-Ketten mit B-P-B-N-Einheiten, die über organische Substituenten verfügen, sind schon seit den 70er Jahren bekannt und untersucht worden.^[33, 34, 15] Die Darstellung erfolgt auf dreierlei Art und Weise. Zum einen über die Methode der Salzeliminierung, wie die Umsetzung von $\text{BH}_3 \cdot \text{PPh}_2\text{Li}$ mit $\text{ClBH}_2 \cdot \text{NHMe}_2$ zu $\text{H}_3\text{B} \cdot \text{PPh}_2\text{BH}_2 \cdot \text{NHMe}_2$ zeigt.^[14b] Zum anderen führt unter H_2 -Eliminierung die Umsetzung eines Ammoniumsalzes, wie z.B. Me_3NH^+ mit $\text{Me}_2\text{P}(\text{BH}_3)_2^-$, zu $\text{H}_3\text{B} \cdot \text{PMe}_2\text{BH}_2 \cdot \text{NMe}_3$.^[34] Bei der dritten bekannten Methode führt die Reaktion der Lewis-Base $(\text{CF}_3)_2\text{PBH}_2 \cdot \text{NMe}_3$ mit B_2H_6 ebenfalls zur Darstellung einer Verbindung mit linearer B-P-B-N-Kette.^[33] Alle diese Verbindungen verfügen über einen organischen Rest R am zentralen B-P-B-Grundkörper. Der substituentenfreie Grundkörper kann erstmals hingegen durch die Umsetzung von **5** mit einer $\text{H}_3\text{B} \cdot \text{THF}$ -Lösung in Toluol erhalten werden, die zu dem Lewis-Säure/Base Addukt $\text{H}_3\text{B} \cdot \text{PH}_2\text{BH}_2 \cdot \text{NMe}_3$ (**6**) führt (Gl. (15)).



Verbindung **6** zeigt im ^1H -NMR-Spektrum die PH_2 -Gruppe in Form eines Dubletts bei $\delta = 3,32 \text{ ppm}$ ($^1J_{\text{HP}} = 323 \text{ Hz}$), das durch die Kopplung mit den borgebundenen Wasserstoffatomen der BH_3 - und BH_2 -Gruppe zusätzlich in ein Triplet ($^3J_{\text{HP}} = 6 \text{ Hz}$) von Quartetts ($^3J_{\text{HP}} = 8 \text{ Hz}$) aufspaltet (Abb. 21).

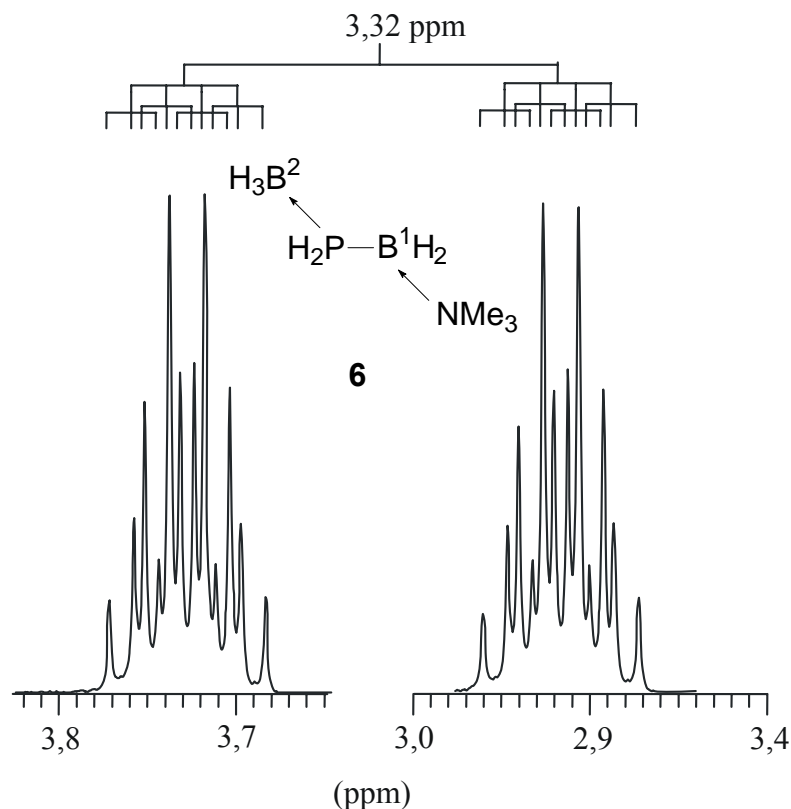


Abbildung 21: Darstellung des PH_2 -Signals aus dem ^1H -NMR-Spektrum von **6**.

Die Signale der beiden Boranylgruppen sind als typische 1:1:1:1 Quartetts erkennbar. Das Signal der terminalen BH_3 -Gruppe (B^2) kann bei $\delta = 1,67 \text{ ppm}$ ($^1J_{\text{HB}^2} = 99 \text{ Hz}$) detektiert werden, die der internen Boranylgruppe (B^1) bei $\delta = 2,25 \text{ ppm}$ ($^1J_{\text{HB}^1} = 109 \text{ Hz}$). Das Signal der Trimethylamingruppe ist bei $\delta = 1,67 \text{ ppm}$ als Singulett erkennbar. Im ^{11}B -NMR-Spektrum sind zwei Signalgruppen für die terminale und die interne Boranylgruppe detektierbar (Abb. 22). Das Signal bei $\delta = -39,5 \text{ ppm}$ zeigt ein Dublett von Quartetts ($^1J_{\text{B}^2\text{H}} = 99 \text{ Hz}$, $^1J_{\text{B}^2\text{P}} = 36 \text{ Hz}$), dessen Aufspaltungsmuster durch die Kopplung des terminalen Boratoms (B^2) mit den drei Wasserstoffkernen und zusätzlicher Kopplung mit dem Phosphoratom verursacht wird. Das Signal der internen B^1H_2 -Gruppe ist bei $\delta = -10,3 \text{ ppm}$ in Form eines Dubletts von Triplets ($^1J_{\text{B}^1\text{H}} = 109 \text{ Hz}$, $^1J_{\text{B}^1\text{P}} = 72 \text{ Hz}$) erkennbar. Die chemischen Verschiebungen sind in guter Übereinstimmung mit den gefundenen Werten für Verbindungen des Typs $\text{R}_3\text{N}\cdot\text{BH}_2\text{PMe}_2\cdot\text{BH}_3$, die zwischen

$\delta = -6,2$ und $-11,2$ ppm für die internen BH_2 -Gruppen bzw. $\delta = -35,2$ und $-37,6$ ppm für die terminalen BH_3 -Gruppen variieren.^[34]

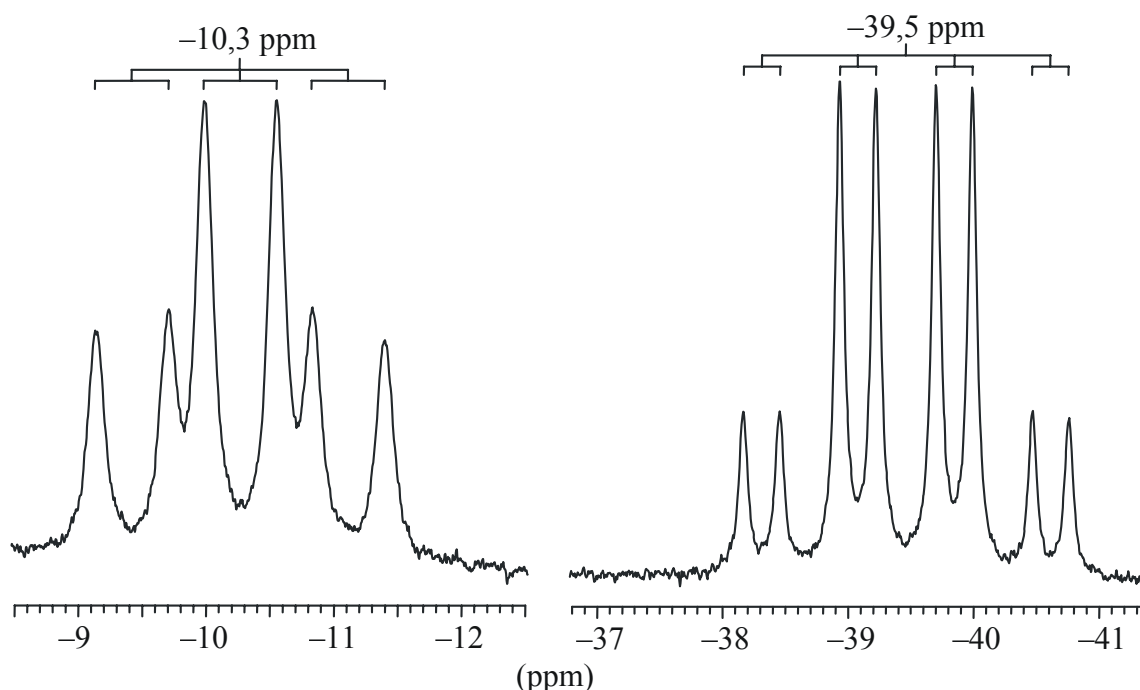


Abbildung 22: Ausschnitt des ^{11}B -NMR-Spektrums von **6**.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt die PH_2 -Gruppe bei $\delta = -116,0$ ppm als verbreitertes Triplet mit einer Kopplungskonstante von $^1J_{\text{PH}} = 323$ Hz. Die Kopplung mit beiden Boranylgruppen führt wegen des Quadrupolmomentes der Boratome lediglich zu einer starken Verbreiterung des Signals. Die zugehörige Feinaufspaltung ist nicht erkennbar. Die Kopplung mit den beiden Boratomen B^2 und B^1 wird jedoch im protonenentkoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum in Form eines Quartetts von Quartetts mit zwei unterschiedlichen Kopplungskonstanten von $^1J_{\text{PB}^1} = 72$ Hz und $^1J_{\text{PB}^2} = 36$ Hz sichtbar (Abb. 23).

Das EI-Massenspektrum von **6** zeigt Peaks für das Molekülion sowie für ein charakteristisches Fragment, das durch Dissoziation zwischen der terminalen BH_3 -Gruppe und $\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ hervorgerufen wird.

Im IR-Spektrum von **6** können die typischen Banden der BH - und PH -Valenzschwingungen bei 2420 , 2374 bzw. 2298 cm^{-1} detektiert werden. Besonders intensiv treten die Banden der BH -Schwingungen hervor.

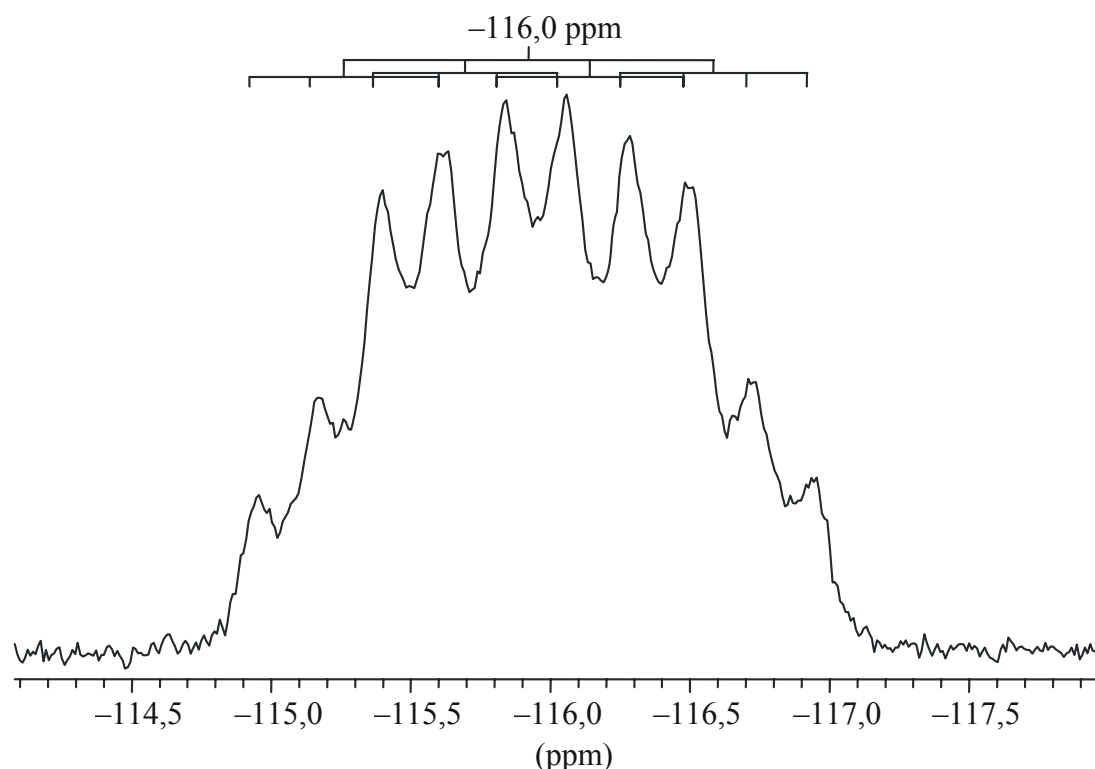


Abbildung 23: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **6**.

Die Molekülstruktur von $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (**6**)

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **6** erhält man bei -25 °C aus Toluol in Form farbloser Plättchen. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/m$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Molekülstruktur im Festkörper ist in Abbildung 24 dargestellt.

Verbindung **6** besteht aus einer linearen B-P-B-N-Kette, bei der alle Nichtwasserstoffatome verzerrt tetraedrisch koordiniert werden. Die terminale H_3B -Gruppe und die Trimethylamingruppe nehmen entlang der Bor-Phosphor-Achse eine *trans*-ständige Anordnung zueinander ein. Der Torsionswinkel beträgt exakt 180° .^[*] Die beiden P-B-Abstände unterscheiden sich mit $1,962(2)\text{ Å}$ und $1,958(2)\text{ Å}$ nur geringfügig voneinander und sind mit denen der bekannten Verbindung $\text{Me}_2\text{NH}\cdot\text{BH}_2\text{PPh}_2\cdot\text{BH}_3$ ($1,964(2)\text{ Å}$, $1,935(2)\text{ Å}$) vergleichbar.^[14b] Im Vergleich zur Ausgangsverbindung **5** wird die ursprüngliche P(1)-B(1)-Bindung in **6** durch die Koordination an die BH_3 -Gruppe um $0,014(2)\text{ Å}$ verkürzt (**5**: $1,976(2)\text{ Å}$; **6**: $1,962(2)\text{ Å}$). In der gleichen Größenordnung wird der B(1)-N(1)-Abstand in **6** mit $1,620(2)\text{ Å}$ durch die Koordination beeinflusst (**5**: $1,630(2)\text{ Å}$).

[*] Hervorgerufen von einer durch das Molekül verlaufenden Spiegelebene.

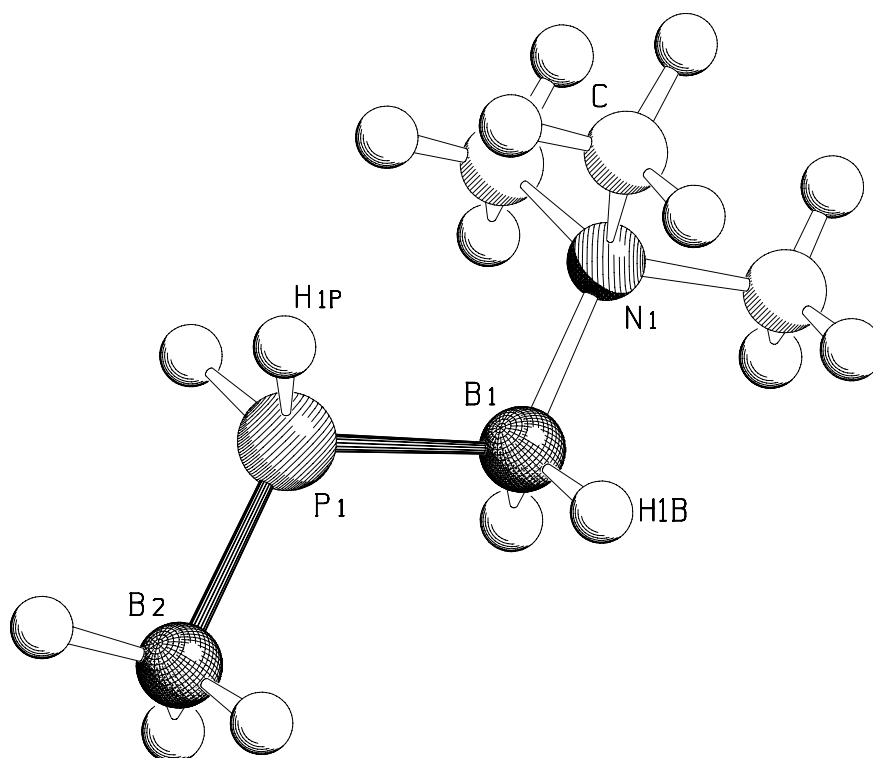
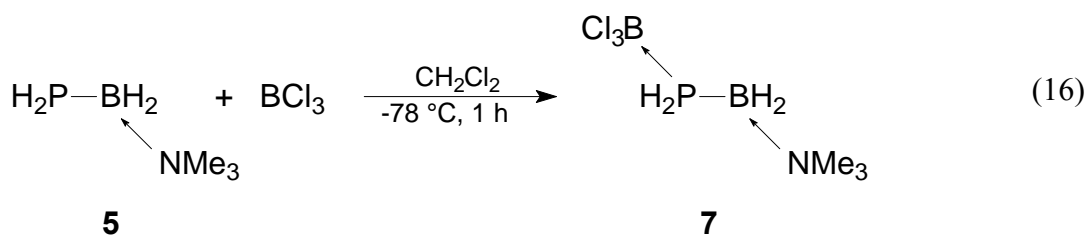
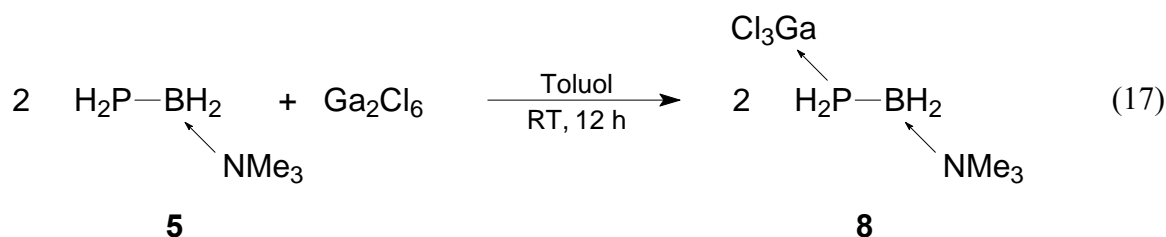


Abbildung 24: Molekülstruktur von **6** im Kristall. C-gebundene Wasserstoffatome wurden für idealisierte Positionen berechnet. Ausgewählte Bindungslängen [Å], -winkel [°] und Torsionswinkel [°]: P(1)-B(1) 1,9616(18), P(1)-B(2) 1,9582(19), B(1)-N(1) 1,620(2); B(2)-P(1)-B(1) 116,38(8), P(1)-B(1)-N(1) 114,70(10); B(2)-P(1)-B(1)-N(1) 180,00.

3.3.1.2 Umsetzung von **5** mit Trielhalogeniden — Darstellung von $\text{Cl}_3\text{E}\cdot\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (E = B (**7**), Ga (**8**))

Die Darstellung der chlorierten Trielphosphanylboranverbindungen erfolgt durch Umsetzung von $\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (**5**) mit den entsprechenden Trieltrichloriden ECl_3 (E = B (**7**), Ga (**8**)) (Gl. (16) bzw. (17)).





Die Darstellung der Galliumverbindung $\text{Cl}_3\text{Ga}\cdot\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (**8**), der ersten Verbindung mit einer Ga-P-B-Sequenz, erfolgt bei Raumtemperatur und zwölfstündiger Reaktionsdauer. Durch Abkondensieren des Lösungsmittels im Vakuum erhält man **8** als weißen Feststoff.

Die entsprechende Reaktion zur Darstellung von $\text{Cl}_3\text{B}\cdot\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (**7**) erfolgt bei einer Temperatur von ca. $-78\text{ }^\circ\text{C}$. Nach einstündiger Reaktionsdauer wird das Lösungsmittel bis zur beginnenden Kristallisation entfernt. Die selbe Umsetzung bei Raumtemperatur zeigt ein unselektives Reaktionsverhalten unter Bildung von Zersetzungsprodukten mit unbekannter Zusammensetzung. Die Galliumverbindung **8** ist gegenüber Zersetzung deutlich unempfindlicher als **7** und kann für mehrere Wochen bei $-25\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert werden. Bei der entsprechenden BCl_3 -Verbindung **7** zeigen sich schon nach einigen Tagen unter den gleichen Bedingungen Zersetzungserscheinungen, was an einer leichten Gelbfärbung der ansonsten weißen Substanz erkennbar ist.

Im ^1H -NMR-Spektrum von **7** werden die Signale der PH_2 - und NMe_3 -Gruppe in Form eines Dubletts von Multipletts bei $\delta = 4,44\text{ ppm}$ ($^1J_{\text{HP}} = 362\text{ Hz}$) bzw. als Dublett bei $\delta = 2,78\text{ ppm}$ ($^4J_{\text{HP}} = 2\text{ Hz}$) detektiert. Die Boranylgruppe ist im Spektrum wegen des Quadrupolmomentes der Boratome lediglich als verbreitertes Signal zu erkennen, weshalb die Lage und die Aufspaltung nicht exakt angegeben werden können.

Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **7** zeigt lediglich ein breites Singulett bei $\delta = -94,1\text{ ppm}$, was durch die Kopplung des Phosphoratoms mit zwei Boratomen unterschiedlicher chemischer Umgebung verursacht wird. Die Feinaufspaltung des erwarteten Quartetts von Quartetts ist nicht sichtbar. Im protonengekoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum spaltet dieses Signal in ein stark verbreitertes Triplett mit einer Kopplungskonstante von $^1J_{\text{PH}} = 362\text{ Hz}$ auf. In den ^{11}B - und $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren ist für die BH_2 -Gruppe ein breites Signal ohne Feinaufspaltung bei $\delta = -11,2\text{ ppm}$ zu erkennen. Das Signal der Bortrichloridgruppe kann hingegen durch die Kopplung mit dem benachbarten Phosphoratom in beiden Spektren bei $\delta = 2,9\text{ ppm}$ in Form eines Dubletts ($^1J_{\text{PB}} = 139\text{ Hz}$) detektiert werden.

Das ^1H -NMR-Spektrum von $\text{Cl}_3\text{Ga}\cdot\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (**8**) zeigt bei $\delta = 2,45\text{ ppm}$ das Signal der BH_2 -Gruppe als breites 1:1:1:1 Quartett mit einer Kopplungskonstante von $^1J_{\text{HB}} = 109\text{ Hz}$.

Die phosphorgebundenen Wasserstoffatome sind als verbreitertes Dublett bei $\delta = 3,64$ ppm ($^1J_{\text{HP}} = 345$ Hz) erkennbar.

Das Signal der Boranylgruppe ist im ^{11}B -NMR-Spektrum bei $\delta = -11,3$ ppm, wegen der 1J -Kopplung des ^{11}B -Kerns mit zwei Wasserstoffatomen und einem Phosphoratom, in Form eines Dubletts von Triplets erkennbar ($^1J_{\text{BH}} = 109$ Hz, $^1J_{\text{BP}} = 34$ Hz).

Da das Element Gallium zwei NMR-aktive Isotope besitzt, können zwei Gallium-NMR-Spektren aufgenommen werden.^[*]

Im ^{69}Ga -NMR-Spektrum kann ein Dublett bei $\delta = 278$ ppm mit einer Kopplungskonstante von $^1J_{^{69}\text{GaP}} = 537$ Hz detektiert werden, das durch die Kopplung mit dem Phosphorkern verursacht wird. Aus demselben Grund findet man im ^{71}Ga -NMR-Spektrum ein Dublett, jedoch mit einer Kopplungskonstanten von $^1J_{^{71}\text{GaP}} = 726$ Hz.

Aufgrund der Kernquadrupolmomente der benachbarten Gallium- und Borisotope und der zusätzlichen Kopplung mit zwei Wasserstoffatomen ist im ^{31}P -NMR-Spektrum die PH_2 -Gruppe lediglich als ein stark verbreitertes Singulett (Halbwertsbreite ≈ 2400 Hz) bei $\delta = -149,5$ ppm zu erkennen. Im protonenentkoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum ist hingegen ein Pseudoquartett detektierbar, was durch die Überlagerung zweier Quartetts von Quartetts verursacht wird. Diese entstehen durch die Kopplung des Phosphoratoms mit dem Boratom, was zunächst zu einem 1:1:1:1 Quartett mit kleiner Kopplungskonstante ($^1J_{\text{PB}} = 34$ Hz)^[+] führt. Aufgrund zweier NMR-aktiver Galliumisotope mit Kernspin $I = 3/2$ spaltet dieses Signal für jedes Galliumisotop jeweils nochmals in ein 1:1:1:1 Quartett mit großer Kopplungskonstante ($^1J_{\text{P}^{69}\text{Ga}} = 537$ Hz bzw. $^1J_{\text{P}^{71}\text{Ga}} = 726$ Hz)^[×] auf. Es entstehen so zwei sich überlagernde Quartetts von Quartetts mit unterschiedlicher $^1J_{\text{PGa}}$ -Kopplungskonstante, die sich aufgrund der großen Linienbreite der jeweiligen Signale zu einem einzigen Pseudoquartett mit einer mittleren Kopplungskonstante von $^1J_{\text{PGa}} = 662$ Hz überlagern.

Verbindung **8** zeigt im EI-Massenspektrum den Moleküllenpeak sowie die Peaks charakteristischer Fragmente von GaCl_3 bzw. $\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (**5**). Im EI-Massenspektrum konnte wegen der hohen Zersetzlichkeit von **7** weder ein Molekülpeak noch Peaks von Zersetzungsprodukten detektiert werden. Die IR-Spektren der Verbindungen **7** und **8** zeigen unter anderem die typischen Valenzschwingungsbanden der B-H- (**7**: 2454, 2421 cm^{-1} ; **8**: 2447, 2412 cm^{-1}) und P-H-Gruppen (**7**: 2301 cm^{-1} ; **8**: 2299 cm^{-1}).

[*] ^{69}Ga ($I = 3/2$) mit 60,4 % und ^{71}Ga ($I = 3/2$) mit 39,6 % natürlicher Häufigkeit.

[+] Kopplungskonstante aus $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum entnommen.

[×] Kopplungskonstanten wurden aus den beiden Ga-NMR-Spektren entnommen.

Die Molekülstrukturen von $\text{Cl}_3\text{E}\cdot\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (E = B (7), Ga (8))

Die bortrichloridhaltige Verbindung **7** kristallisiert aus Dichlormethan in Form farbloser Plättchen in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. $\text{Cl}_3\text{Ga}\cdot\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (**8**) kristallisiert hingegen aus Toluol/ CH_2Cl_2 in der azentrischen orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ (Flack-Parameter: 0,501(12)) in Form farbloser Prismen. Bei beiden Verbindungen befinden sich vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. In Abbildung 25 ist, exemplarisch für Verbindung **7**, die Molekülstruktur dargestellt. Wichtige Bindungslängen und -winkel beider Verbindungen sind in Tabelle 3 aufgelistet.

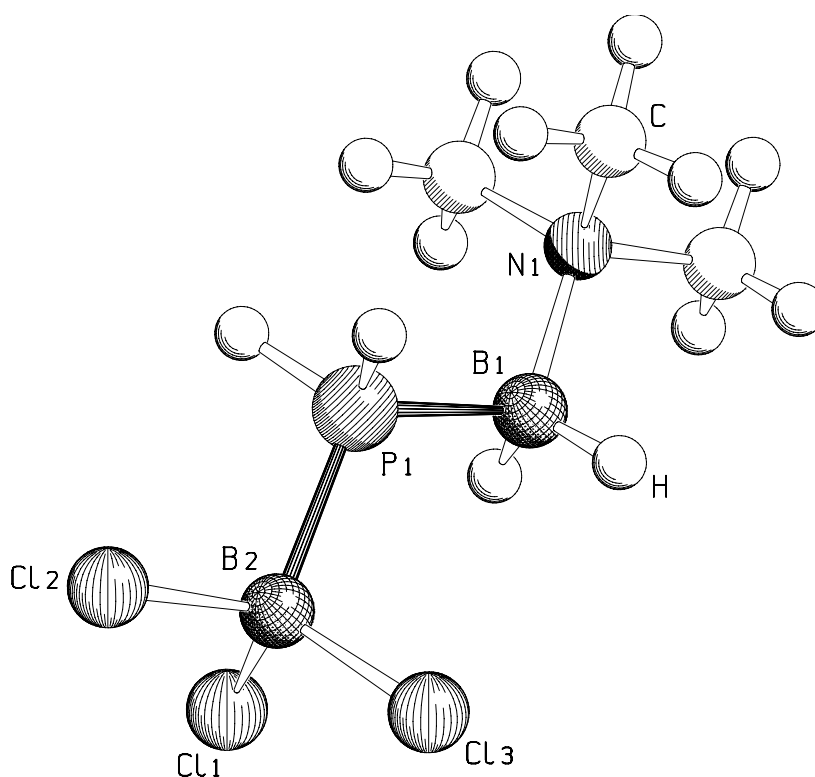


Abbildung 25: Die Molekülstruktur von $\text{Cl}_3\text{B}\cdot\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (**7**) im Kristall.

Die Bortrichlorid- (**7**) bzw. Galliumtrichloridgruppe (**8**), und die zugehörigen Trimethylamingruppen nehmen entlang der P-B(1)-Bindungsachse mit Torsionswinkeln von $173,0(3)^\circ$ (B(2)-P(1)-B(1)-N(1)) und $175,5(3)^\circ$ (Ga(1)-P(1)-B(1)-N(1)) eine gestaffelte Anordnungen zueinander ein. Die Atome des zentralen E-P-B(1)-N-Grundgerüsts (E = B(2), Ga) werden jeweils verzerrt tetraedrisch von ihren Substituenten koordiniert.

Tabelle 3: Ausgewählte Bindungslängen [Å], -winkel [°] und Torsionswinkel [°] der Verbindungen **7** und **8**.

Cl ₃ B·PH ₂ BH ₂ ·NMe ₃ (7)		Cl ₃ Ga·PH ₂ BH ₂ ·NMe ₃ (8)	
B(1)-Cl	1,854(5) ^[*]	Ga(1)-Cl	2,181(1) ^[*]
P(1)-B(2)	1,982(5)	Ga(1)-P(1)	2,3389(8)
P(1)-B(1)	1,965(5)	P(1)-B(1)	1,971(4)
N(1)-B(1)	1,602(6)	N(1)-B(1)	1,599(5)
B(2)-P(1)-B(1)	114,3(2)	Ga(1)-P(1)-B(1)	113,95(11)
P(1)-B(1)-N(1)	113,1(3)	P(1)-B(1)-N(1)	112,4(2)
B(2)-P(1)-B(1)-N(1)	173,0(3)	Ga(1)-P(1)-B(1)-N(1)	175,46(18)

Der P-B(1)-Bindungsabstand der Ausgangsverbindung **5** (1,976(2) Å) ändert sich durch die Koordination an die BCl₃- (**7**) bzw. GaCl₃-Gruppe (**8**) in beiden Verbindungen nur unwesentlich (**7**: 1,965(5) Å; **8**: 1,971(4) Å). Im Vergleich dazu wirkt sich die Koordination stärker auf die B(1)-N-Bindungslängen aus. Diese verkürzt sich bei **7** mit einer Länge von 1,602(6) Å um 0,028(4) Å und in **8** (1,599(5) Å) um 0,031(4) Å (vgl. **5**: 1,630(2) Å). Im Vergleich zu der BH₃ koordinierten Verbindung H₃B·PH₂BH₂·NMe₃ (**6**), bei der sich die ursprüngliche B-N-Bindung durch die Koordination an BH₃ nur um 0,01(2) Å verkürzt (**6**: 1,620(2) Å), scheinen die halogenierten Spezies einen deutlich größeren Einfluss auf das P-B(1)-N-Grundgerüst der ursprünglichen Phosphanylboranverbindung **5** auszuüben. Ursache hierfür sind die unterschiedlichen σ -Akzeptorfähigkeiten von BH₃, GaCl₃ und BCl₃, die mit der Trimethylamingruppe um die Elektronendichte des zentralen H₂PBH₂-Grundkörpers konkurrieren.

Die Gallium-Phosphor-Bindung in **8** ist mit 2,339(1) Å im Vergleich mit der literaturbekannten Verbindung Cl₃Ga·PEt₃ (Ga-P 2,353(1) Å)^[35] leicht verkürzt. Sehr stark verkürzt ist mit 1,982(5) Å hingegen die der terminalen B(2)-P-Bindung in **7** im Vergleich zu Cl₃B·P(SiMe₃)₃ (B-P 2,022(9) Å).^[36] Ein Grund für die Verkürzungen ist sicherlich der verminderte sterische Anspruch des H₂PBH₂·NMe₃-Fragmentes in **7** und **8** verglichen mit drei Trimethylsilyl- bzw. Ethylgruppen der zitierten Verbindungen. Folglich ist die Abstoßung zwischen den Substituenten am Phosphoratom und der Chloratome am Trielatom geringer, was eine Triel-Phosphor-Bindungsverkürzung zur Folge hat.

[*] Der Durchschnittswert wurde angegeben.

Die durchschnittlichen Cl-E-Bindungsabstände liegen mit 1,854(5) Å (E = B) und 2,181(1) Å (E = Ga) im erwarteten Bereich von $\text{Cl}_3\text{E}\cdot\text{PR}_3$ Verbindungen (z.B. $\text{Cl}_3\text{B}\cdot\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$: B-Cl 1,848(9) Å^[*]; $\text{Cl}_3\text{Ga}\cdot\text{PEt}_3$: Ga-Cl 2,178(5) Å^[*]).^[36, 35]

3.3.1.3 Röntgenographische Charakterisierung von $[\text{H}_3\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3][\text{BCl}_4]$ (9)

Wird eine Dichlormethanolösung von $\text{Cl}_3\text{B}\cdot\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (7) mehrere Tage unter dem Einfluss von Tageslicht bei Raumtemperatur aufbewahrt, kristallisiert am Rand des Glasgefäßes ein Abbauprodukt von 7. Einige dieser Kristalle konnten isoliert und röntgenographisch charakterisiert werden. Es zeigte sich, dass es sich um die ionische Spezies $[\text{H}_3\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3][\text{BCl}_4]$ (9) handelt, deren Molekülstruktur in Abbildung 26 dargestellt ist. Verbindung 9 kristallisiert in der azentrischen monoklinen Raumgruppe *Pc* (Flack-Parameter: 0,1(3)) in Form farbloser Plättchen.

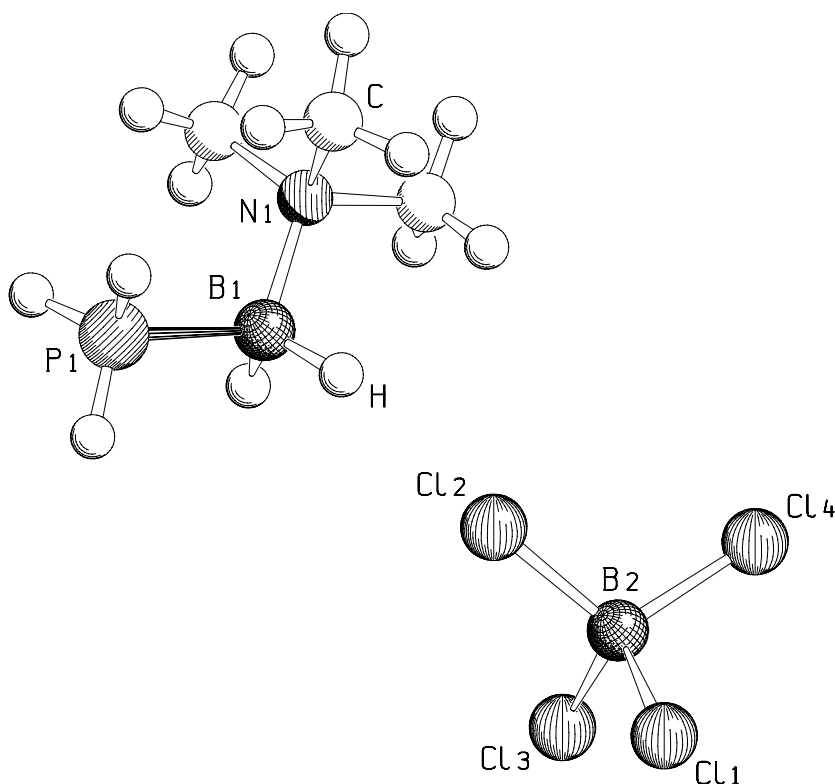


Abbildung 26: Molekülstruktur von $[\text{H}_3\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3][\text{BCl}_4]$ (9) im Kristall. Alle Wasserstoffatome wurden für idealisierte Positionen berechnet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B-Cl 1,863(11)^[*], P(1)-B(1) 1,971(12), N(1)-B(1) 1,557(14); Cl-B(2)-Cl 109,2^[*], P(1)-B(1)-N(1) 114,1(7).

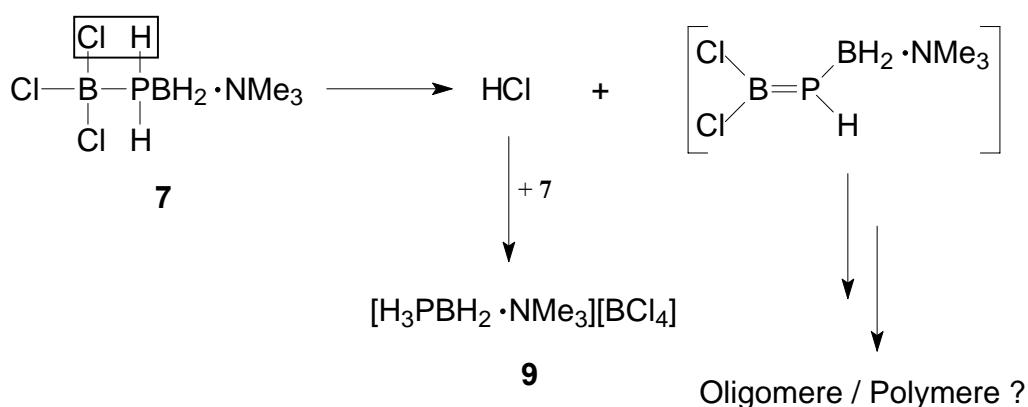
[*] Der Durchschnittswert wurde angegeben.

Zentrales Strukturelement des Kations von **9** ist der verzerrt tetraedrisch koordinierte P-B-N-Grundkörper. Durch die Protonierung des Phosphoratoms ändert sich der P-B-Abstand mit 1,971(12) Å im Vergleich zur Lewis-Säure-freien Ausgangsverbindung **5** (1,976(2) Å) nur unwesentlich. Gleiches gilt für die übrigen Winkel und Abstände, die im Wesentlichen Verbindung **5** entsprechen.

Die B-Cl-Abstände im tetraedrisch koordinierten $[\text{BCl}_4]^-$ -Anion von durchschnittlich 1,863(11) Å sind mit denen der ionischen Verbindung $[\text{HP}(o\text{-tolyl})_3][\text{BCl}_4]$ (B-Cl 1,857(8) Å) ^[37] vergleichbar.

Diskussion des Reaktionsweges zur Bildung von Verbindung **9**

Bei der Umsetzung der Lewis-Base-stabilisierten Phosphanlyboranverbindung **5** mit Bortrichlorid entsteht zunächst das erwartete Lewis-Säure/Base Addukt $\text{Cl}_3\text{B}\cdot\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (**7**) (vgl. Gl. (16)). Da das Reaktionsgefäß mehrere Tage bei Raumtemperatur deponiert wurde könnte im ersten Schritt der Reaktion eine langsame intramolekulare HCl-Eliminierung bei **7** stattfinden, da sich zwei Wasserstoffatome in α -Position zu zwei Chloratomen befinden. Die freigesetzte Salzsäure führt anschließend, unter Reaktion mit nicht zersetzter Verbindung **7**, zur Bildung der ionischen Verbindung **9** (Schema 15).



Schema 15: Postulierter Reaktionsmechanismus zur Darstellung der ionischen Verbindung **9**.

Als Nebenprodukt entsteht die reaktive Zwischenstufe $\text{Cl}_2\text{B}=\text{P}(\text{H})\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$, aus der formal Oligomere und Polymere entstehen. Für weiterführende Untersuchungen waren aber die Ausbeuten an **9** zu gering.

Als weitere Quelle für HCl wären auch eingeführte Feuchtigkeitsspuren denkbar, die mit **7** ein Hydrolyseprodukt unter Freisetzung von HCl bilden. Ein ähnlicher Reaktionsverlauf

wurde bereits für die Verbindung $\text{Cl}_3\text{B}\cdot\text{P}(o\text{-tolyl})_3$ beobachtet, bei der das durch Hydrolyse gebildete HCl die Verbindung zu der bereits erwähnten ionischen Verbindung $[\text{HP}(o\text{-tolyl})_3][\text{BCl}_4]$ spaltet.^[37]

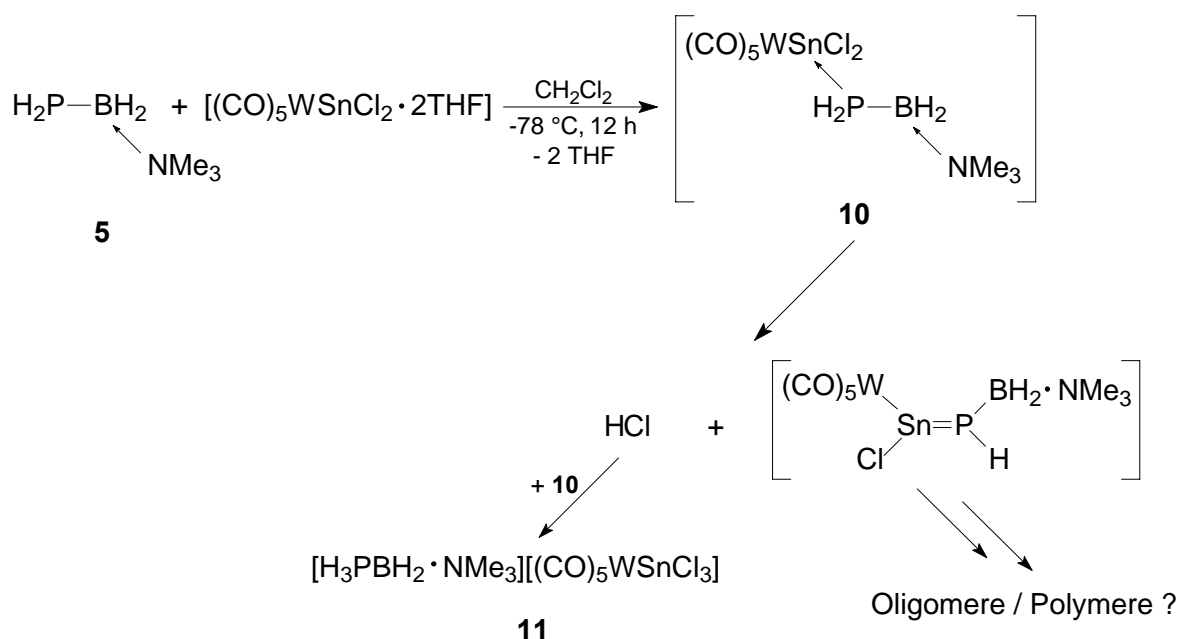
3.3.2 Umsetzungen von $\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (**5**) mit SnCl_2 und $[(\text{CO})_5\text{WSnCl}_2\cdot 2\text{THF}]$

Zur weiteren Reaktivitätsuntersuchung von Verbindung **5** gegenüber Lewis-Säuren der Hauptgruppenelemente wurde diese mit SnCl_2 umgesetzt. Dazu wurden äquimolare Mengen beider Substanzen bei Raumtemperatur in THF gelöst. Nach zwei Stunden wurde die Reaktionslösung ^{31}P -NMR-spektroskopisch untersucht. Eine Koordination des Phosphoratoms in **5** an SnCl_2 sollte zu einer Entschirmung führen, wodurch eine Tieffeldverschiebung des Signals relativ zur Ausgangsverbindung **5** ($\delta = -215,5$ ppm) erfolgen sollte. Tatsächlich findet man nur ein Signal bei $\delta = -170,4$ ppm, was auf eine Koordination von **5** an SnCl_2 hinweist. Da jedoch alle Versuche zur weiteren Charakterisierung scheiterten, wurde anstatt SnCl_2 die Verbindung $[(\text{CO})_5\text{WSnCl}_2\cdot 2\text{THF}]$ eingesetzt. Bei dieser Umsetzung wird **5** in Dichlormethan bei -78 °C mit festem $[(\text{CO})_5\text{WSnCl}_2\cdot 2\text{THF}]$ versetzt. Das Reaktionsgemisch wird für 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und die intensiv gelb gefärbte Lösung aufgearbeitet. Es bilden sich bei -78 °C farblose kristalline Plättchen. Die Röntgenstrukturanalyse zeigt jedoch nicht das Vorhandensein des erwarteten Lewis-Säure/Base Adduktes, sondern dass der ionischen Verbindung $[\text{H}_3\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3][(\text{CO})_5\text{WSnCl}_3]$ (**11**).

Das Kation von **11** entspricht dem der ionischen Verbindung **9**. Bei der Reaktion bildet sich wahrscheinlich, analog dem vorgeschlagenen Mechanismus bei **9**, zunächst das erwartete Lewis-Säure/Base Addukt $[(\text{CO})_5\text{WSn}(\text{Cl})_2(\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3)]$ (**10**), das intramolekular ^[*] HCl eliminiert. Die so freigesetzte Salzsäure überführt noch vorhandene Verbindung **10** in die ionogene Verbindung **11** (Schema 16).

Die erhaltenen Kristalle von **11** wurden isoliert und charakterisiert.

[*] Die Möglichkeit durch eingeschleppte Feuchtigkeitsspuren HCl freizusetzen ist hier eher unwahrscheinlich, da sowohl die Reaktion als auch die Aufarbeitung zügig erfolgten und die Ausbeute von **11** bei 43 % liegt.



Schema 16: Vorgeschlagener Mechanismus zur Bildung der ionogenen Verbindung **11**.

Im ^1H -NMR-Spektrum ist die PH_3 -Gruppe in Form eines Dubletts von Triplets bei $\delta = 5,13$ ppm detektierbar, was durch die Kopplung der phosphorgebundenen Wasserstoffatome ($^1J_{\text{HP}} = 418$ Hz) und zusätzlicher 3J -Kopplung mit den Protonen der Boranylgruppe ($^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz) verursacht wird. Das Signal der Boranylgruppe selbst ist bei $\delta = 2,51$ ppm als Quartett detektierbar ($^1J_{\text{HB}} = 117$ Hz).

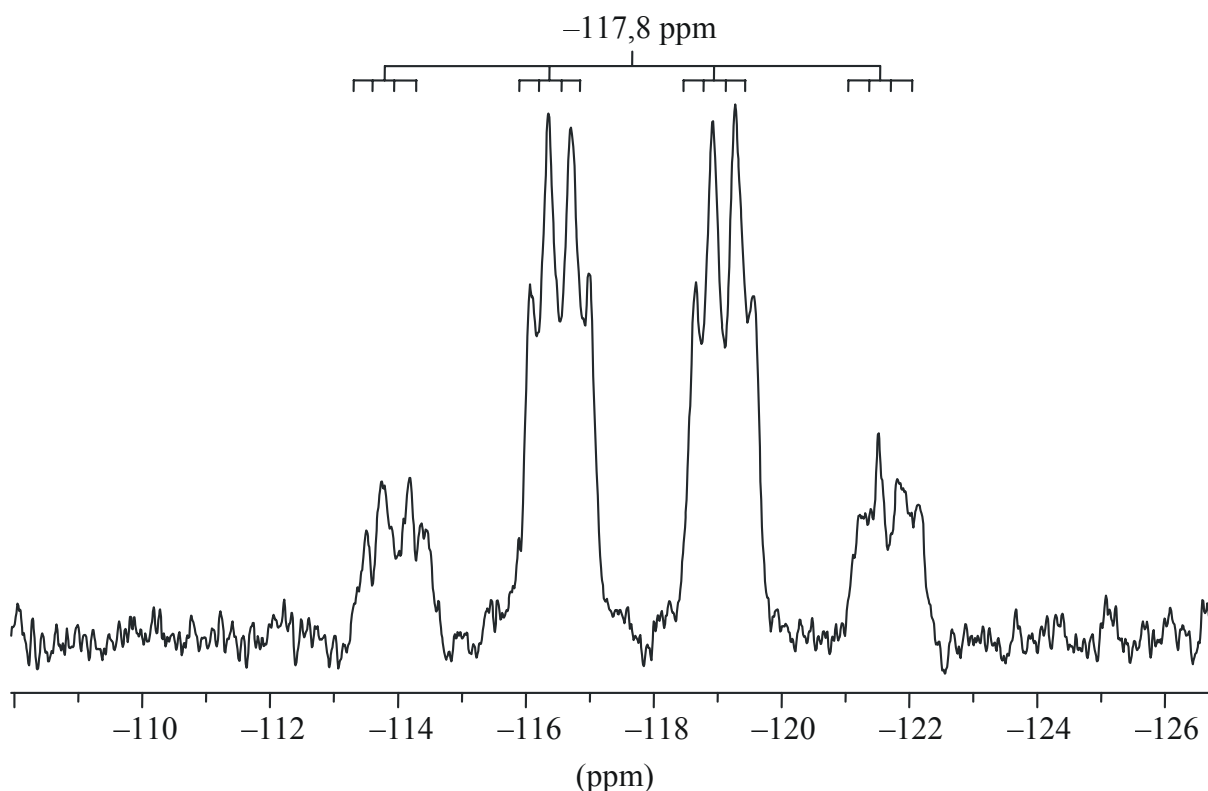


Abbildung 27: ^{31}P -NMR-Spektrum der ionischen Verbindung **11**.

Die PH_3 -Gruppe ist im ^{31}P -NMR-Spektrum durch gleichzeitige 1J -Kopplung des Phosphoratoms mit drei Protonen und dem benachbarten ^{11}B -Kern als Quartett von Quartetts bei $\delta = -117,8$ ppm zu erkennen ($^1J_{\text{PH}} = 418$ Hz, $^1J_{\text{PB}} = 53$ Hz) (Abb. 27).

In Abbildung 28 ist das Signal der Boranylgruppe im ^{11}B -NMR-Spektrum dargestellt und zeigt das Signal bei $\delta = -13,1$ ppm in Form eines Dubletts von Triplets mit den unterschiedlichen Kopplungskonstanten von $^1J_{\text{BP}} = 53$ Hz und $^1J_{\text{BH}} = 117$ Hz.

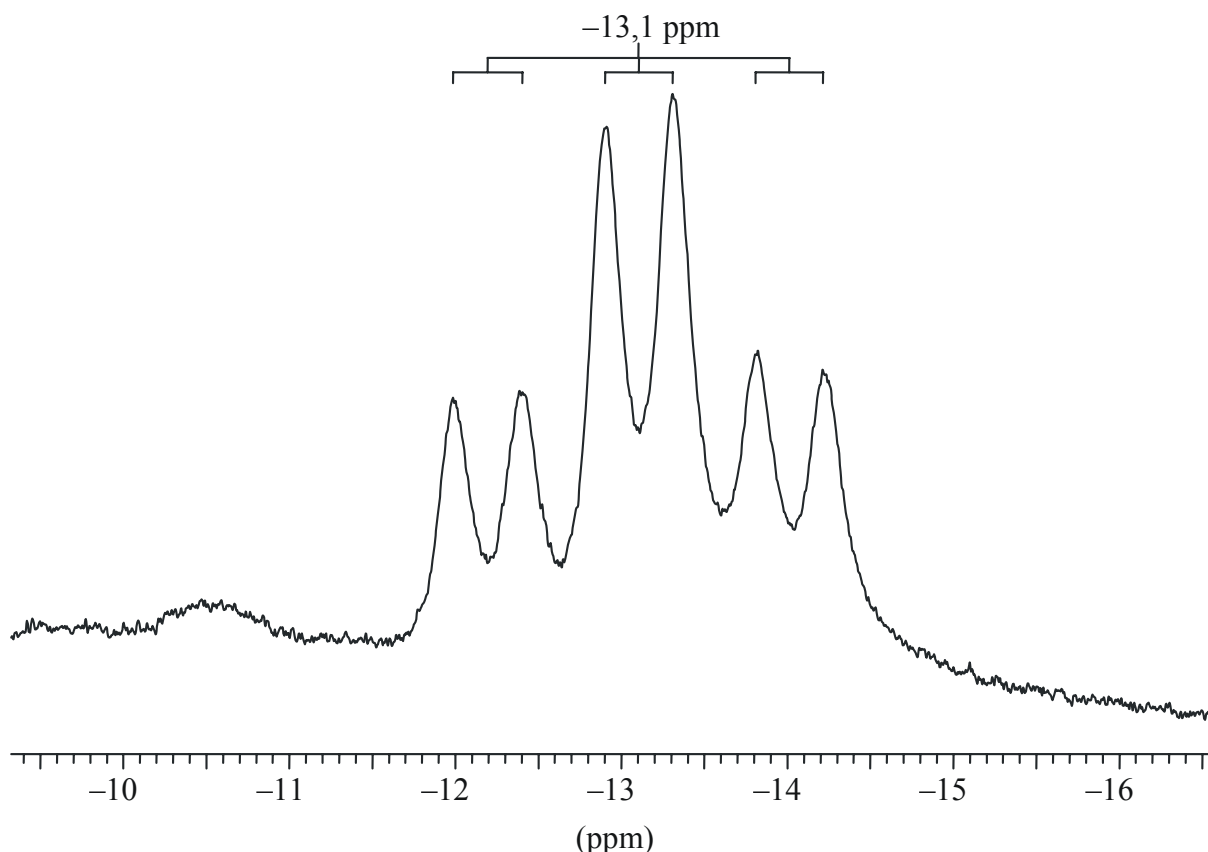


Abbildung 28: ^{11}B -NMR-Spektrum von $[\text{H}_3\text{PBH}_2 \cdot \text{NMe}_3][(\text{CO})_5\text{WSnCl}_3]$ (**11**).

Das ES-Massenspektrum zeigt den Molekülionenpeak des Anions von **11** bei $m/z = 549$. Der Molekülionenpeak des Kations konnte nicht detektiert werden.

Im IR-Spektrum von **11** treten die Banden für BH-Valenzschwingungen (2474 , 2431 cm^{-1}), für eine PH-Valenzschwingung (2302 cm^{-1}) sowie drei starke Banden der $[\text{W}(\text{CO})_5]$ -Gruppe des Anions mit lokaler C_{4v} -Symmetrie (2073 , 1931 und 1918 cm^{-1}) auf.

Da das HCl zur Darstellung der ionischen Komponente **11** wahrscheinlich von der anfänglich gebildeten Lewis-Säure/Base-stabilisierten Zwischenverbindung **10** stammt, können von der ionogenen Verbindung **11** maximal 50% Ausbeute erhalten werden (tatsächliche Ausbeute: 43%). Die andere Hälfte der Moleküle muss, ausgehend von **10**, formal in eine instabile Verbindung mit Zinn-Phosphor-Mehrfachbindung zerfallen, die dann ihrerseits in weitere

Folgeprodukte zerfällt. Um einen Hinweis auf **10** (oder die entstehenden Folgeprodukte von **10**) zu erhalten, wurde die Mutterlauge nach der Kristallisation der ionogenen Verbindung **11** ^{31}P -NMR-spektroskopisch untersucht. Dabei konnte neben einem Signal für **11** zusätzlich die Verbindung $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3)]$ (**1**) ($\delta = -184,2$ ppm) detektiert werden. Die Bildung dieser Verbindung ist einleuchtend, da die Lewis-Base-stabilisierte Verbindung **5** mit dem an $[\text{W}(\text{CO})_5]$ koordinierten SnCl_2 als Donorligand konkurriert. Weiterhin zeigt das Spektrum ein verbreitertes Triplett bei $\delta = -129,3$ ppm ($^1J_{\text{PH}} = 327$ Hz). Im ^{11}B -NMR-Spektrum ist bei $\delta = -10,6$ ppm ebenfalls ein Triplett ($^1J_{\text{BH}} = 103$ Hz) zu erkennen. Beide letztgenannten Triplets gehören wahrscheinlich zu derselben Verbindung und zeigen sowohl das Vorhandensein einer koordinierenden PH_2 - als auch einer BH_2 -Gruppe. Aufgrund der Tieffeldverschiebung im ^{31}P -NMR-Spektrum, relativ zur Ausgangsverbindung **5** ($\delta = -215,5$ ppm), könnten die Signale zu dem erwarteten Lewis-Säure/Base Addukt $[(\text{CO})_5\text{WSn}(\text{Cl})_2(\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3)]$ (**10**) gehören. Da aber weder Wolfram- noch Zinnsatelliten zuordenbar sind, scheint möglicherweise ein dynamisches Verhalten in Lösung vorzuliegen. Weitere Hinweise der Existenz von **10**, oder dessen Folgeprodukte, konnten nicht erhalten werden.

Die Molekülstruktur von $[\text{H}_3\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3][(\text{CO})_5\text{WSnCl}_3]$ (**11**)

Die ionogene Verbindung **11** kristallisiert aus Dichlormethan in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Abbildung 29 zeigt die Molekülstruktur im Festkörper.

Die Abstände und Winkel des P-B-N-Grundkörpers des Kations sind im Vergleich zum identischen Kation bei **9** im Rahmen der Standardabweichung ähnlich, und sollen deshalb hier nicht nochmals diskutiert werden (**11**: P-B 1,998(8) Å, B-N 1,585(9) Å; **9**: P-B 1,971(12) Å, B-N 1,557(14) Å).

Im Anion von **11** liegt ein W-Sn-Bindungsabstand von 2,731(1) Å vor. Bei der strukturell verwandten Verbindung $[(\text{CO})_4\text{W}(\mu\text{-Cl})_3\text{W}(\text{SnCl}_3)(\text{CO})_3]$ findet man eine vergleichbare W-Sn-Bindungslänge von 2,731(1) Å.^[38]

Die SnCl_3 -Gruppe ist im Gegensatz zum Carbonylligand eine schlechtere π -Säure. Demzufolge erfährt die *trans*-ständige CO-Gruppe eine höhere $\text{M}\rightarrow\text{C}-\pi$ -Rückbindung was sich, im Vergleich zum durchschnittlichen Abstand der *cis*-ständigen CO-Liganden ($\text{W}-\text{C}_{\text{cis}}$ 2,059(6) Å), im kürzesten W-C-Abstand von 2,005(5) Å bemerkbar macht.

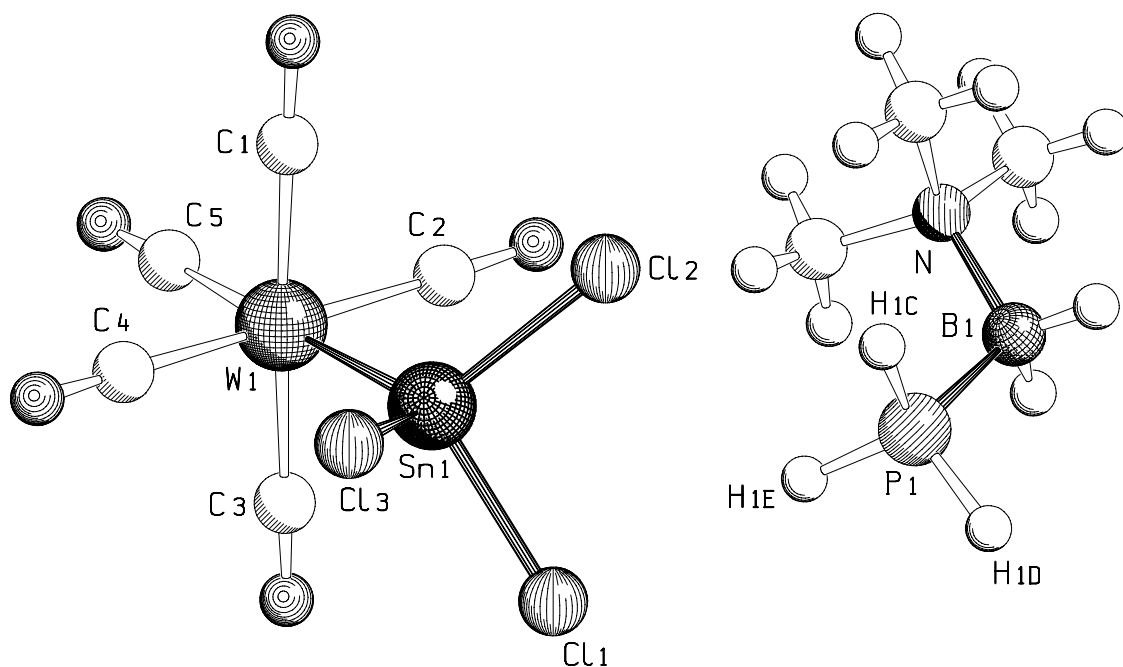
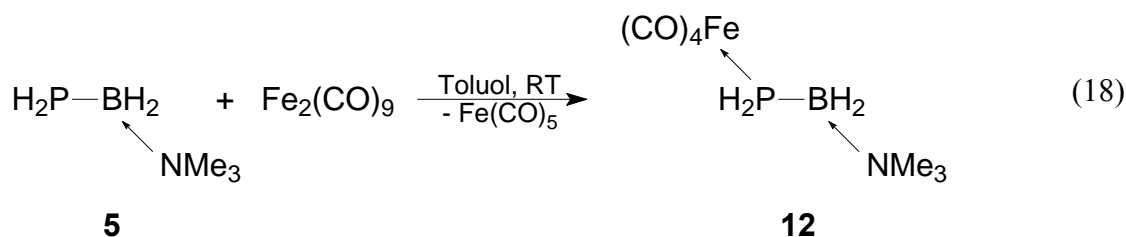


Abbildung 29: Molekülstruktur von **11** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P(1)-B(1) 1,998(8), N(1)-B(1) 1,585(9), W(1)-C_{cis} 2,059(6)^[*], W(1)-C_{trans} 2,005(5), (O-C)_{cis} 1,148(7)^[*], O(5)-C(5) 1,152(7), W(1)-Sn(1) 2,7306(5), Sn(1)-Cl 2,410(2)^[*]; Sn(1)-W(1)-C_{trans} 178,09(15), P(1)-B(1)-N(1) 113,5(4).

3.3.3 Umsetzung von H₂PBH₂·NMe₃ (**5**) mit Übergangsmetall Lewis-Säuren

3.3.3.1 Umsetzung mit [Fe₂(CO)₉] — Darstellung von [(CO)₄Fe(H₂PBH₂·NMe₃)] (**12**)

Gibt man zu einer Suspension von [Fe₂(CO)₉] in Toluol die stöchiometrische Menge an H₂PBH₂·NMe₃ (**5**), so wird nach einer Reaktionsdauer von 2-3 Stunden eine homogene rote Lösung erhalten (Gl. (18)). Nach Aufarbeitung erhält man [(CO)₄Fe(H₂PBH₂·NMe₃)] (**12**) als gelbe kristalline Verbindung.



[*] Der Durchschnittswert wurde angegeben.

Das EI-Massenspektrum von **12** zeigt den Molekülionenpeak bei $m/z = 273$ sowie ein typisches Fragmentierungsmuster durch sukzessive CO-Eliminierungen.

Im IR-Spektrum sind die Banden der B-H- ($2436, 2403\text{ cm}^{-1}$) und P-H-Valenzschwingungen (2265 cm^{-1}) sowie die typischen Carbonylschwingungen der $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ -Gruppe mit lokaler C_{3v} -Symmetrie ($2042, 1962$ und 1934 cm^{-1}) sichtbar.

Für die Trimethylamingruppe erhält man im ^1H -NMR-Spektrum ein Singulett bei $\delta = 1,56\text{ ppm}$. Die phosphorgebundenen H-Atome sind durch gleichzeitige Kopplung mit dem Phosphoratom und den borgebundenen Wasserstoffatomen als Dublett von Triplets bei $\delta = 3,06\text{ ppm}$ ($^1J_{\text{HP}} = 312\text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 7\text{ Hz}$) zu erkennen. Für die PH_2 -Gruppe mit benachbartem Boratom kann im ^{31}P -NMR-Spektrum nicht das erwartete Signal in Form eines Quartetts von Triplets detektiert werden, sondern wegen des Quadrupolmomentes der Borkerne lediglich ein verbreitertes Triplett bei $\delta = -110,3\text{ ppm}$ ($^1J_{\text{PH}} = 308\text{ Hz}$). Die Quartettaufspaltung wird erst im protonenentkoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum mit einer Kopplungskonstante von $^1J_{\text{PB}} = 78\text{ Hz}$ sichtbar. Das ^{11}B -NMR-Spektrum zeigt das Signal der phosphorgebundenen BH_2 -Gruppe bei $\delta = -8,5\text{ ppm}$ als Dubletts von Triplets ($^1J_{\text{BP}} = 78\text{ Hz}$, $^1J_{\text{BH}} = 140\text{ Hz}$).

Die Molekülstruktur von $[(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3)]$ (**12**)

Aus Toluol erhält man bei -25 °C Verbindung **12** in Form gelber Prismen. Diese kristallisiert in der monoklinen azentrischen Raumgruppe $P2_1$ (Flack-Parameter: $-0,005(12)$) mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 30 dargestellt.

Das Phosphanylboran **5** koordiniert in **12** über das freie Elektronenpaar am Phosphoratom an das $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ -Fragment. Dadurch verkürzt sich die P-B-Bindungslänge mit $1,964(2)\text{ Å}$ um $0,012(2)\text{ Å}$ (**5**: $1,976(2)\text{ Å}$). Im Vergleich zur $[\text{W}(\text{CO})_5]$ -stabilisierten Verbindung **1**, mit einem deutlich kürzeren P-B-Abstand von $1,955(5)\text{ Å}$, scheint sich die Koordination von **5** an das Eisencarbonylfragment weit weniger stark auf die P-B-Bindungslänge auszuwirken. Die Lewis-Säure $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ und -Base (NMe_3) nehmen entlang der P-B-Bindungsachse eine gestaffelte Anordnung zueinander ein (Torsionswinkel: $\text{Fe-P-B-N } 175,06(12)^\circ$). Die Eisen-Phosphorbindungs-länge ist mit $2,279(1)\text{ Å}$ relativ lang, verglichen mit der Verbindung $[(\text{CO})_4\text{FePPh}_3]$ ($2,244(1)\text{ Å}$).^[39]

Die Liganden um das Eisenatom besetzen die Ecken eines trigonalen bipyramidalen Koordinationspolyeders mit axialer Besetzung des Phosphanylboranfragmentes. Bei den

Fe-C-Bindungslängen ist kein signifikanter Unterschied zwischen den axialen und äquatorialen Carbonylliganden erkennbar, wodurch alle Abstände bei der durchschnittlichen Bindungslänge von 1,799(2) Å liegen.

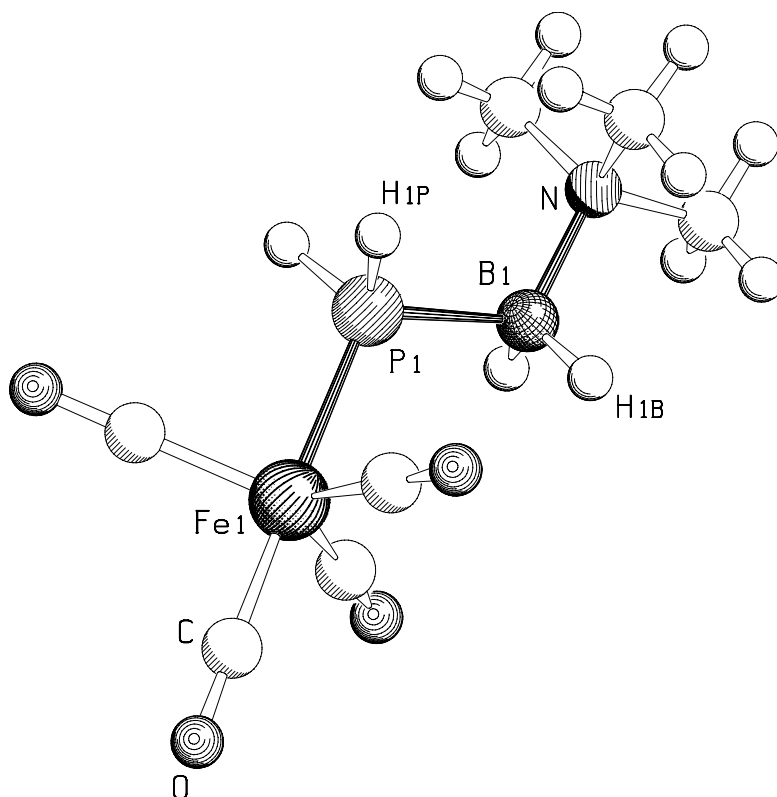


Abbildung 30: Molekülstruktur von $[(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3)]$ (**12**) im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å], -winkel [°] und Torsionswinkel [°]: Fe(1)-P(1) 2,2790(6), Fe(1)-C 1,799(2)^[*], P(1)-B(1) 1,964(2), N(1)-B(1) 1,610(3); P(1)-Fe(1)-C_{ax} 176,45(7), P(1)-Fe(1)-C_{äq} 87,77(7)^[*], Fe(1)-P(1)-B(1) 114,23(7), P(1)-B(1)-N(1) 116,59(12); Fe(1)-P(1)-B(1)-N(1) 175,06(12).

3.3.3.2 Reaktion von $\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (**5**) mit CuI — Darstellung von $[\text{Cu}_n\text{I}_n(\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3)_3]$ -Clustern ($n = 2$ (**13a**), 3 (**13b**))

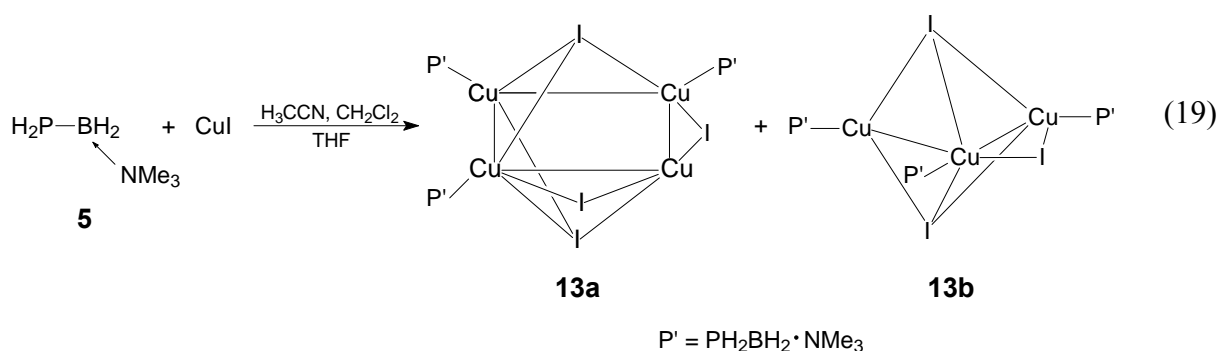
Wird ein Gemisch von $\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (**5**) und CuI in Acetonitril gelöst und nach mehrstündigem Rühren bei Raumtemperatur mit Dichlormethan überschichtet, so bildet sich nach zwei Tagen am Rand des Schlenkgefäßes ein schwarzer Niederschlag. Die Reaktionslösung wurde abdekantiert und NMR-spektroskopisch untersucht.

[*] Der Durchschnittswert wurde angegeben.

Im ^1H -NMR-Spektrum fällt sowohl das Signal der Trimethylaminingruppe in Form eines Singuletts bei $\delta = 2,47$ ppm auf sowie das Dublett von Multipletts der PH_2 -Gruppe bei $\delta = 2,61$ ppm ($^1J_{\text{HP}} = 278$ Hz). Aufgrund des Kernquadrupolmomentes von Bor ist die BH_2 -Gruppe im ^1H -NMR-Spektrum nicht sichtbar, kann aber im ^{11}B -NMR-Spektrum in Form eines Dubletts von Triplets bei $\delta = -9,0$ ppm mit den Kopplungskonstanten $^1J_{\text{BP}} = 55$ Hz und $^1J_{\text{BH}} = 105$ Hz detektiert werden.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum kann die PH_2 -Gruppe bei $\delta = -177,9$ ppm als ein verbreitertes Triplet von Quartetts erkannt werden. Dies wird durch 1J -Kopplung des Phosphorkerns mit zwei Protonen und dem benachbarten ^{11}B -Kern verursacht ($^1J_{\text{PH}} = 278$ Hz, $^1J_{\text{PB}} = 55$ Hz). Das relativ zur Ausgangsverbindung **5** ($\delta = -215,5$ ppm) ins Tieffeld verschobene Signal ist ein Hinweis auf die Koordination des Phosphoratoms von **5** an eine Lewis-Säure. Da nur das Kupfer-(I)-ion als Elektronenpaarakzeptor vorhanden ist, muss **5** an dieses koordinieren.

Aus der Lösung erhält man nach Aufarbeitung und anschließender Zugabe von THF wenige farblose Kristalle. Die Röntgenstrukturanalyse eines Kristalls zeigt eine Verbindung mit der Zusammensetzung $[\text{Cu}_4(\mu\text{-I})_2(\mu_3\text{-I})_2(\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3)_3]$ (**13a**), einem Cu_4I_4 -Cluster bei dem drei Kupferatome des Clusters von drei Molekülen **5** koordiniert werden. Da der Datensatz der Messung auf eine mangelnde Kristallqualität schließen ließ, wurde eine erneute röntgenographische Untersuchung eines weiteren Kristalls aus derselben Umsetzung angefertigt. Die Röntgenstrukturanalyse zeigt aber eine Verbindung mit der neuen Zusammensetzung $[\text{Cu}_3(\mu\text{-I})(\mu_3\text{-I})_2(\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3)_3]$ (**13b**). Bei diesem Cu_3I_3 -Cluster koordinieren drei Moleküle **5** an drei Kupferatome (Gl. (19)).



Die Isolierung zweier kristalliner Verbindungen unterschiedlicher Stöchiometrie (**13a** u. **13b**) in Kombination mit den Erkenntnissen aus der durchgeführten NMR-Untersuchung der Reaktionslösung zeigen, dass in Lösung lediglich die Koordination von **5** an ein Kupfer-(I)-ion erfolgt. Bei der Kristallisation bilden sich dann höher aggregierte Kupferiodidcluster mit koordinierenden Phosphanylboranen aus.

Die Molekülstruktur von $[\text{Cu}_4(\mu\text{-I})_2(\mu_3\text{-I})_2(\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3)_3]$ (**13a**)

Verbindung **13a** kann in Form sehr kleiner farbloser Nadeln bei $-25\text{ }^\circ\text{C}$ aus THF erhalten werden und kristallisiert in der azentrischen monoklinen Raumgruppe $P2_1$ (Flack-Parameter: 0,05(10)) mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle und zwei Molekülen THF pro Formeleinheit. Aufgrund mangelnder Kristallqualität von Verbindung **13a** konnte die Strukturverfeinerung nur bis zu einem wR_2 -Wert von 0,26 optimiert werden. Die Kupfer-, Iod- und Phosphoratome wurden anisotrop verfeinert. Die B-, N-, C- und O-Atome konnten lediglich isotrop verfeinert werden. Aus diesem Grund ist in Abbildung 31 nur das Schweratomgerüst von **13a** dargestellt.

Zentrales Strukturelement von **13a** ist ein Cu_4I_4 -Cluster bei dem drei Kupferatome von je einem Molekül **5** koordiniert werden. Die mangelnde Kristallqualität wirkt sich vor allem auf die Phosphanylboranfragmente (**5**) aus, was bei den dort vorhandenen Abständen und Winkeln zu hohen Standardabweichungen führt. Man findet deshalb einen P-B- und B-N-Bindungsabstand von 1,96(3) Å bzw. 1,64(4) Å, mit einem zugehörigen N-B-P-Winkel von $117,9(18)^\circ$.^[*]

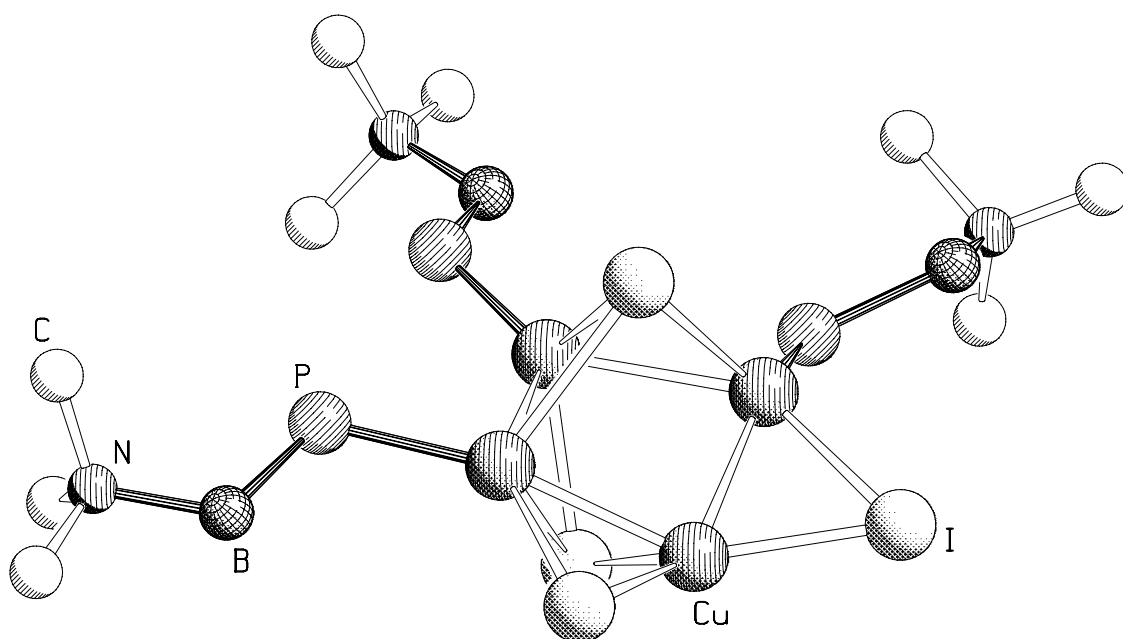


Abbildung 31: Schweratomgerüst von $[\text{Cu}_4(\mu\text{-I})_2(\mu_3\text{-I})_2(\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3)_3]$ (**13a**) im Festkörper. Die Lösungsmittelmoleküle wurden der Übersichtlichkeit wegen nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel $^\circ$: P(1)-B(1) 1,96(3), P(2)-B(2) 1,94(3), P(3)-B(3) 1,98(3), N(1)-B(1) 1,60(4), N(2)-B(2) 1,66(3), N(3)-B(3) 1,66(4); P(1)-B(1)-N(1) 120,2(19), P(2)-B(2)-N(2) 119,4(16), P(3)-B(3)-N(3) 114,2(18).

[*] Die Durchschnittswerte wurden angegeben.

Die Abstände und Winkel des Kupferiodidkerns konnten hingegen verhältnismäßig exakt bestimmt werden. Im Folgenden wird deshalb nur der in Abbildung 32 dargestellte zentrale Cu_4I_4 -Cluster diskutiert.

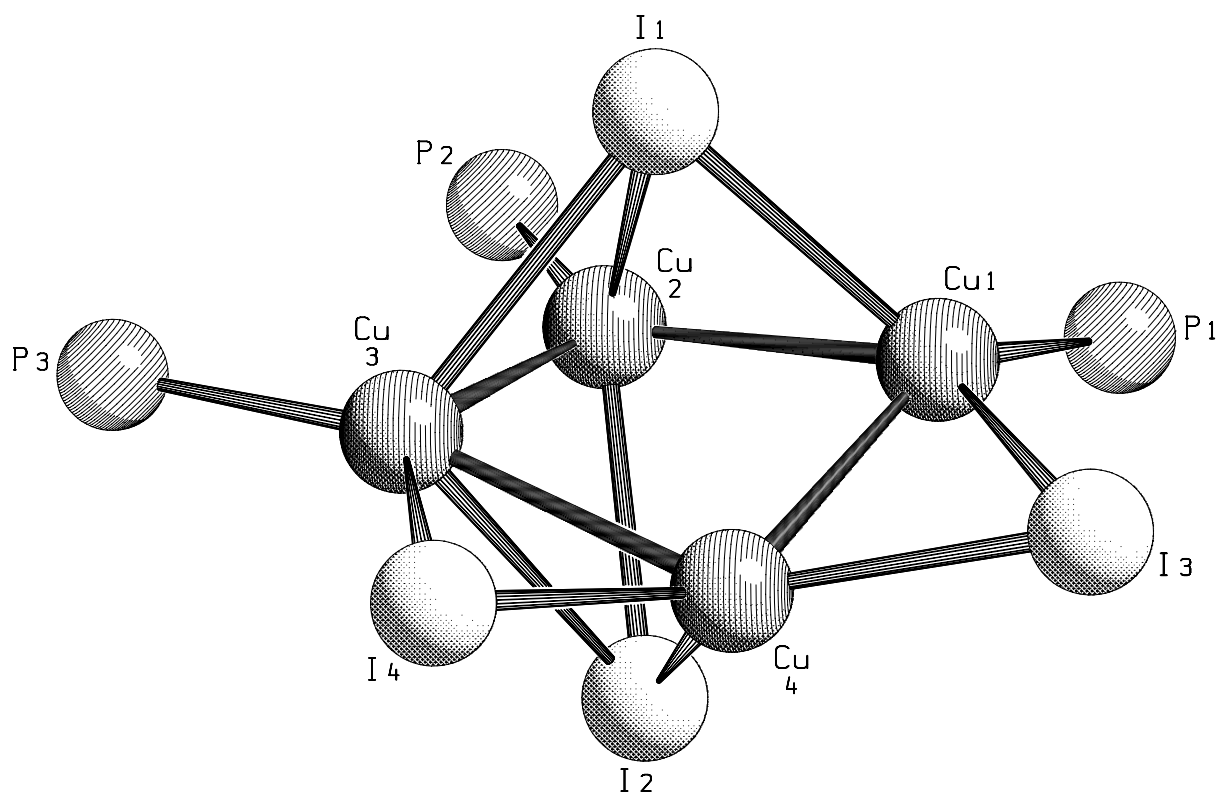


Abbildung 32: Ausschnitt aus der Molekülstruktur von $[\text{Cu}_4(\mu\text{-I})_2(\mu_3\text{-I})_2(\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3)_3]$ (**13a**) im Festkörper. Der Übersichtlichkeit wegen wurde von dem Phosphanylboranfragment nur das Phosphoratom dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Cu(1)-Cu(2) 2,7339(4), Cu(2)-Cu(3) 2,7191(5), Cu(3)-Cu(4) 2,6278(3), Cu(4)-Cu(1) 2,6039(4), I(2)-Cu(1) 3,206(5), I(2)-Cu(2) 2,607(5), I(2)-Cu(3) 2,989(5), I(2)-Cu(4) 2,651(5), I(1)-Cu(4) 3,4189(3), I(3)-Cu(1) 2,629(5), I(3)-Cu(4) 2,552(5), Cu(1)-P(1) 2,209(8), Cu(2)-P(2) 2,220(8), Cu(3)-P(3) 2,263(8); Cu(1)-Cu(2)-Cu(3) 87,448(8), Cu(2)-Cu(3)-Cu(4) 85,189(7), Cu(3)-Cu(4)-Cu(1) 92,179(7), Cu(4)-Cu(1)-Cu(2) 85,351(6), Cu(1)-I(3)-Cu(4) 60,32(15), I(1)-Cu(1)-P(1) 125,3(3), I(1)-Cu(2)-P(2) 123,3(3), I(1)-Cu(3)-P(3) 113,6(3); Winkelsumme Cu_4 : 350,167.

Zentrales Strukturelement des Clusters ist die verzerrt quadratisch planare Grundfläche bestehend aus vier Kupferatomen (Winkelsumme: $350,17^\circ$). Die Abstände der einzelnen Kupferatome zueinander sind alle unterschiedlich und reichen von 2,604(1) \AA (Cu(4)-Cu(1)) bis 2,734(1) \AA (Cu(1)-Cu(2)). Alle Abstände liegen unter dem van-der-Waals Abstand zwischen zwei Kupferatomen von 2,8 \AA ,^[40] was auf schwache

Cu^I...Cu^I-Wechselwirkungen hinweist.^[41] Bei dem literaturbekannten ähnlichen Cu₄I₄-Cluster [Cu₄(μ-I)₂(μ₃-I)₂(μ,η²-dppm)₂]^[*] findet man einen zu **13a** vergleichbaren Cu-Cu-Bindungsabstand von 2,685(5) Å.^[42a]

Oberhalb und unterhalb der Cu₄-Fläche befindet sich bei **13a** jeweils ein Iodidatom, das sich nicht mittig über der quadratischen Grundfläche befindet, sondern jeweils drei Kupferatomen stärker zugewandt ist. Es ergeben sich, exemplarisch für das Iodatom I(2), Abstände von 2,607(5) Å (Cu(2)), 2,651(5) Å (Cu(4)) und 2,989(5) Å (Cu(3)). Der Abstand zu dem vierten Kupferatom (Cu(1)) ist mit 3,206(5) Å deutlich länger. Dieser liegt nur knapp unterhalb des van-der-Waals Radius zwischen Kupfer und Iod (3,36 Å).^[40] Die Abstände des gegenüberliegenden Iodatoms I(1) weisen ähnliche Unterschiede auf. Jedoch liegt der I(1)-Cu(4)-Abstand mit 3,419(1) Å über dem van-der-Waals Radius. Zusätzlich werden zwei angrenzende Kanten der quadratischen Fläche jeweils über ein Iodidatom asymmetrisch verbrückt. Exemplarisch für das Iodatom I(3) ergeben sich somit die Abstände 2,629(5) Å (I(3)-Cu(1)) und 2,552(5) Å (I(3)-Cu(4)) mit einem Cu(1)-I(3)-Cu(4)-Winkel von 60,32(15)°. Die Kupfer-Iod-Abstände der dreifach verbrückenden Iodidatome sind bis auf eine Ausnahme (I(3)-Cu(1) 2,629(5) Å) länger als die der zweifach verbrückten.

Die unsymmetrische Anordnung des Cu₄I₄-Kerns überträgt sich auch auf die Kupfer-Phosphor-Abstände, die zwischen 2,209(8) Å und 2,263(8) Å variieren.

Verbindung **13a** ist der erste Cu₄I₄-Cluster, der durch drei einzählige Phosphanliganden koordiniert wird. Die wenigen bekannten, strukturell charakterisierten Verbindungen mit Cu₄I₄-Kern werden durch zweizählige Liganden, meist Derivate von dppm, koordiniert und haben einen symmetrischen Aufbau. Bei allen diesen Verbindungen werden die Kupferatome sechsfach koordiniert.^[42] Bei **13a** führt die Abwesenheit eines vierten koordinierenden Phosphanliganden zu einer neuen unsymmetrischen Anordnung der Kupfer- und Iodatome, bei der zudem zwei sechsfach- und zwei fünffach-koordinierte Kupferatome nebeneinander vorliegen.

Die Molekülstruktur von [Cu₃(μ-I)(μ₃-I)₂(PH₂BH₂·NMe₃)₃] (**13b**)

Verbindung **13b** kristallisiert bei –25 °C in Form farbloser Nadeln aus THF in der monoklinen azentrischen Raumgruppe *P*2₁ (Flack-Parameter: 0,384(12)) mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 33 dargestellt.

[*] dppm = bis(diphenylphosphino)methan

Zentrales Strukturelement ist der Cu_3I_3 -Cluster, bei dem jedes der drei Kupferatome von einem Molekül **5** koordiniert wird.

Obwohl die Zusammensetzung des zentralen Cu_3I_2 -Clusterkerns auf eine trigonal bipyramidale Anordnung (idealer Winkel 60°) hindeutet, ist wegen des Winkels zwischen den drei Kupferatomen von $82,49(6)^\circ$ ($\text{Cu}(1)\text{-Cu}(2)\text{-Cu}(3)$), und den unterschiedlichen Abständen zwischen diesen, die Anordnung besser als ein Oktaeder (idealer Winkel 90°) mit unbesetzter Ecke zu beschreiben.

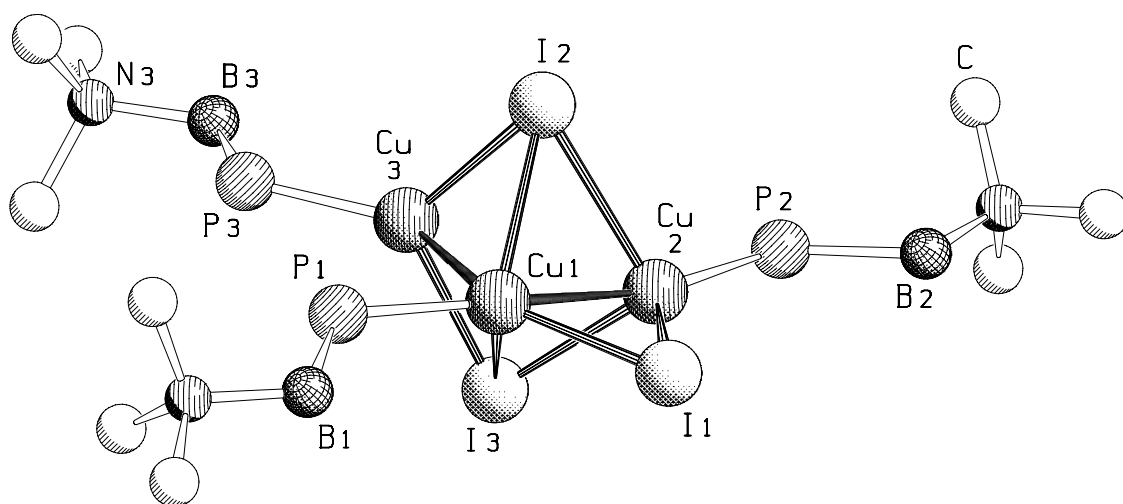


Abbildung 33: Molekülstruktur von $[\text{Cu}_3(\mu\text{-I})(\mu_3\text{-I})_2(\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3)_3]$ (**13b**) im Kristall. Die Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit wegen nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [$^\circ$]: $\text{Cu}(1)\text{-Cu}(3)$ 2,6368(5), $\text{Cu}(1)\text{-Cu}(2)$ 2,5584(5), $\text{Cu}(2)\text{-Cu}(3)$ 3,4258(8), $\text{I}(1)\text{-Cu}(1)$ 2,557(2), $\text{I}(1)\text{-Cu}(2)$ 2,613(3), $\text{I}(2)\text{-Cu}(1)$ 2,791(4), $\text{I}(2)\text{-Cu}(2)$ 2,900(5), $\text{I}(2)\text{-Cu}(3)$ 2,593(3), $\text{Cu}(1)\text{-P}(1)$ 2,236(4), $\text{Cu}(2)\text{-P}(2)$ 2,235(5), $\text{Cu}(3)\text{-P}(3)$ 2,220(5), P-B 1,942(16)^[*], N-B 1,617(17)^[*]; $\text{Cu}(1)\text{-Cu}(2)\text{-Cu}(3)$ $82,496(12)^\circ$, $\text{Cu}(1)\text{-I}(2)\text{-Cu}(2)$ $53,39(8)^\circ$, $\text{Cu}(1)\text{-I}(2)\text{-Cu}(3)$ $58,51(8)^\circ$, $\text{Cu}(2)\text{-I}(2)\text{-Cu}(3)$ $76,95(10)^\circ$, $\text{Cu}(1)\text{-I}(1)\text{-Cu}(2)$ $59,31(7)^\circ$, $\text{P}(1)\text{-B}(1)\text{-N}(1)$ $113,8(9)^\circ$, $\text{P}(2)\text{-B}(2)\text{-N}(2)$ $114,3(10)^\circ$, $\text{P}(3)\text{-B}(3)\text{-N}(3)$ $114,2(9)^\circ$.

Die Bindungslängen zwischen den Kupferatomen $\text{Cu}(1)\text{-Cu}(3)$ und $\text{Cu}(1)\text{-Cu}(2)$ liegen mit 2,637(1) Å und 2,558(1) Å unter dem van-der-Waals Abstand zweier Kupferatome von 2,8 Å was auf schwache $\text{Cu}^{\text{I}}\cdots\text{Cu}^{\text{I}}$ -Wechselwirkungen hindeutet.^[40, 41] Der Abstand zwischen $\text{Cu}(2)\text{-Cu}(3)$ liegt hingegen mit 3,426(1) Å deutlich über dem Wert. Die beiden Kupferatome $\text{Cu}(1)$ und $\text{Cu}(2)$ werden zusätzlich über das Iodidatom $\text{I}(1)$ unsymmetrisch verbrückt ($\text{I}(1)\text{-Cu}(1)$ 2,557(2) Å, $\text{I}(1)\text{-Cu}(2)$ 2,313 (3) Å). Die beiden Iodidatome $\text{I}(2)$ und $\text{I}(3)$ koordinieren jeweils an drei Kupferatome. Die Abstände sind dabei sehr unterschiedlich und

[*] Der Durchschnittswert wurde angegeben.

reichen, exemplarisch für das Iodidatom I(2), von 2,593(3) Å (I(2)-Cu(3)) bis 2,900(5) Å (I(2)-Cu(2)).

Die stöchiometrische Zusammensetzung des Cu_3I_2 -Kerns entspricht der von Verbindung $[\text{Cu}_3(\mu\text{-I})(\mu_3\text{-I})_2(\text{dppm})_2]$. Jedoch beschreiben die Autoren wegen der kleineren Cu-Cu-Cu-Winkel ($69,86^\circ$, $49,53^\circ$ und $60,61^\circ$) die Struktur als Dreiecksfläche aus Kupferatomen bei der sich ober- und unterhalb der Fläche zwei dreifach-verbrückende Iodidatome befinden. Folglich besetzen die Atome die Ecken einer trigonalen Bipyramide. Eine Kante der Kupferfläche wird, analog Verbindung **13b**, von einem weiteren Iodidatom verbrückt. Die beiden verbleibenden Kanten sind jeweils durch ein Molekül dppm verbrückt.^[43] Verbindung **13b** stellt die erste Cu_3I_3 -Clusterverbindung mit einzähnigen Phosphanliganden dar. Die Unterschiede beschränken sich aber nicht nur auf die unterschiedliche Zähnigkeit der Liganden, auch die Koordinationszahl der Kupferatome ist äußerst ungewöhnlich, da drei Kupferatome mit unterschiedlichen Koordinationszahlen vorliegen. In beiden bekannten Cu_3I_3 -Verbindungen besitzen die Cu-Atome die Koordinationszahl 6 was in **13a** für das Cu(1)-Atom ebenso gilt. Jedoch hat das Cu(3)-Atom die ungewöhnliche Koordinationszahl 4 und Cu(2) die Koordinationszahl 5.

Bei Verbindung **13b** sind die Kupfer-Phosphor-Abstände an den fünffach-koordinierten Kupferatomen Cu(1) und Cu(2) mit 2,236(4) Å (Cu(1)-P(1)) und 2,235(5) Å (Cu(2)-P(2)), im Vergleich mit dem des vierfach-koordinierten Kupferatoms (Cu(3)-P(3) 2,220(5) Å), leicht verlängert.

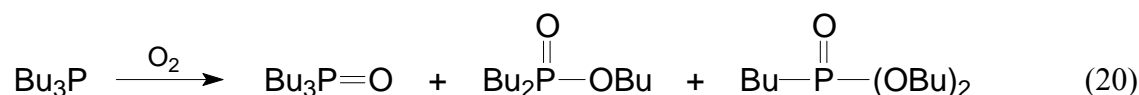
Der durchschnittliche Bor-Phosphor- und Bor-Stickstoff-Abstand der ursprünglichen Verbindung **5** wird durch die Koordination an das Kupferatom verkürzt. Dabei verkürzen sich die P-B-Abstände (1,942(16) Å ^[*]) um durchschnittlich 0,036(9) Å (**5**: P-B 1,976(2) Å), die der N-B-Abstände (1,617(17) Å ^[*]) um 0,013(10) Å (**5**: B-N 1,630(2) Å).

[*] Der Durchschnittswert wurde angegeben.

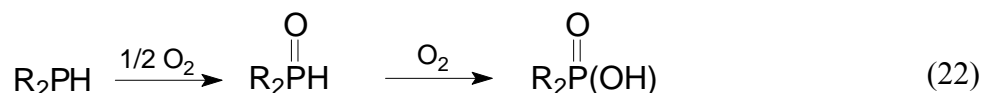
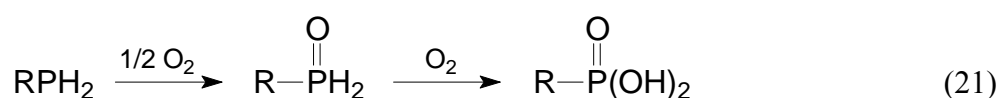
3.3.4 Oxidation von $\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (5) mit Chalkogenen

In der Chemie der Phosphanverbindungen ist nicht nur die Reaktivität gegenüber elektro-philten Reagenzien von Interesse, sondern auch gegenüber Oxidationsmitteln.

Aus der organischen Chemie sind zahlreiche Oxidationsreagenzien bekannt, wie z.B. Trimethylaminoxid (ONMe_3) und Peroxidverbindungen, die tertiäre Phosphanverbindungen in ihre Phosphanmonooxide ($\text{R}_3\text{P}=\text{O}$) überführen. Die Verwendung von reinem Sauerstoff führt meist zur Bildung von Nebenprodukten, die bei Verwendung von Trialkylphosphanen durch eine P-C-Bindungsspaltung mit gleichzeitiger Sauerstoffinsertion verursacht wird (Gl. (20)).

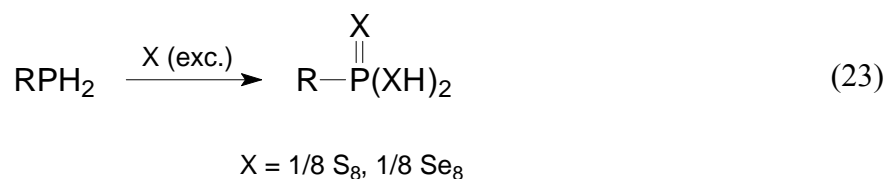


Primäre und sekundäre Phosphanverbindungen werden unter Einwirkung einer äquimolaren Menge Sauerstoffes sehr schnell zu den entsprechenden Monooxidverbindungen oxidiert. Ein Überschuss an Sauerstoff führt hingegen zur Bildung von Phosphon- (Gl. (21)) bzw. Phosphinsäuren (Gl. (22)).^[44]



Analoges Reaktionsverhalten findet man für Umsetzungen mit Schwefel und rotem Selen. Aufgrund der besseren Handhabbarkeit in elementarer Form ist der präparative Zugang zu den entsprechenden Monosulfid bzw. Monoselenidverbindungen leichter realisierbar. Bei Verwendung eines Chalkogenüberschusses reagieren diese, analog der Oxidation mit Sauerstoff, unter Insertion des Chalkogens in die P-H-Bindung. Es entstehen Trithiophosphon- und Trithiophosphinsäuren bzw. die selenhaltigen Analoga. Sekundäre Phosphanverbindungen reagieren sehr selektiv zu den genannten Verbindungen, wohingegen

die Reaktion von primären Phosphanen in der Literatur als unselektiv beschrieben wird (Gl. (23)).^[45]



Im Folgenden war es deshalb von Interesse das Phosphanylboran $\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (**5**), als primäres Phosphan, gegenüber Oxidationsmitteln der Gruppe 6 zu untersuchen.

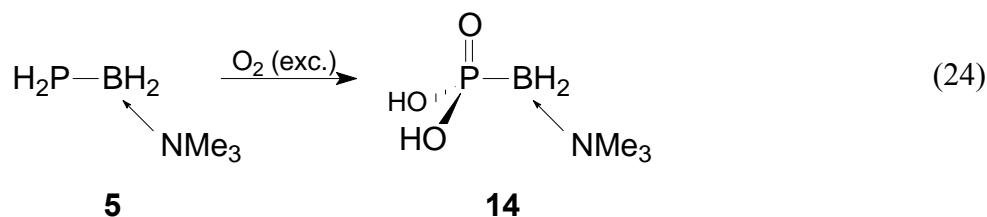
3.3.4.1 Darstellung von Boranylphosphon-, -trithiophosphon- und -triselenophosphonsäuren $(\text{HX})_2\text{P}(\text{X})\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ ($\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$)

Die Umsetzung primärer Phosphanverbindungen mit einem Überschuss an elementarem Chalkogen führt zur Bildung einer Phosphonsäure bzw. deren schwefel- und selenhaltigen Analoga (vgl. Gl. (21) u. (23)).^[44, 45]

Umsetzung von $\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (**5**) mit elementarem Sauerstoff

Wird **5** auf einer Petrischale verteilt und zwei Tage der Atmosphärenluft ausgesetzt, so führt dies zur Bildung der neuartigen Boranylphosphonsäure $(\text{HO})_2\text{P}(\text{O})\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (**14**), die in Form von farblosen nadelförmigen Kristallen in einer öligen Flüssigkeit erhalten wird. Analysenrein kann die Verbindung durch mehrmaliges Waschen mit Aceton isoliert werden. Da unklar ist, ob die Oxidation mittels des in der Außenluft enthaltenen Sauerstoffs, oder kombiniert mit den darin enthaltenen Spuren von Wasserdampf erfolgt, wurden weitere Experimente durchgeführt. Dazu wurde **5** unter Schutzgasatmosphäre in einem Schlenkgefäß eingefroren, die Schutzgasatmosphäre im Vakuum entfernt, und anschließend das Gefäß mit reinem Sauerstoff belüftet. Nach Aufnahme des Reaktionsgemisches in Acetonitril kann Verbindung **14** bei -25°C analysenrein erhalten werden (Gl. (24)). Weiterhin wurde **5** unter Schutzgasatmosphäre mit wenig Wasser versetzt, was zur Zersetzung in bisher nicht charakterisierbare Verbindungen führte.

Resultierend aus diesen Erkenntnissen scheint Wasserdampf aus der Luft keine Rolle bei der Oxidation von **5** zu spielen.



Das ^1H -NMR-Spektrum von **14** in d_6 -DMSO zeigt die typischen Signale der Boranyl- und Trimethylamingruppe bei $\delta = 2,06$ ppm ($^1J_{\text{HB}} = 103$ Hz) bzw. $\delta = 2,71$ ppm. Aufgrund der Wechselwirkung der beiden Hydroxylgruppen mit den im deuterierten Lösungsmittel enthaltenen Wasserspuren kann das Signal der beiden Hydroxylprotonen nicht eindeutig detektiert werden. Bei $\delta = 6,3$ ppm ist ein verbreitertes Signal erkennbar, bei dem es sich um das gemittelte Signal der beiden Hydroxylprotonen und der Wasserprotonen handelt. Die Lage des Signals variiert je nach Wassergehalt im d_6 -DMSO und ist deshalb konzentrationsabhängig.

Im ^{31}P - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist bei $\delta = 56,1$ ppm ein Signal in Form eines breiten Quartetts mit einer Kopplungskonstante von $^1J_{\text{PB}} = 192$ Hz zu erkennen. Dieses wird durch die Kopplung des Phosphorkerns mit der benachbarten Boranylgruppe verursacht. Im Vergleich mit Ausgangsverbindung **5** ($\delta = -215,5$ ppm) verschiebt sich die Lage des Signals durch Anwesenheit der drei Sauerstoffatome am Phosphoratom sehr stark nach tiefem Feld. Das Signal der phosphorgebundenen BH_2 -Gruppe kann im ^{11}B -NMR-Spektrum bei $\delta = -9,6$ ppm als Triplet von Dubletts detektiert werden ($^1J_{\text{BH}} = 103$ Hz, $^1J_{\text{BP}} = 192$ Hz).

Das CI-Massenspektrum zeigt sowohl den Molekülionenpeak ($m/z = 153$) als auch ein Signal der protonierten Verbindung ($m/z = 154$).

Im IR-Spektrum von **14** sind die breiten Banden der $\text{O}=\text{P}$ -Streckschwingung bei 1217 cm^{-1} und die durch Wasserstoffbrücken verbundenen Hydroxylgruppen bei 2954 cm^{-1} erkennbar. Die B-H-Valenzschwingungen können bei 2422 und 2393 cm^{-1} detektiert werden.

Die Molekülstruktur von $(\text{HO})_2\text{P}(\text{O})\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (**14**)

Verbindung **14** kann in Form farbloser Nadeln erhalten werden und kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 34 abgebildet.

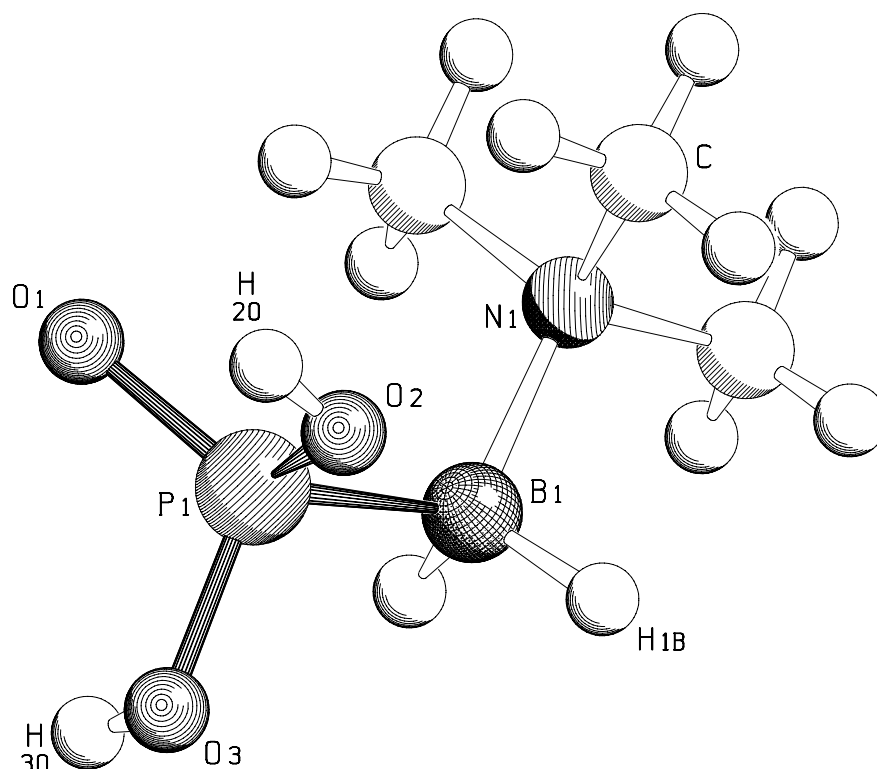


Abbildung 34: Molekülstruktur von **14** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å], -winkel [°] und Torsionswinkel [°]: P(1)-B(1) 1,931(2), B(1)-N(1) 1,607(3), P(1)-O(1) 1,525(2), P(1)-O(2) 1,575(2), P(1)-O(3) 1,587(2); P(1)-B(1)-N(1) 115,59(15), O(1)-P(1)-B(1) 117,00(10), O(2)-P(1)-B(1) 109,15(10), O(3)-P(1)-B(1) 105,86(10), O(1)-P(1)-O(2) 110,30(9); O(3)-P(1)-B(1)-N(1) 172,78(15).

Die Atome des zentralen P-B-N-Grundkörpers werden verzerrt tetraedrisch von ihren Substituenten koordiniert. Der Torsionswinkel zwischen den Atomen O(3)-P(1)-B(1)-N(1) von 172,78(15)° zeigt eine gestaffelte Anordnung des Moleküls im Festkörper.

Durch die Oxidation des Phosphoratoms ist die Phosphor-Bor-Bindung mit 1,931(2) Å im Vergleich zur Ausgangsverbindung **5** (1,976(2) Å) um 0,045(2) Å verkürzt. Ebenso verkürzt sich der B(1)-N(1)-Abstand mit 1,607(3) Å um 0,023(3) Å (**5**: 1,630(2) Å). Die Bindungslänge der beiden Sauerstoffatome (O(2), O(3)) der Hydroxylgruppen zum Phosphoratom beträgt durchschnittlich 1,581(3) Å und liegt im typischen Bereich einer P-O-Einfachbindung, wohingegen der Abstand von 1,525(2) Å zwischen P(1) und O(1) deutlich kürzer ist und das Vorliegen einer Phosphor-Sauerstoff-Doppelbindung zeigt. Die Werte der Abstände liegen im ähnlichen Bereich wie die des literaturbekannten Borano-

phosphatsalzes $[\text{NH}_4]_2[(\text{HO})\text{P}(\text{O})_2\text{BH}_3]$, bei dem die Abstände $1,600(4) \text{ \AA}$ ^[*] (P-O) und $1,524(7) \text{ \AA}$ (P=O) gefunden werden.^[46]

Die gleichzeitige Anwesenheit von zwei Hydroxylgruppen und einer O=P-Gruppe befähigt Verbindung **14** zur Ausbildung von $(\text{H}^{\delta+} \cdots \delta-\text{O})$ Wasserstoffbrücken. Dies führt zu einer bemerkenswerten Vernetzung der Moleküle im Kristallgitter (Abb. 35).

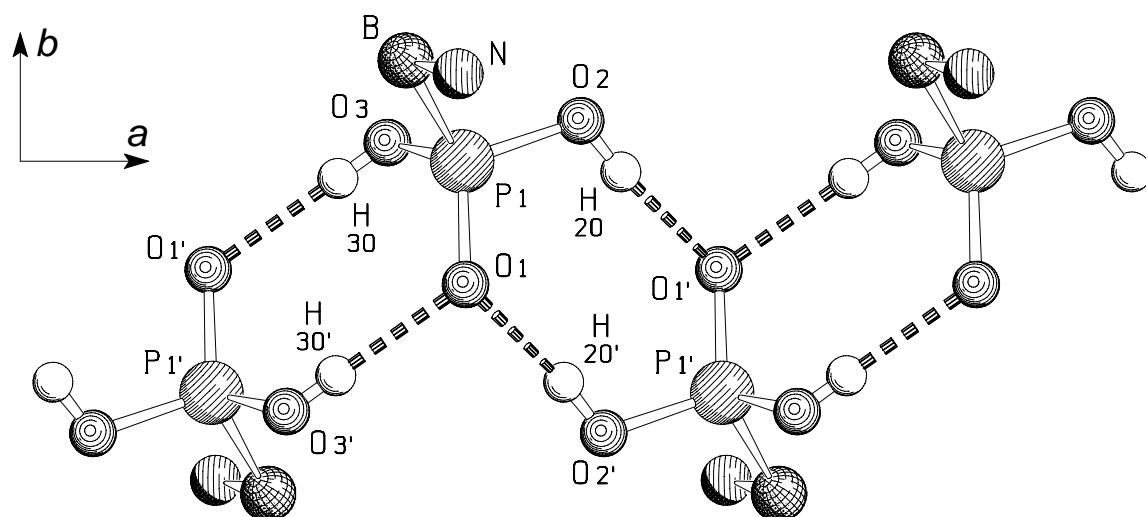


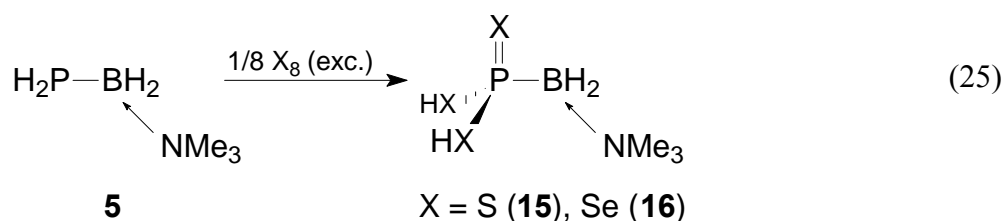
Abbildung 35: Anordnung von $(\text{HO})_2\text{P}(\text{O})\text{BH}_2 \cdot \text{NMe}_3$ (**14**) im Festkörper (Blick entlang der kristallographischen *c*-Achse). Die Methylgruppen und borgebundenen Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit wegen nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: $\text{O}(1) \cdots \text{O}(3)'$ 2,644(1), $\text{O}(1) \cdots \text{O}(2)'$ 2,624(1); $\text{O}(3)' - \text{O}(1) - \text{O}(2)'$ 95,907(2).

Aufgrund intermolekularer Wechselwirkungen zwischen den Wasserstoffatomen der beiden Hydroxylgruppen ($\text{H}(3\text{O})'$, $\text{H}(2\text{O})'$) und den freien Elektronenpaaren des doppelt gebundenen Sauerstoffatoms $\text{O}(1)$ bilden sich im Festkörper, entlang der kristallographischen *a*-Achse, zickzackförmige Ketten aus kantenverknüpften, planaren Achtringen aus. Dies führt zu zwei unterschiedlichen Abständen des $\text{O}(1)$ -Atoms zu den Sauerstoffatomen $\text{O}(2)'$ (2,624(1) \AA) und $\text{O}(3)'$ (2,644(1) \AA) benachbarter Moleküle. Der Winkel zwischen den drei Atomen beträgt $95,91(1)^\circ$.

[*] Der Durchschnittswert wurde angegeben.

Umsetzung von $\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (**5**) mit Schwefel und rotem Selen

Die Umsetzungen von **5** mit einem Überschuss an Schwefel (1:27 mmol) bzw. rotem Selen (1:11 mmol) in Dichlormethan verlaufen sehr schnell, wie beispielsweise die Reaktion mit rotem Selen zeigt, bei der sofort nach Zugabe zu **5** ein Farbumschlag der farblosen Lösung nach orangefarben erfolgt (Gl. (25)). Die Reaktion führt nicht, wie die analoge Umsetzung mit Sauerstoff, selektiv zu der gewünschten Trichalkogenoboranylphosphonsäure, sondern zu einem Produktgemisch wie ^{31}P - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen der Reaktionslösung zeigen. Beide Verbindungen konnten deshalb trotz zahlreicher Aufarbeitungsversuche nicht in reiner Form isoliert werden.



Die ^{31}P -NMR-Spektren beider Umsetzungen zeigen neben dem Signal des Edukts (**5**) bei $\delta = -215,5$ ppm noch je zwei weitere, stark ins Tieffeld verschobene Signale, die im protonenentkoppelten NMR-Spektrum als breite Singulets erkennbar sind (S (**15**): $\delta = 143,6$ und $124,9$ ppm; Se (**16**): $\delta = 112,8$ und $93,5$ ppm). Diese bleiben im protonengekoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum weiterhin als Singulets erkennbar, was ein Hinweis auf die Abwesenheit phosphorgebundener Wasserstoffatome ist. Dies lässt die Schlussfolgerung zu, dass wahrscheinlich eines der beiden Signale der Boranyltrithio- (**15**) bzw. Boranyltriselenophosphonsäure (**16**) zugeordnet werden kann. Die relative Lage der Signale im Tieffeld sind zudem ein Hinweis auf die stark entschirmende Wirkung von drei Schwefel- bzw. drei Selenatomen am Phosphorkern. Für eine aus der Literatur bekannte, vergleichbare ionische Verbindung $(\text{CyPS}_3\text{Li}_2\cdot\text{THF}\cdot\text{TMEDA})_2$ ^[47] findet man im ^{31}P -NMR-Spektrum ein Signal bei $\delta = 93,6$ ppm, das in dem für **15** gefundenen Bereich liegt. Eine vergleichbare Selenverbindung ist unseres Wissens in der Literatur nicht bekannt.

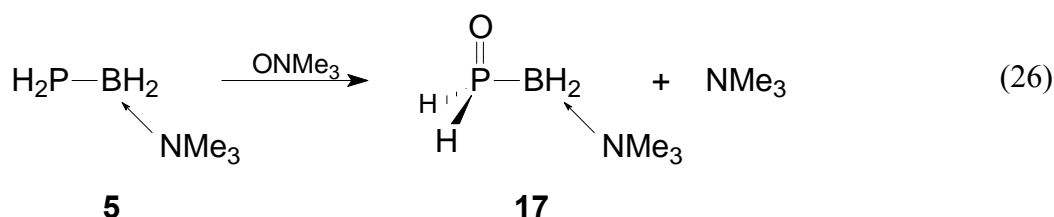
Das unselektive Reaktionsverhalten des primären Phosphanylborans (**5**) mit elementarem Schwefel bzw. rotem Selen stimmt mit den Beobachtungen von in der Literatur beschriebenen Umsetzungen überein, bei denen ebenfalls die Entstehung zahlreicher Nebenprodukte, darunter cyclischen Verbindungen, beschrieben werden.^[44a]

3.3.4.2 Darstellung von Monochalkogenidphosphanylboranen $X=PH_2BH_2 \cdot NMe_3$ ($X=O, S, Se$)

Wie in Kapitel 3.3.4 angedeutet, reagieren primäre Phosphanverbindungen mit äquimolaren Mengen eines Oxidationsmittels zu Phosphinoxidverbindungen (Gl. (20)). Elementarer Sauerstoff findet aufgrund der schweren Dosierbarkeit und der Bildung von Nebenprodukten (Autoxidationsprozesse) kaum Verwendung. Die schwereren Chalkogene sind in elementarer Form hingegen besser handhabbar. Dennoch führt die analoge Umsetzung mit $1/8 S_8$ bzw. $1/8 Se_8$ laut Literatur meist nicht quantitativ zu den entsprechenden Phosphanmonosulfid- bzw. -selenidverbindungen, sondern zu einem nicht charakterisierbaren Produktgemisch.^[45b]

Umsetzung von $H_2PBH_2 \cdot NMe_3$ (**5**) mit $ONMe_3$

Da die exakte Dosierung von elementarem Sauerstoff in kleinen Mengen äußerst schwierig ist, wurde $ONMe_3$ als gut dosierbares Oxidationsmittel eingesetzt (Gl. (26)). Die Reaktion von **5** mit einer äquimolaren Menge $ONMe_3$ führt bei Raumtemperatur jedoch zu keinerlei Umsetzung, wie NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen. Erst nach zwölfstündigem Erhitzen in siedendem Dichlormethan ist die Bildung eines weißen Niederschlages erkennbar.



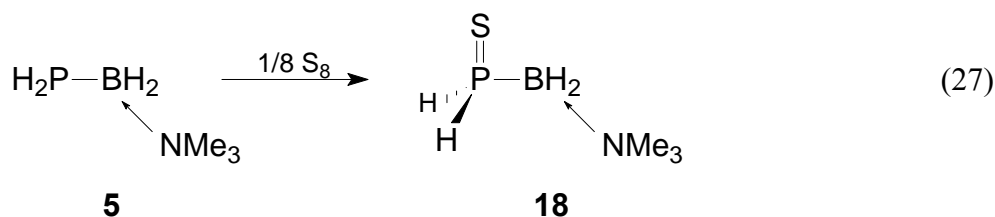
Im $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum zeigt dieses Reaktionsgemisch neben dem Eduktsignal (**5**) bei $\delta = -215,5$ ppm auch das Vorhandensein dreier weiterer, stark tieffeldverschobener Signale bei $\delta = 49,6$, $34,1$ und $6,4$ ppm. Das Signal bei $\delta = 6,4$ ppm ist als ein scharfes Quartett mit einer Kopplungskonstante von $^1J_{PB} = 109$ Hz erkennbar, was auf eine 1J -Kopplung des Phosphorkerns mit einem Boratom zurückzuführen ist. Im protonengekoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum spaltet dieses Signal als einziges in ein Quartett von Triplets auf. Das Aufspaltungsmuster des Signals deutet auf eine borgebundene PH_2 -Gruppe hin. Zudem liegt

die Kopplungskonstante von $^1J_{\text{PH}} = 360$ Hz im Bereich vierfach koordinierter Phosphoratome.^[*] Beide Fakten sprechen dafür, dass das Signal bei $\delta = 6,4$ ppm zu der Mono-oxidverbindung $\text{O}=\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (**17**) gehört (Gl. (26)). Zudem ist die Verschiebung des Signals in den Tieffeldbereich im Vergleich zum Edukt **5** deutlich, aber bedeutend weniger ausgeprägt als für die entsprechende Boranylphosphonsäure $(\text{HO})_2\text{P}(\text{O})\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (**14**), bei der das Phosphoratom der entschirmenden Wirkung dreier Sauerstoffatome ausgesetzt wird. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt zudem ein Signal bei $\delta = 6,87$ ppm in Form eines Dubletts mit einer Kopplungskonstante von $^1J_{\text{HP}} = 360$ Hz, was ebenfalls auf eine 1J -Kopplung von Wasserstoffatomen mit einem quartären Phosphoratom hinweist^[*] und ein weitere Beweis für die Existenz von **17** ist.

Alle Versuche zur Isolation von **17** blieben aber erfolglos, so dass keine weiteren analytischen Daten erhalten werden konnten.

Umsetzung von $\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (**5**) mit Schwefel im Verhältnis 1:1

Die stöchiometrische Umsetzung von $\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (**5**) mit Schwefel führt in Dichlormethan als Lösungsmittel zu der Monosulfidphosphanylboranverbindung $\text{S}=\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (**18**), die als weißer Feststoff in guten Ausbeuten erhalten werden kann (Gl. (27)).



Obwohl in der Literatur die Reaktionen primärer Phosphanverbindungen mit Schwefel als unselektiv beschrieben werden, führt die Umsetzung des primären Phosphanylborans **5** mit der äquimolaren Menge an Schwefel selektiv zu **18**, wie NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen.

Das ^1H -NMR-Spektrum von **18** zeigt das Signal der Boranylgruppe als 1:1:1:1 Quartett bei $\delta = 2,18$ ppm ($^1J_{\text{HB}} = 109$ Hz). Die Kopplung der phosphorgebundenen Wasserstoffatome kann bei $\delta = 5,98$ ppm als breites Dublett mit einer Kopplungskonstante von $^1J_{\text{HP}} = 376$ Hz

[*] $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstanten von quartären Phosphoratomen liegen meist um ≈ 350 Hz.

detektiert werden. Das Hauptsignal bei $\delta = 2,91$ ppm wird von neun Protonen der Trimethylamingruppe verursacht. Das ^{31}P -NMR-Spektrum von **18** zeigt die $\text{S}=\text{PH}_2$ -Gruppe als Triplett bei $\delta = -45,6$ ppm ($^1J_{\text{PH}} = 376$ Hz), das durch zusätzliche Kopplung mit dem benachbarten ^{11}B -Kern weiter in ein Quartett ($^1J_{\text{PB}} = 89$ Hz) aufspaltet (Abb. 36).

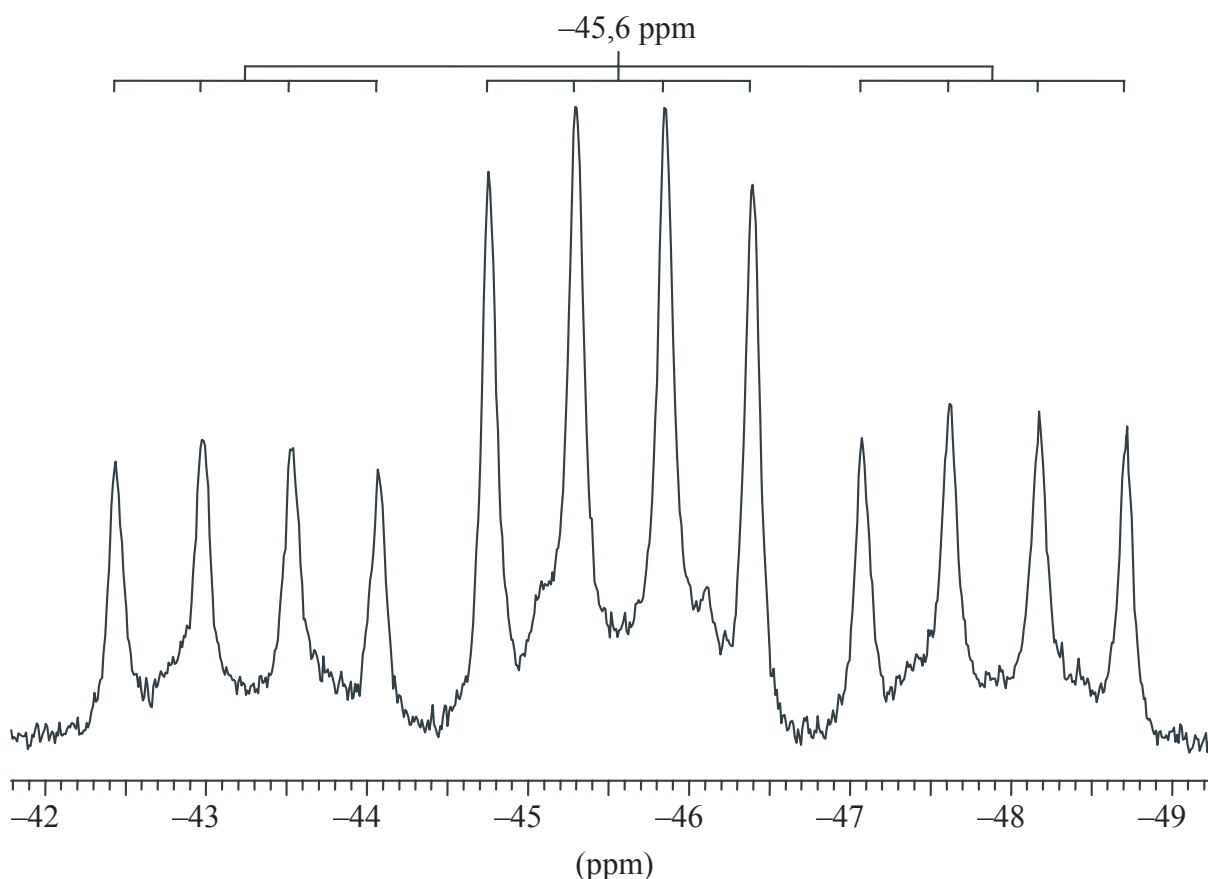


Abbildung 36: ^{31}P -NMR-Spektrum von $\text{S}=\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (**18**).

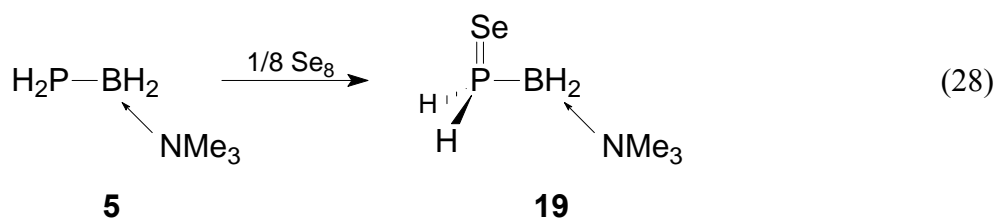
Die BH_2 -Gruppe von **18** ist im ^{11}B -NMR-Spektrum durch die 1J -Kopplung mit dem Phosphorkern bei $\delta = -9,2$ ppm als Dublett von Triplets mit den Kopplungskonstanten von $^1J_{\text{BP}} = 89$ Hz und $^1J_{\text{BH}} = 109$ Hz erkennbar.

Im IR-Spektrum sind die Banden der $\text{S}=\text{P}$ - (656 cm^{-1}) und $\text{P}-\text{H}$ -Valenzschwingung (2295 cm^{-1}) sowie der $\text{B}-\text{H}$ -Valenzschwingungen ($2435, 2375\text{ cm}^{-1}$) zu sehen.

Das CI-Massenspektrum von **18** zeigt den Molekülionenpeak der protonierten Verbindung bei $m/z = 138$.

Umsetzung von $\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (**5**) mit rotem Selen im Verhältnis 1:1

Die zur Darstellung von **18** analoge Umsetzung von $\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (**5**) mit rotem Selen führt sehr selektiv zu der als weißen Feststoff in guten Ausbeuten isolierbaren Monoselenidphosphanylboranverbindung $\text{Se}=\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (**19**) (Gl. (28)).



Im ^1H -NMR-Spektrum von **19** können die typischen Signale der Boranylgruppe als Quartett ($\delta = 2,40$ ppm, $^1J_{\text{HB}} = 111$ Hz) und die der Trimethylamingruppe als Singulett ($\delta = 2,92$ ppm) detektiert werden. Die $\text{Se}=\text{PH}_2$ -Gruppe verursacht ein Signal bei $\delta = 5,04$ ppm in Form eines Dubletts mit einer Kopplungskonstante von $^1J_{\text{HP}} = 372$ Hz. Dieses spaltet durch zusätzliche 3J -Kopplung mit den beiden borgebundenen Wasserstoffatomen zusätzlich in ein Triplett auf ($^3J_{\text{HH}} = 4$ Hz).

Im protonenentkoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum von **19** ist bei $\delta = -84,5$ ppm ein Quartett mit einer Kopplungskonstante von $^1J_{\text{PB}} = 82$ Hz detektierbar. Zusätzlich sind noch dazugehörige Selensatelliten ($^1J_{\text{PSe}} = 575$ Hz) zu sehen (Abb. 37).^[*] Das Signal spaltet im protonengekoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum zusätzlich in ein Triplett mit einer Kopplungskonstante von $^1J_{\text{PH}} = 372$ Hz auf.

Im ^{11}B -NMR-Spektrum von **19** ist das Signal der phosphorgebundenen BH_2 -Gruppe als Dublett von Triplets bei $\delta = -9,2$ ppm erkennbar, was durch die 1J -Kopplung des Boratoms mit zwei Protonen ($^1J_{\text{BH}} = 111$ Hz) und einem Phosphorkern ($^1J_{\text{BP}} = 82$ Hz) verursacht wird.

Das CI-Massenspektrum von **19** zeigt, analog der Monosulfidverbindung **18**, den Peak des protonierten Molekülions bei $m/z = 186$.

Im IR-Spektrum von **19** können die charakteristischen Banden der B-H- und P-H-Valenzschwingungen bei 2435, 2369 bzw. 2301 cm^{-1} sowie die $\text{Se}=\text{P}$ -Valenzschwingung bei 443 cm^{-1} detektiert werden.

[*] Das Element Selen besitzt ein NMR-aktive Isotop: ^{77}Se ($I = \frac{1}{2}$) mit 7,63 % natürlicher Häufigkeit.

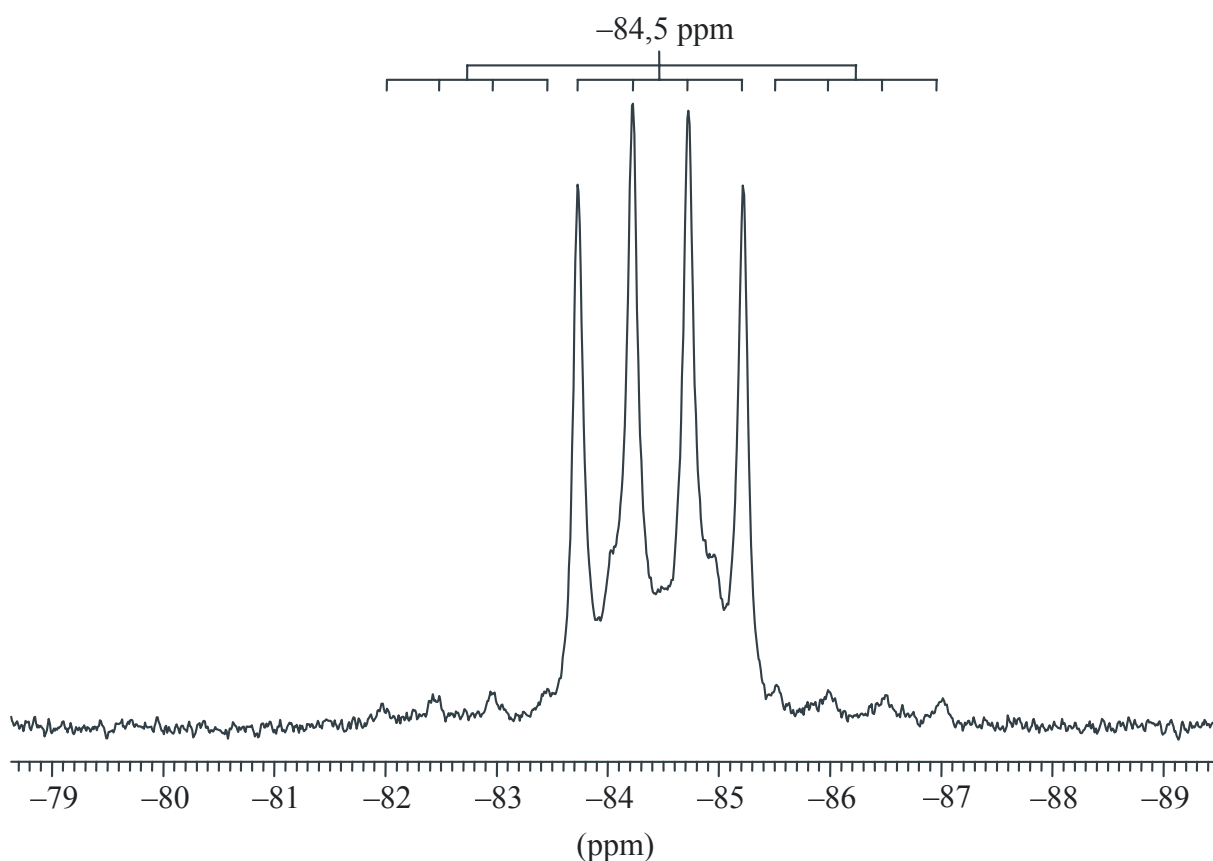


Abbildung 37: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **19**.

Vergleich der NMR-Spektren der Verbindungen 17-19

Vergleicht man die ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen $\text{X}=\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ ($\text{X} = \text{O}$ (**17**), S (**18**), Se (**19**)) bezüglich des Signals der $\text{X}=\text{PH}_2$ -Gruppen, so hängt die relative Lage von der Elektronegativität des jeweiligen Chalkogens X ab (Abb. 38).

Die entschirmende Wirkung des Chalkogens auf die phosphorgebundenen Wasserstoffatome der PH_2 -Gruppe ist bei Sauerstoff, als elektronegativstem Element dieser Reihe, am größten. Man findet deshalb bei **17** für die $\text{O}=\text{PH}_2$ -Gruppe mit $\delta = 6,87$ ppm ($^1J_{\text{HP}} = 360$ Hz) das stärkste ins Tieffeld verschobene Signal. Für die $\text{S}=\text{PH}_2$ -Gruppe (**18**) ist das Signal bei $\delta = 5,98$ ppm ($^1J_{\text{HP}} = 376$ Hz) zu finden, was in der Mitte zwischen den Signalen der $\text{Se}=\text{PH}_2$ - (**19**) ($\delta = 5,04$ ppm, $^1J_{\text{HP}} = 372$ Hz) und $\text{O}=\text{PH}_2$ -Gruppe (**17**) liegt.

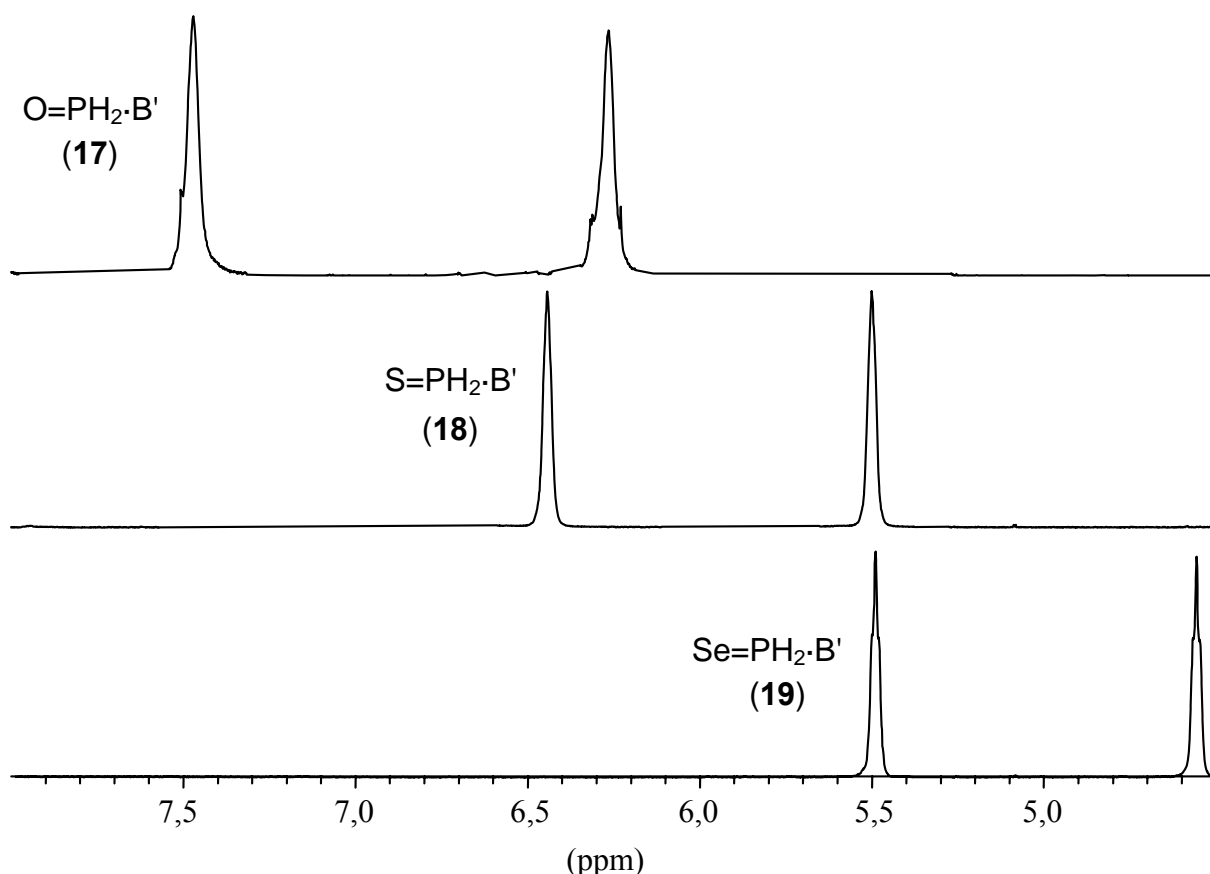


Abbildung 38: Darstellung der Signalverschiebung der $X=PH_2$ -Gruppe ($X = O, S, Se$) in den 1H -NMR-Spektren ($B' = BH_2 \cdot NMe_3$).

Dieselbe Tendenz findet man in den dazugehörigen Phosphorspektren. Im $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum ist die Lage des Quartettsignals für die Monooxidverbindung **17** bei $\delta = 6,4$ ppm zu sehen, was im Vergleich zu dem Signal bei **18** ($\delta = -45,6$ ppm) und **19** ($\delta = -84,5$ ppm) am weitesten im Tieffeld liegt. Bei der Monoselenidverbindung **19** wird im Vergleich dazu das Phosphoratom am schwächsten entschirmt und folglich findet man das zugehörige Signal, relativ zu den beiden Signalen von **17** und **18**, im Hochfeld.

Die Molekülstrukturen von **18** und **19** im Kristall

Die beiden Monochalkogenphosphanylboranverbindungen **18** und **19** kristallisieren aus Dichlormethan in der azentrischen orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit jeweils vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Da im Festkörper die freie Rotation um die P-B-Bindungsachse „eingefroren“ ist sind zwei Konformere denkbar, die sich durch die relative Orientierung der $X=P$ -Gruppe zur NMe_3 -Gruppe unterscheiden. In der Festkörper-

struktur von **18** liegt nur ein einziges Konformer vor (Flack-Parameter: 0,07(14)), wohingegen Verbindung **19** als Konglomerat (Flack-Parameter: 0,566(16)) vorliegt.

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle können bei vorsichtigem Entfernen des Lösungsmittels durch Überleiten eines N₂-Gasstromes erhalten werden. Beide Verbindungen kristallisieren in Form farbloser Plättchen.

Die Molekülstruktur ist exemplarisch für S=PH₂BH₂·NMe₃ (**18**) in Abbildung 39 dargestellt. Die zugehörigen Abstände und Winkel beider Verbindungen sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

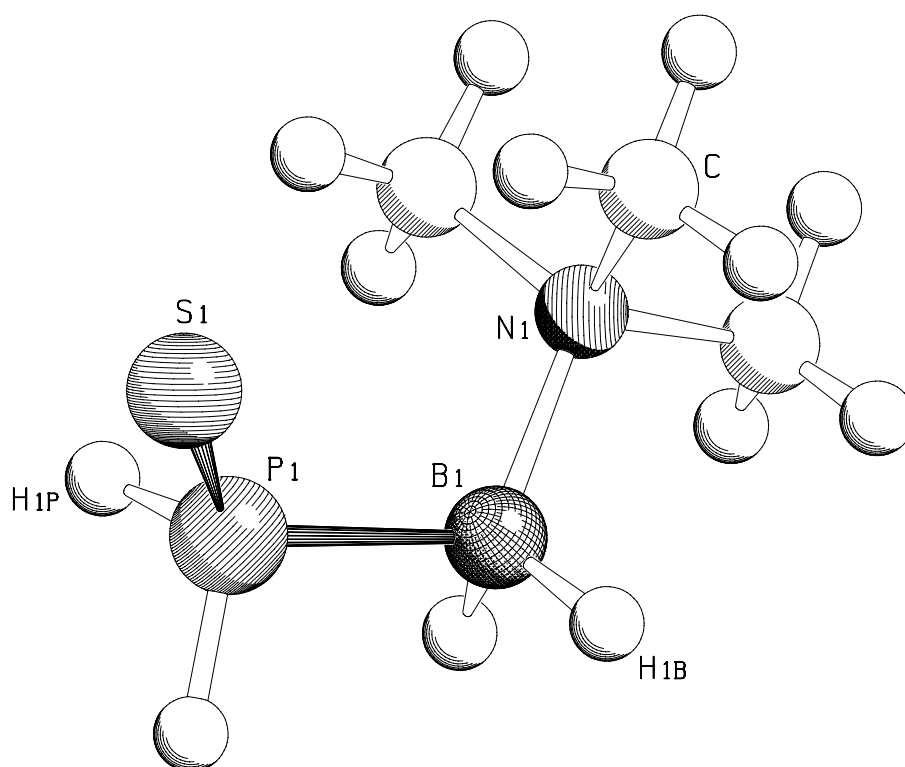


Abbildung 39: Molekülstruktur von **18** im Kristall.

Tabelle 4: Ausgewählte Bindungslängen [Å], -winkel [°] und Torsionswinkel [°] von X=PH₂BH₂·NMe₃ (X = S (**18**), Se (**19**)).

	S=PH ₂ BH ₂ ·NMe ₃ (18)	Se=PH ₂ BH ₂ ·NMe ₃ (19)
X-P(1)	1,9995(9)	2,1538(7)
P(1)-B(1)	1,964(2)	1,973(3)
N(1)-B(1)	1,604(3)	1,593(4)
X-P(1)-B(1)	123,51(10)	123,67(9)
P(1)-B(1)-N(1)	114,75(14)	115,1(2)
X-P(1)-B(1)-N(1)	59,7(2)	57,6(2)

Sowohl in der Schwefelverbindung **18** als auch in der Selenverbindung **19** werden die Atome des zentralen P-B-N-Grundgerüsts von ihren Substituenten verzerrt tetraedrisch koordiniert. Zwischen den Atomen X-P-B-N findet man die Torsionswinkel von $59,7(2)^\circ$ (**18**) und $57,6(2)^\circ$ (**19**).

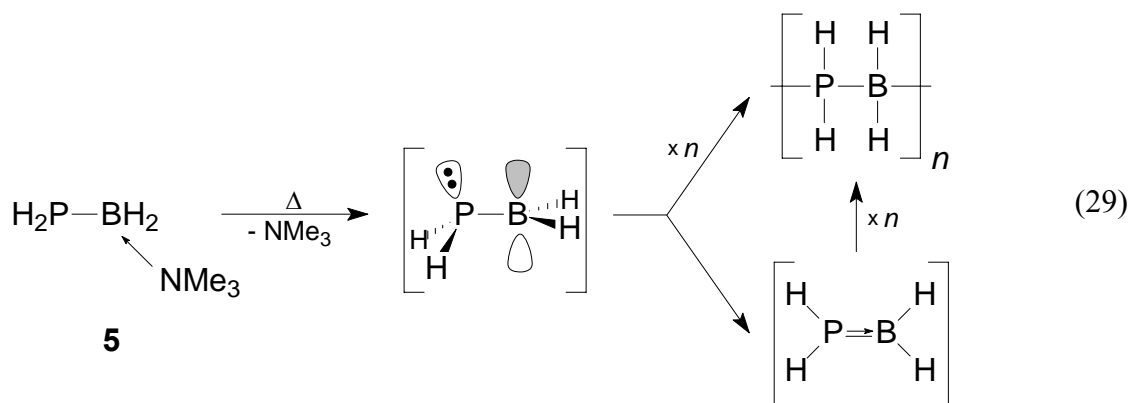
Der S=P-Abstand bei **18** beträgt $2,000(1)$ Å. Im Vergleich mit literaturbekannten Verbindungen des Typs $S=PR_3$ (z.B. $[S=P(Me)(\mu^2-OC_2H_4)_2(Me)P=S]$: $1,918(1)$ Å, $1,954(1)$ Å; $S=P(H)'Bu_2$: $1,967(1)$ Å) ^[48, 49] ist bei **18** ein längerer S=P-Bindungsabstand vorhanden. Dies scheint mit der am Phosphoratom vorhandenen Anzahl von Wasserstoffatomen zu korrelieren, da die Länge der S=P-Bindung mit steigender Anzahl der H-Atome zuzunehmen scheint.

Die P-B-Bindungslänge in **18** ändert sich mit $1,964(2)$ Å im Vergleich zur Ausgangsverbindung **5** ($1,976(2)$ Å) durch die Oxidation des Phosphoratoms P(1) mit Schwefel nur unwesentlich. Im Gegensatz dazu verkürzt sich der B-N-Bindungsabstand mit $1,604(3)$ Å um $0,26(3)$ Å (**5**: $1,630(2)$ Å).

Der Se=P-Abstand in **19** ($2,154(1)$ Å) ähnelt denen in Verbindungen mit Phosphor-Selen-Doppelbindung (z. B. $(C_6H_{11})_3P=Se$: $2,108(1)$ Å).^[50] Die P-B-Bindungslänge bleibt in **19** mit $1,973(3)$ Å durch die Oxidation mit rotem Selen nahezu unbeeinflusst, wohingegen der B-N-Abstand mit $1,593(4)$ Å im Vergleich zum Edukt **5** ($1,630(2)$ Å) verkürzt wird.

3.3.5 Orientierende Untersuchungen zur Thermolyse von $\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (**5**) als Zugang zu höher aggregierten Phosphanylboranverbindungen

Eine weitere interessante Reaktionsmöglichkeit von $\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (**5**) ist die thermische Abspaltung der Lewis-Base NMe_3 , wodurch die elektronische Absättigung am Boratom aufgehoben wird. Folglich stehen innerhalb des Moleküls gleichzeitig ein Akzeptororbital und ein freies Elektronenpaar zur Verfügung, was sowohl zu einer inter- als auch intramolekularen Wechselwirkung beider Zentren führen kann. Letzteres hat die Bildung einer polaren Doppelbindung am unsubstituierten Phosphanylboran zur Folge, wobei eine Verbindung gebildet wird, die unter Normalbedingungen instabil ist und als solche bisher experimentell nicht nachgewiesen werden konnte.^[10b, 8] Deshalb sollte die Abspaltung der Lewis-Base an **5** durch intermolekulare Kopf-Schwanz-Oligomerisierung zur Bildung von Oligomeren und Polymeren führen (Gl. (29)).



Oligomere der allgemeinen Formel $(\text{BH}_2\text{PH}_2)_n$ sind von *Denis et. al.* durch katalytisch induzierte Wasserstoffeliminierung an BH_3 und PH_3 mit 0,5 mol% $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ als Katalysator synthetisiert und ^{31}P - und ^{11}B -NMR-spektroskopisch untersucht worden (Gl. (30)).^[15] In Tabelle 5 sind die Ergebnisse dieser Untersuchung aufgelistet.

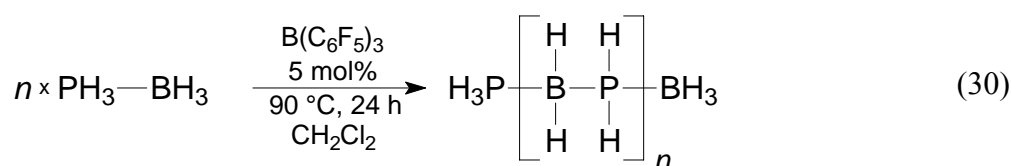
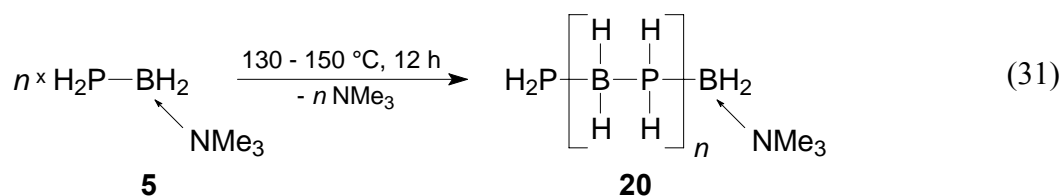


Tabelle 5: Ergebnisse der ^{31}P - und ^{11}B -NMR-Untersuchungen an den von *Denis et. al.* beschriebenen Phosphanylboranligomere.^[15]

Produkt	^{31}P -NMR-Spektrum	^{11}B -NMR-Spektrum
$\text{H}_3\text{P}(\text{BH}_2\text{PH}_2)_n\text{BH}_3$	$\delta = -104 \text{ ppm}$ $(t, {}^1J_{\text{PH}} = 362 \text{ Hz})$ $\delta = -109 \text{ ppm}$ $(t, {}^1J_{\text{PH}} = 342 \text{ Hz})$ $\delta = -115 \text{ ppm}$ $(q, {}^1J_{\text{PH}} = 356 \text{ Hz})$	Mehrere Signale bei $\delta = -32 \text{ bis } -35 \text{ ppm}$
$(\text{PH}_2\text{BH}_2)_n$	breiter Peak bei $\delta = -107 \text{ ppm}$	breiter Peak bei $\delta = -32 \text{ ppm}$

Nachteil dieser Methode ist der aufwändige Umgang mit den gasförmigen Ausgangsverbindungen PH_3 und BH_3 bei Temperaturen um 90°C .

Ein über die Thermolyse von **5** dargestelltes nichtcyclisches Phosphanylboranligomer **20** (Gl. (31)) wäre dem von *Denis et. al.* synthetisierten sehr ähnlich.



Einen Unterschied gäbe es nur in den terminalen Gruppen. Bei **20** bilden diese PH_2 - und $\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ -Gruppen, wohingegen bei der beschriebenen Verbindung (vgl. Gl. (30)) endständige PH_3 - und BH_3 -Gruppen vorhanden sind. Bei einer NMR-spektroskopischen Untersuchung von **20** müssten deshalb die Hauptsignale, hinsichtlich der chemischen Verschiebung und der Größe der Kopplungskonstanten, mit denen des bekannten Oligomers in Tabelle 5 übereinstimmen.

NMR-Untersuchungen zur Thermolyse von **5**

Erhitzt man die flüssige Verbindung **5** ohne Lösungsmittel für zwölf Stunden bei 130-150 °C, so ist die Bildung eines trüben Öls erkennbar. Eine $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Untersuchung des Reaktionsöls zeigt das Vorliegen mehrerer breiter Signale zwischen $\delta = -69$ und -141 ppm. Das Hauptsignal ist bei $\delta = -109$ ppm detektierbar. Der ölige Rückstand wird mit *n*-Hexan extrahiert und das Extrakt (**20a**) nochmals einer NMR-Untersuchung unterzogen. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sind nun zwei Hauptsignale bei $\delta = -109$ und -132 ppm, neben zwei weiteren Signalen mit geringer Intensität bei $\delta = -103$ und -123 ppm, zu erkennen. Das Signal bei $\delta = -109$ ppm ist im protonengekoppelten Spektrum als Triplet mit einer Kopplungskonstante von $^1J_{\text{PH}} = 340$ Hz detektierbar, was auf die Anwesenheit einer PH_2 -Gruppe hinweist. Die verbleibenden Signale zeigen im protonengekoppelten Spektrum lediglich eine Verbreiterung der Signale, ohne erkennbare Feinaufspaltung. Die Lage und Kopplungskonstante des Signals bei $\delta = -109$ ppm stimmt mit den Werten des von Denis beschriebenen nichtcyclischen Phosphanylboranligomers überein (vgl. Tabelle 5). Jedoch ist im Unterschied dazu bei dem untersuchten Oligomer **20a** eine terminale PH_2 -Gruppe (vgl. Gl. (31)), anstatt einer PH_3 -Gruppe (vgl. Gl. (30)) vorhanden. Deshalb sollte im ^{31}P -NMR-Spektrum von **20a** für die terminale Gruppe ein Signal nahe der Ausgangsverbindung **5** ($\delta = -215,5$ ppm) detektierbar sein, was jedoch wegen eines schlechten Signal-Rausch-Verhältnisses nicht erkennbar ist. Infolge dessen zeigen die ^{31}P -NMR-Spektren das Vorliegen von internen PH_2 -Gruppen von höher aggregierten Phosphanylboranen.

Im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **20a** sind zwei Signale in Form eines Triplets bei $\delta = -37,2$ und $-39,3$ ppm mit den Kopplungskonstanten von $^1J_{\text{BP}} = 64$ und 65 Hz zu erkennen. Ein weiteres Signal wird in Form eines Dubletts bei $\delta = -6,8$ ppm ($^1J_{\text{BP}} = 64$ Hz) detektiert (Abb. 40). Das im Tieffeld liegende Dublett kann einer terminalen $\text{H}_2\text{B}\cdot\text{NMe}_3$ -Gruppe zugeordnet werden, da sich die relative Lage im Vergleich zur Ausgangsverbindung **5** ($\delta = -6,7$ ppm) durch die Oligomerisierung nicht wesentlich verschieben dürfte.^[*] Die zwei weiteren Signale in Form von Triplets sind ein Indiz für BH_2 -Gruppen mit zwei chemisch identischen Phosphoratomen in direkter Nachbarschaft. Im Fall eines höher aggregierten Phosphanylborans wäre eines der beiden Signale der internen BH_2 -Gruppen eines nichtcyclischen Oligomers zuordenbar.

[*] Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt zudem ein Signal für die Trimethylamingruppe bei $\delta = 1,55$ ppm ($^4J_{\text{PH}} = 2$ Hz).

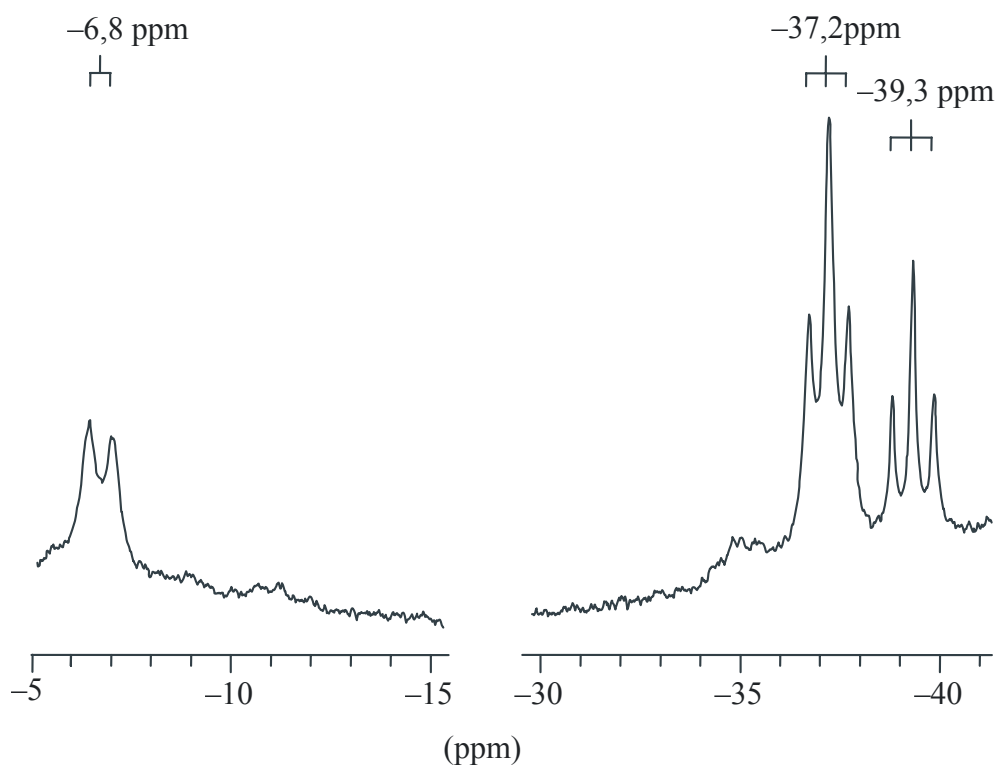


Abbildung 40: $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Thermolyseproduktes von $\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (**5**).

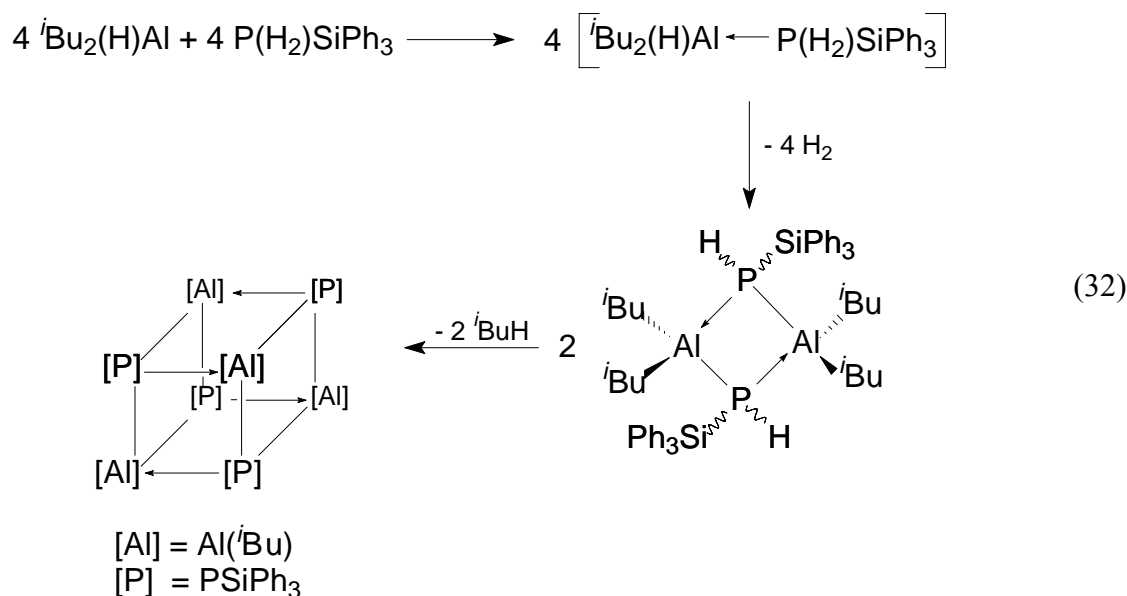
Das zweite Triplett könnte von cyclischen Oligomeren ohne endständige Gruppen hervorgerufen werden. Die Lagen der Signale im ^{11}B -NMR-Spektrum bei $\delta = -37,2$ und $-39,3$ ppm sind mit denen des bekannten Oligomers vergleichbar, für das Signale von $\delta = -32$ - -35 ppm angegeben werden (Tabelle 5).^[15]

Die Erkenntnisse aus der NMR-spektroskopischen Untersuchung der in *n*-Hexan löslichen Thermolyseprodukte von **5** liefern keine schlüssige Aussage über die Art der Oligomere (cyclisch \leftrightarrow offenkettig) oder deren exakte Kettenlänge, geben aber deutliche Hinweise auf typische Fragmente oligomerer Phosphanylborane. Ebenso gibt es bezüglich der chemischen Verschiebung und der charakteristischen Kopplungskonstanten kaum Zweifel an der Analogie zu den nichtcyclischen bekannten Oligomeren.^[15] Diese Ergebnisse lassen die Schlussfolgerung zu, dass sich bei der Thermolyse von **5** Oligomere bzw. Polymere (**20**) bilden, von denen die kurzkettigen Oligomere (**20a**) mit *n*-Hexan extrahierbar sind.

3.4 Untersuchungen zur Darstellung von Al_4P_4 -Käfigverbindungen

Oligomere Aluminiumphosphorverbindungen sind seit langem bekannt und intensiv untersucht worden. In der vorliegenden Arbeit soll besonderes Augenmerk auf tetramere Aluminium-Phosphor-Käfigverbindungen der Art $(\text{RAlPR}')_4$ gerichtet werden.

Die bisher einzige bekannte, röntgenographisch charakterisierte Al_4P_4 -Verbindung wurde von Cowley *et. al.* synthetisiert, indem sie Diisobutylalan mit Triphenylsilylphosphan umsetzten.^[51] Unter sukzessiver Wasserstoff- und *iso*-Butaneliminierung konnte die tetramere, kubanartige Käfigverbindung $(^i\text{BuAlPSiPh}_3)_4$ erhalten werden (Gl. (32)).

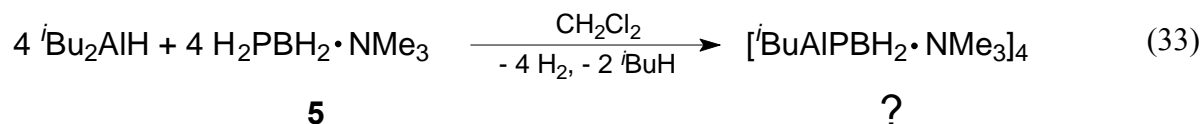


Im Folgenden soll zum einen dieses Konzept auf das primäre Phosphanylboran $\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (**5**) angewendet werden, um durch Reaktion mit Diisobutylalan Zugang zu tetrameren Al-P-Käfigverbindungen zu erhalten. Zum anderen soll ein im Arbeitskreis entwickeltes Konzept zur Darstellung von Lewis-Säure/Base-stabilisierten Phosphanylalanen auf die Ausgangsverbindungen $[(\text{CO})_5\text{WPH}_3]$ (**21**) und $\text{H}_3\text{Al}\cdot\text{dmap}^{[*]}$ (**22**) übertragen werden.

[*] dmap = Dimethylaminopyridin

3.4.1 Umsetzung von $\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (**5**) mit Diisobutylalan

Wie einleitend erwähnt führt die Umsetzung von Diisobutylalan und Triphenylsilylphosphan zu dem in Gleichung (32) dargestellten Heterokuban. Eine Umsetzung, ausgehend von $\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (**5**) und Diisobutylalan, sollte zu einer ähnlichen Reaktionsabfolge und möglicherweise zu einer analogen Heterokubanverbindung führen (Gl. (33)).



Bei der Umsetzung in CH_2Cl_2 setzt sofort eine leichte Gasentwicklung ein. Nach zwei-stündigem Rühren wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der zurückbleibende ölige Rückstand NMR-spektroskopisch untersucht.

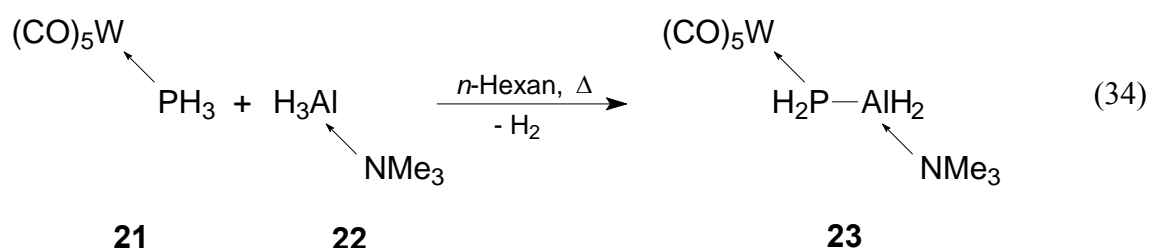
Im ^{11}B -NMR-Spektrum ist ein einzelnes Signal bei $\delta = -6,7$ ppm in Form eines Dubletts von Triplets ($^1J_{\text{BH}} = 106$ Hz, $^1J_{\text{BP}} = 30$ Hz) erkennbar, was wegen der Größe der Kopplungskonstanten auf eine phosphorgebundene $\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ -Gruppe schließen lässt. Im ^{31}P -NMR-Spektrum ist ein einziges, stark verbreitertes Singulett bei $\delta = -199,3$ ppm (Halbwertsbreite ≈ 830 Hz) zu erkennen. Dies zeigt die Abwesenheit phosphorgebundener Wasserstoffatome, was auf eine H_2 -Eliminierung unter Bildung höher aggregierter Verbindungen hindeutet (vgl. Gl. (32)). Die große Halbwertsbreite des Signals im ^{31}P -NMR-Spektrum einerseits, und andererseits die im Vergleich zur Ausgangsverbindung **5** ($\delta = -215,5$ ppm) schwache Verschiebung ins Tieffeld, sind beides Hinweise auf die Koordination eines Phosphoratoms an ein oder mehrere Aluminiumatome.^[*] Eine ähnlich schwache Verschiebung des Signals ist bei der Heterokubanverbindung von Cowley *et. al.* zu beobachten. Die Autoren finden für die Kubanstruktur ein Signal bei $\delta = -213,3$ ppm, dass durch die Koordination an das Aluminiumatom, im Vergleich zur dort verwendeten Ausgangsverbindung Ph_3SiPH_2 ($\delta = -247,9$ ppm), leicht ins Tieffeld verschoben ist.^[52]

Die Erkenntnisse der NMR-Untersuchungen bei der Umsetzung von **5** mit Diisobutylalan könnten ein Hinweis auf einer zu Cowley *et. al.* analogen Heterokubanverbindung sein. Da jedoch eine Isolierung der Reinsubstanz in kristalliner Form nicht möglich war fehlen endgültige Beweise für dessen Existenz.

[*] Das Element Aluminium besitzt ein NMR-aktives Isotop: ^{27}Al ($I = 5/2$) mit 100 % natürlicher Häufigkeit.

3.4.2 Umsetzung von $[(\text{CO})_5\text{WPH}_3]$ (**21**) mit $\text{H}_3\text{Al}\cdot\text{dmap}$ (**22**)

Da die Umsetzung von **5** mit Diisobutylalan nicht gelang, wurde zur Darstellung von Al-P-Käfigverbindungen eine andere Vorgehensweise gewählt, die auf einer im Arbeitskreis entwickelten Methode zur Darstellung monomerer Lewis-Säure/Base-stabilsierter Phosphanylalanverbindungen beruht. Bei dieser werden $[(\text{CO})_5\text{WPH}_3]$ (**21**) und Trimethylalminalan ($\text{H}_3\text{Al}\cdot\text{NMe}_3$) miteinander umgesetzt. In *n*-Hexan als Lösungsmittel erfolgt über eine Wasserstoffeliminierung die Phosphor-Aluminium-Bindungsknüpfung (Gl. (34)).

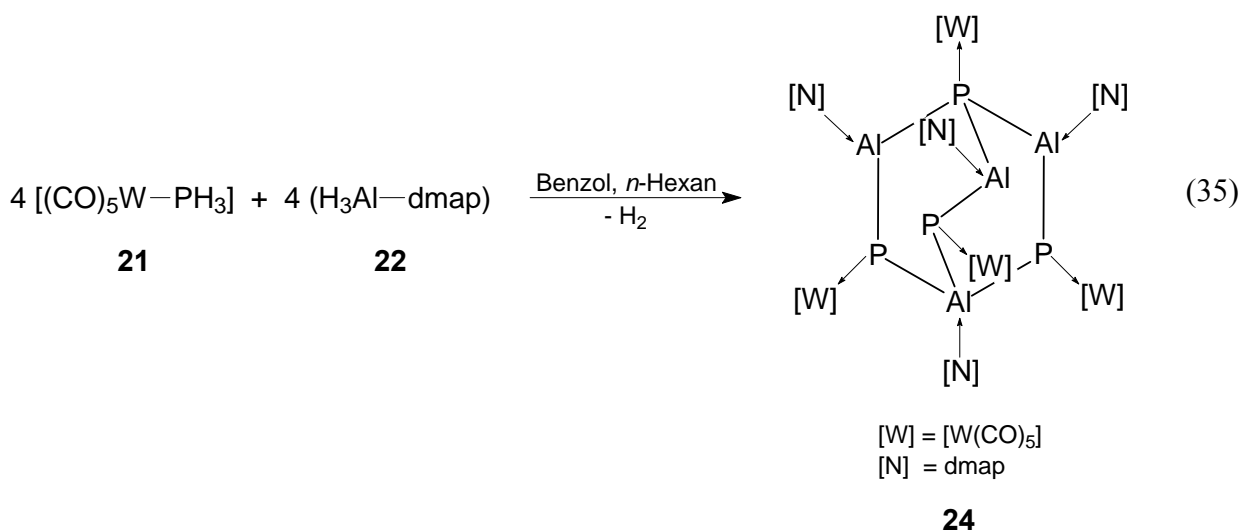


Die so erhaltene monomere Phosphanylalanverbindung **23** ist äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindlich und eliminiert bei Zugabe von polaren Lösungsmitteln wie Toluol, Dichlormethan oder THF sofort Wasserstoff, was zur Bildung höher aggregierter Verbindungen führt.^[10a, 53] Auf diese Weise konnten im Arbeitskreis ein Phosphanylalan mit einer Vier- und Sechsringstruktur der Zusammensetzung $[\{(\text{CO})_5\text{WPH}_2\}(\text{NMe}_3)\text{Al-P(H)}\{\text{W}(\text{CO})_5\}]_2$ und $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{HPAlH}\cdot\text{NMe}_3)]_3$ isoliert werden.^[10a]

Dieses Reaktionsmuster wurde in der vorliegenden Arbeit auf weitere mit einer Aminbase stabilisierte Alane übertragen.^[*] Alle dazu durchgeführten Reaktionen verlaufen in Lösung unter teils sehr heftiger Gasentwicklung. Es bildet sich nach Beendigung der Reaktion meist ein gelber, uncharakterisierbarer Niederschlag bzw. Öl. Da die Verbindungen nicht nur gegenüber Oxidation und Hydrolyse anfällig sind, sondern auch bezüglich kleinsten Änderungen in der Lösungsmittelpolarität, führte lediglich die Umsetzung eines mit Dimethylaminopyridin stabilisierten Alans ($\text{H}_3\text{Al}\cdot\text{dmap}$) (**22**) zu einer isolierbaren und röntgenographisch charakterisierbaren Verbindung. Da anfängliche Darstellungsversuche der letztgenannten Umsetzung in *n*-Hexan zu uncharakterisierbaren Feststoffen führten, wurde aufgrund der Erfahrung bei der Synthese des Monomers **23** das unpolare Lösungsmittel *n*-Hexan durch das höher polare Benzol ausgetauscht. Auf diese Weise sollten direkt höher

[*] 2,6-Dimethylpyridin-, Dimethylaminopyridin-, 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan-, *N*-Allyldimethylamin-, *N*-Methylpyrolidinalan

aggregierte Verbindungen erhalten werden ohne die entsprechende monomere Verbindung zu isolieren. Die Reaktionsverfolgung wurde zunächst NMR-spektroskopisch in deuteriertem Benzol untersucht. Im ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung waren neben dem Edukt-signal (**21**) ($\delta = -186$ ppm) zwei weitere ins Hochfeld verschobene Signale detektierbar, die einen Hinweis auf die Entstehung neuer Verbindungen lieferten. Die Umsetzung wurde nochmals in größerem Maßstab in Benzol reproduziert und die Reaktionslösung anschließend mit *n*-Hexan überschichtet. Nach mehreren Tagen bildeten sich wenige gelbe Kristalle, die röntgenographisch charakterisiert wurden. Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse zeigte das Schweratomgerüst einer tetrameren Aluminium-Phosphor-Käfigverbindung (**24**) (Gl. (35)).



Bei Verbindung **24** handelt es sich um einen neuen Al_4P_4 -Strukturtyp, bei welchem zwischen den Aluminium- und Phosphoratomen nur σ -Bindungen vorliegen. Der Aufbau des zentralen Al_4P_4 -Gerüsts ist mit der organischen Verbindung des Bicyclo[2.2.2]octans vergleichbar.

Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von gelösten Kristallen von **24** zeigt die gleichen Signale wie bei der oben erwähnten Reaktionsverfolgung festgestellt. Wieder sind dieselben verbreiterten $^{[*)}$ Signale bei $\delta = -371,6$ und $-293,7$ ppm erkennbar. Diese gehören nicht, wie anfangs vermutet, zu zwei verschiedenen Verbindungen, sondern können beide **24** zugeordnet werden, bei der zwei Sorten von Phosphoratomen mit unterschiedlicher chemischer Umgebung vorliegen. Beiden gemeinsam ist die Koordination des freien Elektronenpaares an die Lewis-Säure $[\text{W(CO)}_5]$. Während aber das axiale Phosphoratom zusätzlich an drei Aluminiumatome koordiniert, sind hingegen die drei verbleibenden äquatorialen Phosphor-

[*] Das Isotop ^{27}Al besitzt eine Kernspin von $I = 5/2$ mit einer natürlichen Häufigkeit von 100 %.

atome an zwei Aluminiumatome und ein Wasserstoffatom ^[*] gebunden. Das Intensitätsverhältnis beider im NMR-Spektrum detektierter Signale beträgt 1:3, was im Einklang mit der gefundenen Festkörperstruktur von **24** steht.

Im protonengekoppelten ³¹P-NMR-Spektrum von **24** spaltet das intensitätsstärkste Signal bei $\delta = -293,7$ ppm in ein Dublett mit einer Kopplungskonstante von $^1J_{\text{PH}} = 252$ Hz auf. Dieses Signal kann den drei äquatorialen PH-Gruppen zugeordnet werden. Das Signal des axialen, wasserstofffreien Phosphoratoms bei $\delta = -371,6$ ppm bleibt im protonengekoppelten Spektrum weiterhin in Form eines Singuletts erkennbar.

Die beiden chemisch unterschiedlichen dmap-Gruppen können im ¹H-NMR-Spektrum detektiert werden. Das Singulett bei $\delta = 1,76$ ppm und die beiden Dubletts bei $\delta = 6,41$ und $9,09$ ppm ($^1J_{\text{CH}} = 7$ Hz) gehören zur axialen dmap-Gruppe. Die entsprechenden Signale der drei äquatorialen Gruppen sind bei $\delta = 1,84$, $5,98$ und $8,89$ ppm zu finden. Das Integrationsverhältnis der axialen zu den drei äquatorialen dmap-Gruppen beträgt 1:3. Dies ist ebenfalls in guter Übereinstimmung mit der Festkörperstruktur. Die Signale der phosphor- und aluminiumgebundenen Wasserstoffatome sind durch Linienverbreiterung nicht detektierbar.

Das IR-Spektrum von **24** zeigt bei ~ 2300 cm⁻¹ eine schwache Bande, die einer P-H-Valenzschwingung zugeordnet werden kann. Das Wolframcarbonylfragment besitzt eine lokale C_{4v}-Symmetrie, das normalerweise im Spektrum als drei Banden mit unterschiedlicher Intensität detektierbar wäre. Da bei der Käfigverbindung **24** zwei Sorten von [W(CO)₅]-Gruppen vorhanden sind, überlagern sich die beiden intensitätsstärksten CO-Valenzschwingungsbanden zu einer breiten Bande bei 1913 cm⁻¹. Lediglich bei 2079 und 2056 cm⁻¹ sind noch zwei separierte Banden zu erkennen.

Die Molekülstruktur von



Verbindung **24** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C2/c mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle und zwei Molekülen Benzol pro Formeleinheit.

In Abbildung 41 ist die Molekülstruktur des Schweratomgerüsts im Kristall dargestellt.

[*] Im ³¹P-NMR-Spektrum ist das Signal in Form eines Dubletts erkennbar.

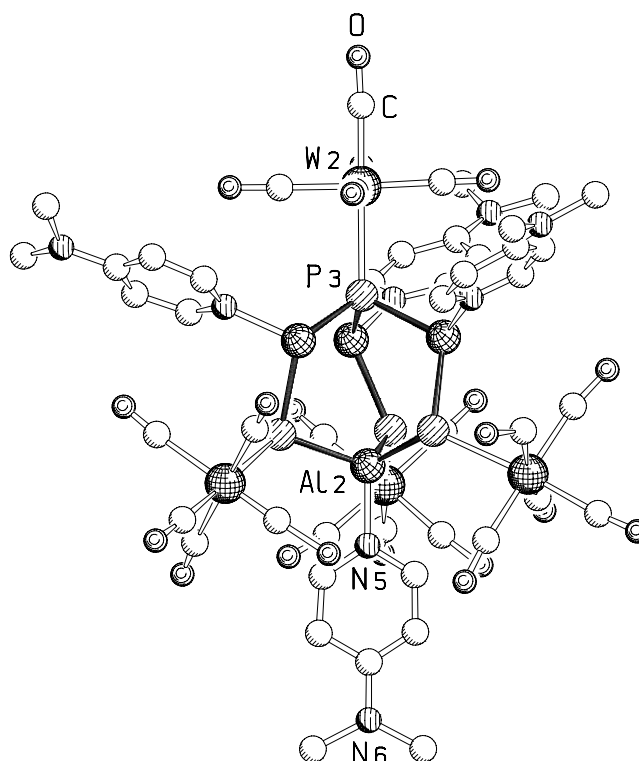


Abbildung 41: Schweratomgerüst von **24** im Kristall.

Bei der Strukturverfeinerung der gemessenen Kristalle konnte neben den drei axialen Aluminiumatomen (Al(1), Al(3), Al(4)) je eine erhöhte Restelektronendichte (RD) im Abstand von 2,1 bis 2,3 Å detektiert werden. Diese konnten chemisch nicht sinnvoll zugeordnet werden. Ausgehend von einer tetraedrischen Koordination der Aluminiumatome, die sich durch die Geometrie des Schweratomgerüsts andeutet, sollte an diese Position ein Wasserstoffatom vorhanden sein. Da aber weder Abstand noch die hohe Restelektronendichte zu einem Wasserstoffatom passen, muss die Möglichkeit in Betracht gezogen werden, dass die Kristallqualität in Folge von Verzwillingung mangelhaft war, oder es sich bei dem gemessenen Kristall um ein Hydrolyseprodukt handelt. Letzteres hätte zur Folge, dass am Aluminiumatom ein Sauerstoffatom einer Hydroxidgruppe vorhanden wäre. Allerdings findet man in der Literatur für Aluminiumhydroxidverbindungen Al-O-Bindungslängen zwischen 1,71 und 1,867 Å, ^[54] was deutlich unter den Abständen der in **24** gefundenen Restelektronendichten liegt. Aufgrund der vorhandenen Restelektronendichte konnte die Strukturverfeinerung lediglich bis zu einem wR_2 -Wert von 0,24 optimiert werden, was nicht als abgeschlossen angesehen werden kann.

Da der schlechte Datensatz sich vor allem in den Schwingungsellipsoiden der äquatorialen $[W(CO)_5]$ - und dmap-Gruppen bemerkbar macht, soll bei der folgenden Diskussion nur auf das zentrale Al_4P_4 -Gerüst eingegangen werden (Abb. 42).

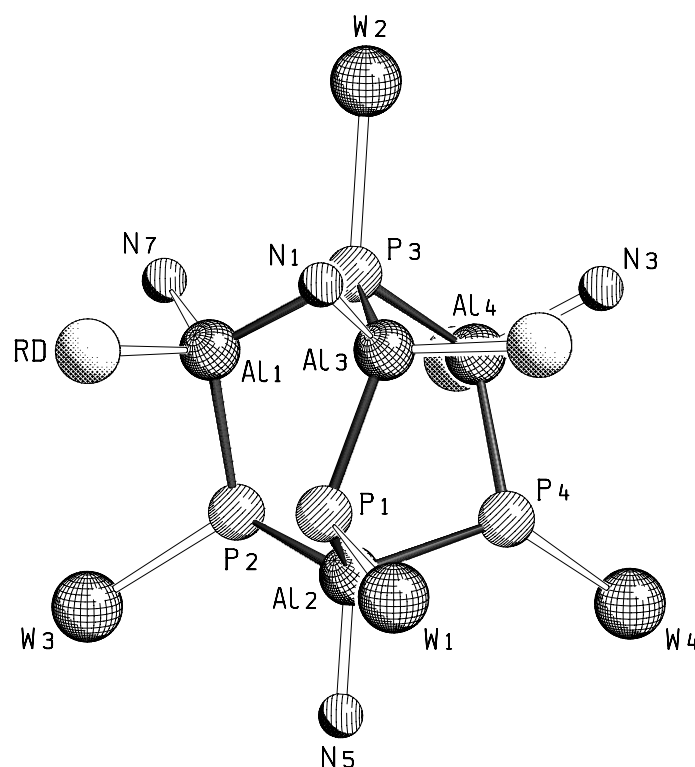


Abbildung 42: Ausschnitt aus der Molekülstruktur von Verbindung **24** im Kristall zur Darstellung des Al_4P_4 -Gerüsts. Von den $[\text{W}(\text{CO})_5]$ - und dmap -Gruppen werden der Übersichtlichkeit wegen nur die an den Kern gebundenen Atome dargestellt. Die Wasserstoffatome wurden ebenfalls der Übersichtlichkeit wegen nicht abgebildet. An den drei äquatorialen Aluminiumatomen Al(1), Al(3) und Al(4) ist die Position der gefundenen Restelektronendichten (RD) angedeutet. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: W(2)-P(3) 2,626(4), Al(2)-N(5) 1,915(18), P(3)-Al(1) 2,347(8), P(3)-Al(3) 2,322(8), P(3)-Al(4) 2,344(8), P(2)-Al(1) 2,364(7), P(1)-Al(3) 2,379(7), P(4)-Al(4) 2,368(8), P(1)-Al(2) 2,360(8), P(2)-Al(2) 2,346(8), P(4)-Al(2) 2,352(9); P(3)-W(2)-C_{trans} 176,7(8), Al(1)-P(3)-Al(4) 102,1(3), Al(1)-P(3)-Al(3) 104,0(3), Al(3)-P(3)-Al(4) 97,8(3), Al(2)-P(1)-Al(3) 102,8(3), Al(2)-P(4)-Al(4) 102,4(3), Al(1)-P(2)-Al(2) 103,2(3).

Das zentrale Al_4P_4 -Gerüst ist mit der organischen Verbindung des Bicyclo[2.2.2]octans vergleichbar (Abb. 43).

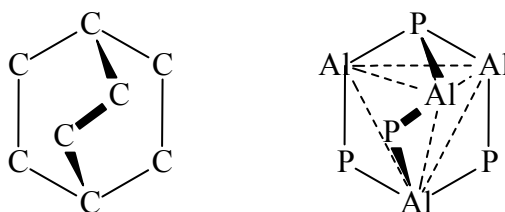


Abbildung 43: Vergleich von **24** mit der organischen Verbindung Bicyclo[2.2.2]octan. C-, P- und Al-gebundene Substituenten werden der Übersichtlichkeit wegen nicht dargestellt.

Aufgrund der unterschiedlichen chemischen Umgebung der Phosphor- und Aluminiumatome lässt sich Verbindung **24** besser als eine trigonale Pyramide beschreiben, bei der die vier Aluminiumatome die Ecken eines Tetraeders besetzen, wie in Abbildung 43 durch die gestrichelte Linien angedeutet. Die drei Aluminiumatome mit gleicher chemischer Umgebung (Al(1), Al(3), Al(4)) spannen die trigonale Grundfläche auf. Das Aluminiumatom Al(2) bildet die Spitze, die in Abbildung 42 nach unten gerichtet ist. Die aus den Atomen Al(1), Al(3) und Al(4) bestehende Fläche wird von einem $[P(3)W(CO)_5]$ -Fragment μ_3 -verbrückt. Die verbleibenden drei äquatorialen $[P(H)W(CO)_5]$ -Einheiten überbrücken jeweils drei Kanten der trigonalen Al_4 -Pyramide (Al(1)-Al(2), Al(3)-Al(2), Al(4)-Al(2)).

Die Abstände der Grundfläche zu dem axialen Phosphoratom P(3) sind im Bereich von 2,322(8) (P(3)-Al(3)) bis 2,347(8) Å (P(3)-Al(1)). Die zugehörigen Al-P(1)-Al-Bindungswinkel variieren von 97,8(3)° (Al(3)-P(3)-Al(4)) bis 104,0(3)° (Al(1)-P(3)-Al(3)). Die verbrückenden Phosphoratome P(1), P(2) und P(4) haben zu den jeweiligen benachbarten Aluminiumatomen einen durchschnittlichen Abstand von 2,362(2) Å. Die zugehörigen Al-P-Al-Winkel liegen alle nahe bei 102,8(3)°.

Die Bindungslängen sind in gutem Einklang mit der literaturbekannten Käfigverbindung $(MeAlPSi^iPr_3)_6$ (Al-P 2,383(2) Å ^[*]), und mit denen im kristallinen Aluminiumphosphid, bei dem ein durchschnittlicher Abstand von 2,367 Å angegeben wurde.^[55]

Im Vergleich mit dem durchschnittlichen Al-P-Bindungsabstand von 2,414(3) Å des bereits erwähnten Al_4P_4 -Heterokubans (Gl. (32), S. 95), liegen bei **24**, mit einem durchschnittlichen Abstand unter 2,354(8) Å, deutlich kürzere Bindungen vor.^[51] Dies ist darin begründet, dass in der von *Cowley et. al.* synthetisierten Heterokubanverbindung ein Teil der Aluminium- und Phosphoratome über Donor-Akzeptor-Bindungen (dative Bindungen) verbunden sind. Dazu durchgeführte theoretische Berechnungen an dem ligandenfreien Kubus $(HAlPH)_4$ zeigen, dass die Bindungsverhältnisse zu einem Drittel als dative und zu zwei Drittel als σ -Bindungen angesehen werden können. Der zugehörige kalkulierte durchschnittliche Abstand beträgt 2,434 Å.^[56] Vergleicht man die Al-P-Bindungslängen bekannten monomeren Verbindungen im Hinblick auf ihre Bindungsart, so liegt in $Me_3P \leftarrow AlMe_3$ ^[57] eine reine dative Bindung mit einem langen Bindungsabstand von 2,53(4) Å vor. In $[(CO)_5W(H_2PAIH_2 \cdot NMe_3)]$ (**23**),^[53b] mit reiner σ -Bindung, wird ein kürzerer Abstand von 2,377(1) Å beobachtet. Bei **24** ist deshalb anzunehmen, dass das Vorliegen reiner σ -Bindungen zwischen den Aluminium- und Phosphoratomen zu kurzen Bindungsabständen führt.

[*] Der Durchschnittswert wurde angegeben.

Aufgrund der Abstoßung der sterisch anspruchsvollen $[\text{W}(\text{CO})_5]$ - und dmap -Gruppen, die um einen relativ kleinen Käfig (Durchmesser des Al_4P_4 -Kerns $\approx 4 \text{ \AA}$) angeordnet sind, verlängern sich die W-P- und Al-N-Abstände im Vergleich zu den Ausgangsverbindungen **21** ^[10a] ($2,491(2) \text{ \AA}$) und **22** ^[58] ($1,900(5) \text{ \AA}$).

4 Experimenteller Teil

4.1 Arbeitstechnik

Alle nachfolgend beschriebenen Arbeitsschritte wurden mittels Schlenk- und Glovebox-technik an einer Vakuumapparatur unter Stickstoff-Schutzgasatmosphäre durchgeführt.^[59]

Durch Überleiten über einen Kupferkatalysator wurde das Inertgas von Sauerstoffspuren befreit, durch Waschen mit konzentrierter Schwefelsäure sowie durch Überleiten über P₄O₁₀ auf Bimssteinträgern wurden Feuchtigkeitsspuren entfernt.

Sämtliche Lösungsmittel wurden entgast, nach Standardmethoden getrocknet und unmittelbar vor der Anwendung destilliert.

Alle deuterierten Lösungsmittel wurden entgast und über frisch ausgeheiztem ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar, 200 °C) Molekularsieb (4 Å) getrocknet. Deuteriertes Benzol wurde mehrere Stunden über einer Na/K-Legierung getrocknet und auf Molekularsieb (4 Å) destilliert.

Für die photochemisch induzierten Reaktionen wurde eine Quecksilberdampfampe der Firma HANAU (Typ: TQ 150 / TQ 718) verwendet.

4.2 Spektroskopie

Die Aufnahmen der **Kernresonanzspektren** erfolgte an Geräten der Firma BRUKER. Universität Karlsruhe: AC 250 (¹H: 250,133 MHz, ³¹P: 101,256 MHz), AMX 300 (¹B: 96,296 MHz, ³¹P: 121,49 MHz); Universität Regensburg: AVANCE 300 (¹H: 300,132 MHz, ³¹P: 121,468 MHz), AVANCE 400 (¹H: 400,13 MHz, ³¹P: 161,976 MHz, ¹¹B: 128,378 MHz) und AVANCE 600 (¹H: 600,13 MHz, ³¹P: 242,937 MHz, ¹¹B: 192,546 MHz).

Die chemischen Verschiebungen sind nach der δ -Skala angegeben und beziehen sich auf Tetramethylsilan (¹H-NMR), F₃B·OEt₂ (¹¹B-NMR) bzw. 85%ige Phosphorsäure (³¹P-NMR) als externe Standards. Im Fall der ⁶⁹Ga- und ⁷¹Ga-NMR Messung bei Verbindungen **8** wurde kein Standard verwendet. Deshalb wurde der von der Firma BRUKER im Softwareprogramm XWIN-NMR implementierte Standard zur Bestimmung der relativen Lage der Signale

(± 2 ppm) genutzt. Positive Vorzeichen relativ zum Standard kennzeichnen Tieffeldverschiebungen. Die Kopplungskonstanten J werden ohne Berücksichtigung der absoluten Vorzeichen in Hertz (Hz) angegeben.

Die **Infrarotspektren** wurden an der Universität Karlsruhe mit einem FT-IR-Spektrometer der Firma BRUKER (IFS 280) und an der Universität Regensburg der Firma VARIAN (FTS 2000) aufgenommen. Dabei wurden KBr-Verreibungen bzw. Lösungen in KBr-Küvetten verwendet. Im Fall von Verbindung **5** wurde die Lösung als Film zwischen zwei KBr-Platten gemessen. Die Signale werden in cm^{-1} angegeben.

CI-, ESI- und EI-MS Spektren wurden von den analytischen Abteilungen der Universitäten Karlsruhe und Regensburg angefertigt. Die Aufnahme der Massenspektren erfolgte an folgenden Geräten: Ionspec ULTIMA FT-ICR, ThermoQuest Finnigan TSQ 7000 (ESI-MS), Finnigan MAT 95 (EI-MS) und Finnigan MAT SSQ 710 A (CI-MS). Die Berechnung der Massen erfolgte durch Addition der absoluten Atommassen der enthaltenen Elemente. Bei komplizierten Isotopenmustern wurden zur zweifelsfreien Zuordnung die entsprechenden Massen mit einer aus dem Internet zugänglichen Software simuliert.^[60] Es wurde der Peak mit der höchsten relativen Intensität für die jeweilige Isotopenbande als Verhältnis von Masse zu Ladung (m/z) angegeben.

4.3 Ausgangssubstanzen

Folgende Ausgangsverbindungen standen entweder zur Verfügung oder wurden nach Literaturvorschriften hergestellt.

$[(\text{CO})_5\text{W}(\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3)]$ (**1**), ^[10a] $[(\text{CO})_5\text{WSnCl}_2\cdot 2\text{THF}]$, ^[61] 2,6-Dimethylpyridin-, 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan-, *N*-Allyldimethylamin-, *N*-Methylpyrrolidin-, Dimethylaminopyridinalan (**22**), ^[58] $[(\text{CO})_5\text{WPH}_3]$ (**21**), ^[10a] LiAlH_4 (Aldrich) wurde in Diethylether gelöst, abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum abkondensiert.

4.4 Umsetzung von $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3)]$ (**1**) mit elementaren Halogenen

4.4.1 Darstellung von $[\text{Wl}_2(\text{CO})_4(\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3)]$ (**2**)

Zu einer Lösung von 200 mg (0,466 mmol) $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3)]$ (**1**) in 25 ml CH_2Cl_2 werden bei 0 °C 118 mg (0,466 mmol) I_2 zugegeben, wobei sich die Farbe der leicht gelben Lösung intensiviert. Es wird 12 Stunden gerührt und anschließend das Lösungsmittel bis zur beginnenden Kristallisation im Vakuum abkondensiert. Verbindung **2** kristallisiert bei –25 °C in Form gelber Plättchen.

Ausbeute: 250 mg (0,383 mmol, 82 %)

Analytische Daten von **2**:

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2)	$\delta[\text{ppm}] = 2,81$ (s, 9H, NMe_3), 4,24 (dm, $^1J_{\text{HP}} = 333$ Hz, 2H, PH_2).
$^{31}\text{P-NMR}$ (CD_2Cl_2)	$\delta[\text{ppm}] = -150,3$ (t, br, $^1J_{\text{PH}} = 333$ Hz, PH_2).
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_2Cl_2)	$\delta[\text{ppm}] = -150,3$ (s, br, PH_2).
$^{11}\text{B-NMR}$ (CD_2Cl_2)	$\delta[\text{ppm}] = -9,4$ (s, br, BH_2).
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_2Cl_2)	$\delta[\text{ppm}] = -9,4$ (s, br, BH_2).
IR (KBr)	$\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 3000(\text{w}), 2963(\text{w}), 2925(\text{w}), 2424(\text{m}, \text{BH}), 2401(\text{w}, \text{BH}), 2340(\text{w}, \text{PH}), 2300(\text{w}, \text{PH}), 2072(\text{vs}, \text{CO}), 2021(\text{vs}, \text{CO}), 1981(\text{vs}, \text{CO}), 1948(\text{vs}, \text{CO}), 1481(\text{m}), 1466(\text{m}), 1411(\text{w}), 1241(\text{w}), 1153(\text{w}), 1127(\text{m}), 1098(\text{m}), 1057(\text{m}), 976(\text{w}), 866(\text{m}), 800(\text{m}), 762(\text{m}), 710(\text{w}), 535(\text{s}), 500(\text{m}), 479(\text{s}).$

4.4.2 Darstellung von $[\text{WBr}_2(\text{CO})_4(\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3)]$ (**3a**)

Zu einer Lösung von 382 mg (0,891 mmol) $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3)]$ (**1**) in 15 ml Et_2O werden bei –25 °C 1,5 ml (0,891 mmol) einer 0,59 M Br_2 -Maßlösung in Pentan zugetropft.

Nach zwölfstündigem rühren wird die erhaltene Reaktionslösung durch Verblasen des Lösungsmittels mit CO bis zur beginnenden Kristallisation eingengt. Man erhält bei $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ Verbindung **3a** in Form hellgelber, stäbchenförmiger Kristalle.

Ausbeute: 429 mg (0,765 mmol, 86 %)

Analytische Daten von **3a**:

$^1\text{H-NMR}$ (d_8 -Toluol)	$\delta[\text{ppm}] = 2,79$ (d, $^4J_{\text{HP}} = 1\text{ Hz}$, 9H, NMe ₃), 3,55 (dm, $^1J_{\text{HP}} = 331\text{ Hz}$, 2H, PH ₂).
$^{31}\text{P-NMR}$ (d_8 -Toluol)	$\delta[\text{ppm}] = -133,1$ (t, br, $^1J_{\text{PH}} = 333\text{ Hz}$, PH ₂).
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (d_8 -Toluol)	$\delta[\text{ppm}] = -133,1$ (s, br, PH ₂).
$^{11}\text{B-NMR}$ (d_8 -Toluol)	$\delta[\text{ppm}] = -10,1$ (s, br, BH ₂).
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (d_8 -Toluol)	$\delta[\text{ppm}] = -10,1$ (s, br, BH ₂).
IR (KBr)	$\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 3001(\text{w})$, 2964(w), 2926(w), 2450(m, BH), 2409(w, BH), 2347(w, PH), 2301(w, PH), 2099(vs, CO), 2027(vs, CO), 1990(vs, CO), 1946(vs, CO), 1484(m), 1465(m), 1412(w), 1262(s), 1154(w), 1128(m), 1098(vs), 1060(s), 1022 (vs), 977(w), 863(m), 802(vs), 760(w), 706(w), 536(w), 500(m).

4.4.3 Darstellung von $[\text{WBr}_2(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3)]_2$ (**3b**)

Zu einer Lösung von 125 mg (0,292 mmol) $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3)]$ (**1**) in 10 ml Toluol werden bei $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 0,68 ml (0,32 mmol) einer 0,47 M Br₂-Maßlösung in Pentan zugetropft und die Reaktionslösung für 12 Stunden gerührt. Der ausgefallene gelbgrüne Rückstand wird abfiltriert und der Niederschlag mehrmals mit 10 ml Toluol gewaschen. Die vereinigten Filtrate werden in einem Schlenkgefäß gesammelt. Zur quantitativen Bildung des Zweikernkomplexes **3b** muss noch CO eliminiert werden. Dazu wird im statischen Vakuum die Lösung für kurze Zeit auf $50\text{--}60\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhitzt, wobei ein Farbumschlag der gelben Lösung nach orangefarben erkennbar ist. Beim Abkühlen kristallisiert Verbindung **3b** in Form gelber Nadeln.

Ausbeute: 131 mg (0,123 mmol, 84 %)

Analytische Daten von **3b**:

¹ H-NMR (CD ₂ Cl ₂ , 300 K)	δ[ppm] = 2,77 (s, 9H, NMe ₃), 4,18 (dm, ¹ J _{HP} = 339 Hz, 2H, PH ₂).
³¹ P-NMR (CD ₂ Cl ₂ , 193 K)	δ[ppm] = -116,3 (t, br, ¹ J _{PH} = 339 Hz, PH ₂).
³¹ P-NMR (CD ₂ Cl ₂ , 253 K)	δ[ppm] = -116,3 (s, br, PH ₂).
³¹ P{ ¹ H}-NMR (CD ₂ Cl ₂ , 193 K)	δ[ppm] = -116,3 (s, br, PH ₂).
¹¹ B-NMR (CD ₂ Cl ₂ , 300 K)	δ[ppm] = -9,3 (br, BH ₂).
¹¹ B{ ¹ H}-NMR (CD ₂ Cl ₂ , 300 K)	δ[ppm] = -9,3 (br, BH ₂).
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹] = 3003(w), 2949(w), 2446(m, BH), 2414(m, BH), 2348(m, PH), 2303(m, PH), 2021(vs, CO), 1935(vs, CO), 1921(vs, CO), 1482(s), 1467(s), 1261(w), 1244(w), 1156(m), 1128(s), 1094(m), 1063(m), 1017(w), 975(w), 866(w), 784(vs), 737(w), 479(w), 448(w).

4.4.4 Darstellung von [WBr₂(CO)₃(H₂PBH₂·NMe₃)₂] (**3c**)

Zu 107 mg (0,101 mmol) [WBr₂(CO)₃(H₂PBH₂·NMe₃)₂] (**3b**) in 10 ml THF gibt man bei Raumtemperatur 0,025 ml (21 mg, 0,201 mmol) H₂PBH₂·NMe₃. Die Lösung wird fünf Stunden gerührt, über Kieselgur filtriert und die klare Lösung bis zur Trockne eingengt. Man erhält **3c** als beigen Feststoff.

Ausbeute: 84 mg (0,132 mmol, 66 %)

Analytische Daten von **3c**:

¹ H-NMR (C ₆ D ₆)	δ[ppm] = 2,80 (s, 9H, NMe ₃), 3,95 (dt, ¹ J _{HP} = 331 Hz, ³ J _{HH} = 7 Hz, 2H, PH ₂).
³¹ P-NMR (C ₆ D ₆)	δ[ppm] = -116,5 (s, br, PH ₂).
³¹ P{ ¹ H}-NMR (C ₆ D ₆)	δ[ppm] = -116,5 (s, br, PH ₂).

$^{11}\text{B-NMR}$ (C_6D_6)	$\delta[\text{ppm}] = -9,0$ (s, br, BH_2).
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6)	$\delta[\text{ppm}] = -9,0$ (s, br, BH_2).
IR (THF)	$\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 2432(\text{m}, \text{BH}), 2395(\text{m}, \text{BH}), 2342(\text{w}, \text{PH}), 2016(\text{vs}, \text{CO}), 1932(\text{vs}, \text{CO}), 1901(\text{vs}, \text{CO}), 1779(\text{w}), 1261(\text{s}), 1082(\text{vs}), 807(\text{m}), 704(\text{w}), 542(\text{w}), 503(\text{w})$.

4.4.5 Darstellung von $[\text{Et}_4\text{N}][\text{WBr}_3(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3)]$ ($[\text{Et}_4\text{N}]^+[\mathbf{3d}]^-$)

135 mg (0,127 mmol) $[\text{WBr}_2(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3)]_2$ (**3b**) werden in 20 ml CH_2Cl_2 gelöst und bei RT mit 53 mg (0,253 mmol) Et_4NBr versetzt. Die Lösung wird 12 Stunden gerührt und das Lösungsmittel anschließend bis auf ca. 2 ml im Vakuum entfernt. Nach Zugabe von 2-3 ml THF wird die Lösung mit *n*-Hexan überschichtet. Nach einem Tag erhält man ($[\text{Et}_4\text{N}]^+[\mathbf{3d}]^-$) in Form gelber Kristalle.

Ausbeute: 162 mg (0,218 mmol, 86 %)

Analytische Daten von ($[\text{Et}_4\text{N}]^+[\mathbf{3d}]^-$):

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2)	$\delta[\text{ppm}] = 1,35$ (t, $^3J_{\text{HH}} = 6$ Hz, 12H, NEt_4), 2,79 (d, $^4J_{\text{HP}} = 1$ Hz, 9H, NMe_3), 3,31 (q, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 8H, NEt_4), 4,11 (dt, $^1J_{\text{HP}} = 338$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6$ Hz, 2H, PH_2).
$^{31}\text{P-NMR}$ (CD_2Cl_2)	$\delta[\text{ppm}] = -98,6$ (t, $^1J_{\text{PH}} = 338$ Hz, PH_2).
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_2Cl_2)	$\delta[\text{ppm}] = -98,6$ (s, br, PH_2).
$^{11}\text{B-NMR}$ (CD_2Cl_2)	$\delta[\text{ppm}] = -9,0$ (s, br, BH_2).
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_2Cl_2)	$\delta[\text{ppm}] = -9,0$ (s, br, BH_2).
MS (ES, THF/ H_3CCN)	Anion: m/z : 612 ($[\text{A}]^-$, 4 %). Kation: m/z : 130 ($[\text{K}]^+$, 100 %).
IR (KBr)	$\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 3006(\text{w}), 2988(\text{w}), 2948(\text{w}), 2426(\text{m}, \text{BH}), 2396(\text{w}, \text{BH}), 2336(\text{w}, \text{PH}), 2302(\text{w}, \text{PH}), 2010(\text{vs}, \text{CO}), 1940(\text{sh}), 1919(\text{vs}, \text{CO}), 1863(\text{vs}, \text{CO}), 1481(\text{m}), 1460(\text{m}), 1393(\text{w}), 1247(\text{w}), 1171(\text{w}), 1129(\text{w}), 1087(\text{w}), 1052(\text{w}), 1000(\text{w}), 864(\text{w}), 795(\text{s}), 590(\text{m})$.

4.5 Umsetzung von $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3)]$ (**1**) mit Tetrahalogenomethanen CX_4 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)

4.5.1 Darstellung von $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{Cl}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3)]$ (**4a**)

Zu 120 mg (0,280 mmol) $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3)]$ (**1**) werden bei Raumtemperatur 10 ml CCl_4 gegeben und 24 Stunden bei 40 °C gerührt. Dabei färbt sich die leicht gelbe Lösung dunkelgrün. Das Reaktionsgemisch wird über Kieselgur filtriert und die klare Lösung bis zur Trockne eingeeengt. Die Hauptmenge des Rückstandes wird mit 10 ml *n*-Hexan aufgenommen und zusätzlich unter Rühren soviel CH_2Cl_2 zugegeben bis der feste Rückstand vollständig in Lösung ist. Verbindung **4a** kristallisiert als farblose Plättchen bei –25 °C.

Ausbeute: 106 mg (0,213 mmol, 76 %)

Analytische Daten von **4a**:

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6)	$\delta[\text{ppm}] = 1,70$ (s, 9H, NMe_3), 2,48 (q, $^1J_{\text{HB}} = 111$ Hz, 2H, BH_2).
$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6)	$\delta[\text{ppm}] = 189,2$ (s, br, PCl_2).
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6)	$\delta[\text{ppm}] = 189,2$ (s, br, $^1J_{\text{PW}} = 260$ Hz, PCl_2).
$^{31}\text{P}\{^{11}\text{B}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6)	$\delta[\text{ppm}] = 189,2$ (t, $^2J_{\text{PH}} = 30$ Hz, $^1J_{\text{PW}} = 260$ Hz, PCl_2).
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}, ^{11}\text{B}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6)	$\delta[\text{ppm}] = 189,2$ (s, $^1J_{\text{PW}} = 260$ Hz, PCl_2).
$^{11}\text{B-NMR}$ (C_6D_6)	$\delta[\text{ppm}] = -1,8$ (t, br, $^1J_{\text{BH}} = 111$ Hz, BH_2).
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6)	$\delta[\text{ppm}] = -1,8$ (s, br, BH_2).
$^{11}\text{B}\{^{31}\text{P}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6)	$\delta[\text{ppm}] = -1,8$ (t, $^1J_{\text{BH}} = 111$ Hz, BH_2).
MS (EI, 70 eV)	m/z : 497 ($[\text{M}]^+$, 10 %), 106 ($[\text{ClBHNMe}_3]^+$, 46 %), 72 ($[\text{BH}_2\text{NMe}_3]^+$, 100 %).
IR (THF)	$\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 2429(\text{w}, \text{BH}), 2372(\text{w}, \text{BH}), 2076(\text{s}, \text{CO}), 1957(\text{vs}, \text{CO}), 1949(\text{vs}, \text{CO}), 1487(\text{m}), 1150(\text{w}), 736(\text{w}), 593(\text{m}), 572(\text{m})$.

4.5.2 Darstellung von $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{Br}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3)]$ (**4b**)

Eine Lösung von 500 mg (1,166 mmol) $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3)]$ (**1**) in 15 ml Toluol werden mit 773 mg (2,332 mmol) CBr_4 versetzt. Es wird 12 Stunden bei 40 °C gerührt, wobei ein Farbumschlag nach dunkelgrün erfolgt. Die über Kieselgur filtrierte Lösung wird bis zur Trockne eingedunstet und die Hauptmenge in 20 ml *n*-Hexan aufgenommen. Unter Rühren wird gerade soviel CH_2Cl_2 zugegeben, dass sich der verbliebene Rückstand vollständig löst. Verbindung **4b** kristallisiert bei –25 °C in Form gelber Quader.

Ausbeute: 527 mg (0,898 mmol, 77 %)

Analytische Daten von **4b**:

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6)	$\delta[\text{ppm}] = 1,79$ (d, $^4J_{\text{HP}} = 2$ Hz, 9H, NMe_3), 2,56 (q, $^1J_{\text{HB}} = 133$ Hz, 2H, BH_2).
$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6)	$\delta[\text{ppm}] = 147,4$ (s, br, PBr_2).
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6)	$\delta[\text{ppm}] = 147,4$ (s, br, $^1J_{\text{PW}} = 240$ Hz, PBr_2).
MS (EI, 70 eV)	m/z : 587 ($[\text{M}]^+$, 22 %), 531 ($[\text{M}-2\text{CO}]^+$, 4 %), 182 ($[\text{M}-(\text{W}(\text{CO})_5, \text{HBr})]^+$, 31 %).
IR (THF)	$\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 2426(\text{w}, \text{BH})$, 2374(w, BH), 2075(s, CO), 1955(vs, CO), 1945(vs, CO), 1486(m), 1472(w), 1261(s), 1102(s), 1015(s), 868(m), 807(s), 592(m).

4.6 Darstellung von $\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (**5**)

In einer wassergekühlten Photolyseapparatur bestrahlt man für 3 Stunden eine Mischung aus 500 mg (1,166 mmol) $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3)]$ (**1**), 20 ml Diethylether und ca. 4,1 ml (30 eq, 34,981 mmol) $\text{P}(\text{OMe})_3$. Die flüchtigen Komponenten werden fraktioniert am statischen Hochvakuum ($1\cdot 10^{-3}$ mbar) abkondensiert (RT: Et_2O ; 45-50 °C: $\text{P}(\text{OMe})_3$). Aus dem zurückbleibenden gelben Öl erhält man **5** durch Kondensation in eine stickstoffgekühlte Vorlage bei ca. 65-70 °C im dynamischen Hochvakuum ($1\cdot 10^{-3}$ mbar). Die bei Raum-

temperatur erhaltene Flüssigkeit von $\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (**5**) (Dichte $\approx 0,87 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) wird mit wenig *n*-Hexan (1 ml) versetzt, wobei sich innerhalb kurzer Zeit ein Zweiphasensystem ausbildet. Durch Aufbewahrung der Emulsion bei $-25 \text{ }^\circ\text{C}$ kristallisiert **5** als weißer Feststoff. Die überstehende *n*-Hexan Lösung wird unter Eiskühlung zügig von der festen Phase abdekantiert. Dieser Vorgang wird je nach Grad der Verunreinigung mehrmals wiederholt. Verbindung **5** kristallisiert bei langsamem Abkühlen unter $12 \text{ }^\circ\text{C}$ in Form farbloser Prismen.

Ausbeute: 85 mg (0,81 mmol, 69 %)

Analytische Daten von **5**:

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6)	$\delta[\text{ppm}] = 1,58$ (td, $^1J_{\text{HP}} = 189 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 7 \text{ Hz}$, 2H, PH_2), 1,81 (s, 9H, NMe_3), 2,60 (q, $^1J_{\text{HB}} = 106 \text{ Hz}$, 2H, BH_2).
$^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6)	$\delta[\text{ppm}] = 1,58$ (m, 2H, PH_2), 1,80 (s, 9H, NMe_3), 2,59 (q, $^1J_{\text{HB}} = 106 \text{ Hz}$, 2H, BH_2).
$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6)	$\delta[\text{ppm}] = -215,5$ (t, br, $^1J_{\text{PH}} = 189 \text{ Hz}$, PH_2).
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6)	$\delta[\text{ppm}] = -215,5$ (q, $^1J_{\text{PB}} = 31 \text{ Hz}$, PH_2).
$^{11}\text{B-NMR}$ (C_6D_6)	$\delta[\text{ppm}] = -6,7$ (dt, $^1J_{\text{BH}} = 107 \text{ Hz}$, $^1J_{\text{BP}} = 31 \text{ Hz}$, BH_2).
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6)	$\delta[\text{ppm}] = -6,7$ (d, $^1J_{\text{BP}} = 31 \text{ Hz}$, BH_2).
MS (EI, 70 eV)	m/z : 105 ($[\text{M}]^+$, 26 %), 72 ($[\text{M-PH}_2]^+$, 100 %).
HRMS	berechnet für $\text{C}_3\text{H}_{13}\text{N}_1\text{B}_1\text{P}_1$: $m/z = 105,0879$; gefunden: $m/z = 105,0879$.
IR (Film)	$\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 3016(\text{w})$, 2998(m), 2943(m), 2917(w), 2375(vs, BH), 2282(vs, PH), 1482(s), 1462(vs), 1403(w), 1252(m), 1153(m), 1123(s), 1091(m), 1056(s), 1019(m), 981(m), 842(s), 576(w).

4.7 Umsetzung von $\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (**5**) mit Lewis-Säuren

4.7.1 Darstellung von $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (**6**)

Zu einer Lösung von 50 mg (0,476 mmol) $\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (**5**) in 3 ml Toluol gibt man bei Raumtemperatur 0,48 ml (0,476 mmol) einer 1 M H_3B -THF-Lösung. Man rührt die Lösung 12 Stunden und entfernt die flüchtigen Komponenten im Vakuum. Der zurückbleibende weiße Rückstand wird bei 100 °C und $1\cdot 10^{-3}$ mbar sublimiert. Man erhält **6** als weißen Feststoff. Löst man diesen in wenig Toluol erhält man bei –25 °C Verbindung **6** als farblose, plättchenförmige Kristalle.

Ausbeute: 46 mg (0,387 mmol, 81 %)

Analytische Daten von **6**:

^1H -NMR (C_6D_6)	$\delta[\text{ppm}] = 1,67$ (q, $^1J_{\text{HB}^2} = 99$ Hz, 3H, B^2H_3), 1,82 (s, 9H, NMe_3), 2,25 (q, $^1J_{\text{HB}^1} = 109$ Hz, 2H, B^1H_2), 3,32 (dtq, $^1J_{\text{HP}} = 323$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 8$ Hz, 2H, PH_2).
$^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR (C_6D_6)	$\delta[\text{ppm}] = 1,67$ (q, $^1J_{\text{HB}^2} = 99$ Hz, 3H, B^2H_3), 1,82 (s, 9H, NMe_3), 2,25 (q, $^1J_{\text{HB}^1} = 109$ Hz, 2H, B^1H_2), 3,32 (m, 2H, PH_2).
^{31}P -NMR (C_6D_6)	$\delta[\text{ppm}] = -116,0$ (t, br, $^1J_{\text{PH}} = 323$ Hz, PH_2).
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6)	$\delta[\text{ppm}] = -116,0$ (qq, $^1J_{\text{PB}^1} = 72$ Hz, $^1J_{\text{PB}^2} = 36$ Hz, PH_2).
^{11}B -NMR (C_6D_6)	$\delta[\text{ppm}] = -39,5$ (dq, $^1J_{\text{B}^2\text{H}} = 99$ Hz, $^1J_{\text{B}^2\text{P}} = 36$ Hz, B^2H_3), $-10,3$ (dt, $^1J_{\text{B}^1\text{H}} = 109$ Hz, $^1J_{\text{B}^1\text{P}} = 72$ Hz, B^1H_2).
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6)	$\delta[\text{ppm}] = -39,5$ (d, $^1J_{\text{B}^2\text{P}} = 36$ Hz, B^2H_3), $-10,3$ (d, $^1J_{\text{B}^1\text{P}} = 72$ Hz, B^1H_2).
MS (EI, 70 eV)	m/z : 118 ($[\text{M}-\text{H}]^+$, 7 %) 105 ($[\text{M}-\text{B}^2\text{H}_3]^+$, 56 %), 72 ($[\text{H}_2\text{B}^1\text{NMe}_3]^+$, 100 %).
HRMS	berechnet für $\text{C}_3\text{H}_{15}\text{N}_1^{10}\text{B}_1^{11}\text{B}_2\text{P}_1$ $[\text{M}-\text{H}]^+$: $m/z = 117,1165$; gefunden: $m/z = 117,1165$.

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3017(m), 3002(m), 2956(m), 2928(w), 2900(w), 2420(s, BH), 2374(vs, BH), 2298(m, PH), 2261(m), 1480(s), 1472(s), 1405(m), 1246(m), 1153(m), 1128(s), 1072(vs), 1055(s), 1009(m), 978(m), 877(w), 852(s).

4.7.2 Darstellung von Cl₃B·PH₂BH₂·NMe₃ (7)

32 mg (0,305 mmol) H₂PBH₂·NMe₃ (**5**) in 5 ml CH₂Cl₂ werden bei -78 °C mit der äquimolaren Menge (0,3 ml, 0,305 mmol) einer 1 M BCl₃-Maßlösung in Dichlormethan versetzt. Nach einstündigem Rühren wird das Lösungsmittel bis zur beginnenden Kristallisation im Vakuum entfernt. Man erhält Verbindung **7** bei -25 °C als weiße kristalline Verbindung.

Ausbeute: 55 mg (0,247 mmol, 81 %)

Analytische Daten von **7**:

¹H-NMR (*d*₆-DMSO) δ [ppm] = 2,78 (d, ⁴*J*_{HP} = 2 Hz, 9H, NMe₃), 4,44 (dm, ¹*J*_{HP} = 362 Hz, 2H, PH₂).

³¹P-NMR (*d*₆-DMSO) δ [ppm] = -94,1 (t, br, ¹*J*_{PH} = 362 Hz, PH₂).

³¹P{¹H}-NMR (*d*₆-DMSO) δ [ppm] = -94,1 (s, br, PH₂).

¹¹B-NMR (*d*₆-DMSO) δ [ppm] = -11,2 (s, br, BH₂), 2,9 (d, ¹*J*_{BP} = 139 Hz, BCl₃).

¹¹B{¹H}-NMR (*d*₆-DMSO) δ [ppm] = -11,2 (s, br, BH₂), 2,9 (d, ¹*J*_{BP} = 139 Hz, BCl₃).

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3010(m), 2955(m), 2454(vs, BH), 2421(vs, BH), 2301(w, PH), 1483(s), 1467(s), 1415(w), 1245(m), 1154(m), 1127(s), 1092(m), 1048(vs), 1008(s), 974(m), 872(m), 828(m), 743(s), 728(vs), 696(m), 672(vs), 627(s), 616(s), 472(w).

4.7.3 Darstellung von $\text{Cl}_3\text{Ga}\cdot\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (**8**)

84 mg (0,476 mmol) GaCl_3 werden in 7 ml Toluol gelöst und zu 50 mg (0,476 mmol) $\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (**5**) in 5 ml CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur zugetropft. Die Lösung wird 12 Stunden gerührt und die Lösungsmittel bis zur beginnenden Kristallisation im Vakuum entfernt. Verbindung **8** erhält man bei $-25\text{ }^\circ\text{C}$ in Form eines weißen Feststoffes

Ausbeute: 120 mg (0,427 mmol, 90 %)

Analytische Daten von **8**:

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2)	$\delta[\text{ppm}] = 2,45$ (q, $^1J_{\text{HB}} = 109\text{ Hz}$, 2H, BH_2), 2,85 (d, $^4J_{\text{HP}} = 2\text{ Hz}$, 9H, NMe_3), 3,64 (d, br, $^1J_{\text{HP}} = 345\text{ Hz}$, 2H, PH_2).
$^{69}\text{Ga}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}^{[*]}$ (CD_2Cl_2)	$\delta[\text{ppm}] = 278$ (d, br, $^1J_{^{69}\text{GaP}} = 537\text{ Hz}$, $^{69}\text{GaCl}_3$).
$^{71}\text{Ga}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}^{[*]}$ (CD_2Cl_2)	$\delta[\text{ppm}] = 278$ (d, br, $^1J_{^{71}\text{GaP}} = 726\text{ Hz}$, $^{71}\text{GaCl}_3$).
$^{31}\text{P-NMR}$ (CD_2Cl_2)	$\delta[\text{ppm}] = -149,5$ (s, br, PH_2).
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_2Cl_2)	$\delta[\text{ppm}] = -149,5$ (q, br, $^1J_{\text{PGa}} = 662\text{ Hz}$, $^{[+]} \text{PH}_2$).
$^{11}\text{B-NMR}$ (CD_2Cl_2)	$\delta[\text{ppm}] = -11,3$ (dt, $^1J_{\text{BH}} = 109\text{ Hz}$, $^1J_{\text{BP}} = 34\text{ Hz}$, BH_2).
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_2Cl_2)	$\delta[\text{ppm}] = -11,3$ (d, $^1J_{\text{BP}} = 34\text{ Hz}$, BH_2).
MS (EI, 70 eV)	m/z : 281 ($[\text{M}]^+$, 1 %), 246 ($[\text{M-Cl}]^+$, 15 %), 176 ($[\text{GaCl}_3]^+$, 13 %), 141 ($[\text{GaCl}_2]^+$, 46 %), 106 ($[\text{MH-GaCl}_3]^+$, 90 %).
IR (KBr)	$\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 3009(\text{s})$, 2953(s), 2447(vs, BH), 2412(vs, BH), 2398(s), 2299(m, PH), 2247(w), 1483(vs), 1468(vs), 1453(m), 1444(m), 1415(w), 1243(m), 1154(s), 1125(vs), 1092(s), 1036(s), 1008(m), 973(m), 952(w), 868(vs), 753(s), 700(s), 634(w).

[*] Bezogen auf implementierten Standard für Gallium im Programm XWIN-NMR der Firma BRUKER.

Relative Lage des Signals $\pm 2\text{ ppm}$.

[+] J ist gemittelte Kopplungskonstante zweier überlagernder Quartett von Quartettsignale.

4.7.4 Darstellung von $[\text{H}_3\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3][\text{BCl}_4]$ (**9**)

Eine Dichlormethanolösung von Verbindung **7** wird mehrere Tage bei Raumtemperatur in einem NMR-Rohr aufbewahrt. Es bilden sich am Glasrand wenige kleine Kristalle der ionischen Verbindung **9**. Aufgrund der geringen Ausbeute konnte lediglich eine röntgenographische Charakterisierung durchgeführt werden.

4.7.5 Darstellung von $[\text{H}_3\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3][(\text{CO})_5\text{WSnCl}_3]$ (**11**)

Zu einer Lösung von 21 mg (0,2 mmol) $\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (**5**) in 5 ml CH_2Cl_2 werden bei -78°C 131 mg (0,2 mmol) $[(\text{CO})_5\text{WSnCl}_2\cdot 2\text{THF}]$ zugegeben. Es wird auf Raumtemperatur erwärmt und für 12 Stunden gerührt, wobei sich die Farbe der hellgelben Lösung intensiviert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abkondensiert und der verbleibende Rückstand in wenig Toluol (5-7 ml) aufgenommen. Es wird über Kieselgur filtriert und die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der zurückbleibende ölige Rückstand wird in wenig CH_2Cl_2 aufgenommen. Bei -25°C bilden sich farblose kristalline Plättchen der ionischen Verbindung $[\text{H}_3\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3][(\text{CO})_5\text{WSnCl}_3]$ (**11**).

Ausbeute: 56 mg (0,086 mmol, 43 %)

Analytische Daten von **11**:

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2)	$\delta[\text{ppm}] = 2,51$ (q, br, $^1J_{\text{HB}} = 117$ Hz, 2H, BH_2), 2,96 (d, $^4J_{\text{HP}} = 2$ Hz, 9H, NMe_3), 5,13 (td, $^1J_{\text{HP}} = 418$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 2H, PH_3).
$^{31}\text{P-NMR}$ (CD_2Cl_2)	$\delta[\text{ppm}] = -117,8$ (qq, $^1J_{\text{PH}} = 418$ Hz, $^1J_{\text{PB}} = 53$ Hz, PH_3).
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_2Cl_2)	$\delta[\text{ppm}] = -117,8$ (q, $^1J_{\text{PB}} = 53$ Hz, PH_3).
$^{11}\text{B-NMR}$ (CD_2Cl_2)	$\delta[\text{ppm}] = -13,1$ (dt, $^1J_{\text{BH}} = 117$ Hz, $^1J_{\text{BP}} = 53$ Hz, BH_2).
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_2Cl_2)	$\delta[\text{ppm}] = -13,1$ (d, $^1J_{\text{BP}} = 53$ Hz, BH_2).
MS (ES, $\text{H}_3\text{CN}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$)	Anion: m/z : 549 ($[\text{A}]^-$, 100 %), 359 ($[\text{A-SnCl}_2]^-$, 41 %). Kation: Nicht detektierbar.

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3004(w), 2959(w), 2923(w), 2851(w), 2474(m, BH), 2431(m, BH), 2302(w, PH), 2073(s, CO), 1931(vs, CO), 1918(vs, CO), 1482(m), 1472(m), 1262(w), 1127(m), 983(s), 874(m), 808(w), 596(s), 569(s), 411(m).

4.7.6 Darstellung von [(CO)₄Fe(H₂PBH₂·NMe₃)] (**12**)

Zu einer Suspension von 274 mg (0,752 mmol) Fe₂(CO)₉ in 20 ml Toluol gibt man bei Raumtemperatur eine Lösung von 79 mg (0,752 mmol) H₂PBH₂·NMe₃ (**5**) in 5 ml Toluol. Die rote Lösung wird so lange gerührt bis kein Feststoff mehr vorhanden ist (ca. 2-3 Stunden). Es wird über Kieselgur filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das zurückbleibende rote Öl wird mit 2 ml Toluol versetzt. Verbindung **12** erhält man bei -25 °C als gelbe kristalline Verbindung.

Ausbeute: 142 mg (0,520 mmol, 69 %)

Analytische Daten von **12**:

¹H-NMR (C₆D₆) δ [ppm] = 1,56 (s, 9H, NMe₃), 3,06 (td, ¹J_{HP} = 312 Hz, ³J_{HH} = 7 Hz, 2H, PH₂).

³¹P-NMR (C₆D₆) δ [ppm] = -110,3 (t, br, ¹J_{PH} = 308 Hz, PH₂).

³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆) δ [ppm] = -110,3 (q, ¹J_{PB} = 78 Hz, PH₂).

¹¹B-NMR (C₆D₆) δ [ppm] = -8,5 (dt, ¹J_{BP} = 78 Hz, ¹J_{BH} = 140 Hz, BH₂).

¹¹B{¹H}-NMR (C₆D₆) δ [ppm] = -8,5 (d, ¹J_{BP} = 78 Hz, BH₂).

MS (EI, 70 eV) *m/z*: 273 ([M]⁺, 17 %), 245 ([M-CO]⁺, 25 %), 217 ([M-2CO]⁺, 9 %), 189 ([M-3CO]⁺, 47 %), 161 ([M-4CO]⁺, 61 %).

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2436(w, BH), 2403(w, BH), 2265(w, PH), 2042(vs, CO), 1962(vs, CO), 1934(vs, CO), 1261(s), 1098(m), 1403(w), 1015(m), 809(m).

4.7.7 Darstellung von $[\text{Cu}_n\text{I}_n(\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3)_3]$ -Clustern ($n = 2$ (13a), 3 (13b))

Zu einer Lösung von 41 mg (0,391 mmol) $\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (**5**) in 3 ml Acetonitril gibt man unter Eiskühlung eine Lösung von 75 mg (0,391 mmol) CuI in ca. 7 ml Acetonitril. Es wird 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit Dichlormethan überschichtet. Nach zwei Tagen bildet sich ein braun-schwarzer Niederschlag mit überstehender gelbgrün gefärbter Lösung. Die Lösung wird abdekantiert und bis zu einer einsetzenden Trübung mit Diethylether versetzt. Bei 4 °C bilden sich farblose nadelförmige Kristalle. Die überstehende Lösung wird abdekantiert. Das kristalline Produkt wird im Vakuum getrocknet und in wenig THF aufgenommen. Bei –25 °C bilden sich wenige farblose Nadeln von unterschiedlichen $[\text{Cu}_n\text{I}_n(\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3)_3]$ -Clustern (**13**).

Ausbeute: Wenige Kristalle

Analytische Daten von **13**:

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6)	$\delta[\text{ppm}] = 2,47$ (s, 9H, NMe_3), 2,61 (dm, $^1J_{\text{HP}} = 278$ Hz, 2H, PH_2).
$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6)	$\delta[\text{ppm}] = -177,9$ (tq, br, $^1J_{\text{PH}} = 278$ Hz, $^1J_{\text{PB}} = 55$ Hz, PH_2).
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6)	$\delta[\text{ppm}] = -177,9$ (q, br, $^1J_{\text{PB}} = 55$ Hz, PH_2).
$^{11}\text{B-NMR}$ (C_6D_6)	$\delta[\text{ppm}] = -9,0$ (dt, br, $^1J_{\text{BH}} = 105$ Hz, $^1J_{\text{BP}} = 55$ Hz, BH_2).
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6)	$\delta[\text{ppm}] = -9,0$ (d, $^1J_{\text{BP}} = 55$ Hz, BH_2).

4.8 Umsetzung von $\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (**5**) mit Chalkogenen

4.8.1 Darstellung von $(\text{HO})_2\text{P}(\text{O})\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (**14**)

In ein Schlenkgefäß werden unter Schutzgas 50 mg (0,476 mmol) $\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (**5**) eingewogen. Dieses wird mit flüssigem Stickstoff eingefroren und die N_2 -Schutzgasatmosphäre im Vakuum entfernt. Das evakuierte Schlenkgefäß wird anschließend mit reinem Sauerstoff belüftet und das Reaktionsgemisch 4 Stunden bei Raumtemperatur belassen. Der Rückstand

wird mit 2 ml Acetonitril aufgenommen. Bei $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhält man Verbindung **14** in Form farbloser kristalliner Nadeln.

Ausbeute: 43 mg (0,281 mmol, 59 %)

Analytische Daten von **14**:

$^1\text{H-NMR}$ (d_6 -DMSO)	$\delta[\text{ppm}] = 6,3$ (s, br), $^{[*]}$ 2,06 (q, br, $^1J_{\text{HB}} = 103\text{ Hz}$, 2H, BH_2), 2,71 (s, 9H, NMe_3).
$^{31}\text{P-NMR}$ (d_6 -DMSO)	$\delta[\text{ppm}] = 56,1$ (q, br, $^1J_{\text{PB}} = 192\text{ Hz}$, PB).
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (d_6 -DMSO)	$\delta[\text{ppm}] = 56,1$ (q, br, $^1J_{\text{PB}} = 192\text{ Hz}$, PB).
$^{11}\text{B-NMR}$ (d_6 -DMSO)	$\delta[\text{ppm}] = -9,6$ (td, $^1J_{\text{BP}} = 192\text{ Hz}$, $^1J_{\text{BH}} = 103\text{ Hz}$, BH_2).
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (d_6 -DMSO)	$\delta[\text{ppm}] = -9,6$ (d, br, $^1J_{\text{BP}} = 192\text{ Hz}$).
MS (CI, NH_3)	m/z : 154 ($[\text{MH}]^+$, 34 %), 153 ($[\text{M}]^+$, 9 %).
HRMS	berechnet für $\text{C}_3\text{H}_{12}\text{N}_1\text{B}_1\text{P}_1\text{O}_3$: $m/z = 152,0648$; gefunden: $m/z = 152,0644$.
IR (KBr)	$\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 3015(\text{s})$, $2954(\text{s}, \text{OH})$, $2813(\text{vs})$, $2422(\text{s}, \text{BH})$, $2393(\text{s}, \text{BH})$, $2309(\text{m})$, $1635(\text{w})$, $1485(\text{s})$, $1467(\text{s})$, $1217(\text{vs}, \text{P=O})$, $1137(\text{w})$, $1102(\text{s})$, $1082(\text{s})$, $980(\text{m})$, $941(\text{s})$, $902(\text{m})$, $862(\text{s})$.

4.8.2 Darstellung von $\text{S=PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (**18**)

Zu einer Lösung von 61 mg (0,581 mmol) $\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (**5**) in CH_2Cl_2 gibt man bei Raumtemperatur ein Äquivalent gelben Schwefels (18,6 mg, 0,581 mmol). Die Lösung wird zwei Tage gerührt und anschließend über Kieselgur filtriert. Nach entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man **18** als weißen Feststoff.

Ausbeute: 66 mg (0,482mmol, 83 %)

[*] Aufgrund der Wechselwirkung der beiden OH-Gruppen mit den im d_6 -DMSO enthaltenen Wasserspuren handelt es sich bei dem Signal um das gemittelte Signal der OH-Gruppen und der Wasserprotonen. Die Lage des Signals variiert je nach Wassergehalt und ist deshalb konzentrationsabhängig.

Analytische Daten von **18**:

¹H-NMR (CD ₂ Cl ₂)	δ [ppm] = 2,18 (q, $^1J_{\text{HB}} = 109$ Hz, 2H, BH ₂), 2,91 (s, 9H, NMe ₃), 5,98 (d, br, $^1J_{\text{HP}} = 376$ Hz, 2H, (S)PH ₂).
³¹P-NMR (CD ₂ Cl ₂)	δ [ppm] = -45,6 (tq, $^1J_{\text{PH}} = 376$ Hz, $^1J_{\text{PB}} = 89$ Hz, (S)PH ₂).
³¹P{¹H}-NMR (CD ₂ Cl ₂)	δ [ppm] = -45,6 (q, $^1J_{\text{PB}} = 89$ Hz, (S)PH ₂).
¹¹B-NMR (CD ₂ Cl ₂)	δ [ppm] = -9,2 (dt, $^1J_{\text{BH}} = 109$ Hz, $^1J_{\text{BP}} = 89$ Hz, BH ₂).
¹¹B{¹H}-NMR (CD ₂ Cl ₂)	δ [ppm] = -9,2 (d, $^1J_{\text{BP}} = 89$ Hz, BH ₂).
MS (CI, NH ₃)	m/z : 138 ([MH] ⁺ , 100 %), 106 ([MH-S] ⁺ , 90 %).
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹] = 2996(w), 2945(w), 2435(vs, BH), 2372(vs, BH), 2295(vs, PH), 1483(vs), 1468(vs), 1406(w), 1248(m), 1151(s), 1069(vs), 1007(m), 978(m), 959(m), 914(s), 874(vs), 822(w), 656(vs, P=S), 562(vs).

4.8.3 Darstellung von Se=PH₂BH₂·NMe₃ (**19**)

61 mg (0,581 mmol) H₂PBH₂·NMe₃ (**5**) in CH₂Cl₂ gelöst werden mit der äquimolaren Menge rotem Selen (45,9 mg, 0,581 mmol) versetzt. Die Lösung wird zwei Tage gerührt, über Kieselgur filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man erhält Verbindung **19** als weißen Feststoff.

Ausbeute: 83mg (0,451 mmol, 78 %)

Analytische Daten von **19**:

¹H-NMR (CD ₂ Cl ₂)	δ [ppm] = 2,40 (q, $^1J_{\text{HB}} = 111$ Hz, 2H, BH ₂), 2,92 (s, 9H, NMe ₃), 5,04 (td, $^1J_{\text{HP}} = 372$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 4$ Hz, 2H, (Se)PH ₂).
³¹P-NMR (CD ₂ Cl ₂)	δ [ppm] = -84,5 (tq, $^1J_{\text{PH}} = 372$ Hz, $^1J_{\text{PB}} = 82$ Hz, (Se)PH ₂).
³¹P{¹H}-NMR (CD ₂ Cl ₂)	δ [ppm] = -84,5 (q, $^1J_{\text{PB}} = 82$ Hz, $^1J_{\text{PSe}} = 575$ Hz, (Se)PH ₂).
¹¹B-NMR (CD ₂ Cl ₂)	δ [ppm] = -9,2 (dt, $^1J_{\text{BH}} = 111$ Hz, $^1J_{\text{BP}} = 82$ Hz, BH ₂).
¹¹B{¹H}-NMR (CD ₂ Cl ₂)	δ [ppm] = -9,2 (d, $^1J_{\text{BP}} = 82$ Hz, BH ₂).

MS (CI, NH ₃)	m/z : 186 ([MH] ⁺ , 61 %), 106 ([MH-Se] ⁺ , 100 %).
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹] = 3007(w), 2993(w), 2942(w), 2435(vs, BH), 2369(vs, BH), 2301(s, PH), 1947(m), 1482(m), 1467(s), 1404(m), 1262(w), 1241(m), 1151(s), 1126(s), 1079(m), 1063(vs), 1004(m), 892(s), 872(s), 834(w), 443(s, P=Se).

4.9 Thermolyse von H₂PBH₂·NMe₃ (5)

40 mg (0,381 mmol) H₂PBH₂·NMe₃ (**5**) werden 12 Stunden bei 130-150 °C erhitzt. Es bildet sich ein trübes Öl von höher aggregierten Phosphanylboranverbindungen. Dieses wird mit *n*-Hexan versetzt und die überstehende Lösung anschließend abdekantiert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der weiße Rückstand in wenig C₆D₆ aufgenommen und NMR-spektroskopisch untersucht.

Analytische Daten von **20**:

¹H-NMR (C ₆ D ₆)	δ [ppm] = 1,55 (d, ⁴ J _{HP} = 2 Hz, NMe ₃), 3,41 (d, br, ¹ J _{HP} = 340 Hz, PH ₂).
³¹P-NMR (C ₆ D ₆)	δ [ppm] = -109,4 (t, br, ¹ J _{PH} = 340 Hz, PH ₂), -132,0 (s, br).
³¹P{¹H}-NMR (C ₆ D ₆)	δ [ppm] = -109,4 (s, br, PH ₂), -132,0 (s, br).
¹¹B{¹H}-NMR (C ₆ D ₆)	δ [ppm] = -6,8 (d, ¹ J _{BP} = 64 Hz, H ₂ B·NMe ₃), -37,2 (t, ¹ J _{BP} = 64 Hz, H ₂ B), -39,3 (t, ¹ J _{BP} = 65 Hz, H ₂ B).

4.10 Darstellung von



100 mg (0,279 mmol) [(CO)₅WPH₃] und 43 mg (0,283 mmol) H₃Al·dmap werden als Feststoffe miteinander vermischt und 3 ml Benzol, anschließend 3 ml *n*-Hexan einkondensiert. Man lässt vorsichtig auf Raumtemperatur erwärmen. Nach mehreren Tagen bilden sich gelbe kristalline Nadeln von Verbindung **24**.

Analytische Daten von **24**:

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6)	$\delta[\text{ppm}] = 1,76$ (s, 6H, NMe_2), 1,84 (s, 18H, NMe_2), 5,98 (d, $^1J_{\text{CH}} = 7$ Hz, 6H, =CH), 6,41 (d, $^1J_{\text{CH}} = 7$ Hz, 2H, =CH), 8,89 (d, $^1J_{\text{CH}} = 7$ Hz, 6H, =CH), 9,09 (d, $^1J_{\text{CH}} = 7$ Hz, 2H, =CH).
$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6)	$\delta[\text{ppm}] = -371,6$ (s, br, 1P), $-293,7$ (d, br, $^1J_{\text{PH}} = 252$ Hz, 3P).
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6)	$\delta[\text{ppm}] = -371,6$ (s, br, 1P), $-293,7$ (s, br, 3P).
IR (KBr)	$\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2929(\text{w})$, $2376(\text{w}, \text{BH})$, $2347(\text{w}, \text{PH})$, $2264(\text{w})$, $2079(\text{m}, \text{CO})$, $2056(\text{m}, \text{CO})$, $1913(\text{vs}, \text{CO})$, $2628(\text{s})$, $1740(\text{s})$, $1626(\text{s})$, $1546(\text{s})$, $1640(\text{s})$, $1445(\text{w})$, $1393(\text{w})$, $1231(\text{m})$, $1068(\text{m})$, $1011(\text{s})$, $949(\text{w})$, $809(\text{s})$, $596(\text{s})$, $583(\text{s})$.

5 Kristallstrukturuntersuchungen

5.1 Allgemeines

Alle angefertigten Röntgenstrukturanalysen wurden entweder von Herrn Prof. Dr. M. Scheer oder der Kristallographischen Abteilung der Universität Regensburg (Dr. M. Zabel) angefertigt.

Die Messungen zu den Kristallstrukturanalysen der vorliegenden Arbeit wurden auf einem STOE IPDS- oder einem OXFORD Diffraction Gemini R Ultra CCD-Diffraktometer durchgeführt. Als Strahlungsquelle diente jeweils eine Röntgenröhre mit Mo-Anode, Ag-Anode und Cu-Anode und nachgeschaltetem Graphitmonochromator (Mo- K_{α} : $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$, Ag- K_{α} : $\lambda = 0,56087 \text{ \AA}$, Cu- K_{α} : $\lambda = 1,54180 \text{ \AA}$).

Die Kristallstrukturuntersuchungen gliedern sich in folgende Punkte:

1. Bestimmung der Gitterkonstanten mit Hilfe der Orientierungsparameter von bis zu 600 Reflexen aus mehreren Aufnahmen mit dem Flächendetektor STOE IPDS oder OXFORD Diffraction Gemini R Ultra CCD.
2. Bestimmung der Reflexintensitäten durch Setzen einer dem Reflexprofil entsprechenden Integrationsbox.
3. Strukturbestimmung mit den Programmsystemen SIR-97 ^[62] SHELXS-97 ^[63], SHELXL-97 ^[64] an einem SGI System. Die Atomformfaktoren wurden, soweit sie nicht Bestandteil der zitierten Programme sind, von *Cromer* und *Mann* übernommen.^[65]
 - a) Datenreduktion:
Skalierung der aus den Rohdaten berechneten F -Werte anhand der Referenzreflexe. Die Reflexintensitäten wurden durch Anwendung einer Lorentz- und Polarisationskorrektur umgerechnet. In einigen Fällen erfolgte eine zusätzliche numerische Absorptionskorrektur. Über symmetrieäquivalente Reflexe wurde gemittelt.
 - b) Lösung der Kristallstruktur mit Hilfe von Patterson- oder direkten Methoden und anschließenden Fouriersynthesen.

- c) Optimierung der Atomparameter gegen F_o^2 nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit gleichzeitiger Verfeinerung aller Parameter. Dabei wird folgende Gewichtungsfunktion verwendet.

$$\frac{1}{w} = \sigma^2 F_o^2 + (aP)^2 + bP \quad \text{mit} \quad P = \frac{\max(F_o^2, 0) + 2F_c^2}{3}$$

Die Werte für die Parameter a und b werden bei Anwendung des Programms SHELXL-99 automatisch ermittelt und angepasst.

Für die ermittelten Gütewerte gilt:

$$R_1 = \frac{\sum \|F_o\| - \|F_c\|}{\sum \|F_o\|} \quad wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}}$$

Nach der von *Debye* ^[66] und *Waller* ^[67] abgeleiteten Theorie wird der Atomformfaktor f_o , der sich auf ruhende Atome bezieht, mit einem temperaturabhängigen Faktor korrigiert:

$$f = f_o \exp\left(-8\pi^2 U \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right)$$

Der Temperaturfaktor U lässt sich durch folgende Beziehung mit der Auslenkung u des Atoms senkrecht zur reflektierenden Netzebene in Verbindung setzen:

$$U = \langle u^2 \rangle$$

Realistischer ist es, für die Atome im Kristall anisotrope Schwingungen zuzulassen. Dargestellt wird die anisotrope Schwingung eines Atoms durch ein Schwingungsellipsoid. Letzteres wird durch sechs Komponenten (U_{ij}) eines Tensors in seiner räumlichen Lage beschrieben.

Der Koeffizient U_{eq} ist als Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors definiert:

$$U_{eq} = \frac{1}{3} \left(\sum_{i=1}^3 \left\{ \sum_{j=1}^3 U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j \right\} \right)$$

a_i, a_j : Gitterkonstanten

Die Abbildungen der Molekülstrukturen wurden mit Hilfe des Programms SCHAKAL 99 angefertigt.^[68] In den folgenden Tabellen sind die U_{iso} -, U_{ij} - und U_{eq} - Werte in [\AA^2] angegeben.

5.2 [Wl₂(CO)₄(H₂PBH₂·NMe₃)] (2)

Verbindung **2** kristallisiert in Form gelber Plättchen aus Dichlormethan. Die Lagen der W-, P-, B-, N-, I-, C- und O-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die phosphor- und borgebundenen Wasserstoffatome wurden lokalisiert und isotrop verfeinert. Die Koordinaten der übrigen Wasserstoffatome wurden für idealisierte Positionen berechnet.

Summenformel	B ₁ C ₇ H ₁₃ I ₂ N ₁ O ₄ P ₁ W ₁
Molekulargewicht [g/mol]	654,60
Kristalldimensionen [mm]	0,04 × 0,20 × 0,30
Messtemperatur [K]	203(2)
Kristallsystem	monoklin
Diffraktometer	STOE-IPDS
Strahlungsart	Ag K _α
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Zelldimensionen	<i>a</i> = 7,073(2) Å <i>b</i> = 19,496(4) Å <i>c</i> = 12,120(2) Å <i>β</i> = 98,50(3)° <i>V</i> = 1652,9(6) Å ³
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	2,631
<i>μ</i> (Ag-K _α) [mm ⁻¹]	5,792
Messbereich 2 θ [°]	3,2 - 42,0
Gemessene Reflexe	10857
Unabhängige Reflexe	3509 [<i>R</i> _{int} = 0,1267]
Unabhängige Reflexe mit <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	3208
Parameter	173
GOF on <i>F</i> ²	1,150
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (beobachtete Reflexe)	0,0424 / 0,1140
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (alle Reflexe)	0,0461 / 0,1166
min. / max. Restelektronendichte [e ⁻ Å ⁻³]	-2,67; 2,13

Lageparameter und Schwingungstensoren U_{eq} bzw. U_{iso} (\AA^2) in **2**

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq} bzw. U_{iso}
W1	0,28624(3)	0,64497(1)	0,15210(2)	0,0215(1)
I1	0,36492(7)	0,59988(3)	−0,05971(4)	0,0348(2)
I2	−0,08841(7)	0,68096(2)	0,04358(4)	0,0348(2)
P1	0,1708(3)	0,52264(9)	0,18646(14)	0,0268(5)
O1	0,3527(10)	0,7865(3)	0,0300(5)	0,0483(19)
O2	0,5559(10)	0,7298(3)	0,3298(5)	0,0464(19)
O3	0,6664(9)	0,5595(3)	0,2220(5)	0,0428(17)
O4	0,0383(10)	0,6644(4)	0,3473(5)	0,0479(19)
N1	0,1848(10)	0,4134(3)	0,3658(5)	0,0318(17)
C1	0,3308(11)	0,7354(4)	0,0735(6)	0,0324(19)
C2	0,4546(11)	0,6987(4)	0,2666(6)	0,0307(19)
C3	0,5292(10)	0,5899(3)	0,1943(6)	0,0283(17)
C4	0,1283(12)	0,6585(4)	0,2782(6)	0,0348(19)
C5	−0,0297(15)	0,4076(6)	0,3591(9)	0,058(3)
C6	0,2680(15)	0,3964(4)	0,4821(6)	0,044(3)
C7	0,257(2)	0,3632(4)	0,2904(9)	0,062(4)
B1	0,2430(15)	0,4901(5)	0,3406(7)	0,038(3)

Koeffizienten U_{ij} (\AA^2) der Schwingungstensoren in **2**

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
W1	0,0248(2)	0,0241(2)	0,0169(2)	0,0002(1)	0,0074(1)	−0,0017(1)
I1	0,0417(3)	0,0433(3)	0,0217(2)	−0,0057(2)	0,0123(2)	−0,0024(2)
I2	0,0288(3)	0,0397(3)	0,0355(3)	0,0045(2)	0,0031(2)	0,0027(2)
P1	0,0317(9)	0,0278(8)	0,0223(7)	0,0016(6)	0,0086(6)	−0,0022(6)
O1	0,057(4)	0,039(3)	0,048(3)	0,017(3)	0,005(3)	−0,009(3)
O2	0,055(4)	0,055(3)	0,028(3)	−0,008(2)	0,002(3)	−0,012(3)
O3	0,039(3)	0,044(3)	0,046(3)	0,008(3)	0,008(3)	0,012(2)
O4	0,051(4)	0,059(3)	0,040(3)	−0,003(3)	0,028(3)	0,003(3)
N1	0,043(3)	0,033(3)	0,022(3)	0,002(2)	0,013(3)	0,000(3)
C1	0,042(4)	0,033(3)	0,024(3)	0,005(3)	0,011(3)	−0,006(3)
C2	0,039(4)	0,032(3)	0,022(3)	0,000(3)	0,008(3)	−0,002(3)
C3	0,030(3)	0,033(3)	0,023(3)	−0,005(3)	0,008(3)	−0,006(3)
C4	0,047(4)	0,035(3)	0,025(3)	−0,006(3)	0,014(3)	0,001(3)
C5	0,049(5)	0,077(7)	0,047(5)	0,021(5)	0,008(4)	−0,013(5)
C6	0,069(6)	0,039(4)	0,024(3)	0,013(3)	0,005(4)	0,005(4)
C7	0,115(10)	0,034(4)	0,047(5)	0,000(4)	0,041(6)	0,013(5)
B1	0,063(6)	0,032(4)	0,018(3)	0,002(3)	0,004(4)	−0,009(4)

5.3 [WBr₂(CO)₄(H₂PBH₂·NMe₃)] (3a)

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **3a** erhält man durch vorsichtiges entfernen des Lösungsmittels. Dazu wird der Diethylether bis zur beginnenden Kristallisation langsam im CO-Gasstrom verblasen. Verbindung **3a** kristallisiert in Form flacher, gelber Prismen. Die Lagen der W-, P-, B-, N-, Br-, C- und O-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die phosphor- und borgebundenen Wasserstoffatome wurden lokalisiert und isotrop verfeinert. Die Koordinaten der übrigen Wasserstoffatome wurden für idealisierte Positionen berechnet.

Summenformel	B ₁ Br ₂ C ₇ H ₁₃ N ₁ O ₄ P ₁ W ₁
Molekulargewicht [g/mol]	560,60
Kristalldimensionen [mm]	0,01 × 0,04 × 0,20
Messtemperatur [K]	150(1)
Kristallsystem	monoklin
Diffraktometer	Oxford Gemini-CCD
Strahlungsart	Cu K _α
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Zelldimensionen	<i>a</i> = 10,128(1) Å <i>b</i> = 12,263(1) Å <i>c</i> = 13,471(1) Å <i>β</i> = 113,86(1)° <i>V</i> = 1530,1(1) Å ³
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	2,434
<i>μ</i> (Cu-K _α) [mm ⁻¹]	21,135
Messbereich 2 θ [°]	9,6 - 102,4
Gemessene Reflexe	7564
Unabhängige Reflexe	1644 [<i>R</i> _{int} = 0,0277]
Unabhängige Reflexe mit <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	1407
Parameter	169
GOF on <i>F</i> ²	0,965
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (beobachtete Reflexe)	0,0205 / 0,0471
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (alle Reflexe)	0,0252 / 0,0477
min. / max. Restelektronendichte [e ⁻ Å ⁻³]	-0,505; 0,654

Lageparameter und Schwingungstensoren U_{eq} bzw. U_{iso} (\AA^2) in **3a**

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq} bzw. U_{iso}
W1	0,33564(3)	0,62157(2)	0,11012(2)	0,0234(1)
Br1	0,28253(6)	0,47985(5)	−0,04798(5)	0,0327(2)
Br2	0,10456(6)	0,72967(5)	−0,02454(4)	0,0312(2)
P1	0,18154(17)	0,50281(13)	0,17629(12)	0,0280(6)
O1	0,4661(4)	0,7483(4)	−0,0381(3)	0,0393(17)
O2	0,6240(5)	0,7223(3)	0,2751(3)	0,0407(17)
O3	0,2326(4)	0,7736(3)	0,2539(3)	0,0351(17)
O4	0,5447(5)	0,4307(4)	0,2365(4)	0,0466(17)
N1	0,1548(5)	0,4215(4)	0,3792(3)	0,0270(17)
C1	0,4210(6)	0,7040(5)	0,0138(4)	0,028(2)
C2	0,5168(7)	0,6882(5)	0,2161(5)	0,031(3)
C3	0,4699(7)	0,4986(5)	0,1899(5)	0,031(2)
C4	0,2756(6)	0,7201(5)	0,2052(5)	0,028(2)
C5	0,2279(7)	0,4257(6)	0,5002(4)	0,045(3)
C6	0,1384(7)	0,3045(5)	0,3442(5)	0,039(3)
C7	0,0085(6)	0,4713(5)	0,3443(5)	0,035(2)
B1	0,2546(8)	0,4879(7)	0,3337(6)	0,033(3)

Koeffizienten U_{ij} (\AA^2) der Schwingungstensoren in **3a**

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
W1	0,0268(2)	0,0188(2)	0,0276(2)	0,0009(1)	0,0142(1)	−0,0007(1)
Br1	0,0363(4)	0,0286(4)	0,0366(4)	−0,0060(3)	0,0182(3)	−0,0001(3)
Br2	0,0329(4)	0,0290(4)	0,0317(4)	0,0044(3)	0,0131(3)	0,0051(3)
P1	0,0298(10)	0,0272(11)	0,0293(9)	0,0006(8)	0,0144(7)	−0,0046(8)
O1	0,042(3)	0,046(3)	0,036(3)	0,012(2)	0,022(2)	−0,005(2)
O2	0,035(3)	0,042(3)	0,040(3)	0,000(2)	0,010(2)	−0,007(2)
O3	0,039(3)	0,025(3)	0,042(3)	−0,004(2)	0,017(2)	0,008(2)
O4	0,051(3)	0,031(3)	0,065(3)	0,019(3)	0,031(3)	0,018(3)
N1	0,034(3)	0,027(3)	0,024(3)	0,000(2)	0,016(2)	−0,001(3)
C1	0,025(4)	0,031(4)	0,022(4)	0,002(3)	0,004(3)	0,015(3)
C2	0,041(5)	0,024(4)	0,040(4)	0,014(3)	0,029(4)	0,017(4)
C3	0,038(4)	0,023(4)	0,045(4)	−0,002(4)	0,029(3)	−0,008(4)
C4	0,024(4)	0,025(4)	0,033(4)	0,006(3)	0,010(3)	0,002(3)
C5	0,046(4)	0,064(5)	0,032(4)	0,010(3)	0,022(3)	0,002(4)
C6	0,046(4)	0,033(5)	0,049(4)	0,007(3)	0,031(3)	0,001(3)
C7	0,037(4)	0,033(4)	0,045(4)	0,003(3)	0,026(3)	−0,003(3)
B1	0,032(5)	0,033(5)	0,037(5)	0,002(4)	0,018(4)	0,000(4)

5.4 [WBr₂(CO)₃(H₂PBH₂·NMe₃)]₂ (3b)

Verbindung **3b** kristallisiert in Form gelber Stäbchen aus Toluol. Die Lagen der W-, P-, B-, N-, Br-, C- und O-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die phosphor- und borgebundenen Wasserstoffatome wurden lokalisiert und isotrop verfeinert. Die Koordinaten der übrigen Wasserstoffatome wurden für idealisierte Positionen berechnet.

Summenformel	B ₂ Br ₄ C ₁₉ H ₃₄ N ₂ O ₆ P ₂ W ₂ ,
Molekulargewicht [g/mol]	1157,32
Kristalldimensionen [mm]	0,22 × 0,05 × 0,05
Messtemperatur [K]	173(1)
Kristallsystem	monoklin
Diffraktometer	STOE-IPDS
Strahlungsart	Mo K _α
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Zelldimensionen	<i>a</i> = 15,359(2) Å <i>b</i> = 16,241(2) Å <i>c</i> = 14,202(2) Å <i>β</i> = 98,74(2)° <i>V</i> = 3501,7(5) Å ³
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	2,195
<i>μ</i> (Mo-K _α) [mm ⁻¹]	11,252
Messbereich 2 θ [°]	3,84 - 51,6
Gemessene Reflexe	26309
Unabhängige Reflexe	6742 [<i>R</i> _{int} = 0,0555]
Unabhängige Reflexe mit <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	4453
Parameter	358
GOF on <i>F</i> ²	0,804
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (beobachtete Reflexe)	0,0291 / 0,0575
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (alle Reflexe)	0,0575 / 0,0617
min. / max. Restelektronendichte [e ⁻ Å ⁻³]	-0,692; 1,765

Lageparameter und Schwingungstensoren U_{eq} bzw. U_{iso} (\AA^2) in **3b**

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq} bzw. U_{iso}
W1	0,64725(2)	0,17056(2)	0,96469(2)	0,0307(1)
W2	0,83899(2)	0,34759(2)	1,04715(2)	0,0328(1)
Br1	0,72019(5)	0,30391(5)	0,89399(6)	0,0438(3)
Br2	0,75465(5)	0,22319(5)	1,12234(6)	0,0444(3)
Br3	0,79332(5)	0,09560(5)	0,93376(6)	0,0469(3)
Br4	0,70438(5)	0,43810(6)	1,08412(6)	0,0489(3)
P1	0,58579(13)	0,12573(12)	0,79869(14)	0,0345(6)
P2	0,90959(13)	0,38593(14)	1,21182(16)	0,0393(6)
O1	0,4848(4)	0,2873(3)	0,9035(4)	0,0487(19)
O2	0,5337(4)	0,1675(4)	1,1311(4)	0,0551(19)
O3	0,5897(4)	−0,0130(3)	0,9815(5)	0,053(2)
O4	0,9899(4)	0,2160(3)	1,0995(5)	0,056(2)
O5	0,9460(4)	0,3353(4)	0,8761(5)	0,066(3)
O6	0,9157(4)	0,5248(3)	1,0313(5)	0,057(2)
N1	0,4277(4)	0,0562(4)	0,6713(4)	0,0339(17)
N2	1,0742(4)	0,4466(4)	1,3348(5)	0,0386(19)
C1	0,5426(5)	0,2424(5)	0,9274(6)	0,039(3)
C2	0,5742(5)	0,1697(5)	1,0697(6)	0,041(2)
C3	0,6094(5)	0,0546(5)	0,9775(6)	0,037(3)
C4	0,4386(6)	0,1125(5)	0,5930(6)	0,049(3)
C5	0,4732(5)	−0,0222(5)	0,6563(6)	0,042(3)
C6	0,3312(5)	0,0385(6)	0,6668(7)	0,052(3)
C7	0,9364(6)	0,2660(5)	1,0790(7)	0,048(3)
C8	0,9072(5)	0,3394(5)	0,9396(6)	0,048(3)
C9	0,8891(5)	0,4585(5)	1,0348(6)	0,041(3)
C10	1,0618(6)	0,3929(6)	1,4160(6)	0,053(3)
C11	1,0324(6)	0,5287(5)	1,3462(7)	0,056(3)
C12	1,1712(5)	0,4590(6)	1,3368(7)	0,059(3)
B1	0,4602(6)	0,0943(6)	0,7737(7)	0,040(3)
B2	1,0376(6)	0,4062(7)	1,2341(8)	0,044(3)
C13	0,2729(7)	0,1910(6)	0,0990(9)	0,071(4)
C14	0,3071(6)	0,1948(6)	0,0136(10)	0,070(4)
C15	0,2746(6)	0,2512(6)	−0,0586(9)	0,071(4)
C16	0,2093(7)	0,3043(5)	−0,0416(9)	0,064(4)
C17	0,1768(8)	0,3001(7)	0,0432(10)	0,076(5)
C18	0,2067(7)	0,2450(6)	0,1114(9)	0,073(4)
C19	0,3077(8)	0,1311(7)	0,1779(10)	0,090(5)

Koeffizienten U_{ij} (\AA^2) der Schwingungstensoren in **3b**

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
W1	0,0299(1)	0,0364(2)	0,0254(2)	0,0002(1)	0,0028(1)	-0,0045(1)
W2	0,0304(2)	0,0393(2)	0,0283(2)	-0,0011(1)	0,0037(1)	-0,0057(1)
Br1	0,0467(4)	0,0521(5)	0,0296(4)	0,0073(3)	-0,0037(3)	-0,0184(4)
Br2	0,0456(4)	0,0578(5)	0,0276(4)	0,0053(4)	-0,0018(3)	-0,0194(4)
Br3	0,0331(4)	0,0692(5)	0,0386(5)	0,0066(4)	0,0062(3)	0,0080(4)
Br4	0,0365(4)	0,0702(5)	0,0409(5)	0,0066(4)	0,0086(4)	0,0098(4)
P1	0,0340(10)	0,0431(11)	0,0263(10)	-0,0021(8)	0,0039(8)	-0,0031(8)
P2	0,0343(10)	0,0532(12)	0,0301(11)	-0,0055(10)	0,0043(9)	-0,0020(9)
O1	0,044(3)	0,045(3)	0,055(4)	-0,005(3)	0,001(3)	0,004(3)
O2	0,057(3)	0,072(4)	0,040(3)	-0,009(3)	0,019(3)	-0,009(3)
O3	0,058(4)	0,036(3)	0,068(4)	0,009(3)	0,021(3)	-0,001(3)
O4	0,047(3)	0,041(3)	0,080(5)	-0,003(3)	0,006(3)	0,003(3)
O5	0,065(4)	0,092(5)	0,046(4)	-0,014(4)	0,028(3)	-0,017(4)
O6	0,053(4)	0,036(3)	0,084(5)	0,011(3)	0,015(3)	-0,004(3)
N1	0,034(3)	0,041(3)	0,026(3)	-0,002(3)	0,002(3)	-0,005(3)
N2	0,034(3)	0,042(3)	0,039(4)	-0,008(3)	0,003(3)	0,004(3)
C1	0,046(5)	0,035(4)	0,035(5)	0,000(3)	0,006(4)	-0,007(4)
C2	0,046(4)	0,044(4)	0,032(4)	-0,003(4)	0,001(4)	-0,005(4)
C3	0,032(4)	0,045(5)	0,036(5)	0,004(4)	0,011(3)	-0,002(3)
C4	0,054(5)	0,048(5)	0,042(5)	-0,002(4)	-0,005(4)	0,000(4)
C5	0,038(4)	0,038(4)	0,048(5)	-0,004(4)	0,003(4)	-0,004(3)
C6	0,032(4)	0,069(6)	0,055(6)	-0,014(5)	0,004(4)	-0,005(4)
C7	0,049(5)	0,046(5)	0,048(5)	-0,014(4)	0,008(4)	-0,020(4)
C8	0,047(4)	0,055(5)	0,041(5)	-0,011(4)	0,003(4)	-0,009(4)
C9	0,035(4)	0,046(5)	0,043(5)	0,000(4)	0,009(4)	0,004(3)
C10	0,048(5)	0,072(6)	0,038(5)	0,005(4)	0,002(4)	0,005(4)
C11	0,053(5)	0,053(5)	0,058(6)	-0,013(4)	-0,005(5)	0,005(4)
C12	0,035(5)	0,084(7)	0,055(6)	-0,019(5)	-0,001(4)	-0,001(4)
B1	0,034(5)	0,050(5)	0,035(5)	-0,008(4)	0,007(4)	-0,004(4)
B2	0,033(5)	0,056(6)	0,040(6)	-0,016(5)	0,000(4)	-0,006(4)
C13	0,072(7)	0,048(6)	0,088(9)	0,004(5)	-0,001(6)	-0,008(5)
C14	0,046(5)	0,044(5)	0,115(10)	-0,020(6)	-0,007(6)	0,006(4)
C15	0,052(6)	0,060(6)	0,101(9)	-0,009(6)	0,013(6)	-0,006(5)
C16	0,064(6)	0,041(5)	0,085(8)	0,004(5)	0,003(6)	0,002(4)
C17	0,070(7)	0,061(6)	0,098(10)	0,004(6)	0,019(7)	0,000(5)
C18	0,066(7)	0,066(6)	0,086(9)	-0,011(6)	0,011(6)	-0,001(5)
C19	0,090(8)	0,067(7)	0,110(11)	-0,008(7)	0,003(8)	0,008(6)

5.5 [WBr₂(CO)₃(H₂PBH₂·NMe₃)₂] (3c)

Verbindung **3c** kristallisiert als farblose Plättchen aus einem THF/*n*-Hexan-Gemisch. Die Lagen der W-, P-, B-, N-, Br-, C- und O-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die phosphor- und borgebundenen Wasserstoffatome wurden lokalisiert und isotrop verfeinert. Die Koordinaten der übrigen Wasserstoffatome wurden für idealisierte Positionen berechnet.

Summenformel	B ₂ Br ₂ C ₉ H ₂₆ N ₂ O ₃ P ₂ W ₁
Molekulargewicht [g/mol]	637,52
Kristalldimensionen [mm]	0,02 × 0,06 × 0,20
Diffraktometer	STOE-IPDS
Strahlungsart	Mo K _α
Messtemperatur [K]	100(1)
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbca</i>
Zelldimensionen	<i>a</i> = 17,442(4) Å <i>b</i> = 12,378(3) Å <i>c</i> = 19,730(4) Å <i>V</i> = 4259,7(17) Å ³
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	8
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1,988
μ(Mo-K _α) [mm ⁻¹]	9,332
Messbereich 2θ [°]	4,2 - 50,0
Gemessene Reflexe	19007
Unabhängige Reflexe	3753 [R _{int} = 0,1221]
Unabhängige Reflexe mit <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	2981
Parameter	228
GOF on <i>F</i> ²	1,029
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (beobachtete Reflexe)	0,0425 / 0,0977
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (alle Reflexe)	0,0589 / 0,1045
min. / max. Restelektronendichte [e ⁻ Å ⁻³]	-1,33; 1,86

Lageparameter und Schwingungstensoren U_{eq} bzw. U_{iso} (\AA^2) in **3c**

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq} bzw. U_{iso}
W1	0,08686(2)	0,35490(3)	0,13619(1)	0,0294(1)
Br1	−0,02419(6)	0,25392(8)	0,06728(4)	0,0430(3)
Br2	−0,00962(5)	0,51951(7)	0,14898(4)	0,0317(3)
P1	0,12392(14)	0,4340(2)	0,02166(10)	0,0393(8)
P2	−0,00170(13)	0,2977(2)	0,23104(9)	0,0322(7)
O1	0,1951(4)	0,5447(7)	0,1804(4)	0,054(3)
O2	0,1967(4)	0,2669(7)	0,2481(3)	0,059(3)
O3	0,1829(5)	0,1719(6)	0,0669(4)	0,069(3)
N1	0,2474(4)	0,4780(6)	−0,0819(3)	0,032(2)
N2	−0,0661(4)	0,3880(7)	0,3598(3)	0,032(2)
C1	0,1579(5)	0,4744(8)	0,1632(4)	0,037(3)
C2	0,1542(5)	0,2996(8)	0,2070(4)	0,040(3)
C3	0,1492(6)	0,2385(9)	0,0933(5)	0,048(3)
C11	0,2107(5)	0,5850(8)	−0,0924(5)	0,042(3)
C12	0,2189(6)	0,4010(9)	−0,1342(4)	0,045(3)
C13	0,3316(5)	0,4906(11)	−0,0893(5)	0,053(4)
C21	−0,1051(6)	0,2873(9)	0,3760(5)	0,045(3)
C22	−0,0437(5)	0,4447(8)	0,4250(4)	0,039(3)
C23	−0,1206(6)	0,4619(9)	0,3233(4)	0,045(3)
B1	0,2308(6)	0,4305(10)	−0,0072(5)	0,037(3)
B2	0,0121(6)	0,3745(10)	0,3179(5)	0,033(3)

Koeffizienten U_{ij} (\AA^2) der Schwingungstensoren in **3c**

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
W1	0,0349(2)	0,0294(2)	0,0238(2)	0,0011(1)	0,0038(1)	0,0062(2)
Br1	0,0537(6)	0,0382(5)	0,0370(4)	−0,0083(4)	0,0008(4)	−0,0076(5)
Br2	0,0301(4)	0,0321(5)	0,0328(4)	−0,0003(3)	−0,0010(3)	0,0050(4)
P1	0,0353(13)	0,0513(16)	0,0313(10)	0,0128(10)	0,0087(9)	0,0128(12)
P2	0,0370(12)	0,0306(12)	0,0290(10)	−0,0003(8)	0,0045(9)	−0,0006(11)
O1	0,036(4)	0,049(5)	0,078(5)	−0,022(4)	−0,001(3)	−0,007(4)
O2	0,054(4)	0,079(6)	0,045(4)	0,014(4)	−0,002(3)	0,035(4)
O3	0,097(6)	0,030(4)	0,079(5)	0,005(4)	0,053(5)	0,025(5)
N1	0,025(4)	0,028(4)	0,043(4)	0,007(3)	0,001(3)	0,002(3)
N2	0,030(4)	0,037(4)	0,030(3)	−0,006(3)	0,006(3)	−0,003(3)
C1	0,029(5)	0,044(6)	0,038(4)	0,003(4)	0,013(4)	0,009(5)
C2	0,041(5)	0,041(6)	0,039(4)	0,002(4)	0,012(4)	0,007(5)
C3	0,052(6)	0,042(6)	0,049(5)	0,017(5)	0,010(5)	0,009(5)
C11	0,040(5)	0,040(6)	0,047(5)	0,008(4)	−0,004(4)	0,004(5)
C12	0,050(6)	0,054(7)	0,031(4)	−0,007(4)	−0,001(4)	0,000(5)
C13	0,025(5)	0,078(8)	0,056(5)	0,020(5)	0,008(4)	0,002(5)
C21	0,039(5)	0,046(6)	0,051(5)	−0,008(4)	0,020(4)	−0,004(5)
C22	0,032(5)	0,045(6)	0,039(4)	−0,003(4)	0,009(4)	0,002(4)
C23	0,043(6)	0,054(7)	0,038(4)	0,000(4)	0,001(4)	0,023(5)
B1	0,028(5)	0,049(7)	0,033(5)	0,010(4)	0,000(4)	−0,002(5)
B2	0,027(5)	0,041(7)	0,031(4)	−0,001(4)	0,000(4)	−0,004(5)

5.6 $[\text{Me}_3\text{NH}]^+[\text{WBr}_3(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3)]^- \cdot \text{THF}$ ($[\text{Me}_3\text{NH}]^+[\text{3d}]^- \cdot \text{THF}$)

($[\text{Me}_3\text{NH}]^+[\text{3d}]^- \cdot \text{THF}$) kristallisiert aus der von **3c** erhaltenen THF/*n*-Hexan-Lösung als orangefarbene Plättchen mit einem Molekül THF pro Formeleinheit. Die Lagen der W-, P-, B-, N-, Br-, C- und O-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die phosphor-, bor- und stickstoffgebundenen Wasserstoffatome wurden lokalisiert und isotrop verfeinert. Die Koordinaten der übrigen Wasserstoffatome wurden für idealisierte Positionen berechnet.

Summenformel	$\text{B}_1\text{Br}_3\text{C}_{13}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_1\text{W}_1$
Molekulargewicht [g/mol]	744,72
Kristalldimensionen [mm]	$0,06 \times 0,20 \times 0,30$
Diffraktometer	STOE-IPDS
Strahlungsart	Ag K_α
Messtemperatur [K]	203(2)
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zelldimensionen	$a = 10,527(2) \text{ \AA}$ $b = 10,635(2) \text{ \AA}$ $c = 12,071(2) \text{ \AA}$ $\alpha = 103,20(3)^\circ$ $\beta = 97,66(3)^\circ$ $\gamma = 103,70(3)^\circ$ $V = 1252,9(5) \text{ \AA}^3$
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1,974
$\mu(\text{Ag-K}_\alpha)$ [mm ⁻¹]	5,088
Messbereich 2θ [°]	2,8 - 44,8
Gemessene Reflexe	9466
Unabhängige Reflexe	5986 [$R_{\text{int}} = 0,0344$]
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	5316
Parameter	252
GOF on F^2	1,063
R_1 / wR_2 (beobachtete Reflexe)	0,0364 / 0,0927
R_1 / wR_2 (alle Reflexe)	0,0425 / 0,0971
min. / max. Restelektronendichte [e ⁻ Å ⁻³]	-2,71; 2,26

Lageparameter und Schwingungstensoren U_{eq} bzw. U_{iso} (\AA^2) in $([\text{Me}_3\text{NH}]^+[\mathbf{3d}]^- \cdot \text{THF})$

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq} bzw. U_{iso}
W	0,28279(2)	0,24418(2)	0,31829(1)	0,0272(1)
Br1	0,04931(6)	0,05508(6)	0,26093(5)	0,0411(2)
Br2	0,39855(6)	0,04781(6)	0,25878(5)	0,0419(2)
Br3	0,30580(7)	0,19476(7)	0,52769(5)	0,0480(2)
P	0,24108(16)	0,18994(16)	0,10108(12)	0,0380(4)
O1	0,5803(5)	0,4033(5)	0,4292(5)	0,0544(17)
O2	0,3270(6)	0,5157(5)	0,2520(5)	0,063(2)
O3	0,1088(6)	0,4149(6)	0,4406(5)	0,0613(17)
N	0,3651(6)	0,2259(5)	−0,1045(4)	0,0409(14)
C1	0,4733(6)	0,3462(5)	0,3887(5)	0,0373(16)
C2	0,3138(7)	0,4143(5)	0,2743(5)	0,0402(18)
C3	0,1750(6)	0,3535(6)	0,3972(5)	0,0383(16)
C4	0,2576(11)	0,2859(12)	−0,1467(7)	0,081(4)
C5	0,4917(9)	0,2846(8)	−0,1408(6)	0,059(2)
C6	0,3228(8)	0,0805(7)	−0,1627(6)	0,056(2)
B	0,3956(8)	0,2549(8)	0,0338(6)	0,050(2)
N1	0,1924(6)	0,8437(5)	0,3947(5)	0,0465(16)
C101	0,3144(10)	0,8260(11)	0,4584(9)	0,082(4)
C102	0,0855(11)	0,8376(12)	0,4628(11)	0,090(4)
C103	0,1487(10)	0,7440(8)	0,2783(8)	0,072(3)
O4	0,8872(9)	0,4834(8)	0,1742(9)	0,108(4)
C7	0,889(2)	0,3843(14)	0,0807(17)	0,150(9)
C8	0,8204(13)	0,2496(10)	0,0949(11)	0,090(4)
C9	0,7866(12)	0,2819(10)	0,2122(10)	0,084(4)
C10	0,8043(16)	0,4271(11)	0,2436(11)	0,102(5)

Koeffizienten U_{ij} (\AA^2) der Schwingungstensoren in $([\text{Me}_3\text{NH}]^+[\mathbf{3d}]^- \cdot \text{THF})$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
W	0,0280(1)	0,0280(1)	0,0276(1)	0,0107(1)	0,0086(1)	0,0066(1)
Br1	0,0290(3)	0,0438(3)	0,0492(3)	0,0171(2)	0,0086(2)	0,0026(2)
Br2	0,0425(3)	0,0386(3)	0,0506(3)	0,0123(2)	0,0162(2)	0,0183(2)
Br3	0,0575(4)	0,0609(3)	0,0303(2)	0,0207(2)	0,0111(2)	0,0157(3)
P	0,0356(8)	0,0468(7)	0,0298(6)	0,0140(5)	0,0083(5)	0,0036(6)
O1	0,037(3)	0,051(3)	0,066(3)	0,008(2)	0,002(2)	0,007(2)
O2	0,075(4)	0,050(3)	0,084(4)	0,038(3)	0,037(3)	0,026(3)
O3	0,061(3)	0,064(3)	0,069(3)	0,015(2)	0,029(3)	0,030(3)
N	0,048(3)	0,042(2)	0,032(2)	0,0101(17)	0,0121(19)	0,009(2)
C1	0,035(3)	0,034(2)	0,043(3)	0,010(2)	0,008(2)	0,010(2)
C2	0,053(4)	0,030(2)	0,050(3)	0,023(2)	0,025(3)	0,015(2)
C3	0,041(3)	0,037(2)	0,042(3)	0,013(2)	0,016(2)	0,014(2)
C4	0,109(8)	0,121(8)	0,050(4)	0,046(5)	0,029(4)	0,074(7)
C5	0,065(5)	0,060(4)	0,041(3)	0,012(3)	0,021(3)	−0,008(3)
C6	0,052(4)	0,047(3)	0,059(4)	0,002(3)	0,017(3)	0,005(3)
B	0,044(4)	0,063(4)	0,031(3)	0,011(3)	0,010(3)	−0,006(3)
N1	0,049(3)	0,039(2)	0,062(3)	0,025(2)	0,016(2)	0,018(2)
C101	0,064(6)	0,086(6)	0,103(7)	0,045(5)	−0,009(5)	0,030(5)
C102	0,083(7)	0,099(7)	0,127(9)	0,069(7)	0,068(7)	0,038(6)
C103	0,067(6)	0,041(3)	0,094(6)	0,005(4)	0,000(4)	0,013(4)
O4	0,094(6)	0,060(4)	0,156(8)	0,025(4)	0,023(5)	0,001(4)
C7	0,202(19)	0,074(8)	0,209(18)	0,049(9)	0,128(15)	0,044(10)
C8	0,087(8)	0,057(5)	0,125(9)	0,024(5)	0,020(6)	0,021(5)
C9	0,082(7)	0,069(5)	0,103(8)	0,033(5)	0,008(6)	0,020(5)
C10	0,137(12)	0,061(5)	0,103(8)	0,025(5)	0,031(8)	0,009(6)

5.7 [Et₄N]⁺[WBr₃(CO)₃(H₂PBH₂·NMe₃)] ([Et₄N]⁺[3d]⁻)

([Et₄N]⁺[3d]⁻) kristallisiert aus einer mit *n*-Hexan überschichteten CH₂Cl₂/THF-Lösung in Form gelber Plättchen. Die Lagen der W-, P-, B-, N-, Br-, C- und O-Atome wurden anisotrop verfeinert. Alle Wasserstoffatome wurden für idealisierte Positionen berechnet. Die gemessenen Kristalle waren stark verwachsen was erhöhte *R*₁- und *wR*₂-Werte zur Folge hat.

Summenformel	B ₁ Br ₃ C ₁₄ H ₃₃ N ₂ O ₃ P ₁ W ₁ ,
Molekulargewicht [g/mol]	742,74
Kristalldimensionen [mm]	0,02 × 0,12 × 0,17
Diffraktometer	Oxford Gemini-CCD
Strahlungsart	Cu K _α
Messtemperatur [K]	150(2)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Zelldimensionen	<i>a</i> = 9,542(3) Å <i>b</i> = 16,545(5) Å <i>c</i> = 15,708(3) Å <i>β</i> = 96,529(17) ° <i>V</i> = 2463,8(12) Å ³
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	2,002
<i>μ</i> (Cu-K _α) [mm ⁻¹]	15,125
Messbereich 2 θ [°]	7,8 - 125,8
Gemessene Reflexe	12685
Unabhängige Reflexe	3548 [<i>R</i> _{int} = 0,094]
Unabhängige Reflexe mit <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	2034
Parameter	233
GOF on <i>F</i> ²	1,116
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (beobachtete Reflexe)	0,0794 / 0,1681
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (alle Reflexe)	0,1808 / 0,2442
min. / max. Restelektronendichte [e ⁻ Å ⁻³]	-2,315; 5,752

Lageparameter und Schwingungstensoren U_{eq} bzw. U_{iso} (\AA^2) in $([\text{Et}_4\text{N}]^+[\mathbf{3d}]^-)$

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq} bzw. U_{iso}
W1	0,81606(14)	0,12813(7)	0,79929(7)	0,0396(4)
Br1	0,7570(3)	0,0580(2)	0,94293(18)	0,0535(11)
Br2	0,7306(3)	−0,00541(19)	0,7159(2)	0,0581(11)
Br3	0,5506(3)	0,18623(18)	0,77603(17)	0,0452(10)
P1	1,0200(8)	0,0338(4)	0,8341(4)	0,044(2)
O1	1,091(2)	0,2204(15)	0,7856(14)	0,074(9)
O2	0,817(2)	0,2798(13)	0,9197(12)	0,054(7)
O3	0,7944(18)	0,1893(10)	0,6116(11)	0,039(6)
N1	1,273(2)	−0,0476(12)	0,7745(13)	0,040(7)
C1	0,990(2)	0,1846(14)	0,7819(12)	0,024(7)
C2	0,817(3)	0,2226(15)	0,8765(16)	0,039(9)
C3	0,792(3)	0,1687(18)	0,6771(19)	0,050(10)
C4	1,378(3)	−0,0086(17)	0,8428(16)	0,053(10)
C5	1,347(3)	−0,060(2)	0,6953(17)	0,061(11)
C6	1,226(3)	−0,1276(16)	0,8032(18)	0,053(10)
B1	1,146(3)	0,012(2)	0,745(2)	0,045(11)
N2	0,287(2)	0,2945(12)	1,0177(13)	0,041(7)
C7	0,179(3)	0,3395(16)	0,9560(16)	0,043(9)
C8	0,116(3)	0,4114(17)	0,9944(19)	0,057(11)
C9	0,413(3)	0,3490(18)	1,0513(15)	0,046(10)
C10	0,495(3)	0,3835(17)	0,9819(17)	0,048(10)
C11	0,339(3)	0,2227(16)	0,9666(16)	0,049(10)
C12	0,446(3)	0,1681(19)	1,016(2)	0,062(11)
C13	0,226(3)	0,2615(18)	1,0954(18)	0,054(11)
C14	0,110(3)	0,1992(18)	1,077(2)	0,066(11)

Koeffizienten U_{ij} (\AA^2) der Schwingungstensoren in $([\text{Et}_4\text{N}]^+[\mathbf{3d}]^-)$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
W1	0,0508(8)	0,0384(7)	0,0304(6)	−0,0006(6)	0,0086(5)	0,0025(6)
Br1	0,062(2)	0,0619(19)	0,0390(16)	0,0142(14)	0,0161(14)	0,0120(16)
Br2	0,061(2)	0,0469(18)	0,068(2)	−0,0200(15)	0,0147(16)	−0,0119(15)
Br3	0,0457(17)	0,0538(18)	0,0363(15)	0,0014(13)	0,0060(12)	0,0046(14)
P1	0,051(4)	0,042(4)	0,039(4)	0,004(3)	0,008(3)	0,008(3)
O1	0,033(12)	0,110(19)	0,080(16)	−0,060(14)	0,011(11)	−0,008(12)
O2	0,053(13)	0,065(14)	0,042(11)	−0,017(10)	0,003(9)	−0,001(10)
O3	0,051(11)	0,032(10)	0,041(11)	−0,003(8)	0,030(9)	−0,006(8)
N1	0,044(13)	0,030(12)	0,046(13)	−0,004(10)	0,008(10)	0,001(10)
C1	0,014(12)	0,044(14)	0,011(11)	0,002(10)	−0,011(8)	−0,001(11)
C2	0,049(17)	0,033(15)	0,035(15)	0,008(12)	0,010(12)	0,013(12)
C3	0,043(17)	0,063(19)	0,046(18)	0,023(15)	0,015(14)	0,011(14)
C4	0,062(19)	0,055(18)	0,039(16)	0,028(14)	−0,002(14)	0,011(15)
C5	0,07(2)	0,08(2)	0,038(17)	−0,008(16)	0,028(15)	0,004(18)
C6	0,07(2)	0,032(14)	0,065(19)	0,002(14)	0,037(16)	0,003(15)
B1	0,034(17)	0,05(2)	0,05(2)	0,014(16)	0,003(15)	−0,015(15)
N2	0,041(13)	0,027(11)	0,049(13)	0,018(10)	−0,023(10)	−0,014(10)
C7	0,052(17)	0,041(15)	0,034(15)	−0,004(12)	−0,008(12)	0,002(13)
C8	0,06(2)	0,043(17)	0,07(2)	0,009(15)	0,020(16)	0,020(15)
C9	0,043(16)	0,07(2)	0,022(13)	0,003(12)	−0,004(11)	−0,010(14)
C10	0,033(15)	0,056(18)	0,055(18)	0,016(14)	0,002(13)	−0,018(14)
C11	0,07(2)	0,045(17)	0,032(15)	−0,003(12)	0,006(14)	0,020(15)
C12	0,06(2)	0,055(19)	0,07(2)	−0,001(16)	0,001(16)	0,018(16)
C13	0,07(2)	0,055(18)	0,044(17)	0,012(14)	0,036(15)	−0,004(16)
C14	0,07(2)	0,040(18)	0,09(2)	0,010(16)	0,017(18)	−0,014(16)

5.8 [W(CO)₅(Cl₂PBH₂·NMe₃)] (4a)

Verbindung **4a** kristallisiert als farblose Plättchen aus *n*-Hexan/CH₂Cl₂. Die Lagen der W-, P-, B-, N-, Cl-, C- und O-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die borgebundenen Wasserstoffatome wurden lokalisiert und isotrop verfeinert. Die Koordinaten der übrigen Wasserstoffatome wurden für idealisierte Positionen berechnet. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe *P2₁/c* mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus zwei konformeren Molekülen, die sich in der relativen Anordnung der [W(CO)₅]-Gruppe zur PH₂-Gruppe unterscheiden.

Summenformel	B ₁ C ₈ Cl ₂ H ₁₁ N ₁ O ₅ P ₁ W ₁
Molekulargewicht [g/mol]	497,71
Kristalldimensionen [mm]	0,30 × 0,15 × 0,04
Diffraktometer	STOE-IPDS
Strahlungsart	Ag K _α
Messtemperatur [K]	203(2)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P2₁/c</i>
Zelldimensionen	<i>a</i> = 10,178(2) Å <i>b</i> = 9,543(2) Å <i>c</i> = 33,348(7) Å <i>β</i> = 93,46(3)° <i>V</i> = 3233,1(11) Å ³
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	8
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	2,045
<i>μ</i> (Ag-K _α) [mm ⁻¹]	4,073
Messbereich 2 θ [°]	3,6 - 44,0
Gemessene Reflexe	16144
Unabhängige Reflexe	7398 [<i>R</i> _{int} = 0,0450]
Unabhängige Reflexe mit <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	6326
Parameter	365
GOF on <i>F</i> ²	1,051
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (beobachtete Reflexe)	0,0315 / 0,0748
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (alle Reflexe)	0,0411 / 0,0807
min. / max. Restelektronendichte [e ⁻ Å ⁻³]	-0,95; 1,05

Lageparameter und Schwingungstensoren U_{eq} bzw. U_{iso} (\AA^2) in **4a**

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq} bzw. U_{iso}
W1	0,76950(2)	0,18292(2)	0,13663(1)	0,0274(1)
Cl1	0,81050(17)	−0,21279(13)	0,13118(4)	0,0465(5)
Cl2	0,98940(15)	−0,06308(17)	0,19894(5)	0,0508(5)
P1	0,80310(12)	−0,04554(12)	0,17062(4)	0,0275(3)
O1	1,0784(5)	0,2190(6)	0,13154(17)	0,0651(19)
O2	0,7529(5)	0,0404(5)	0,04998(12)	0,0561(18)
O3	0,4603(4)	0,1420(5)	0,14110(14)	0,0513(17)
O4	0,7947(8)	0,3108(7)	0,22482(18)	0,086(3)
O5	0,7148(5)	0,4809(4)	0,09690(15)	0,0597(18)
N1	0,6973(5)	−0,2233(5)	0,23963(14)	0,0390(14)
C1	0,9684(6)	0,2074(6)	0,13331(18)	0,0419(19)
C2	0,7594(6)	0,0917(5)	0,08091(15)	0,0366(16)
C3	0,5716(6)	0,1562(5)	0,14012(16)	0,0367(16)
C4	0,7839(7)	0,2662(6)	0,19329(19)	0,0466(19)
C5	0,7369(6)	0,3730(5)	0,11137(16)	0,0386(16)
C6	0,5610(8)	−0,2619(9)	0,2536(2)	0,064(3)
C7	0,7803(9)	−0,1838(9)	0,2752(2)	0,070(3)
C8	0,7503(9)	−0,3529(7)	0,2213(2)	0,063(3)
B1	0,6718(8)	−0,0974(7)	0,2080(2)	0,045(2)
W2	0,73194(2)	0,21648(2)	0,37806(1)	0,0290(1)
Cl3	0,97419(15)	0,00475(18)	0,44167(5)	0,0524(5)
Cl4	0,77322(19)	0,17599(15)	0,49054(4)	0,0509(5)
P2	0,77806(13)	0,06303(12)	0,43712(4)	0,0287(3)
O9	0,5063(5)	0,3681(5)	0,42372(16)	0,0612(17)
O10	0,5227(5)	0,0011(6)	0,33940(15)	0,0620(17)
O11	0,9401(5)	0,4273(5)	0,42064(18)	0,0664(19)
O12	0,9508(5)	0,0559(5)	0,33120(16)	0,0584(17)
O13	0,6879(5)	0,4260(5)	0,30488(14)	0,0534(17)
N2	0,6946(5)	−0,2193(5)	0,47567(14)	0,0390(14)
C9	0,5868(6)	0,3138(6)	0,40716(18)	0,0386(17)
C10	0,5963(6)	0,0778(6)	0,35348(16)	0,0401(17)
C11	0,8678(6)	0,3509(6)	0,40527(19)	0,0431(18)
C12	0,8754(6)	0,1145(6)	0,34823(17)	0,0390(17)
C13	0,7021(6)	0,3493(6)	0,33070(17)	0,0404(17)
C14	0,6976(9)	−0,1619(8)	0,51728(19)	0,064(3)
C15	0,5838(12)	−0,3199(10)	0,4715(3)	0,104(4)
C16	0,8172(13)	−0,2944(11)	0,4712(4)	0,126(5)
B2	0,6689(7)	−0,1020(6)	0,44132(19)	0,0403(19)

Koeffizienten U_{ij} (\AA^2) der Schwingungstensoren in **4a**

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
W1	0,0319(1)	0,0228(1)	0,0276(1)	0,0002(1)	0,0030(1)	−0,0008(1)
Cl1	0,0663(10)	0,0298(6)	0,0433(7)	−0,0039(5)	0,0027(6)	0,0049(5)
Cl2	0,0315(8)	0,0557(8)	0,0634(9)	0,0061(6)	−0,0107(6)	0,0045(6)
P1	0,0254(6)	0,0260(5)	0,0311(6)	0,0018(4)	0,0024(4)	0,0029(4)
O1	0,039(3)	0,088(4)	0,069(3)	0,006(3)	0,008(2)	−0,016(2)
O2	0,083(4)	0,052(3)	0,033(2)	−0,0065(17)	0,000(2)	−0,002(2)
O3	0,036(3)	0,060(3)	0,058(3)	0,014(2)	0,0047(18)	0,0072(19)
O4	0,121(6)	0,084(4)	0,052(3)	−0,036(3)	−0,002(3)	0,006(4)
O5	0,080(4)	0,033(2)	0,066(3)	0,0164(19)	0,004(3)	0,000(2)
N1	0,042(3)	0,038(2)	0,037(2)	0,0103(17)	0,0030(19)	0,0038(18)
C1	0,043(4)	0,039(3)	0,044(3)	0,004(2)	0,004(2)	−0,007(2)
C2	0,046(3)	0,030(2)	0,034(3)	0,0082(18)	0,005(2)	0,001(2)
C3	0,042(3)	0,031(2)	0,037(3)	0,0066(19)	0,001(2)	0,001(2)
C4	0,059(4)	0,037(3)	0,044(3)	−0,007(2)	0,004(3)	0,000(2)
C5	0,047(3)	0,033(2)	0,035(3)	−0,0010(19)	−0,003(2)	−0,007(2)
C6	0,058(5)	0,075(5)	0,061(4)	0,024(4)	0,012(3)	−0,008(4)
C7	0,082(6)	0,087(6)	0,038(4)	0,006(3)	−0,008(4)	−0,006(4)
C8	0,087(6)	0,042(3)	0,061(4)	0,016(3)	0,015(4)	0,009(3)
B1	0,050(4)	0,037(3)	0,051(4)	0,015(3)	0,020(3)	0,014(3)
W2	0,0268(1)	0,0277(1)	0,0327(1)	0,0050(1)	0,0031(1)	−0,0013(1)
Cl3	0,0334(8)	0,0668(10)	0,0557(9)	0,0033(7)	−0,0087(6)	0,0090(6)
Cl4	0,0733(11)	0,0415(7)	0,0372(7)	−0,0105(5)	−0,0026(7)	0,0011(6)
P2	0,0300(7)	0,0270(5)	0,0287(6)	0,0000(4)	−0,0025(4)	0,0006(4)
O9	0,049(3)	0,060(3)	0,077(3)	0,003(2)	0,024(2)	0,012(2)
O10	0,057(3)	0,068(3)	0,059(3)	0,003(2)	−0,013(2)	−0,024(2)
O11	0,060(3)	0,056(3)	0,084(4)	−0,025(2)	0,010(3)	−0,024(2)
O12	0,054(3)	0,052(3)	0,071(3)	−0,019(2)	0,019(2)	−0,005(2)
O13	0,046(3)	0,061(3)	0,054(3)	0,030(2)	0,0105(19)	0,009(2)
N2	0,051(3)	0,032(2)	0,034(2)	0,0040(16)	0,0022(19)	−0,0086(18)
C9	0,034(3)	0,038(3)	0,044(3)	0,011(2)	0,005(2)	0,002(2)
C10	0,035(3)	0,049(3)	0,036(3)	0,010(2)	0,000(2)	−0,003(2)
C11	0,041(3)	0,032(2)	0,058(4)	−0,002(2)	0,016(3)	−0,001(2)
C12	0,039(3)	0,035(3)	0,043(3)	−0,006(2)	0,003(2)	−0,003(2)
C13	0,032(3)	0,047(3)	0,043(3)	0,010(2)	0,008(2)	0,006(2)
C14	0,100(6)	0,061(4)	0,031(3)	0,006(3)	0,000(3)	−0,017(4)
C15	0,151(10)	0,073(5)	0,081(6)	0,041(4)	−0,058(6)	−0,075(6)
C16	0,156(11)	0,090(7)	0,145(10)	0,085(7)	0,106(9)	0,088(7)
B2	0,051(4)	0,032(3)	0,036(3)	0,005(2)	−0,012(3)	−0,002(2)

Eine weitere Modifikation von Verbindung **4a** kristallisiert in Form farbloser Plättchen aus *n*-Hexan/CH₂Cl₂. Die Lagen der W-, P-, B-, N-, Cl-, C- und O-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die Koordinaten aller Wasserstoffatome wurden für idealisierte Positionen berechnet. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe *C2/c* mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle.

Summenformel	B ₁ C ₈ Cl ₂ H ₁₁ N ₁ O ₅ P ₁ W ₁
Molekulargewicht [g/mol]	497,71
Kristalldimensionen [mm]	0,20 × 0,14 × 0,16
Diffraktometer	STOE-IPDS
Strahlungsart	Mo K _α
Messtemperatur [K]	203(2)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>C2/c</i>
Zelldimensionen	<i>a</i> = 29,459(6) Å <i>b</i> = 7,149(2) Å <i>c</i> = 20,408(4) Å <i>β</i> = 132,93(3)° <i>V</i> = 3146,9(19) Å ³
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	8
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	2,101
<i>μ</i> (Mo-K _α) [mm ⁻¹]	7,793
Messbereich 2 θ [°]	4,0 - 52,0
Gemessene Reflexe	9146
Unabhängige Reflexe	2974 [R _{int} = 0,0573]
Unabhängige Reflexe mit <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	2624
Parameter	175
GOF on <i>F</i> ²	1,119
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (beobachtete Reflexe)	0,0434 / 0,1077
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (alle Reflexe)	0,0484 / 0,1242
min. / max. Restelektronendichte [e ⁻ Å ⁻³]	-4,21; 2,77

Lageparameter und Schwingungstensoren U_{eq} bzw. U_{iso} (\AA^2) der zweiten Modifikation in **4a**

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq} bzw. U_{iso}
W1	0,14251(1)	0,12732(4)	0,45730(1)	0,0279(1)
Cl1	0,12345(8)	−0,2076(3)	0,58402(12)	0,0416(5)
Cl2	0,23577(8)	0,0752(3)	0,70163(11)	0,0462(6)
P1	0,14535(7)	0,0649(3)	0,57949(10)	0,0276(5)
O1	0,2125(3)	0,5050(9)	0,5644(4)	0,0511(19)
O2	0,0095(2)	0,3166(11)	0,3378(4)	0,058(2)
O3	0,0742(3)	−0,2564(12)	0,3586(5)	0,075(3)
O4	0,2708(2)	−0,0896(9)	0,5673(4)	0,0464(19)
O5	0,1451(3)	0,2464(8)	0,3110(4)	0,0473(19)
N1	0,0914(3)	0,2149(9)	0,6575(4)	0,0350(19)
C1	0,1878(4)	0,3737(11)	0,5264(5)	0,040(3)
C2	0,0576(3)	0,2551(12)	0,3823(5)	0,039(2)
C3	0,0985(4)	−0,1206(10)	0,3939(5)	0,039(3)
C4	0,2251(3)	−0,0110(11)	0,5287(4)	0,0338(19)
C5	0,1441(3)	0,2021(11)	0,3639(4)	0,0341(19)
C6	0,0496(3)	0,0592(12)	0,6353(5)	0,039(2)
C7	0,1523(4)	0,1858(17)	0,7507(5)	0,061(3)
C8	0,0620(7)	0,3895(14)	0,6534(10)	0,076(5)
B1	0,0975(3)	0,2385(11)	0,5864(5)	0,032(2)

Koeffizienten U_{ij} (\AA^2) der Schwingungstensoren der zweiten Modifikation in **4a**

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
W1	0,0245(2)	0,0299(2)	0,0258(2)	−0,0011(1)	0,0158(2)	−0,0003(1)
Cl1	0,0514(9)	0,0262(10)	0,0494(9)	0,0021(7)	0,0352(8)	−0,0006(7)
Cl2	0,0287(7)	0,0635(13)	0,0295(8)	−0,0005(8)	0,0132(7)	0,0028(8)
P1	0,0237(7)	0,0278(9)	0,0257(8)	0,0002(6)	0,0146(6)	0,0009(6)
O1	0,059(3)	0,041(4)	0,053(3)	−0,019(3)	0,038(3)	−0,018(3)
O2	0,033(3)	0,077(5)	0,049(3)	0,013(3)	0,022(3)	0,021(3)
O3	0,076(5)	0,068(6)	0,069(5)	−0,032(4)	0,045(4)	−0,033(4)
O4	0,032(3)	0,054(4)	0,045(3)	0,008(2)	0,023(2)	0,013(2)
O5	0,061(3)	0,042(4)	0,043(3)	−0,004(2)	0,037(3)	−0,006(2)
N1	0,039(3)	0,035(4)	0,034(3)	−0,005(2)	0,026(3)	−0,004(2)
C1	0,038(4)	0,049(6)	0,037(4)	0,001(3)	0,027(3)	0,000(3)
C2	0,039(4)	0,041(5)	0,035(3)	0,003(3)	0,024(3)	0,000(3)
C3	0,039(4)	0,031(5)	0,039(4)	−0,012(3)	0,024(3)	−0,011(3)
C4	0,036(3)	0,031(4)	0,033(3)	−0,002(3)	0,023(3)	−0,001(3)
C5	0,035(3)	0,037(4)	0,030(3)	−0,002(3)	0,022(3)	−0,001(3)
C6	0,032(3)	0,046(5)	0,040(4)	−0,004(3)	0,025(3)	−0,007(3)
C7	0,044(4)	0,104(8)	0,031(4)	−0,011(4)	0,024(4)	−0,032(5)
C8	0,137(11)	0,048(7)	0,109(10)	0,006(5)	0,110(10)	0,019(5)
B1	0,041(4)	0,019(4)	0,035(4)	0,002(3)	0,026(3)	0,001(3)

5.9 [W(CO)₅(Br₂PBH₂·NMe₃)] (4b)

Aus einem Lösungsmittelgemisch von *n*-Hexan/CH₂Cl₂ erhält man Kristalle von Verbindung **4b** in Form gelber Quader. Die Lagen der W-, P-, B-, N-, Br-, C- und O-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die borgebundenen Wasserstoffatome H1 und H2 wurden lokalisiert und isotrop verfeinert. Die Koordinaten der übrigen Wasserstoffatome wurden für idealisierte Positionen berechnet.

Summenformel	B ₁ Br ₂ C ₈ H ₁₁ N ₁ O ₅ P ₁ W ₁
Molekulargewicht [g/mol]	586,63
Kristalldimensionen [mm]	0,30 × 0,20 × 0,12
Diffraktometer	STOE-IPDS
Strahlungsart	Ag K _α
Messtemperatur [K]	203(2)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c
Zelldimensionen	<i>a</i> = 29,639(6) Å <i>b</i> = 7,306(2) Å <i>c</i> = 20,260(4) Å <i>β</i> = 131,96(3)° <i>V</i> = 3262,3(11) Å ³
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	8
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	2,389
<i>μ</i> (Ag-K _α) [mm ⁻¹]	6,493
Messbereich 2 θ [°]	5,50 - 44,7
Gemessene Reflexe	9641
Unabhängige Reflexe	4062 [<i>R</i> _{int} = 0,0772]
Unabhängige Reflexe mit <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	4062
Parameter	183
GOF on <i>F</i> ²	1,052
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (beobachtete Reflexe)	0,0270 / 0,0689
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (alle Reflexe)	0,0315 / 0,0712
min. / max. Restelektronendichte [e ⁻ Å ⁻³]	-1,008; 1,131

Lageparameter und Schwingungstensoren U_{eq} bzw. U_{iso} (\AA^2) in **4b**

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq} bzw. U_{iso}
W	0,14138(1)	0,63217(2)	0,45644(1)	0,0264(1)
Br1	0,23981(2)	0,57894(7)	0,70886(3)	0,0400(1)
Br2	0,12037(2)	0,27362(5)	0,58148(3)	0,0360(1)
P	0,14342(4)	0,56629(12)	0,57867(6)	0,0246(2)
O1	0,26601(16)	0,4109(5)	0,5629(2)	0,0478(11)
O2	0,2136(2)	0,9965(5)	0,5653(3)	0,0562(13)
O3	0,01201(19)	0,8255(7)	0,3415(3)	0,0638(14)
O4	0,0720(2)	0,2626(6)	0,3543(3)	0,0706(17)
O5	0,14435(19)	0,7552(5)	0,3103(2)	0,0529(11)
N	0,09016(17)	0,7103(5)	0,6602(2)	0,0327(10)
C1	0,22186(19)	0,4915(6)	0,5248(3)	0,0331(11)
C2	0,1876(2)	0,8681(5)	0,5261(3)	0,0347(11)
C3	0,0591(2)	0,7601(6)	0,3850(3)	0,0390(12)
C4	0,0965(2)	0,3944(7)	0,3905(3)	0,0426(12)
C5	0,1434(2)	0,7098(6)	0,3632(3)	0,0349(11)
C6	0,0494(2)	0,5549(7)	0,6394(3)	0,0398(12)
C7	0,0599(4)	0,8828(7)	0,6552(6)	0,073(3)
C8	0,1494(3)	0,6840(10)	0,7522(3)	0,0587(18)
B	0,0959(2)	0,7337(6)	0,5875(3)	0,0294(11)

Koeffizienten U_{ij} (\AA^2) der Schwingungstensoren in **4b**

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
W	0,0298(1)	0,0279(1)	0,0258(1)	−0,0006(1)	0,0203(1)	0,0001(1)
Br1	0,0307(2)	0,0486(2)	0,0300(2)	−0,0029(2)	0,0158(2)	−0,0016(2)
Br2	0,0429(2)	0,0231(2)	0,0411(2)	0,0015(1)	0,0278(2)	−0,0007(1)
P	0,0273(4)	0,0230(4)	0,0249(4)	−0,0004(3)	0,0180(4)	−0,0005(3)
O1	0,0425(18)	0,0543(18)	0,048(2)	0,0074(16)	0,0308(16)	0,0145(16)
O2	0,077(3)	0,0442(18)	0,064(2)	−0,0182(17)	0,054(2)	−0,0208(19)
O3	0,047(2)	0,085(3)	0,053(2)	0,017(2)	0,0308(19)	0,027(2)
O4	0,084(3)	0,067(3)	0,067(3)	−0,034(2)	0,053(3)	−0,035(2)
O5	0,071(2)	0,057(2)	0,0452(19)	0,0011(16)	0,0449(19)	−0,0085(18)
N	0,0421(18)	0,0331(16)	0,0351(17)	−0,0085(13)	0,0309(16)	−0,0075(14)
C1	0,0376(19)	0,0343(18)	0,0340(19)	−0,0026(15)	0,0267(17)	0,0005(16)
C2	0,046(2)	0,0350(19)	0,035(2)	−0,0042(15)	0,032(2)	−0,0042(16)
C3	0,041(2)	0,046(2)	0,034(2)	0,0032(18)	0,0267(19)	0,0050(19)
C4	0,048(2)	0,049(2)	0,037(2)	−0,0120(19)	0,031(2)	−0,012(2)
C5	0,041(2)	0,0368(19)	0,0281(19)	−0,0040(15)	0,0236(17)	−0,0042(17)
C6	0,038(2)	0,046(2)	0,044(2)	−0,0055(19)	0,031(2)	−0,0106(18)
C7	0,136(7)	0,042(3)	0,119(6)	−0,005(3)	0,118(6)	0,004(3)
C8	0,049(3)	0,098(4)	0,033(2)	−0,011(3)	0,029(2)	−0,030(3)
B	0,039(2)	0,0271(18)	0,032(2)	0,0006(16)	0,0278(19)	0,0006(16)

5.10 H₂PBH₂·NMe₃ (5)

Verbindung **5** kristallisiert bei langsamer Abkühlung unter 12 °C in Form farbloser Prismen. Die Lagen der P-, B-, N-, und C-Atome wurden anisotrop verfeinert. Alle Wasserstoffatome wurden lokalisiert und isotrop verfeinert.

Summenformel	B ₁ C ₃ H ₁₃ N ₁ P ₁
Molekulargewicht [g/mol]	104,92
Kristalldimensionen [mm]	0,16 × 0,32 × 0,40
Diffraktometer	STOE-IPDS
Strahlungsart	Mo K _α
Messtemperatur [K]	110(2)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>m</i>
Zelldimensionen	<i>a</i> = 5,550(2) Å <i>b</i> = 8,894(2) Å <i>c</i> = 7,355(2) Å <i>β</i> = 106,93(2)° <i>V</i> = 347,3(2) Å ³
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1,003
<i>μ</i> (Mo-K _α) [mm ⁻¹]	0,276
Messbereich 2 θ [°]	5,8 - 56,4
Gemessene Reflexe	4182
Unabhängige Reflexe	839 [R _{int} = 0,0820]
Unabhängige Reflexe mit <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	744
Parameter	61
GOF on <i>F</i> ²	1,110
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (beobachtete Reflexe)	0,0342 / 0,0935
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (alle Reflexe)	0,0386 / 0,0955
min. / max. Restelektronendichte [e ⁻ Å ⁻³]	-0,32; 0,47
CCDC-Nummer	289418

Lageparameter und Schwingungstensoren U_{eq} bzw. U_{iso} (\AA^2) in **5**

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq} bzw. U_{iso}
P1	0,23909(8)	0,75000	0,19476(6)	0,0263(2)
N1	0,0563(2)	0,75000	−0,2435(2)	0,0194(4)
C1	0,2070(2)	0,61306(13)	−0,2594(2)	0,0258(3)
C2	−0,1785(3)	0,75000	−0,4096(3)	0,0298(5)
B1	−0,0302(3)	0,75000	−0,0499(3)	0,0220(5)

Koeffizienten U_{ij} (\AA^2) der Schwingungstensoren in **5**

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
P1	0,0294(3)	0,0298(3)	0,0189(3)	0,0000	0,0059(2)	0,0000
N1	0,0202(6)	0,0183(6)	0,0204(7)	0,0000	0,0071(5)	0,0000
C1	0,0317(6)	0,0204(5)	0,0286(7)	−0,0011(4)	0,0138(6)	0,0040(4)
C2	0,0249(8)	0,0421(10)	0,0208(9)	0,0000	0,0040(7)	0,0000
B1	0,0227(7)	0,0253(8)	0,0194(9)	0,0000	0,0084(7)	0,0000

5.11 $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (6)

Verbindung **6** kristallisiert bei $-25\text{ }^\circ\text{C}$ aus Toluol in Form farbloser Plättchen. Die Lagen der P-, B-, N-, und C-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die Lagen der Wasserstoffatome des C(1)-Atoms der NMe_3 -Gruppe wurden für ideale Positionen berechnet. Die Lagen der übrigen Wasserstoffatome wurden lokalisiert und isotrop verfeinert.

Summenformel	$\text{B}_2\text{C}_3\text{H}_{16}\text{N}_1\text{P}_1$
Molekulargewicht [g/mol]	118,76
Kristalldimensionen [mm]	$0,04 \times 0,18 \times 0,48$
Diffraktometer	STOE-IPDS
Strahlungsart	Mo K_α
Messtemperatur [K]	123(2)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/m$
Zelldimensionen	$a = 5,434(1)\text{ \AA}$ $b = 8,662(1)\text{ \AA}$ $c = 8,888(1)\text{ \AA}$ $\beta = 101,49(2)^\circ$ $V = 410,0(2)\text{ \AA}^3$
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte [g/cm^3]	0,962
$\mu(\text{Mo-K}_\alpha)$ [mm^{-1}]	0,238
Messbereich 2θ [$^\circ$]	4,6 - 55,8
Gemessene Reflexe	4291
Unabhängige Reflexe	1038 [$R_{\text{int}} = 0,0808$]
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	907
Parameter	56
GOF on F^2	1,005
R_1 / wR_2 (beobachtete Reflexe)	0,0392 / 0,0990
R_1 / wR_2 (alle Reflexe)	0,0448 / 0,1022
min. / max. Restelektronendichte [$\text{e}^- \text{\AA}^{-3}$]	-0,34; 0,38
CCDC-Nummer	289419

Lageparameter und Schwingungstensoren U_{eq} bzw. U_{iso} (\AA^2) in **6**

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq} bzw. U_{iso}
P1	0,13192(8)	0,75000	−0,05912(4)	0,0260(2)
N1	0,3417(2)	0,75000	0,28230(15)	0,0238(4)
C1	0,1956(2)	0,60927(16)	0,30689(14)	0,0284(3)
C2	0,5808(3)	0,75000	0,4016(2)	0,0324(5)
B1	0,4176(3)	0,75000	0,1150(2)	0,0279(5)
B2	0,2132(4)	0,75000	−0,2641(2)	0,0310(6)

Koeffizienten U_{ij} (\AA^2) der Schwingungstensoren in **6**

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
P1	0,0309(3)	0,0322(3)	0,0147(3)	0,0000	0,0040(2)	0,0000
N1	0,0223(6)	0,0327(8)	0,0160(6)	0,0000	0,0030(5)	0,0000
C1	0,0319(6)	0,0333(7)	0,0203(5)	0,0019(4)	0,0063(4)	−0,0024(4)
C2	0,0250(8)	0,0547(12)	0,0167(7)	0,0000	0,0021(6)	0,0000
B1	0,0247(8)	0,0430(11)	0,0163(8)	0,0000	0,0051(6)	0,0000
B2	0,0403(10)	0,0383(11)	0,0150(8)	0,0000	0,0073(7)	0,0000

5.12 $\text{Cl}_3\text{B}\cdot\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (7)

Verbindung **7** kann bei $-25\text{ }^\circ\text{C}$ in Form farbloser dünner Plättchen aus Dichlormethan erhalten werden. Der gemessene Kristall war verzwilligt. Eine Integration im TWIN-Modus führte zwar zu einer Überlappung von $>50\%$ der Reflexe, aber der daraus resultierende Datenmangel führte nicht zu einer Verbesserung des Datensatzes. Das Hauptindividuum wurde deshalb normal integriert und in der abschließenden Strukturverfeinerung dann die schlechtesten Reflexe mit dem Befehl „OMIT hkl “ unterdrückt. Die Lagen der Cl-, P-, B-, N-, und C-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome des zentralen P-B-Grundkörpers wurden lokalisiert und isotrop verfeinert. Die der Trimethylamingruppe für idealisierte Positionen berechnet.

Summenformel	$\text{B}_2\text{C}_3\text{Cl}_3\text{H}_{13}\text{N}_1\text{P}_1$
Molekulargewicht [g/mol]	222,08
Kristalldimensionen [mm]	$0,05 \times 0,24 \times 0,34$
Diffraktometer	STOE-IPDS
Strahlungsart	Mo K_α
Messtemperatur [K]	123(2)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Zelldimensionen	$a = 10,453(2)\text{ \AA}$ $b = 6,052(1)\text{ \AA}$ $c = 17,495(2)\text{ \AA}$ $\beta = 105,51(2)^\circ$ $V = 1066,5(2)\text{ \AA}^3$
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1,383
$\mu(\text{Mo-K}_\alpha)$ [mm ⁻¹]	0,945
Messbereich 2θ [°]	4,8 - 53,8
Gemessene Reflexe	12873
Unabhängige Reflexe	2145 [$R_{\text{int}} = 0,0441$]
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	1937
Parameter	103
GOF on F^2	1,226
R_1 / wR_2 (beobachtete Reflexe)	0,0600 / 0,1533
R_1 / wR_2 (alle Reflexe)	0,0634 / 0,1549
min. / max. Restelektronendichte [e ⁻ Å ⁻³]	-0,45; 0,69

Lageparameter und Schwingungstensoren U_{eq} bzw. U_{iso} (\AA^2) in **7**

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq} bzw. U_{iso}
Cl1	0,14040(11)	0,98343(19)	0,07975(6)	0,0288(3)
Cl2	0,43943(11)	1,0152(2)	0,10250(7)	0,0311(3)
Cl3	0,28618(12)	1,40650(18)	0,14509(7)	0,0299(3)
P1	0,32789(11)	0,98919(19)	0,25080(6)	0,0233(3)
N1	0,2031(4)	0,9369(6)	0,3844(2)	0,0228(10)
C1	0,1934(5)	0,6904(7)	0,3763(3)	0,0314(14)
C2	0,0916(5)	1,0147(9)	0,4178(3)	0,0374(17)
C3	0,3321(5)	0,9938(9)	0,4417(3)	0,0338(16)
B1	0,2969(5)	1,1012(8)	0,1409(3)	0,0244(14)
B2	0,1837(5)	1,0544(9)	0,3000(3)	0,0252(16)

Koeffizienten U_{ij} (\AA^2) der Schwingungstensoren in **7**

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cl1	0,0240(6)	0,0344(6)	0,0255(5)	−0,0039(4)	0,0021(5)	−0,0064(4)
Cl2	0,0263(6)	0,0390(6)	0,0309(6)	0,0000(5)	0,0128(5)	−0,0007(4)
Cl3	0,0331(6)	0,0238(5)	0,0310(5)	0,0021(4)	0,0057(5)	−0,0023(4)
P1	0,0228(6)	0,0261(6)	0,0208(5)	0,0015(4)	0,0055(5)	0,0019(4)
N1	0,0206(19)	0,0238(18)	0,0245(17)	−0,0024(14)	0,0068(15)	0,0004(14)
C1	0,036(3)	0,024(2)	0,036(2)	0,0027(18)	0,013(2)	−0,0021(19)
C2	0,031(3)	0,045(3)	0,042(3)	0,004(2)	0,020(2)	0,008(2)
C3	0,032(3)	0,044(3)	0,024(2)	−0,006(2)	0,005(2)	−0,003(2)
B1	0,024(3)	0,027(2)	0,021(2)	0,0018(18)	0,004(2)	0,0002(19)
B2	0,020(3)	0,030(3)	0,027(2)	0,005(2)	0,009(2)	0,0090(19)

5.13 $\text{Cl}_3\text{Ga}\cdot\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (**8**)

Verbindung **8** kristallisiert in Form farbloser Prismen aus Toluol/ CH_2Cl_2 . Die Lagen der Ga-, Cl-, P-, B-, N-, und C-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome des zentralen P-B-Grundkörpers wurden lokalisiert und isotrop verfeinert. Alle übrigen Wasserstoffatome wurden für idealisierte Positionen berechnet.

Der gemessene Kristall repräsentiert einen Inversionszwilling und wurde als solcher gelöst und verfeinert. Der Flack-Parameter von 0,501(12) zeigt, dass Verbindung **8** im Festkörper als racemisches Gemisch kristallisiert.

Summenformel	$\text{B}_1\text{C}_3\text{Cl}_3\text{Ga}_1\text{H}_{13}\text{N}_1\text{P}_1$
Molekulargewicht [g/mol]	280,99
Kristalldimensionen [mm]	$0,11 \times 0,18 \times 0,24$
Diffraktometer	STOE-IPDS
Strahlungsart	Mo K_α
Messtemperatur [K]	123(2)
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_12_12_1$
Zelldimensionen	$a = 6,142(1) \text{ \AA}$ $b = 10,778(1) \text{ \AA}$ $c = 17,710(2) \text{ \AA}$ $V = 1172,4(2) \text{ \AA}^3$
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1,592
$\mu(\text{Mo-K}_\alpha)$ [mm ⁻¹]	3,109
Messbereich 2θ [°]	4,4 - 53,6
Gemessene Reflexe	15816
Unabhängige Reflexe	2522 [$R_{\text{int}} = 0,0312$]
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	2403
Parameter	104
GOF on F^2	1,058
Flack-Parameter	0,501(12)
R_1 / wR_2 (beobachtete Reflexe)	0,0291 / 0,0719
R_1 / wR_2 (alle Reflexe)	0,0306 / 0,0725
min. / max. Restelektronendichte [$\text{e}^- \text{ \AA}^{-3}$]	-0,28; 1,09

Lageparameter und Schwingungstensoren U_{eq} bzw. U_{iso} (\AA^2) in **8**

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq} bzw. U_{iso}
Ga1	0,89771(5)	0,09808(3)	0,60468(2)	0,0253(1)
Cl1	1,00558(13)	−0,04702(7)	0,68095(5)	0,0343(2)
Cl2	0,54200(12)	0,09401(9)	0,59817(5)	0,0427(2)
Cl3	1,00447(15)	0,27880(8)	0,64656(5)	0,0393(2)
P1	1,02326(14)	0,06620(7)	0,48152(4)	0,0284(2)
N1	1,0660(4)	−0,1225(3)	0,35990(16)	0,0330(8)
C1	0,9846(8)	−0,2436(4)	0,3314(3)	0,0633(14)
C2	1,3090(6)	−0,1286(3)	0,3637(2)	0,0392(10)
C3	1,0046(7)	−0,0241(4)	0,3047(2)	0,0476(13)
B1	0,9614(6)	−0,1008(4)	0,4415(2)	0,0340(10)

Koeffizienten U_{ij} (\AA^2) der Schwingungstensoren in **8**

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ga1	0,0258(2)	0,0281(2)	0,0219(2)	0,0016(1)	0,0012(1)	0,0035(1)
Cl1	0,0346(4)	0,0335(4)	0,0347(4)	0,0093(3)	−0,0016(3)	0,0054(3)
Cl2	0,0254(3)	0,0575(5)	0,0452(4)	0,0177(5)	0,0023(3)	0,0050(3)
Cl3	0,0482(4)	0,0293(4)	0,0403(4)	−0,0098(3)	−0,0041(4)	0,0051(4)
P1	0,0325(4)	0,0300(4)	0,0227(4)	−0,0006(3)	0,0024(3)	−0,0043(3)
N1	0,0302(13)	0,0306(14)	0,0381(14)	−0,0103(11)	0,0011(11)	−0,0048(10)
C1	0,057(2)	0,049(2)	0,084(3)	−0,039(2)	0,010(2)	−0,019(2)
C2	0,0309(15)	0,0411(19)	0,0457(19)	−0,0061(15)	0,0044(14)	0,0030(14)
C3	0,0463(19)	0,067(3)	0,0295(16)	−0,0047(17)	−0,0073(16)	0,008(2)
B1	0,0352(18)	0,0284(16)	0,0383(18)	−0,0043(16)	0,0085(14)	−0,0072(15)

5.14 [H₃PBH₂·NMe₃][BCl₄] (9)

Eine Dichlormethanolösung der Verbindung Cl₃B·PH₂BH₂·NMe₃ (7) wird mehrere Tage bei Raumtemperatur dem Tageslicht ausgesetzt. Es bilden sich am Rand des Glasgefäßes farblose plättchenförmige Kristalle der ionischen Verbindung 9. Der gemessene Kristall war stark verwachsen, was erhöhte R_1 - und wR_2 -Werte zur Folge hat. Die Lagen der Cl-, P-, B-, N-, und C-Atome wurden anisotrop verfeinert. Alle Wasserstoffatome wurden für idealisierte Positionen berechnet.

Summenformel	B ₂ C ₃ Cl ₄ H ₁₄ N ₁ P ₁
Molekulargewicht [g/mol]	258,54
Kristalldimensionen [mm]	0,06 × 0,30 × 0,33
Diffraktometer	STOE-IPDS
Strahlungsart	Mo K _α
Messtemperatur [K]	123(2)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>Pc</i>
Zelldimensionen	<i>a</i> = 6,138(2) Å <i>b</i> = 10,107(2) Å <i>c</i> = 9,839(2) Å <i>β</i> = 90,40(2)° <i>V</i> = 610,3 (2) Å ³
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1,407
<i>μ</i> (Mo-K _α) [mm ⁻¹]	1,048
Messbereich 2 θ [°]	5,8 - 53,8
Gemessene Reflexe	5920
Unabhängige Reflexe	2595 [<i>R</i> _{int} = 0,0487]
Unabhängige Reflexe mit <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	2448
Parameter	102
GOF on <i>F</i> ²	1,092
Flack-Parameter	0,1(3)
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (beobachtete Reflexe)	0,0962 / 0,2563
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (alle Reflexe)	0,0986 / 0,2580
min. / max. Restelektronendichte [e ⁻ Å ⁻³]	-0,85; 2,69

Lageparameter und Schwingungstensoren U_{eq} bzw. U_{iso} (\AA^2) in **9**

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq} bzw. U_{iso}
P1	0,0227(4)	0,5561(2)	−0,0634(3)	0,0371(7)
N1	−0,0594(14)	0,8036(7)	0,0906(7)	0,034(2)
C1	−0,0349(17)	0,8775(9)	0,2226(9)	0,033(3)
C2	−0,3106(18)	0,7761(13)	0,0765(13)	0,053(3)
C3	0,015(2)	0,8925(11)	−0,0213(10)	0,052(4)
B1	0,0626(18)	0,6687(12)	0,0984(11)	0,039(3)
Cl1	0,5032(4)	0,5806(3)	0,6870(3)	0,0468(8)
Cl2	0,4642(4)	0,7567(3)	0,4368(3)	0,0500(9)
Cl3	0,8792(4)	0,7608(2)	0,6058(3)	0,0391(7)
Cl4	0,4636(4)	0,8786(3)	0,7197(3)	0,0436(7)
B2	0,5749(19)	0,7456(11)	0,6100(11)	0,037(3)

Koeffizienten U_{ij} (\AA^2) der Schwingungstensoren in **9**

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
P1	0,0493(14)	0,0296(11)	0,0323(11)	−0,0029(9)	−0,0033(10)	0,0033(10)
N1	0,058(5)	0,023(3)	0,022(3)	−0,002(3)	−0,013(3)	−0,004(3)
C1	0,048(5)	0,030(4)	0,021(4)	0,001(3)	0,000(3)	−0,001(4)
C2	0,035(5)	0,066(7)	0,057(6)	−0,020(6)	−0,014(5)	0,016(5)
C3	0,097(10)	0,032(5)	0,027(4)	0,001(4)	0,005(5)	−0,004(5)
B1	0,036(5)	0,045(6)	0,035(5)	−0,004(5)	−0,013(4)	0,000(5)
Cl1	0,0472(14)	0,0353(12)	0,0579(16)	0,0139(11)	−0,0024(12)	−0,0067(11)
Cl2	0,0404(14)	0,0795(19)	0,0299(11)	0,0073(12)	−0,0027(10)	−0,0086(12)
Cl3	0,0271(10)	0,0407(12)	0,0493(13)	−0,0008(10)	−0,0023(9)	−0,0009(9)
Cl4	0,0360(12)	0,0406(12)	0,0542(14)	−0,0095(11)	0,0077(10)	0,0022(10)
B2	0,035(5)	0,045(6)	0,030(5)	0,000(4)	0,005(4)	−0,007(4)

5.15 [H₃PBH₂·NMe₃][(CO)₅WSnCl₃] (11)

Verbindung **11** kristallisiert aus Dichlormethan in Form farbloser Plättchen. Die Lagen der W-, Sn-, Cl-, P-, B-, N-, C- und O-Atome wurden anisotrop verfeinert. Alle Wasserstoffatome wurden für idealisierte Positionen berechnet.

Summenformel	B ₁ C ₈ Cl ₃ H ₁₄ N ₁ O ₅ P ₁ Sn ₁ W ₁
Molekulargewicht [g/mol]	654,88
Kristalldimensionen [mm]	0,08 × 0,26 × 0,37
Diffraktometer	STOE-IPDS
Strahlungsart	Mo K _α
Messtemperatur [K]	123(2)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Zelldimensionen	<i>a</i> = 6,587(1) Å <i>b</i> = 27,440(2) Å <i>c</i> = 10,986(2) Å <i>β</i> = 96,33(2)° <i>V</i> = 1973,5(3) Å ³
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	2,204
<i>μ</i> (Mo-K _α) [mm ⁻¹]	7,589
Messbereich 2 θ [°]	5,8 - 51,8
Gemessene Reflexe	20750
Unabhängige Reflexe	3800 [<i>R</i> _{int} = 0,0337]
Unabhängige Reflexe mit <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	3569
Parameter	191
GOF on <i>F</i> ²	1,085
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (beobachtete Reflexe)	0,0286 / 0,0806
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (alle Reflexe)	0,0306 / 0,0825
min. / max. Restelektronendichte [e ⁻ Å ⁻³]	-1,18; 3,39

Lageparameter und Schwingungstensoren U_{eq} bzw. U_{iso} (\AA^2) in **11**

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq} bzw. U_{iso}
P1	0,6931(2)	0,22017(6)	0,42510(16)	0,0418(5)
N1	0,5208(7)	0,15385(18)	0,2217(4)	0,0334(12)
C6	0,3202(10)	0,1807(3)	0,2020(6)	0,047(2)
C7	0,5610(12)	0,1299(3)	0,1041(6)	0,052(2)
C8	0,5002(10)	0,1138(3)	0,3125(6)	0,0445(19)
B1	0,7099(11)	0,1880(3)	0,2634(7)	0,044(2)
W1	0,16075(3)	0,04487(1)	0,73363(2)	0,0255(1)
Sn1	0,28832(5)	0,13957(1)	0,73497(3)	0,0252(1)
Cl1	0,64158(19)	0,16329(5)	0,77426(14)	0,0358(4)
Cl2	0,2118(2)	0,18629(5)	0,54921(13)	0,0376(4)
Cl3	0,1717(2)	0,19973(5)	0,87059(14)	0,0375(4)
O1	−0,2570(6)	0,07788(16)	0,5787(4)	0,0439(14)
O2	0,3259(7)	0,03291(16)	0,4716(4)	0,0396(12)
O3	0,5911(7)	0,0070(2)	0,8659(5)	0,0564(16)
O4	−0,0145(8)	0,0657(2)	0,9894(5)	0,0568(17)
O5	−0,0013(7)	−0,06344(16)	0,7311(5)	0,0458(14)
C1	−0,1086(9)	0,0670(2)	0,6366(5)	0,0339(17)
C2	0,2702(8)	0,03640(19)	0,5668(5)	0,0304(16)
C3	0,4375(9)	0,0217(2)	0,8203(6)	0,0379(17)
C4	0,0474(9)	0,0577(2)	0,8982(6)	0,0384(17)
C5	0,0575(8)	−0,0239(2)	0,7312(5)	0,0324(17)

Koeffizienten U_{ij} (\AA^2) der Schwingungstensoren in **11**

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
P1	0,0394(8)	0,0385(8)	0,0477(9)	0,0029(7)	0,0056(7)	−0,0002(6)
N1	0,036(2)	0,033(2)	0,032(2)	0,003(2)	0,0073(19)	0,0045(19)
C6	0,041(3)	0,055(4)	0,045(4)	0,000(3)	0,002(3)	0,016(3)
C7	0,067(4)	0,051(4)	0,040(3)	−0,001(3)	0,009(3)	0,013(3)
C8	0,050(4)	0,042(3)	0,042(3)	0,008(3)	0,007(3)	−0,002(3)
B1	0,041(4)	0,038(4)	0,055(4)	0,001(3)	0,017(3)	−0,001(3)
W1	0,0249(1)	0,0202(1)	0,0310(1)	0,0015(1)	0,0007(1)	−0,0012(1)
Sn1	0,0271(2)	0,0208(2)	0,0275(2)	−0,0015(1)	0,0017(1)	−0,0021(1)
Cl1	0,0268(6)	0,0363(7)	0,0440(7)	−0,0059(6)	0,0027(5)	−0,0026(5)
Cl2	0,0406(7)	0,0372(7)	0,0344(7)	0,0093(6)	0,0017(5)	0,0012(6)
Cl3	0,0336(7)	0,0368(7)	0,0426(7)	−0,0136(6)	0,0068(5)	−0,0013(5)
O1	0,038(2)	0,036(2)	0,054(3)	−0,004(2)	−0,012(2)	0,0082(18)
O2	0,043(2)	0,039(2)	0,037(2)	−0,0047(18)	0,0053(18)	−0,0012(18)
O3	0,036(2)	0,063(3)	0,067(3)	0,017(3)	−0,009(2)	0,006(2)
O4	0,064(3)	0,066(3)	0,043(3)	0,000(2)	0,018(2)	−0,002(3)
O5	0,046(2)	0,027(2)	0,062(3)	0,008(2)	−0,005(2)	−0,0062(18)
C1	0,036(3)	0,025(3)	0,040(3)	−0,004(2)	0,001(2)	−0,004(2)
C2	0,028(3)	0,023(2)	0,039(3)	−0,002(2)	−0,001(2)	0,001(2)
C3	0,037(3)	0,033(3)	0,043(3)	0,004(2)	0,001(2)	−0,002(2)
C4	0,038(3)	0,035(3)	0,042(3)	0,002(3)	0,003(3)	−0,004(2)
C5	0,029(3)	0,024(3)	0,043(3)	0,004(2)	−0,002(2)	0,003(2)

5.16 $[(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3)]$ (**12**)

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **12** konnten bei -25 °C aus Toluol in Form gelber Prismen erhalten werden. Die Lagen der Fe-, P-, B-, N-, O- und C-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die Lagen der phosphor- und borgebundenen Wasserstoffatome wurden lokalisiert und isotrop verfeinert. Die übrigen Wasserstoffatome der Trimethylamingruppe wurden für ideale Positionen berechnet. Verbindung **12** kristallisiert in der azentrischen monoklinen Raumgruppe $P2_1$.

Summenformel	$\text{B}_1\text{C}_7\text{Fe}_1\text{H}_{13}\text{N}_1\text{O}_4\text{P}_1$
Molekulargewicht [g/mol]	272,81
Kristalldimensionen [mm]	$0,12 \times 0,24 \times 0,38$
Diffraktometer	STOE-IPDS
Strahlungsart	Mo K_α
Messtemperatur [K]	123(2)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1$
Zelldimensionen	$a = 6,617(1)\text{ Å}$ $b = 9,756(2)\text{ Å}$ $c = 9,963(2)\text{ Å}$ $\beta = 97,74(2)^\circ$ $V = 637,4(2)\text{ Å}^3$
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1,422
$\mu(\text{Mo-K}_\alpha)$ [mm ⁻¹]	1,301
Messbereich 2θ [°]	5,8 - 55,8
Gemessene Reflexe	6781
Unabhängige Reflexe	3006 [$R_{\text{int}} = 0,0337$]
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	2898
Parameter	148
GOF on F^2	1,051
Flack-Parameter	-0,005(12)
R_1 / wR_2 (beobachtete Reflexe)	0,0256 / 0,0647
R_1 / wR_2 (alle Reflexe)	0,0266 / 0,0652
min. / max. Restelektronendichte [e ⁻ Å ⁻³]	-0,26; 0,60
CCDC-Nummer	296923

Lageparameter und Schwingungstensoren U_{eq} bzw. U_{iso} (\AA^2) in **12**

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq} bzw. U_{iso}
Fe1	0,10054(3)	0,62907(2)	0,28782(2)	0,0229(1)
P1	0,28534(7)	0,82506(5)	0,33089(5)	0,0234(1)
O1	−0,1111(3)	0,36528(19)	0,2387(2)	0,0461(6)
O2	0,4994(2)	0,49077(19)	0,3365(2)	0,0496(6)
O3	−0,1342(3)	0,70675(18)	0,50757(18)	0,0411(5)
O4	−0,0698(3)	0,7314(2)	0,01746(17)	0,0431(5)
N1	0,5439(2)	1,03113(16)	0,19975(16)	0,0248(4)
C1	−0,0312(3)	0,4685(2)	0,2575(2)	0,0317(6)
C2	0,3431(3)	0,5443(2)	0,3161(2)	0,0323(6)
C3	−0,0412(3)	0,6750(2)	0,4226(2)	0,0280(5)
C4	0,0009(3)	0,6934(2)	0,1216(2)	0,0286(5)
C5	0,5987(4)	1,0741(3)	0,0641(2)	0,0423(7)
C6	0,7362(3)	0,9973(2)	0,2889(2)	0,0339(6)
C7	0,4424(3)	1,1482(2)	0,2597(3)	0,0370(6)
B1	0,3964(4)	0,8999(2)	0,1731(2)	0,0300(6)

Koeffizienten U_{ij} (\AA^2) der Schwingungstensoren in **12**

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Fe1	0,0234(1)	0,0189(1)	0,0273(1)	−0,0004(1)	0,0069(1)	−0,0028(1)
P1	0,0259(2)	0,0203(2)	0,0245(2)	−0,0008(2)	0,0053(2)	−0,0031(2)
O1	0,0453(9)	0,0295(8)	0,0653(12)	−0,0067(8)	0,0143(8)	−0,0132(6)
O2	0,0351(8)	0,0348(8)	0,0786(13)	0,0006(9)	0,0063(8)	0,0093(7)
O3	0,0439(8)	0,0436(10)	0,0399(9)	0,0005(7)	0,0205(7)	−0,0015(7)
O4	0,0412(8)	0,0536(10)	0,0325(8)	0,0023(8)	−0,0023(6)	−0,0104(8)
N1	0,0289(7)	0,0198(7)	0,0261(7)	0,0005(6)	0,0049(6)	−0,0034(6)
C1	0,0306(9)	0,0268(9)	0,0390(11)	−0,0022(8)	0,0100(8)	−0,0028(7)
C2	0,0333(9)	0,0232(9)	0,0413(11)	−0,0017(8)	0,0084(8)	−0,0031(7)
C3	0,0286(8)	0,0254(8)	0,0309(9)	0,0043(7)	0,0069(7)	−0,0033(7)
C4	0,0273(8)	0,0280(9)	0,0308(10)	−0,0037(8)	0,0050(7)	−0,0059(7)
C5	0,0554(14)	0,0421(12)	0,0307(10)	0,0065(9)	0,0108(9)	−0,0197(10)
C6	0,0276(8)	0,0302(10)	0,0430(11)	0,0029(9)	0,0012(8)	−0,0007(8)
C7	0,0367(9)	0,0203(11)	0,0550(12)	−0,0033(9)	0,0095(8)	0,0006(7)
B1	0,0396(11)	0,0256(11)	0,0254(10)	−0,0019(8)	0,0064(8)	−0,0116(8)

5.17 $[\text{Cu}_4(\mu\text{-I})_2(\mu_3\text{-I})_2(\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3)_3]$ (13a)

Verbindung **13a** konnten bei $-25\text{ }^\circ\text{C}$ aus THF in Form farbloser Nadeln erhalten werden. Alle gemessenen Kristalle waren verwachsen was zu erhöhten R_1 - und wR_2 -Werten führt. Die Lagen der Cu-, I- und P-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die Lagen der C-, O-, B- und N-Atome wurden lokalisiert und isotrop verfeinert. Die Lagen aller Wasserstoffatome wurden für ideale Positionen berechnet.

Summenformel	$\text{B}_3\text{C}_{17}\text{Cu}_4\text{H}_{55}\text{I}_4\text{N}_3\text{O}_2\text{P}_3$
Molekulargewicht [g/mol]	1220,78
Kristalldimensionen [mm]	$0,04 \times 0,04 \times 0,32$
Diffraktometer	STOE-IPDS
Strahlungsart	Mo K_α
Messtemperatur [K]	123(2)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1$
Zelldimensionen	$a = 14,244(2)\text{ \AA}$ $b = 9,302(2)\text{ \AA}$ $c = 15,224(2)\text{ \AA}$ $\beta = 100,12(2)^\circ$ $V = 1985,8(4)\text{ \AA}^3$
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	2,042
$\mu(\text{Mo-K}_\alpha)$ [mm ⁻¹]	5,362
Messbereich 2θ [°]	5,2 - 54,2
Gemessene Reflexe	23236
Unabhängige Reflexe	8583 [$R_{\text{int}} = 0,2205$]
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	3899
Parameter	200
GOF on F^2	0,892
Flack-Parameter	0,05(10)
R_1 / wR_2 (beobachtete Reflexe)	0,1102 / 0,2613
R_1 / wR_2 (alle Reflexe)	0,1711 / 0,2905
min. / max. Restelektronendichte [e ⁻ Å ⁻³]	-1,80; 3,28

Lageparameter und Schwingungstensoren U_{eq} bzw. U_{iso} (Å²) in **13a**

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq} bzw. U_{iso}
I1	0,86838(13)	0,37773(17)	0,15531(13)	0,0498(6)
I2	0,88331(14)	−0,08710(17)	0,14515(13)	0,0530(7)
I3	0,73060(13)	0,1298(2)	0,34085(13)	0,0591(6)
I4	0,61950(12)	0,1238(3)	0,03757(13)	0,0620(7)
Cu1	0,8903(3)	0,1770(5)	0,2814(3)	0,0663(14)
Cu2	0,9766(2)	0,1518(5)	0,1353(2)	0,0605(11)
Cu3	0,7995(2)	0,1613(6)	0,0336(2)	0,0663(13)
Cu4	0,7400(3)	0,0738(5)	0,1785(3)	0,0709(14)
P1	1,0257(5)	0,1250(9)	0,3707(4)	0,050(2)
P2	1,1197(5)	0,1694(9)	0,0973(5)	0,059(3)
P3	0,8616(5)	0,1684(9)	−0,0933(5)	0,055(3)
N1	1,1461(16)	0,157(3)	0,5595(15)	0,057(5)
N2	1,3391(15)	0,123(3)	0,1407(14)	0,054(5)
N3	0,8103(15)	0,123(3)	−0,2950(15)	0,057(5)
C1	1,155(2)	0,008(3)	0,566(2)	0,065(8)
C2	1,234(2)	0,219(3)	0,518(2)	0,058(7)
C3	1,143(3)	0,227(4)	0,646(3)	0,084(11)
C4	1,328(2)	−0,003(3)	0,079(2)	0,063(8)
C5	1,351(2)	0,262(3)	0,088(2)	0,054(7)
C6	1,416(2)	0,105(4)	0,214(2)	0,066(8)
C7	0,900(3)	0,007(4)	−0,287(3)	0,074(10)
C8	0,736(3)	0,069(5)	−0,364(3)	0,088(11)
C9	0,851(2)	0,261(3)	−0,320(2)	0,056(7)
B1	1,052(2)	0,204(3)	0,492(2)	0,046(7)
B2	1,2379(17)	0,135(4)	0,1796(17)	0,043(6)
B3	0,766(2)	0,128(5)	−0,201(2)	0,058(7)
O1	0,396(2)	0,122(4)	0,706(2)	0,110(9)
C11	0,404(4)	0,227(6)	0,779(4)	0,112(15)
C12	0,389(4)	0,176(6)	0,850(4)	0,123(17)
C13	0,412(4)	0,017(5)	0,843(3)	0,100(13)
C14	0,431(4)	0,012(6)	0,758(3)	0,104(14)
O2	0,562(5)	0,873(7)	0,516(4)	0,19(2)
C15	0,530(5)	0,890(9)	0,406(5)	0,16(3)
C16	0,425(5)	0,916(8)	0,425(5)	0,15(2)
C17	0,411(5)	0,899(9)	0,515(5)	0,16(2)
C18	0,505(6)	0,915(10)	0,567(6)	0,17(3)

Koeffizienten U_{ij} (\AA^2) der Schwingungstensoren in **13a**

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
I1	0,0514(10)	0,0454(10)	0,0523(12)	0,0011(8)	0,0086(9)	0,0013(8)
I2	0,0597(12)	0,0492(10)	0,0518(12)	−0,0012(8)	0,0149(10)	0,0029(9)
I3	0,0684(10)	0,0501(10)	0,0660(11)	−0,0027(10)	0,0318(9)	−0,0019(10)
I4	0,0460(9)	0,0708(13)	0,0705(12)	0,0013(11)	0,0140(8)	−0,0022(10)
Cu1	0,058(2)	0,091(3)	0,055(2)	0,002(2)	0,0238(16)	0,0029(19)
Cu2	0,0513(17)	0,068(2)	0,067(2)	0,000(2)	0,0235(15)	0,003(2)
Cu3	0,0517(17)	0,101(3)	0,0504(19)	0,001(2)	0,0209(14)	−0,008(2)
Cu4	0,058(2)	0,100(3)	0,059(2)	0,003(2)	0,0218(18)	−0,003(2)
P1	0,063(4)	0,044(4)	0,044(3)	−0,002(3)	0,012(3)	0,003(4)
P2	0,050(4)	0,069(6)	0,062(4)	0,003(4)	0,024(3)	0,000(4)
P3	0,053(4)	0,063(5)	0,050(4)	0,002(4)	0,014(3)	−0,002(4)

5.18 [Cu₃(μ-I)(μ₃-I)₂(PH₂BH₂·NMe₃)₃] (13b)

Verbindung **13b** kristallisiert bei –25 °C aus THF in der azentrischen monoklinen Raumgruppe *P2*₁ in Form farbloser Nadeln. Der gemessene Kristall war ein Inversionszwillings, was zu einem erhöhten *R*_{int}-Wert führt. Die Lagen der Cu-, I-, P-, B-, N- und C-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die Lagen aller Wasserstoffatome wurden für ideale Positionen berechnet.

Summenformel	B ₃ C ₉ Cu ₃ H ₃₉ I ₃ N ₃ P ₃
Molekulargewicht [g/mol]	886,12
Kristalldimensionen [mm]	0,15 × 0,04 × 0,02
Messtemperatur [K]	123(2)
Kristallsystem	monoklin
Diffraktometer	Oxford Gemini-CCD
Strahlungsart	Cu K _α
Raumgruppe	<i>P2</i> ₁
Zelldimensionen	<i>a</i> = 10,933(3) Å <i>b</i> = 9,429(2) Å <i>c</i> = 14,276(3) Å <i>β</i> = 96,54(2)° <i>V</i> = 1462,1(6) Å ³
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	2,013
<i>μ</i> (Cu-K _α) [mm ^{–1}]	28,949
Messbereich 2 θ [°]	3,1 – 51,3
Gemessene Reflexe	15542
Unabhängige Reflexe	3159 [<i>R</i> _{int} = 0,1126]
Unabhängige Reflexe mit <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	2621
Parameter	233
GOF on <i>F</i> ²	1,028
Flack-Parameter	0,384(12)
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (beobachtete Reflexe)	0,0531 / 0,1222
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (alle Reflexe)	0,0622 / 0,1270
min. / max. Restelektronendichte [e [–] Å ^{–3}]	–0,80; 1,20

Lageparameter und Schwingungstensoren U_{eq} bzw. U_{iso} (\AA^2) in **13b**

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq} bzw. U_{iso}
I1	0,07160(9)	0,2353(2)	0,90889(6)	0,0709(5)
I2	0,22671(12)	0,46824(11)	0,69611(10)	0,0695(5)
I3	0,20577(11)	0,02746(11)	0,67581(9)	0,0622(5)
Cu1	0,05027(17)	0,2663(5)	0,72982(14)	0,0759(11)
Cu2	0,2645(2)	0,2210(6)	0,81675(18)	0,0902(15)
Cu3	0,17197(17)	0,2595(4)	0,58068(13)	0,0609(8)
P1	−0,1147(3)	0,2748(8)	0,6219(3)	0,072(2)
P2	0,4637(4)	0,2172(10)	0,8732(3)	0,094(3)
P3	0,1202(4)	0,2673(9)	0,4258(3)	0,0697(19)
N1	−0,3856(8)	0,250(2)	0,5695(7)	0,042(4)
N2	0,6760(8)	0,252(2)	1,0237(8)	0,052(4)
N3	0,1916(9)	0,2561(19)	0,2290(7)	0,040(4)
C1	−0,3587(18)	0,152(2)	0,4908(15)	0,087(9)
C2	−0,5025(12)	0,197(2)	0,6047(13)	0,080(8)
C3	−0,4102(19)	0,394(3)	0,5334(17)	0,104(10)
C4	0,7269(19)	0,364(2)	0,971(2)	0,093(12)
C5	0,7056(17)	0,278(4)	1,1245(13)	0,124(12)
C6	0,738(2)	0,118(3)	1,0045(18)	0,092(10)
C7	0,115(2)	0,121(2)	0,2054(14)	0,072(9)
C8	0,2993(14)	0,255(3)	0,1708(11)	0,077(6)
C9	0,114(2)	0,376(2)	0,1954(13)	0,061(8)
B1	−0,2814(14)	0,254(3)	0,6572(11)	0,055(7)
B2	0,5270(14)	0,245(4)	1,0043(11)	0,062(7)
B3	0,2455(13)	0,257(3)	0,3406(9)	0,044(6)

Koeffizienten U_{ij} (\AA^2) der Schwingungstensoren in **13b**

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
I1	0,0570(6)	0,1243(11)	0,0339(6)	−0,0001(9)	0,0160(4)	−0,0034(9)
I2	0,0724(9)	0,0729(10)	0,0677(9)	−0,0063(7)	0,0281(7)	−0,0124(7)
I3	0,0581(8)	0,0687(9)	0,0617(8)	0,0057(7)	0,0156(6)	−0,0031(7)
Cu1	0,0407(11)	0,147(3)	0,0405(12)	0,005(2)	0,0070(9)	0,002(2)
Cu2	0,0387(12)	0,169(4)	0,0609(15)	−0,001(2)	−0,0028(10)	0,0004(19)
Cu3	0,0511(12)	0,0954(18)	0,0378(12)	0,0010(19)	0,0126(9)	0,0056(19)
P1	0,037(2)	0,141(6)	0,038(2)	0,007(3)	0,0041(17)	0,000(3)
P2	0,033(2)	0,201(8)	0,047(3)	−0,010(4)	−0,0018(18)	−0,011(4)
P3	0,050(2)	0,127(5)	0,033(2)	−0,004(3)	0,0091(17)	0,006(4)
N1	0,034(6)	0,048(7)	0,045(7)	0,014(10)	0,010(5)	0,019(9)
N2	0,025(6)	0,064(8)	0,064(8)	0,001(11)	−0,001(5)	0,020(10)
N3	0,041(6)	0,046(7)	0,036(6)	−0,011(9)	0,016(5)	−0,030(9)
C1	0,070(14)	0,076(15)	0,110(19)	−0,045(14)	−0,007(12)	−0,002(11)
C2	0,024(9)	0,14(2)	0,077(13)	−0,008(12)	0,005(8)	0,003(10)
C3	0,062(14)	0,105(19)	0,13(2)	−0,007(17)	−0,049(14)	0,027(13)
C4	0,033(12)	0,068(16)	0,18(3)	0,045(17)	0,021(14)	−0,016(11)
C5	0,077(13)	0,22(3)	0,068(14)	−0,03(2)	−0,026(10)	0,04(2)
C6	0,053(13)	0,11(2)	0,11(2)	−0,012(16)	−0,002(12)	−0,004(14)
C7	0,104(17)	0,069(17)	0,037(12)	0,007(11)	−0,014(11)	0,021(14)
C8	0,072(10)	0,105(13)	0,059(10)	−0,011(16)	0,028(8)	−0,030(17)
C9	0,088(15)	0,059(14)	0,036(12)	−0,001(11)	0,013(10)	0,032(13)
B1	0,062(11)	0,071(13)	0,034(10)	−0,004(15)	0,011(8)	−0,033(16)
B2	0,060(12)	0,097(14)	0,031(9)	0,000(16)	0,019(8)	−0,004(18)
B3	0,036(9)	0,073(13)	0,023(9)	0,010(12)	0,004(7)	0,047(13)

5.19 (HO)₂P(O)BH₂·NMe₃ (14)

Verbindung **14** kristallisiert in Form farbloser Nadeln. Die Lagen der P-, B-, N-, C- und O-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome der Hydroxylgruppen und die der Boranylgruppe wurden lokalisiert und isotrop verfeinert. Die Lagen der Wasserstoffatome der NMe₃-Gruppe wurden für ideale Positionen berechnet. Alle gefundenen Kristalle waren Schwalbenschwanzzwillinge (Achse [100]). Für die Strukturlösung wurden nur solche Reflexe herangezogen, welche nicht durch die zweite Domäne beeinflusst wurden.

Summenformel	B ₁ C ₃ H ₁₃ N ₁ O ₃ P ₁
Molekulargewicht [g/mol]	152,92
Kristalldimensionen [mm]	0,06 × 0,10 × 0,42
Messtemperatur [K]	173(2)
Kristallsystem	monoklin
Diffraktometer	STOE-IPDS
Strahlungsart	Mo K _α
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Zelldimensionen	<i>a</i> = 6,140(2) Å <i>b</i> = 16,956(2) Å <i>c</i> = 7,726(1) Å <i>β</i> = 96,92(2)° <i>V</i> = 798,6(3) Å ³
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1,272
<i>μ</i> (Mo-K _α) [mm ⁻¹]	0,289
Messbereich 2 θ [°]	7,0 - 53,8
Gemessene Reflexe	6520
Unabhängige Reflexe	1324 [<i>R</i> _{int} = 0,0626]
Unabhängige Reflexe mit <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	1054
Parameter	94
GOF on <i>F</i> ²	1,012
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (beobachtete Reflexe)	0,0422 / 0,0992
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (alle Reflexe)	0,0536 / 0,1024
min. / max. Restelektronendichte [e ⁻ Å ⁻³]	-0,19; 0,42
CCDC-Nummer	289420

Lageparameter und Schwingungstensoren U_{eq} bzw. U_{iso} (\AA^2) in **14**

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq} bzw. U_{iso}
P1	0,24409(9)	0,08210(3)	0,93111(7)	0,0310(2)
O1	0,2305(2)	−0,00524(9)	0,88377(18)	0,0340(5)
O2	0,0212(3)	0,11084(10)	0,9914(2)	0,0402(5)
O3	0,4163(3)	0,09538(10)	1,0990(2)	0,0412(5)
N1	0,1965(3)	0,14416(11)	0,5651(2)	0,0322(5)
C1	0,2471(5)	0,06663(14)	0,4860(3)	0,0434(7)
C2	0,2689(4)	0,20830(15)	0,4510(3)	0,0449(8)
C3	−0,0447(4)	0,15070(16)	0,5674(3)	0,0435(8)
B1	0,3285(4)	0,15366(15)	0,7565(3)	0,0340(7)

Koeffizienten U_{ij} (\AA^2) der Schwingungstensoren in **14**

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
P1	0,0314(3)	0,0321(3)	0,0300(3)	0,0015(2)	0,0052(2)	0,0042(2)
O1	0,0343(8)	0,0336(8)	0,0349(8)	0,0041(6)	0,0078(6)	0,0036(6)
O2	0,0393(10)	0,0323(8)	0,0513(10)	0,0063(7)	0,0153(8)	0,0055(7)
O3	0,0435(9)	0,0479(10)	0,0312(8)	−0,0064(6)	0,0008(7)	0,0137(7)
N1	0,0353(10)	0,0294(9)	0,0321(9)	0,0033(7)	0,0051(7)	−0,0014(7)
C1	0,0601(15)	0,0349(12)	0,0360(11)	−0,0015(9)	0,0090(10)	0,0033(10)
C2	0,0500(15)	0,0406(12)	0,0451(13)	0,0143(10)	0,0096(11)	−0,0037(11)
C3	0,0345(13)	0,0529(14)	0,0422(12)	0,0045(10)	0,0009(10)	−0,0014(10)
B1	0,0329(13)	0,0339(12)	0,0346(11)	0,0015(9)	0,0021(9)	−0,0040(9)

5.20 S=PH₂BH₂·NMe₃ (18)

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **18** erhält man durch vorsichtiges Entfernen des Lösungsmittels. Dazu wird bis zur beginnenden Kristallisation ein N₂-Gasstrom über die CH₂Cl₂-Lösung geleitet. Verbindung **18** kristallisiert in Form farbloser Plättchen. Die Lagen der S-, P-, B-, N- und C-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome am P-B-Grundkörper (H1P, H2P, H1B, H2B) wurden lokalisiert und isotrop verfeinert. Die übrigen Wasserstoffatome der Trimethylamingruppe wurden für idealisierte Positionen berechnet. Die Verbindung kristallisiert in der azentrischen Raumgruppe nahezu enantiomerenrein (Flack-Parameter: 0,07(14)).

Summenformel	B ₁ C ₃ H ₁₃ N ₁ P ₁ S ₁
Molekulargewicht [g/mol]	136,99
Kristalldimensionen [mm]	0,02 × 0,10 × 0,28
Diffraktometer	STOE-IPDS
Strahlungsart	Mo K _α
Messtemperatur [K]	123(2)
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Zelldimensionen	<i>a</i> = 7,780(2) Å <i>b</i> = 9,026(1) Å <i>c</i> = 11,320(2) Å <i>V</i> = 794,9(2) Å ³
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1,145
μ (Mo-K _α) [mm ⁻¹]	0,509
Messbereich 2 θ [°]	5,8 - 54,0
Gemessene Reflexe	9275
Unabhängige Reflexe	1700 [<i>R</i> _{int} = 0,0349]
Unabhängige Reflexe mit <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	1452
Parameter	76
GOF on <i>F</i> ²	1,002
Flack-Parameter	0,07(14)
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (beobachtete Reflexe)	0,0322 / 0,0730
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (alle Reflexe)	0,0403 / 0,0747
min. / max. Restelektronendichte [e ⁻ Å ⁻³]	-0,23; 0,31
CCDC-Nummer	296924

Lageparameter und Schwingungstensoren U_{eq} bzw. U_{iso} (\AA^2) in **18**

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq} bzw. U_{iso}
S1	0,32376(7)	0,07642(7)	0,78093(5)	0,0372(2)
P1	0,43011(7)	−0,05676(7)	0,90168(5)	0,0351(2)
N1	0,8002(2)	0,0375(2)	0,92252(14)	0,0278(5)
C1	0,7814(3)	0,1794(3)	0,8553(2)	0,0415(8)
C2	0,9452(3)	0,0574(3)	1,00915(18)	0,0389(7)
C3	0,8485(3)	−0,0829(3)	0,8384(2)	0,0398(8)
B1	0,6308(3)	−0,0013(4)	0,9972(2)	0,0333(8)

Koeffizienten U_{ij} (\AA^2) der Schwingungstensoren in **18**

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
S1	0,0317(3)	0,0437(4)	0,0363(3)	0,0040(3)	−0,0010(2)	0,0017(3)
P1	0,0300(3)	0,0310(3)	0,0442(3)	0,0036(3)	−0,0012(2)	−0,0014(3)
N1	0,0280(8)	0,0296(10)	0,0259(8)	−0,0006(7)	−0,0009(7)	−0,0005(7)
C1	0,0384(14)	0,0381(15)	0,0480(14)	0,0077(11)	−0,0028(11)	−0,0048(11)
C2	0,0320(11)	0,0503(14)	0,0344(11)	−0,0013(11)	−0,0070(9)	−0,0004(13)
C3	0,0411(13)	0,0398(15)	0,0386(11)	−0,0093(11)	0,0052(10)	−0,0021(12)
B1	0,0322(14)	0,0374(15)	0,0302(12)	0,0045(11)	0,0006(10)	−0,0006(10)

5.21 Se=PH₂BH₂·NMe₃ (19)

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **19** erhält man durch vorsichtiges entfernen des Lösungsmittels. Dazu wird bis zur beginnenden Kristallisation ein N₂-Gasstrom über die CH₂Cl₂-Lösung geleitet. Verbindung **19** kristallisiert in Form farbloser Plättchen. Die Lagen der Se-, P-, B-, N- und C-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die phosphor- und borgebundenen Wasserstoffatome wurden lokalisiert und isotrop verfeinert. Die verbleibenden Wasserstoffatome der Trimethylamingruppe wurden für idealisierte Positionen berechnet.

Der gemessene Kristall wurde als Inversionszwilling erhalten und gerechnet. Der Flack-Parameter von 0,566(16) zeigt, dass Verbindung **19** in der azentrischen Raumgruppe als racemisches Gemisch im Verhältnis 0,566(16):0,433(9) kristallisiert.

Summenformel	B ₁ C ₃ H ₁₃ N ₁ P ₁ Se ₁
Molekulargewicht [g/mol]	183,88
Kristalldimensionen [mm]	0,08 × 0,19 × 0,46
Diffraktometer	STOE-IPDS
Strahlungsart	Mo K _α
Messtemperatur [K]	123(2)
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Zelldimensionen	<i>a</i> = 7,897(1) Å <i>b</i> = 9,126(2) Å <i>c</i> = 11,344(2) Å <i>V</i> = 817,6(2) Å ³
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1,494
μ (Mo-K _α) [mm ⁻¹]	4,691
Messbereich 2 θ [°]	5,8 - 53,8
Gemessene Reflexe	9668
Unabhängige Reflexe	1758 [<i>R</i> _{int} = 0,0421]
Unabhängige Reflexe mit <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	1685
Parameter	77
GOF on <i>F</i> ²	1,064
Flack-Parameter	0,566(16)
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (beobachtete Reflexe)	0,0411 / 0,0952
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (alle Reflexe)	0,0425 / 0,0960
min. / max. Restelektronendichte [e ⁻ Å ⁻³]	-1,49; 1,59
CCDC-Nummer	296925

Lageparameter und Schwingungstensoren U_{eq} bzw. U_{iso} (Å²) in **19**

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq} bzw. U_{iso}
Se1	−0,18808(5)	0,42204(4)	0,22405(3)	0,0258(1)
P1	−0,07373(13)	0,55882(10)	0,09143(9)	0,0246(3)
N1	0,2898(4)	0,4600(3)	0,0734(3)	0,0197(8)
C1	0,3340(5)	0,5770(4)	0,1602(4)	0,0293(11)
C2	0,2699(5)	0,3178(4)	0,1376(4)	0,0302(11)
C3	0,4344(5)	0,4433(4)	−0,0115(4)	0,0283(11)
B1	0,1254(6)	0,5005(5)	−0,0023(4)	0,0247(11)

Koeffizienten U_{ij} (Å²) der Schwingungstensoren in **19**

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Se1	0,0266(2)	0,0264(2)	0,0244(2)	0,0030(1)	0,0010(1)	−0,0013(1)
P1	0,0260(4)	0,0189(4)	0,0289(5)	0,0037(3)	0,0008(4)	0,0014(4)
N1	0,0222(14)	0,0178(12)	0,0191(14)	−0,0019(10)	0,0027(12)	−0,0018(11)
C1	0,037(2)	0,0253(17)	0,0256(19)	−0,0072(15)	−0,0034(16)	0,0009(16)
C2	0,0293(19)	0,0233(16)	0,038(2)	0,0090(16)	−0,0027(17)	0,0000(14)
C3	0,0272(18)	0,0328(19)	0,025(2)	−0,0012(15)	0,0078(16)	−0,0007(17)
B1	0,029(2)	0,026(2)	0,0192(18)	0,0045(15)	0,0015(15)	0,0024(16)

5.22 $[(\text{Al-dmap})\{\text{Al(H)dmap}\}_3]\{\mu_3\text{-PW(CO)}_5\}\mu\text{-P(H)W(CO)}_5\}_3$ (24)

Verbindung **24** kristallisiert bei Raumtemperatur aus Benzol/*n*-Hexan in Form gelber Nadeln. Die Lagen der W-, P-, B-, Al-, N-, O- und C-Atome, mit Ausnahme von C44 und C57, wurden anisotrop verfeinert. Die Lagen aller Wasserstoffatome wurden für idealisierte Positionen berechnet.

Summenformel	$\text{Al}_4\text{C}_{60}\text{H}_{55}\text{N}_8\text{O}_{20}\text{P}_4\text{W}_4$
Molekulargewicht [g/mol]	2175,28
Kristalldimensionen [mm]	$0,08 \times 0,04 \times 0,20$
Diffraktometer	Oxford Gemini-CCD
Strahlungsart	Cu K_α
Messtemperatur [K]	100(1)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$
Zelldimensionen	$a = 49,038(4) \text{ \AA}$ $b = 17,244(2) \text{ \AA}$ $c = 19,466(3) \text{ \AA}$ $\beta = 101,91(1)^\circ$ $V = 16107(2) \text{ \AA}^3$
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	8
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1,794
$\mu(\text{Cu-K}_\alpha)$ [mm ⁻¹]	12,044
Messbereich 2θ [°]	2,7 - 50,4
Gemessene Reflexe	28330
Unabhängige Reflexe	8392 [$R_{\text{int}} = 0,0761$]
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	7496
Parameter	864
GOF on F^2	1,042
R_1 / wR_2 (beobachtete Reflexe)	0,0936 / 0,2398
R_1 / wR_2 (alle Reflexe)	0,1002 / 0,2456
min. / max. Restelektronendichte [e ⁻ Å ⁻³]	-2,35; 4,81

Lageparameter und Schwingungstensoren U_{eq} bzw. U_{iso} (\AA^2) in **24**

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq} bzw. U_{iso}
W1	0,17932(2)	0,14876(7)	−0,17504(5)	0,0736(4)
W2	0,17174(2)	0,20272(6)	0,24145(5)	0,0716(4)
W3	0,02887(3)	0,14046(8)	−0,08128(5)	0,0984(5)
W4	0,11111(3)	0,49890(7)	−0,08815(7)	0,1027(5)
P1	0,14676(11)	0,1547(3)	−0,0867(2)	0,0642(17)
P2	0,07646(10)	0,2041(3)	−0,0313(2)	0,0630(19)
P3	0,14647(10)	0,2140(3)	0,1091(2)	0,0646(19)
P4	0,12866(11)	0,3602(3)	−0,0519(3)	0,0721(19)
Al1	0,10449(12)	0,1471(4)	0,0694(3)	0,067(2)
Al2	0,10901(12)	0,2419(4)	−0,0978(3)	0,0648(19)
Al3	0,17317(13)	0,1829(4)	0,0274(3)	0,072(2)
Al4	0,13457(12)	0,3407(4)	0,0707(3)	0,0666(19)
O29	0,2260(8)	0,255(4)	−0,0871(16)	0,35(4)
O30	0,2046(10)	−0,003(2)	−0,0995(13)	0,32(3)
O31	0,2192(4)	0,1367(13)	−0,2802(10)	0,124(9)
O32	0,1347(5)	0,0502(15)	−0,2796(13)	0,157(11)
O33	0,1529(6)	0,2992(17)	−0,2416(14)	0,162(14)
O34	0,1473(9)	0,3558(17)	0,2787(12)	0,26(2)
O35	0,1235(4)	0,1111(19)	0,2923(11)	0,159(12)
O36	0,2049(4)	0,1923(13)	0,3965(10)	0,132(9)
O37	0,1952(5)	0,0392(14)	0,2107(10)	0,145(10)
O38	0,2252(5)	0,2848(17)	0,2037(13)	0,175(14)
O39	0,0557(12)	0,072(3)	−0,202(2)	0,37(3)
O40	0,0096(4)	0,2078(16)	0,0524(12)	0,147(12)
O41	−0,0300(6)	0,069(2)	−0,1433(15)	0,234(18)
O42	0,0094(6)	0,2964(19)	−0,1650(15)	0,184(14)
O43	0,0420(8)	−0,0150(12)	−0,0008(12)	0,190(16)
O44	0,1157(6)	0,4607(15)	−0,2418(11)	0,172(14)
O45	0,0504(6)	0,438(2)	−0,1043(15)	0,177(13)
O46	0,0926(9)	0,6651(15)	−0,1403(18)	0,25(2)
O47	0,1069(7)	0,5646(14)	0,0629(14)	0,195(16)
O48	0,1760(10)	0,526(5)	−0,073(5)	0,64(7)
N1	0,1956(3)	0,0893(11)	0,0512(8)	0,064(6)
N2	0,2439(7)	−0,1105(19)	0,0842(14)	0,144(14)
N3	0,1635(4)	0,4135(11)	0,1120(10)	0,085(8)
N4	0,2225(5)	0,5864(18)	0,1895(19)	0,166(17)
N5	0,0910(4)	0,2494(13)	−0,1947(9)	0,083(7)
N6	0,0567(6)	0,278(2)	−0,4094(13)	0,151(13)
N7	0,0823(4)	0,1547(11)	0,1399(8)	0,068(6)
N8	0,0340(5)	0,180(2)	0,2917(11)	0,127(12)
C1	0,2227(6)	0,0904(18)	0,0715(12)	0,099(11)
C2	0,1991(5)	−0,0499(15)	0,0543(11)	0,085(10)
C3	0,1848(5)	0,0183(17)	0,0446(12)	0,092(10)
C4	0,2274(6)	−0,0431(17)	0,0736(12)	0,089(11)
C5	0,2406(5)	0,0299(18)	0,0852(15)	0,108(11)
C6	0,2320(7)	−0,1855(19)	0,0739(15)	0,125(14)
C7	0,2748(6)	−0,102(3)	0,122(3)	0,20(2)
C8	0,2035(6)	0,5275(16)	0,1666(16)	0,105(13)
C9	0,1588(5)	0,4715(16)	0,1526(15)	0,110(11)
C10	0,1864(6)	0,1017(17)	0,2217(12)	0,100(11)
C11	0,1879(6)	0,4124(16)	0,0948(18)	0,123(13)
C12	0,2086(5)	0,4691(17)	0,120(2)	0,155(19)
C13	0,2472(9)	0,588(3)	0,168(3)	0,25(3)
C14	0,2143(8)	0,645(2)	0,241(3)	0,22(2)
C15	0,0931(6)	0,198(2)	−0,2424(14)	0,135(16)
C16	0,0834(6)	0,203(2)	−0,3139(16)	0,133(16)

C17	0,0622(11)	0,317(2)	−0,2885(19)	0,20(2)
C18	0,0730(8)	0,3060(18)	−0,2180(16)	0,134(14)
C19	0,0622(8)	0,214(4)	−0,4581(17)	0,27(4)
C20	0,0398(13)	0,347(3)	−0,432(2)	0,28(4)
C21	0,0671(6)	0,267(2)	−0,3373(14)	0,112(13)
C22	0,0705(5)	0,0926(16)	0,1651(11)	0,089(10)
C23	0,0550(6)	0,0991(18)	0,2141(14)	0,101(11)
C24	0,0775(4)	0,2248(15)	0,1670(11)	0,080(9)
C25	0,0617(5)	0,2327(17)	0,2166(11)	0,087(9)
C26	0,0503(5)	0,169(2)	0,2443(11)	0,090(12)
C27	0,0301(7)	0,253(3)	0,3225(18)	0,16(2)
C28	0,0267(8)	0,111(2)	0,3301(17)	0,17(2)
C29	0,2085(9)	0,219(4)	−0,113(2)	0,23(3)
C30	0,1958(9)	0,047(2)	−0,1275(16)	0,18(2)
C31	0,2045(6)	0,1431(16)	−0,2417(12)	0,100(11)
C32	0,1509(6)	0,0821(16)	−0,2441(15)	0,098(11)
C33	0,1679(16)	0,228(5)	−0,2115(17)	0,35(5)
C34	0,1573(9)	0,3020(16)	0,2652(13)	0,156(18)
C35	0,1400(6)	0,146(2)	0,2703(11)	0,112(13)
C36	0,1923(5)	0,1983(16)	0,3391(12)	0,098(10)
C37	0,1778(7)	0,5241(17)	0,1806(16)	0,127(14)
C38	0,2067(6)	0,2556(16)	0,2161(14)	0,100(11)
C39	0,0429(9)	0,098(2)	−0,1633(17)	0,18(2)
C40	0,0164(6)	0,185(2)	0,0043(12)	0,117(13)
C41	−0,0088(8)	0,096(3)	−0,1216(18)	0,19(2)
C42	0,0173(7)	0,233(4)	−0,1340(13)	0,19(2)
C43	0,0401(8)	0,0413(15)	−0,0316(19)	0,152(13)
C44	0,1154(8)	0,473(2)	−0,1837(11)	0,140(12)
C45	0,0725(8)	0,4591(19)	−0,0986(18)	0,124(14)
C46	0,0976(9)	0,604(2)	−0,1246(18)	0,17(2)
C47	0,1098(9)	0,5338(12)	0,009(2)	0,161(17)
C48	0,1520(13)	0,540(3)	−0,052(4)	0,26(4)
C49	0,0578(6)	0,4405(17)	0,1563(18)	0,16(2)
C50	0,0477(8)	0,4210(18)	0,0887(16)	0,17(2)
C51	0,0201(8)	0,425(2)	0,0621(16)	0,26(3)
C52	0,0026(6)	0,449(2)	0,103(2)	0,28(4)
C53	0,0127(8)	0,468(2)	0,171(2)	0,25(4)
C54	0,0403(8)	0,4642(17)	0,1971(14)	0,160(19)
C55	0,1396(7)	0,778(2)	0,9676(18)	0,29(5)
C56	0,1263(5)	0,8737(14)	1,0652(9)	1,1(2)
C57	0,1160(3)	0,8870(8)	0,9965(7)	0,035(3)
C58	0,1499(6)	0,765(2)	1,0363(18)	0,38(7)
C59	0,1432(6)	0,813(2)	1,0851(13)	0,35(5)
C60	0,1227(6)	0,8393(15)	0,9477(12)	0,65(17)

Koeffizienten U_{ij} (\AA^2) der Schwingungstensoren in **24**

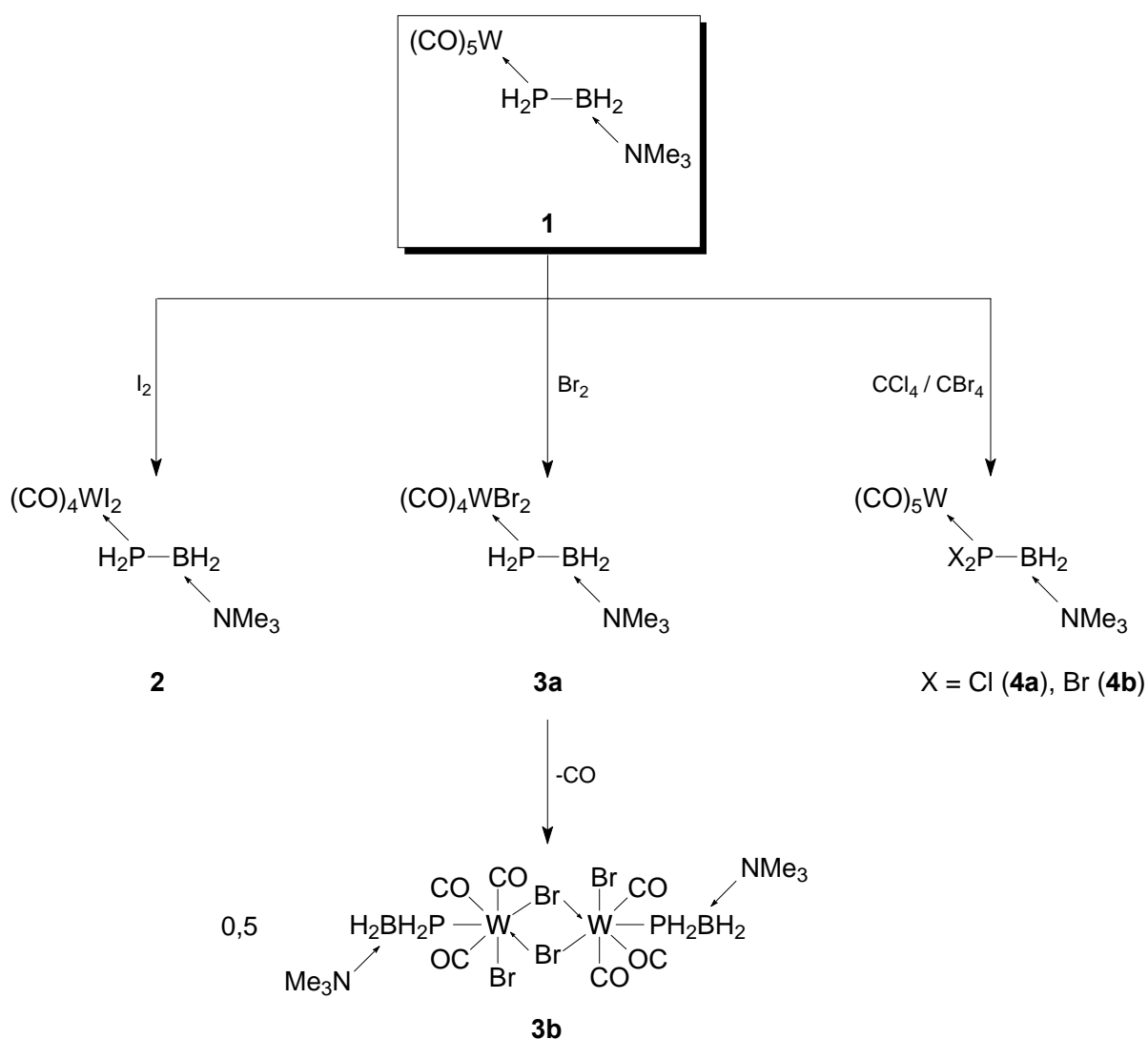
Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
W1	0,0774(7)	0,0966(8)	0,0506(6)	-0,0057(5)	0,0221(5)	0,0036(6)
W2	0,0766(7)	0,0866(8)	0,0460(6)	-0,0133(5)	-0,0002(5)	0,0119(5)
W3	0,1050(9)	0,1387(11)	0,0502(7)	-0,0110(6)	0,0130(6)	-0,0539(8)
W4	0,1177(10)	0,0889(9)	0,0977(9)	0,0226(7)	0,0131(7)	0,0087(7)
P1	0,069(3)	0,079(3)	0,045(3)	-0,003(2)	0,013(2)	0,008(3)
P2	0,061(3)	0,081(4)	0,046(3)	-0,005(2)	0,009(2)	0,001(3)
P3	0,064(3)	0,084(4)	0,044(3)	-0,011(2)	0,007(2)	0,009(3)
P4	0,066(3)	0,089(4)	0,063(3)	0,011(3)	0,017(3)	0,003(3)
Al1	0,068(4)	0,085(4)	0,043(3)	-0,002(3)	0,003(3)	0,005(3)
Al2	0,062(3)	0,089(4)	0,043(3)	0,007(3)	0,010(3)	0,011(3)
Al3	0,072(4)	0,089(4)	0,056(3)	-0,010(3)	0,015(3)	0,009(3)
Al4	0,065(3)	0,075(4)	0,059(3)	-0,007(3)	0,011(3)	-0,003(3)
O29	0,21(3)	0,71(10)	0,12(2)	-0,10(4)	0,04(2)	-0,26(5)
O30	0,61(7)	0,26(3)	0,121(19)	0,11(2)	0,17(3)	0,34(5)
O31	0,125(15)	0,17(2)	0,091(13)	-0,005(12)	0,057(12)	0,005(13)
O32	0,144(19)	0,16(2)	0,16(2)	-0,065(17)	0,017(15)	-0,044(16)
O33	0,18(2)	0,20(3)	0,13(2)	-0,001(18)	0,087(18)	-0,07(2)
O34	0,51(6)	0,17(3)	0,084(15)	-0,008(16)	0,04(2)	0,18(3)
O35	0,100(14)	0,29(3)	0,086(14)	0,043(17)	0,016(11)	-0,017(18)
O36	0,146(17)	0,149(18)	0,079(13)	0,004(12)	-0,024(12)	-0,021(14)
O37	0,22(2)	0,143(18)	0,084(13)	0,025(12)	0,061(14)	0,057(18)
O38	0,140(19)	0,20(3)	0,16(2)	0,061(19)	-0,024(16)	-0,086(19)
O39	0,56(8)	0,35(5)	0,29(4)	-0,24(4)	0,30(6)	-0,25(6)
O40	0,098(13)	0,25(3)	0,097(15)	-0,061(16)	0,027(11)	-0,014(15)
O41	0,18(2)	0,31(4)	0,18(3)	0,00(2)	-0,04(2)	-0,17(3)
O42	0,15(2)	0,24(3)	0,13(2)	0,03(2)	-0,044(17)	-0,04(2)
O43	0,34(4)	0,116(18)	0,118(18)	0,002(14)	0,06(2)	-0,04(2)
O44	0,21(3)	0,17(2)	0,15(2)	0,036(18)	0,067(19)	0,09(2)
O45	0,120(18)	0,25(3)	0,16(2)	-0,01(2)	0,029(18)	0,05(2)
O46	0,35(5)	0,091(17)	0,25(4)	0,06(2)	-0,05(3)	0,05(2)
O47	0,34(4)	0,103(17)	0,126(19)	-0,033(15)	0,01(2)	0,02(2)
O48	0,19(4)	0,71(13)	0,93(17)	0,68(14)	-0,08(7)	-0,17(6)
N1	0,053(10)	0,085(13)	0,052(9)	-0,007(8)	0,006(7)	0,003(9)
N2	0,18(3)	0,14(2)	0,12(2)	0,044(19)	0,050(19)	0,06(2)
N3	0,057(11)	0,093(14)	0,104(14)	-0,011(12)	0,012(10)	-0,013(10)
N4	0,062(15)	0,15(3)	0,26(4)	-0,02(3)	-0,026(18)	-0,020(17)
N5	0,079(12)	0,116(15)	0,047(11)	0,004(11)	-0,001(9)	0,039(11)
N6	0,17(2)	0,19(3)	0,073(17)	0,022(19)	-0,021(17)	-0,04(2)
N7	0,086(12)	0,078(12)	0,043(9)	0,003(9)	0,018(8)	-0,006(10)
N8	0,095(15)	0,23(3)	0,061(13)	0,031(17)	0,026(12)	0,013(18)
C1	0,10(2)	0,13(2)	0,071(15)	-0,023(15)	0,027(14)	-0,028(18)
C2	0,077(17)	0,095(18)	0,076(15)	-0,019(13)	0,002(12)	0,020(14)
C3	0,078(16)	0,11(2)	0,087(17)	-0,029(15)	0,013(13)	-0,010(17)
C4	0,10(2)	0,11(2)	0,065(14)	0,023(14)	0,036(14)	0,029(17)
C5	0,077(16)	0,11(2)	0,14(2)	0,038(19)	0,030(15)	0,040(18)
C6	0,17(3)	0,11(2)	0,09(2)	-0,001(18)	0,019(19)	0,08(2)
C7	0,08(2)	0,22(5)	0,28(5)	0,08(4)	0,01(3)	0,07(3)
C8	0,075(18)	0,089(19)	0,14(3)	-0,007(18)	-0,006(17)	0,006(16)
C9	0,091(17)	0,11(2)	0,13(2)	-0,073(19)	0,028(16)	-0,029(16)
C10	0,14(2)	0,10(2)	0,067(15)	0,008(14)	0,040(14)	0,059(17)
C11	0,09(2)	0,080(18)	0,19(3)	-0,024(19)	0,01(2)	0,006(16)
C12	0,061(16)	0,09(2)	0,31(5)	-0,07(3)	0,03(2)	-0,017(15)
C13	0,12(3)	0,17(4)	0,45(9)	-0,15(5)	0,06(4)	-0,05(3)
C14	0,16(3)	0,14(3)	0,34(6)	-0,18(4)	0,01(4)	-0,03(3)
C15	0,12(2)	0,21(4)	0,059(18)	-0,01(2)	-0,020(16)	0,03(2)
C16	0,094(19)	0,21(4)	0,09(2)	-0,02(2)	0,008(16)	0,05(2)

C17	0,34(6)	0,10(2)	0,10(3)	0,03(2)	-0,11(3)	-0,08(3)
C18	0,19(3)	0,10(2)	0,09(2)	-0,029(17)	-0,02(2)	0,02(2)
C19	0,16(3)	0,57(11)	0,058(19)	-0,05(4)	0,00(2)	0,11(5)
C20	0,42(9)	0,18(4)	0,15(4)	0,09(3)	-0,16(5)	-0,09(5)
C21	0,11(2)	0,15(3)	0,063(18)	0,002(19)	-0,012(16)	-0,03(2)
C22	0,096(16)	0,12(2)	0,053(13)	0,000(13)	0,020(12)	-0,005(15)
C23	0,11(2)	0,12(2)	0,083(17)	0,033(17)	0,040(16)	-0,001(17)
C24	0,075(14)	0,099(18)	0,064(14)	0,005(13)	0,007(11)	-0,020(13)
C25	0,084(15)	0,13(2)	0,054(13)	-0,025(14)	0,029(12)	-0,003(15)
C26	0,072(14)	0,16(3)	0,042(12)	0,013(15)	0,019(11)	0,015(16)
C27	0,14(3)	0,25(5)	0,11(3)	-0,04(3)	0,07(2)	-0,02(3)
C28	0,21(4)	0,23(4)	0,10(2)	0,07(3)	0,08(3)	0,02(3)
C29	0,13(3)	0,46(9)	0,12(3)	-0,13(4)	0,05(2)	-0,13(4)
C30	0,31(5)	0,15(3)	0,10(2)	0,05(2)	0,12(3)	0,17(3)
C31	0,12(2)	0,13(2)	0,056(14)	0,002(13)	0,031(15)	0,003(16)
C32	0,11(2)	0,086(18)	0,095(19)	-0,013(15)	0,017(16)	-0,023(16)
C33	0,55(10)	0,50(10)	0,05(2)	-0,10(4)	0,15(4)	-0,49(10)
C34	0,32(5)	0,075(17)	0,069(17)	-0,029(14)	0,03(2)	0,11(2)
C35	0,10(2)	0,20(3)	0,025(12)	0,021(15)	-0,009(12)	0,04(2)
C36	0,096(17)	0,14(2)	0,044(13)	-0,003(13)	-0,016(12)	-0,014(15)
C37	0,14(3)	0,11(2)	0,12(2)	-0,056(19)	0,00(2)	-0,02(2)
C38	0,096(19)	0,099(19)	0,086(17)	0,017(15)	-0,023(15)	-0,024(16)
C39	0,27(5)	0,19(4)	0,10(2)	-0,08(2)	0,12(3)	-0,09(3)
C40	0,105(19)	0,20(3)	0,038(13)	0,004(17)	-0,002(13)	-0,05(2)
C41	0,17(3)	0,31(6)	0,10(2)	-0,02(3)	0,02(2)	-0,17(4)
C42	0,11(2)	0,40(7)	0,034(14)	0,06(3)	-0,045(14)	-0,06(3)
C45	0,12(2)	0,12(2)	0,13(3)	-0,01(2)	0,02(2)	0,05(2)
C46	0,26(5)	0,11(3)	0,12(3)	0,01(2)	0,02(3)	0,11(3)
C47	0,26(4)	0,020(12)	0,15(3)	-0,016(15)	-0,08(3)	0,001(17)
C48	0,23(6)	0,19(5)	0,37(8)	0,20(5)	0,10(6)	0,05(4)
C49	0,13(3)	0,18(4)	0,17(4)	-0,02(3)	0,03(3)	0,03(3)
C50	0,19(4)	0,20(4)	0,10(3)	-0,04(3)	0,01(3)	0,01(3)
C51	0,17(4)	0,35(8)	0,21(5)	-0,12(5)	-0,07(4)	0,09(5)
C52	0,20(5)	0,36(9)	0,28(8)	-0,17(7)	0,05(5)	-0,05(6)
C53	0,25(7)	0,35(8)	0,16(4)	-0,07(5)	0,07(4)	0,11(6)
C54	0,12(3)	0,16(3)	0,20(4)	0,01(3)	0,03(3)	0,04(3)
C55	0,38(10)	0,38(9)	0,15(4)	-0,12(5)	0,13(5)	-0,19(8)
C56	1,2(3)	2,0(5)	0,18(5)	-0,64(15)	0,43(11)	-1,0(3)
C58	0,22(6)	0,71(18)	0,22(6)	-0,27(10)	0,06(5)	-0,19(8)
C59	0,25(5)	0,60(12)	0,28(7)	-0,34(8)	0,21(5)	-0,32(7)
C60	0,26(10)	0,9(4)	0,9(3)	0,0(3)	0,35(16)	-0,10(16)

6 Zusammenfassung

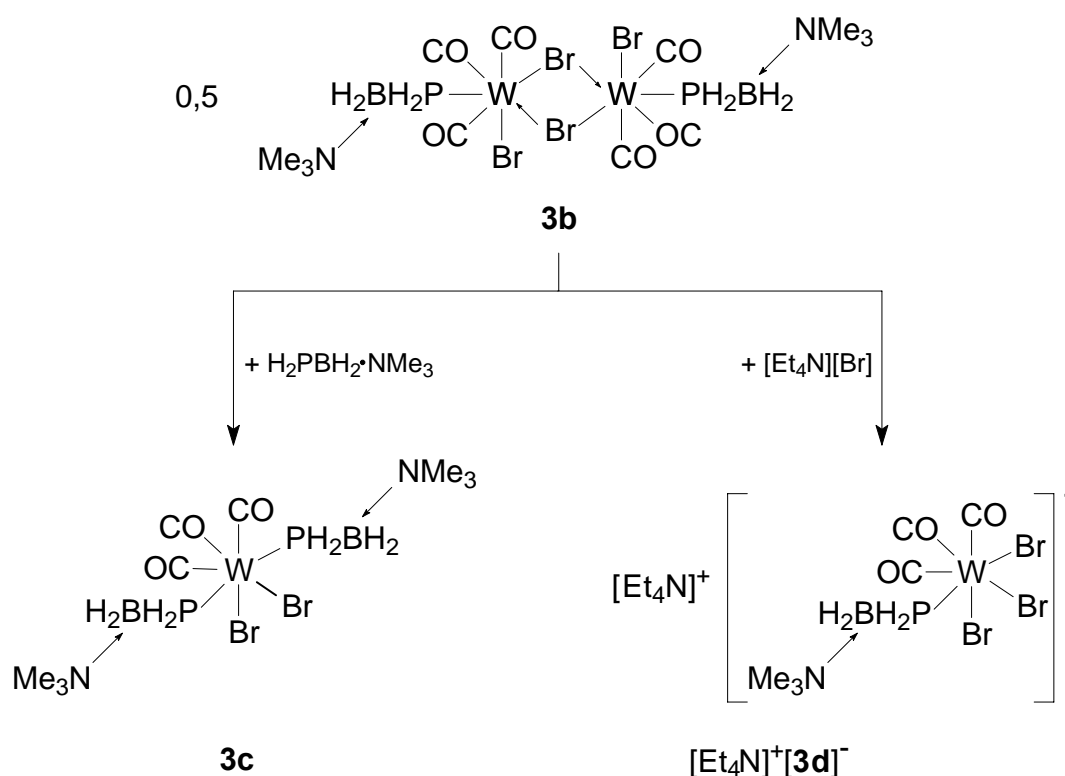
6.1 Reaktivitätsuntersuchungen an $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3)]$ (**1**)

Ziel des ersten Teils der vorliegenden Arbeit war es, das Reaktivitätsverhalten des im Arbeitskreis dargestellten Lewis-Säure/Base-stabilisierten Phosphanylborans $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3)]$ (**1**) gegenüber Halogenierungsmitteln zu untersuchen. Dabei erwiesen sich die Umsetzungen mit elementaren Halogenen und Tetrahalogenomethanen als erfolgreich. Es zeigte sich, dass die Halogene Brom und Iod zur Halogenierung am Wolframcarbonylfragment führen, während Tetrachlor- und Tetrabrommethan selektiv die Halogenierung am Phosphoratom bewirken (Schema 17).



Schema 17: Umsetzung von Verbindung **1** mit Halogenen und Tetrahalogenomethanen.

Während die am Wolframatom iodidierte Verbindung **2** unter Schutzgasbedingungen als Monomer stabil ist, neigt die entsprechende bromierte Verbindung **3a** unter CO-Eliminierung zur Bildung des über zwei Bromidatome verbrückten Zweikernkomplexes **3b**. Die verbrückenden Bromidatome wirken bei **3b** nur schwach koordinierend, weshalb durch Zugabe der Donorliganden $\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ bzw. $[\text{Et}_4\text{N}][\text{Br}]$ die Verbindungen **3c** und $([\text{Et}_4\text{N}]^+[\mathbf{3d}]^-)$ dargestellt werden konnten (Schema 18).



Schema 18: Folgereaktionen des Zweikernkomplexes **3b** durch Einwirkung koordinierender Liganden.

Die am Wolframatom halogenierten Verbindungen **2** und **3a-d** zersetzen sich bei längerer Lagerung unter Schutzgasatmosphäre und der Einwirkung von Licht. Im Gegensatz dazu sind die am Phosphoratom halogenierten Verbindungen **4a/b** unter Schutzgasbedingungen längere Zeit stabil.

Als Halogenierungsmittel wurden des Weiteren Tetraiodmethan (CI_4), gasförmiger Chlorwasserstoff, Phosphorpentachlorid (PCI_5) und *N*-Bromsuccinimid (NBS) zur Halogenierung an **1** eingesetzt. Ersteres führt, wegen der Lichtempfindlichkeit von CI_4 und der damit verbundenen Freisetzung von elementarem Iod, nicht zu der erwarteten Iodierung am Phosphoratom, sondern zur Bildung der am Wolframatom iodierten Verbindung **2**. Die Umsetzung mit gasförmigen HCl zeigt keinerlei Reaktion, wohingegen die beiden letztgenannten zur Zersetzung von **1** in bisher nicht charakterisierbare Verbindungen führen.

6.2 Darstellung von $\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (5)

In einem weiteren Teil der Arbeit sollte die monomere Stammverbindung H_2PBH_2 , die aufgrund ihrer hohen Reaktivität (Kopf-Schwanz-Oligomerisierung) bisher weder synthetisiert noch in Matrixexperimenten nachgewiesen werden konnte, als Lewis-Base-stabilisierte Verbindung dargestellt werden (Abb. 44).

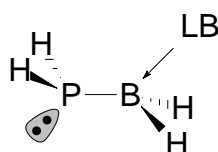
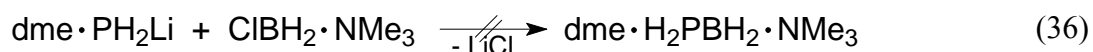


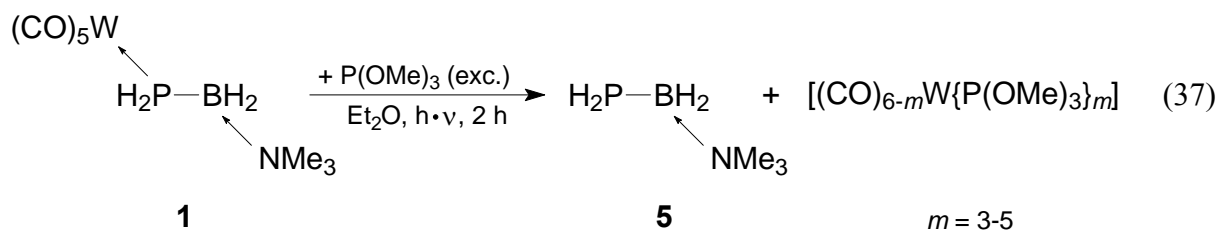
Abbildung 44: Stabilisierung der H_2PBH_2 -Stammverbindung durch eine Lewis-Base (LB).

Hinweise für die Stabilität einer solchen Verbindung gaben dazu angefertigte thermodynamische Berechnungen in Kooperation mit *A. Y. Timoshkin*.^[30]

Da die effektivste präparative Methode zur Bor-Phosphor-Bindungsknüpfung über eine Salzmetathese erfolgt, wurde $\text{dme}\cdot\text{PH}_2\text{Li}$ und $\text{ClBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ miteinander umgesetzt, was jedoch nicht zur Darstellung des Lewis-Base-stabilisierten Phosphanylborans führte (Gl. (36)).



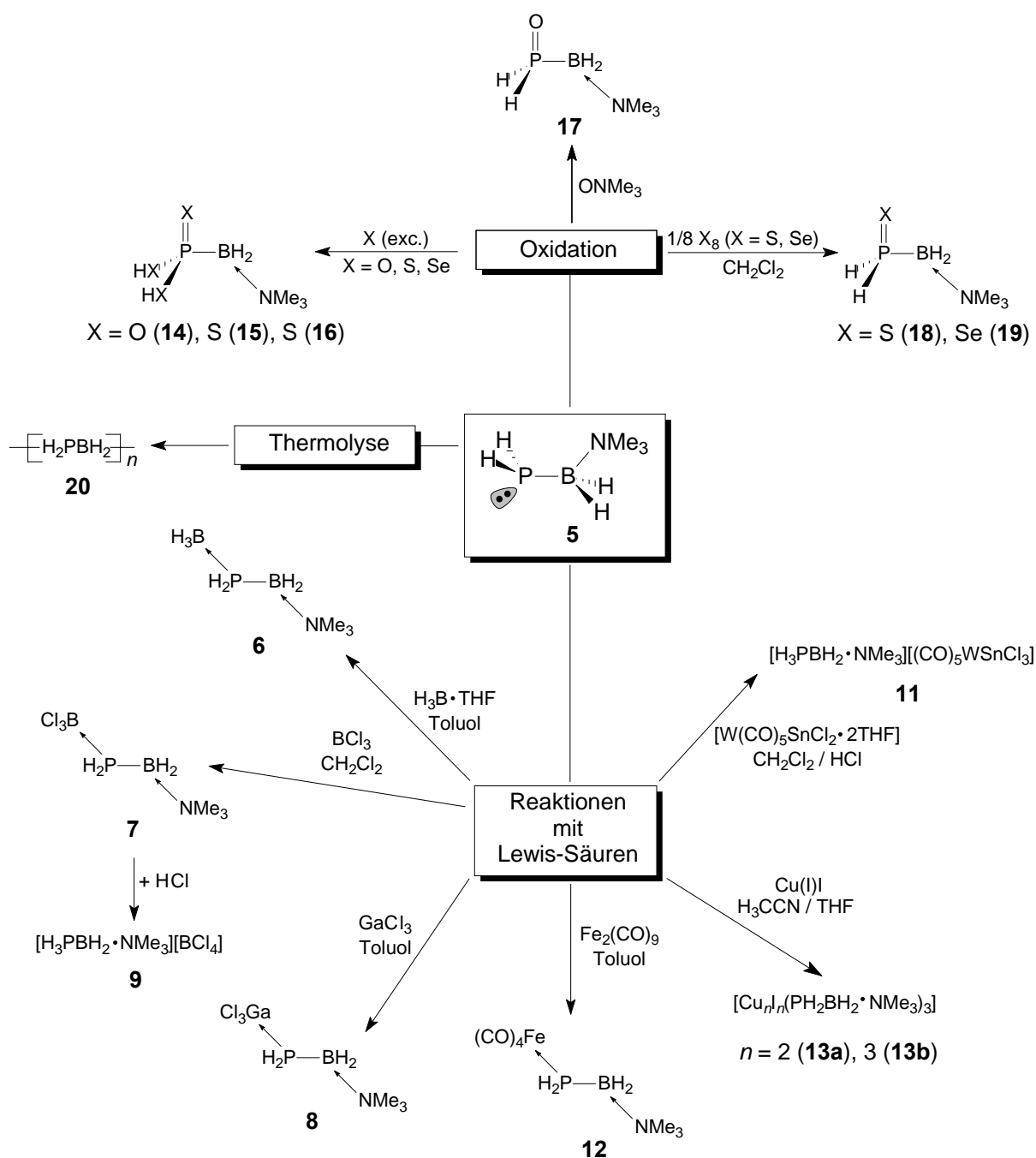
Infolgedessen wurden Methoden zur Abspaltung von $[\text{W}(\text{CO})_5]$ an Komplexen des Typs $[(\text{CO})_5\text{WPR}_3]$ auf $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3)]$ (1) übertragen. Von den durchgeführten Methoden führte lediglich die Verwendung des stark koordinierenden Liganden Trimethylphosphit unter photolytischen Bedingungen zur Darstellung des ersten Lewis-Base-stabilisierten Phosphanylborans $\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (5) (Gl. (37)).



Dieses stellt eine Schlüsselverbindung zur Darstellung neuer funktionalisierter Phosphanylboranverbindungen dar.

6.3 Umsetzungen ausgehend von $\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (**5**)

Der Hauptteil der vorliegenden Arbeit befasst sich mit Folgereaktionen des Lewis-Basestabilisierten Phosphanylborans **5**, da dieses einen Zugang zu zahlreichen neuen Phosphanylboranverbindungen bietet (Schema 19).



Schema 19: Reaktivitätsuntersuchungen an $\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (**5**).

Aufgrund des freien Elektronenpaares am Phosphoratom eignet sich **5** ausgezeichnet als Lewis-Base für Folgereaktionen. Deshalb wurde **5** sowohl mit Lewis-Säuren der Haupt- als auch der Nebengruppen umgesetzt. Es konnten zahlreiche neue Verbindungen synthetisiert werden, die sowohl spektroskopisch als auch strukturell charakterisiert werden konnten. Verbindungen **6-8** repräsentieren die ersten Verbindungen mit einem Phosphanylboranstammkörper und alternierender Anordnung unterschiedlicher 13/15-Elemente. Speziell konnte mit der Synthese von **8** die erste Verbindung mit Ga-P-B-Sequenz synthetisiert werden. Interessant ist weiterhin, dass **7** erste Hinweise auf eine intramolekulare HCl-Eliminierung von Verbindungen mit benachbarter, chlorierter Gruppe (z.B. BCl_3 , GaCl_3) am Phosphanylboranstammkörper liefert. Infolgedessen konnte die ionische Verbindung **9** erhalten werden. Eine Bestätigung für eine intramolekulare HCl-Eliminierung gab die ionische Verbindung **11**. Beide ionogenen Verbindungen **9** und **11** zeigen zudem die erste protonierte Form eines Lewis-Base-stabilisierten Phosphanylborans. Als Anionen fungieren $[\text{BCl}_4]^-$ (**9**) und $[(\text{CO})_5\text{WSnCl}_3]^-$ (**11**).

Die Reaktivitätsuntersuchungen von **5** gegenüber $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ und CuI , als Lewis-Säuren der Nebengruppen, führen zur Darstellung neuer Verbindungen mit $\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ als Ligand (**12** und **13a/b**). Die beiden Kupferiodidcluster **13a** und **13b** sind aber nicht nur wegen ihres neuen Phosphanylboranliganden hervorhebenswert, sondern auch wegen des unsymmetrischen Aufbaus der Cu_nI_n -Clusterkerne ($n = 2, 3$). Die wenigen aus der Literatur bekannten, strukturell charakterisierten Verbindungen mit Cu_4I_4 -Kern werden durch vier Phosphordonoratome, meist zwei zweizählige Liganden, symmetrisch koordiniert. Die Kupferatome liegen alle sechsfach koordiniert vor. Verbindung **13a** ist hingegen der erste Cu_4I_4 -Cluster, der von lediglich drei einzähligen Phosphanliganden koordiniert wird. Die Abwesenheit des vierten Phosphanliganden führt zu einer neuen unsymmetrischen Anordnung der Kupfer- und Iodidatome, bei welcher zudem zwei sechsfach- und zwei fünffach-koordinierte Kupferatome vorliegen. Verbindung **13b** stellt die erste Cu_3I_3 -Clusterverbindung mit einzähligen Phosphanliganden dar. Auch hier ist die Koordinationszahl der Kupferatome ungewöhnlich, da drei Kupferatome mit drei unterschiedlichen Koordinationszahlen vorliegen (KZ = 4, 5, 6).

Weiterhin wurde die Reaktivität von **5** gegenüber Chalkogenen untersucht. Reaktionen von **5** mit einem Überschuss des jeweiligen elementaren Chalkogens führen zur Bildung der Boranylphosphon-, -trithiophosphon- und -triselenophosphonsäure der allgemeinen Formel $(\text{HX})_2\text{P}(\text{X})\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ ($\text{X} = \text{O}$ (**14**), S (**15**), Se (**16**)). Die Verbindungen **15** und **16** konnten aufgrund unselektiver Reaktion lediglich NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Die

Boranylphosphonsäure **14** konnte hingegen isoliert und vollständig charakterisiert werden. Im Festkörper liegt diese in einer interessanten Anordnung vor, da aufgrund von ($\text{H}^{\delta+} \cdots \delta^-\text{O}$)-Wasserstoffbrückenbindungen sich zwischen den einzelnen Molekülen ein zickzackförmiger Strang planarer Achtringe ergibt (Abb. 45).

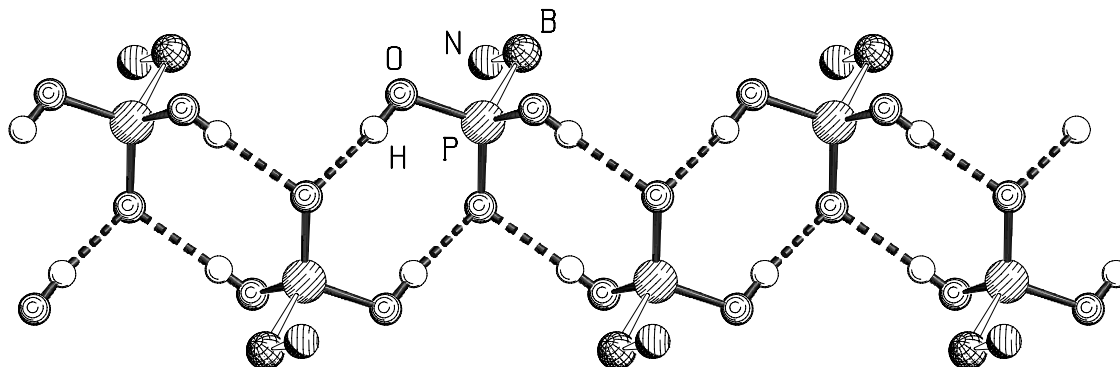
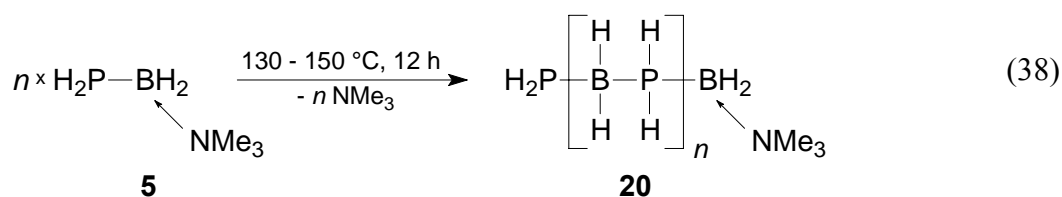


Abbildung 45: Anordnung von $[(\text{HO})_2\text{P}(\text{O})\text{BH}_2 \cdot \text{NMe}_3]$ (**14**) im Festkörper (Blick entlang der kristallographischen c -Achse). Die Methylgruppen und borgebundenen Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit wegen nicht dargestellt.

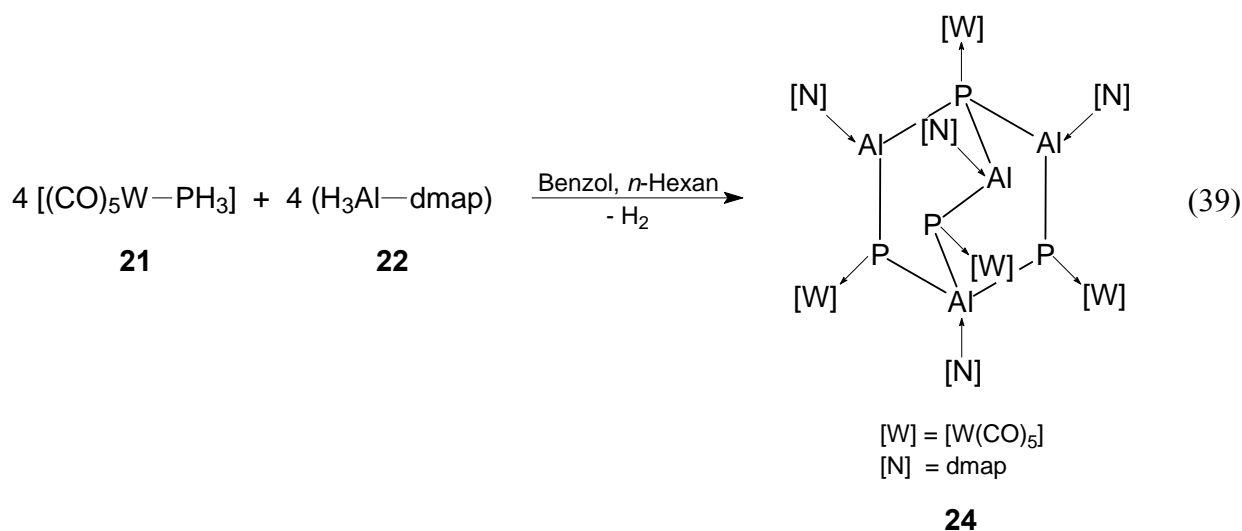
Die Umsetzung von **5** mit dem jeweiligen Chalkogen in einem stöchiometrischen Verhältnis von 1:1 führt zur Bildung neuer Monochalkogenphosphanylboranverbindungen des Typs $\text{X}=\text{PH}_2\text{BH}_2 \cdot \text{NMe}_3$ ($\text{X} = \text{O}$ (**17**), S (**18**), Se (**19**)). Bei der Boranylphosphanmonosulfid- und -selenid Verbindung (**17/18**) konnten neben einer vollständigen spektroskopischen Charakterisierung auch die Festkörperstrukturen bestimmt werden. Unserem Wissen nach sind beide Verbindungen die ersten strukturell charakterisierten Monosulfid- und Mono-selenidphosphanylboranverbindungen überhaupt. Die dazu analoge Monooxidverbindung **17** kann durch Umsetzung mit Trimethylaminoxid (ONMe_3) erhalten werden. Da die Reaktion sehr unselektiv verläuft konnte **17** lediglich NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Ferner wurden orientierende Untersuchungen zum Thermolyseverhalten von **5** durchgeführt. Es zeigt sich, dass bei einer Temperatur um 140°C die Aminbase an **5** abgespalten wird, was zu einer Kopf-Schwanz-Oligomerisierung führt (Gl. (38)).



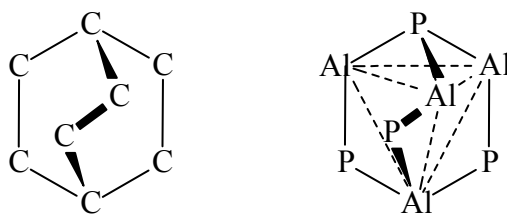
Durch Extraktion mit n -Hexan können durch NMR-spektroskopische Untersuchungen typische Fragmente oligomerer Phosphanylborane (**20**) charakterisiert werden.

6.4 Darstellung einer neuen Al_4P_4 -Käfigverbindung

Im abschließenden Teil der Arbeit gelang die Darstellung einer neuen tetrameren Aluminium-Phosphor-Käfigverbindung. Als Ausgangsverbindungen dienten $[(\text{CO})_5\text{WPH}_3]$ (**21**) und $\text{H}_3\text{Al}\cdot\text{dmap}$ (**22**), die in Benzol als Lösungsmittel über eine sukzessive Wasserstoffeliminierung die Käfigverbindung **24** bilden (Gl. (39)). Diese repräsentiert einen neuartigen Al_4P_4 -Strukturtyp.



Einzig bisher bekannte und röntgenographisch charakterisierte Al_4P_4 -Verbindung ist die tetramere, kubanartige Käfigverbindung $(^i\text{BuAlPSiPh}_3)_4$ mit kovalenten und dativen Aluminium-Phosphor-Bindungen.^[51] Im Unterschied dazu sind bei **24** einerseits ausnahmslos kovalente Al-P-Bindungen vorhanden, andererseits ist die Form des zentralen Al_4P_4 -Käfigs nicht kubanartig, sondern dem aus der organischen Chemie bekannten Bicyclo[2.2.2]octan ähnlich (Schema 20).



Schema 20: Strukturanalogie zwischen Bicyclo[2.2.2]octan und Verbindung **24**. Zur Vereinfachung der Darstellung wurden die Wasserstoffatome, dmap- und $[\text{W}(\text{CO})_5]$ -Gruppen nicht abgebildet.

7 Anhang

7.1 Ergebnisse quantenchemischer Rechnungen

Die quantenchemischen Berechnungen der Verbindung **5-8** wurden im Rahmen eines gemeinsamen Projektes von *Dr. Alexey Y. Timoshkin* (Universität St. Petersburg, 198504 St. Petersburg, Russland) durchgeführt. Die DFT-Rechnung erfolgte gemäß B3LYP/6-31G-Niveau (ECP Basissatz für W).^[30, 32]

7.2 Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

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

Δ	Thermische Energie	
Å	Angström [$1 \cdot 10^{-10}$ m]	
AIBN	2,2'-Azobis(2-methylpropionitril)	
ⁱ Bu	<i>Iso</i> -Butyl	-CH ₂ CH(CH ₃) ₂
^t Bu	<i>tert</i> -Butyl	-C(CH ₃) ₃
cp	Cyclopentadienyl	-C ₅ H ₅ ⁻
Cy	Cyclohexyl	-C ₆ H ₁₁
dmap	Dimethylaminopyridinyl	-NC ₅ H ₄ N(CH ₃) ₂
dme	1,2-Dimethoxyethan	
dppe	Bis(diphenylphosphino)ethan	
dppm	Bis(diphenylphosphino)methan	
E	Triel: B, Ga	
Et	Ethyl	-CH ₂ CH ₃
exc.	Überschuss	
Hal	Halogen	
Hz	Hertz	
IR	Infrarot	

KZ	Koordinationszahl	
LB	Lewis-Base	
LS	Lewis-Säure	
M	Metall	
Me	Methyl	-CH ₃
Mes	Mesityl	2,4,6-Trimethylphenyl-Gruppe
MeIm	<i>N</i> -Methylimidazol	
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid	
NMR	Kernmagnetische Resonanz	
Ph	Phenyl	-C ₆ H ₅
pm	Picometer [$1 \cdot 10^{-12}$ m]	
ppm	parts per million	
ⁱ Pr	<i>Iso</i> -Propyl	-CH(CH ₃) ₂
R	Organischer Rest	
RT	Raumtemperatur	
Sdp	Siedepunkt	
Tetraglyme	Tetraethylenglycoldimethylether	
THF	Tetrahydrofuran	
TMEDA	Tetramethylethylendiamin	
X	Halogen oder Chalkogen	

7.3 Indizierung von NMR-Spektren

s	Singulett
d	Dublett
t	Triplett
q	Quartett
m	Multiplett
br	breit

Die obigen Abkürzungen wurden auch in Kombination verwendet, so bedeutet z. B. „dt“ Dublett von Triplets.

7.4 Indizierung von IR- Spektren

w	schwach
m	mittel
s	stark
vs	sehr stark
sh	Schulter

7.5 Verzeichnis der Verbindungen

1	$[(\text{CO})_5\text{W}(\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3)]$
2	$[\text{WI}_2(\text{CO})_4(\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3)]$
3a	$[\text{WBr}_2(\text{CO})_4(\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3)]$
3b	$[\text{WBr}_2(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3)]_2$
3c	$[\text{WBr}_2(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3)_2]$
[3d]⁻	$[\text{WBr}_3(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3)]^-$
4a	$[(\text{CO})_5\text{W}(\text{Cl}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3)]$
4b	$[(\text{CO})_5\text{W}(\text{Br}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3)]$
5	$\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3$
6	$\text{H}_3\text{B}\cdot\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$
7	$\text{Cl}_3\text{B}\cdot\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$
8	$\text{Cl}_3\text{Ga}\cdot\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$
9	$[\text{H}_3\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3][\text{BCl}_4]$
10	$[(\text{CO})_5\text{WSn}(\text{Cl})_2(\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3)]$
11	$[\text{H}_3\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3][(\text{CO})_5\text{WSnCl}_3]$
12	$[(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3)]$
13a	$[\text{Cu}_4(\mu\text{-I})_2(\mu_3\text{-I})_2(\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3)_3]$
13b	$[\text{Cu}_3(\mu\text{-I})(\mu_3\text{-I})_2(\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3)_3]$
14	$(\text{HO})_2\text{P}(\text{O})\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$
15	$(\text{HS})_2\text{P}(\text{S})\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$

- | | |
|-----------|---|
| 16 | $(\text{HSe})_2\text{P}(\text{Se})\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ |
| 17 | $\text{O}=\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ |
| 18 | $\text{S}=\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ |
| 19 | $\text{Se}=\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ |
| 20 | $(\text{PH}_2\text{BH}_2)_n$ |
| 21 | $[\text{CO}]_5\text{WPH}_3]$ |
| 22 | $\text{H}_3\text{Al}\cdot\text{dmap}$ |
| 23 | $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{H}_2\text{PAI}\text{H}_2\cdot\text{NMe}_3)]$ |
| 24 | $[\{(\text{Al}\cdot\text{dmap})\{\text{Al}(\text{H})\text{dmap}\}_3\}\{\mu_3\text{-}\{\text{PW}(\text{CO})_5\}\mu\text{-}\{\text{P}(\text{H})\text{W}(\text{CO})_5\}_3\}]]$ |

8 Literaturverzeichnis

- [1] A. F. Hollemann, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie* **1995**, 101. Auflage, Walter de Gruyter Verlag, Berlin-New-York, 1042-1054 und dort zitierte Literaturstellen.
- [2] A. Stock, E. Pohland, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1926**, 59, 2215ff.
- [3] R. T. Paine, H. Nöth, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 343-379 und dort zitierte Literaturstellen.
- [4] J. R. Wasson, *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Ergänzungswerk zur 8. Aufl.* **1975**, 19, Springer, Berlin.
- [5] H. Nöth, S. Staude, M. Thomann, R. T. Paine, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 611-618.
- [6] P. P. Powers, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 527-538 und dort verwendete Literaturstellen.
- [7] E. L. Muetterties, *Chemistry of Boron and Its Compounds* **1967**, J. Wiley & Sons, New-York.
- [8] T. L. Allen, A. C. Scheiner, H. F. Schäfer, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 1930-1936.
- [9] G. E. Coates, J. G. Livingstone, *J. Chem. Soc.* **1961**, 5053ff.
- [10] a) U. Vogel, Dissertation, Universität Karlsruhe, **2001**, b) U. Vogel, P. Hoemensch, K.-Ch. Schwan, A. Y. Timoshkin, M. Scheer, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 515-519.
- [11] a) R. A. Bartlett, H. V. Rasika Dias, X. Feng, P. P. Powers, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 1306-1311, b) H. H. Karsch, G. Hanika, B. Huber, J. Riede, G. Muller, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 361, C25, c) W. C. Hamilton, *Acta Crystallogr.* **1955**, 8, 199ff, d) G. J. Bullens, P. R. Mallinson, *J. Chem. Soc., DaltonTrans.* **1973**, 1295ff, e) G. L. Wood, D. Dou, C. K. Narula, E. N. Duesler, R. T. Paine, H. Nöth, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 1455-1460.
- [12] D. Dou, M. Westerhausen, G. L. Wood, G. Linti, E. N. Duesler, H. Nöth, R. T. Paine, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 379-397.
- [13] a) A. B. Burg, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1959**, 11, 258-259, b) A. B. Burg, R. I. Wagner, *US Pat.* 3,071,553, **1963**.
- [14] a) C. A. Jaska, T. J. Clark, S. B. Clendenning, D. Grozea, A. Turak, Z.-H. Lu, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 5116-5124, b) C. A. Jaska, A. J. Lough, I. Manners, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 1090-1099, c) T. J. Clark, J. M. Rodenzo, S. B. Clendenning, S. Aouba, P. M. Brodersen, A. J. Lough, H. E. Ruda, I. Manners, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 4526-4534, d) C. A. Jaska, A. Bartole-Scott, I. Manners, *DaltonTrans.*

- 2003**, 4015-4021, e) H. Dorn, J. M. Rodenzo, B. Brunnhöfer, E. Rivard, J. A. Massey, I. Manners, *Macromolecules*, **2003**, *36*, 291-297, f) H. Dorn, E. Vejzovic, A. J. Lough, I. Manners, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4327-4331, g) H. Dorn, R. A. Singh, J. A. Massey, J. M. Nelson, C. A. Jaska, A. J. Lough, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6669-6678, h) H. Dorn, R. A. Singh, J. A. Massey, A. J. Lough, I. Manners, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3321-3323.
- [15] J.-M. Denis, H. Florintos, H. Szelke, L. Toupet, T.-N. Pham, P.-J. Madec, A.-C. Gaumont, *Chem. Commun.* **2003**, 54-55.
- [16] a) P. Umland, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 3555-3564 und dort zitierte Literaturstellen, b) Review: R. Colton, *Coord. Chem. Rev.* **1971**, *6*, 269-284 und dort verwendete Literaturstellen.
- [17] J. C. Dewan, M. M. Roberts, S. J. Lippard, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 1529-1533.
- [18] F. A. Cotton, L. R. Falvello, J. H. Meadows, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 514-517.
- [19] a) P. Umland, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 3565-3579, b) M. W. Anker, R. Colton, I. B. Tomkins, *Aust. J. Chem.* **1967**, *20*, 9-12.
- [20] a) T. M. Lane, D. S. Grubisha, C. Hu, D. W. Bennett, *J. Mol. Struct.* **1994**, 133-144, b) M. G. B. Drew, J.D. Wilkins, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 194-197.
- [21] a) J. A. Bowden, R. Colton, *Aust. J. Chem.* **1968**, *21*, 2657-2661; Röntgenographische Charakterisierung: M. G. B. Drew, A. P. Wolters, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 457-458, b) E. O. Fischer, R. Reitmeier, G. Müller, J. Riede, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *311*, 91-101.
- [22] a) H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, *552*, 50-68, b) R. Poilblanc, M. Bigorgne, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1962**, *29*, 1301-1325.
- [23] a) G.M. Steinberg, *J. Org. Chem.* **1950**, *15*, 637-647 und dort enthaltene Referenzen, b) S. A. Markarian, H. Fischer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 1055-1056 und dort aufgeführte Referenzen, c) F. R. Atherton, A. R. Todd, *J. Chem. Soc.* **1947**, 674-678, d) P. C. Crofts, I. M. Downie, K. J. Williamson, *J. Chem. Soc.* **1964**, 1240-1244.
- [24] J. I. Cadogan, *Organophosphorus reagents in organic synthesis* **1979**, Academic Press, London, Kapitel 9, 387ff.
- [25] M. S. Davies, M. J. Aroney, I. E. Buys, T. W. Hambley, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 330-336 und dort zitierte Literaturstellen.
- [26] A. A. Khan, C. Wismach, P. G. Jones, R. Streubel, *Dalton Trans.* **2003**, 2483-2487.

- [27] A. Marinetti, F. Mathey, J. Fischer, A. Mitschler, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 45-46.
- [28] J. C. Slootweg, M. Schakel, F. J. J. de Kanter, A. W. Ehlers, S. I. Kozhushkov, A. de Meijere, M. Lutz, A. L. Spek, K. Lammertsma, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3050-3051.
- [29] R. Mathieu, M. Lenzi, R. Poilblanc, *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 2030-2034.
- [30] Berechnet von Dr. A. Y. Timoshkin, Universität St. Petersburg; B3LYP/6-31G*, ECP Basissatz für Wolfram, a) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648, b) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B.* **1988**, *37*, 785, c) M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, and J. A. Pople, Gaussian 98, Revision A.3, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998, d) P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 270, e) W. R. Wadt, P. J. Hay, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 284, f) P. J. Hay, W. R. Wadt *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299.
- [31] D. Dou, M. Fan, E. Duessler, H. Nöth, R. T. Paine, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2151-2160.
- [32] a) Berechnet von Dr. A. Y. Timoshkin: IR-Frequenzen gemäß B3LYP/6-31G-Niveau und Korrektur für experimentelle Werte nach der Formel $\tilde{\nu}_{\text{observed}} = 0,9461 \cdot \omega_{\text{calcd}} + 22,1 \text{ cm}^{-1}$ (siehe Lit. Stelle b): 3030, 3008, 2925, 2917, 2915, 2388, 2289, 1489, 1471, 1400, 1246, 1152, 1113, 1099, 1061, 1000, 974, 842, 578, b) A. Y. Timoshkin, H. F. Bettinger, H. F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5668-5678.
- [33] A. B. Burg, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 593-599.
- [34] L. D. Schwartz, P. C. Keller, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 1931-1933.
- [35] S. Nogai, H. Schmidbaur, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 4770-4774.
- [36] M. S. Lube, R. L. Wells, P. S. White, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 5007-5014.
- [37] J. M. Burke, J. A. K. Howard, T. B. Marder, C. Wilson, *Acta Cryst.* **2000**, *C56*, 1354-1355.

- [38] T. Szymańska-Buzar, T. Glowiak, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 489, 207-214.
- [39] P. E. Riley, R. E. Davis, *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 159-165.
- [40] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 441-451.
- [41] a) W.-F. Fu, X. Gan, C.-M. Che, Q.-Y. Cao, Z.-Y. Zhou, N. N.-Y. Zhu, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 2228-2236, b) J. M. Zuo, M. Kim, M. O'effe, J. C. H. Spence, *Nature* **1999**, 401, 49-52.
- [42] a) A. Camus, G. Nardin, L. Randaccio, *Inorg. Chim. Acta* **1975**, 12, 23-32, b) weitere Beispiele: $[\text{Cu}_4(\mu\text{-I})_2(\mu_3\text{-I})_2(\text{cyHex}_2\text{PCH}_2\text{P}^{\text{cy}}\text{Hex}_2)_2]$: W.-F. Fu, X. Gan, C.-M. Che, Q.-Y. Cao, Z.-Y. Zhou, N. N. Zhu, *Chem. – Eur. J.* **2004**, 10, 2228ff, $[\text{Cu}_4(\mu_3\text{-I})_4(\text{PPh}_3)_4]$: J. C. Dyason, P. C. Healy, L. M. Engelhardt, C. Pakawatchai, V. A. Patrick, C. L. Raston, A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 831ff, $[\text{Cu}_4(\mu\text{-I})_2(\mu_3\text{-I})_2(\text{Ph}_2\text{P}(\text{C}_5\text{PH}_3\text{CMe}_3))_2]$: N. Mezaillies, P. Le Floch, K. Waschbusch, L. Ricard, F. Mathey, C. P. Kubiak, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 541 277ff.
- [43] G. Nardin, L. Randaccio, E. Zangrando, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 23, 2566-2569, Ein weiteres bekanntes Beispiel: $[\text{Cu}_3(\mu\text{-I})(\mu_3\text{-I})_2(\text{cyHex}_2\text{PCH}_2\text{P}^{\text{cy}}\text{Hex}_2)_2]$: W.-F. Fu, X. Gan, C.-M. Che, Q.-Y. Cao, Z.-Y. Zhou, N. N. Zhu, *Chem. - Eur. J.* **2004**, 10, 2228ff.
- [44] a) L. D. Quin, *A Guide to Organophosphorus Chemistry*, Wiley-Interscience, New-York, **2000**, b) S. A. Buckler, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 3093-3097, c) M. B. Floyd, C. E. Boozer, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 984-986.
- [45] a) P. D. Bartlett, G. Meguerian, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 3710-3715, b) F. Uhlig, E. Herrmann, D. Schädler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, 1962-1970.
- [46] V. Nahum, B. Fischer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 4124-4131.
- [47] J. K. Bjernemose, R. P. Davies, A. P. S. Jurd, M. G. Martinelli, P. R. Raithby, A. J. P. White, *Dalton Trans.* **2004**, 20, 3169-3170.
- [48] C. Piccinni-Leopardi, J. Reisse, G. Germain, J. P. Declercq, M. van Meerssche, K. Jurkschat, C. Mugge, A. Zschunke, J.-P. Dutasta, J.-B. Robert, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1986**, 86ff.
- [49] G. Y. Li, W. J. Marshall, *Organometallics* **2002**, 21, 590-591.
- [50] J. A. Davies, S. Dutremez, A. A. Pinkerton, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 2380-2387.
- [51] A. H. Cowley, R. A. Jones, M. A. Mardones, J. L. Atwood, S. G. Bott, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1504-1505.
- [52] A. H. Cowley, P. C. Knüppel, C. M Nunn, *Organometallics* **1989**, 2490-2492.

- [53] U. Vogel, A. Y. Timoshkin, M. Scheer, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4541-4544.
- [54] Beispiele siehe: a) G. Bai, H. W. Roesky, J. Li, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 5502-5506, b) Z. Yu, J. E. Knox, A. V. Korolev, M. J. Heeg, H. B. Schlegel, C. H. Winter, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 330-337, c) G. Bai, S. Singh, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3449-3455.
- [55] a) M. Driess, S. Kuntz, C. Monsé, K. Merz, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 4343-4347, b) C. C. Wang, M. Zaheeruddin, L. H. Spinar, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1963**, *25*, 326-327.
- [56] R. D. Davy, H. F. Schäfer, *J. Phys. Chem., Sec. A* **1997**, *101*, 5707-5711.
- [57] A. Almenningen, L. Fernholt, A. Haaland, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *145*, 109-119.
- [58] F. Thomas, T. Bauer, S. Schulz, M. Nieger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 2018-2027.
- [59] W. P. Fehlhammer, W. A. Herrmann, K. Öfele in: G. Brauer (Hrsg.), *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Band III, 3. Auflage, Enke Verlag, Stuttgart, **1981**, 1799ff.
- [60] <http://www.shef.ac.uk/chemistry/chemputer/isotopes.html>.
- [61] A. L. Balch, D. E. Oram, *Organometallics* **1988**, *7*, 155-158.
- [62] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, *J. Appl. Cryst.* **1993**, *26*, 343-350.
- [63] G. Sheldrick, „SHELXS-97 - A Program for the Solution of Crystal Structures“, Göttingen, **1986**.
- [64] G. Sheldrick, „SHELXL-97 - A Program for the Refinement of Crystal Structures“, Göttingen, **1997**.
- [65] D. T. Cromer, J. B. Mann, *Acta Crystallogr.* **1968**, *24A*, 321ff.
- [66] P. Debye, *Ann. Phys.* **1913**, *43*, 49ff.
- [67] I. Waller, *Ann. Phys.* **1927**, *81*, 154ff.
- [68] E. Keller, „SCHAKAL99 – A Fortran Program for Graphical Representation of Molecular Graphics“, Universität Freiburg **1997**. (<http://www.krist.uni-freiburg.de/ki/Mitarbeiter/Keller/schakal.html>).

Danksagung

*„Nichts beflügelt die Wissenschaft so,
wie der Schwatz mit Kollegen auf dem Flur“*

Arno Penzias

Diese Arbeit entstand in den Jahren 2002 bis 2006 an den Universitäten von Karlsruhe und Regensburg. Bedanken möchte ich mich bei allen Mitarbeitern des Lehrstuhls für das angenehme Arbeitsklima und die stetige Hilfsbereitschaft. Insbesondere möchte ich mich bei meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. M. Scheer für die interessante Themenstellung und die Unterstützung bedanken, die auch in Zeiten des Umbruchs nicht zum Erliegen kam.

Mein Dank gilt weiterhin:

- Den analytischen Abteilungen in Regensburg, insbesondere Herrn Fritz Kastner (NMR) und Dr. Manfred Zabel (Röntgenstrukturanalyse) ohne deren Geduld diese Arbeit nicht zustande gekommen wäre. Des Weiteren Herrn Dr. T. Burgemeister, Frau A. Schramm und Frau G. Stühler aus der NMR-Abteilung. Herrn J. Kiermeier und Herrn W. Söllner aus der massenspektroskopischen Abteilung.
- Den analytischen Abteilungen der Universität Karlsruhe (Herrn Dr. E. Matern, Frau H. Berberich, Frau S. Schneider).
- Dem gesamten technischen Personal beider Universitäten aus „1U“.
- Den Mitarbeitern Karin Kilgert, Petra Lugauer, Walter Meier, den Muschiols, Tom Schottenhammer, Lissi Ederer und Barbara Treitinger für die herzliche Aufnahme in Regensburg und deren unerschöpfliche Hilfsbereitschaft.
- Vogel Dr. Ulf für Anregungen und Kritik an meiner Arbeit sowie dem Korrekturlesen meiner schriftlichen Abhandlung.
- Dr. Alexey Y. Timoshkin für die quantenchemischen Rechnungen.
- Meinen Kollegen, Freunden und ehemaligen Mitbewohnern Ulf Vogel, Ariane Adolf, Laurence Gregoriades und Gabor Balázs.
- Christian Kuntz dafür, dass er mit mir (meist) über Witze lacht über die sonst niemand lacht.
- Herrn Prof. Dr. D. Fenske, U. Radius sowie deren Mitarbeitern.
- Dr. J. Wachter und Mitarbeitern für das angenehme Arbeitsklima.
- Roger Merkle für die Organisation essentieller Dinge wie edelstahlverkleideter Bestrahlungsboxen.
- Der Bierrunde für das sanfte Übergleiten ins Privatleben.
- Meiner Familie für die Unterstützung während meiner gesamten Hochschulzeit.
- Kathrin Bratz für die stetige Unterstützung, Geduld und Liebe.

Zuletzt bedanke ich mich bei allen, die auf irgendeine Weise zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, aber nicht namentlich erwähnt wurden.