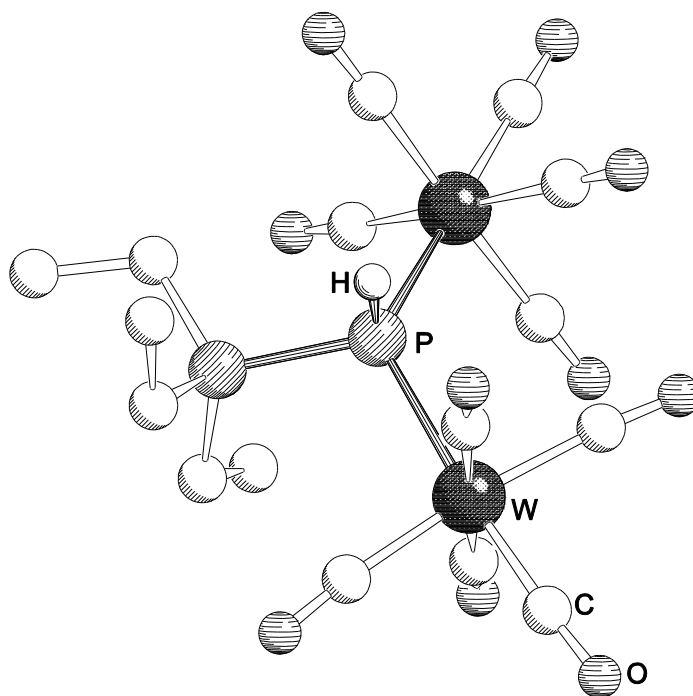


# Reaktivitätsuntersuchungen an verbrückenden Pentelidenkomplexen

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



**DISSERTATION**

von

Diplom-Chemiker

**Christian Kuntz**

aus Lemberg-Glashütte

**Regensburg 2008**



# Reaktivitätsuntersuchungen an verbrückenden Pentelidenkomplexen

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



DISSERTATION

von

Diplom-Chemiker

**Christian Kuntz**

aus Lemberg-Glashütte

**Regensburg 2008**

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

Promotionsgesuch eingereicht am: 22.01.2008

Tag der mündlichen Prüfung: 28.02.2008

Vorsitzender: Prof. Dr. R. Winter

Prüfungsausschuss: Prof. Dr. M. Scheer

Prof. Dr. H. Brunner

Prof. Dr. B. König

### Eidesstattliche Erklärung

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

Christian Kuntz

*Für meine Eltern und Großeltern*

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 2004 bis Februar 2008 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Regensburg unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Manfred Scheer angefertigt.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG.....</b>	<b>1</b>
<b>1.1</b>	<b>Phosphinidene.....</b>	<b>1</b>
1.1.1	Verbrückende Phosphiniden- bzw. Arsiniden-Komplexe.....	3
1.1.2	Bindungsverhältnisse in $\mu$ -Penteliden-Komplexen .....	5
<b>1.2</b>	<b>Der Pentamethylcyclopentadienyl-Ligand (Cp*).....</b>	<b>6</b>
<b>1.3</b>	<b>Die Reaktivität von <math>[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]</math> .....</b>	<b>9</b>
1.3.1	Thermolyse von $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ .....	9
1.3.2	Photolyse von $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ .....	11
<b>1.4</b>	<b>Die Reaktivität von <math>[\text{Cp}^*\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]</math> .....</b>	<b>12</b>
<b>1.5</b>	<b>Reaktivität von <math>[\text{Cp}^*\text{E}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]</math> (E = P, As) gegenüber Nucleophilen.....</b>	<b>13</b>
<b>2</b>	<b>AUFGABENSTELLUNG.....</b>	<b>15</b>
<b>3</b>	<b>ERGEBNISSE UND DISKUSSION.....</b>	<b>16</b>
<b>3.1</b>	<b>Untersuchungen zur Reaktivität von <math>[\text{Cp}^*\text{E}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]</math> (E = P, As) gegenüber primären Phosphanen.....</b>	<b>16</b>
3.1.1	Die Reaktion von $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ ( <b>1a</b> ) mit $\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ .....	17
3.1.1.1	Die Molekülstruktur von $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2\{\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3\}]$ ( <b>2</b> ) .....	20
3.1.2	Die Reaktion von $[\text{Cp}^*\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ ( <b>1b</b> ) mit $\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ .....	22
3.1.2.1	Die Molekülstruktur von $[\text{Cp}^*\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2\{\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3\}]$ ( <b>3</b> ) .....	25
3.1.2.2	Die Molekülstruktur von 1,4,5,6,7-Pentamethyl-2-(trimethylaminboranyl)-3-bis(pentacarbonylwolfram)-2-phospha-3-arsa-bicyclo[2.2.1]hept-5-en ( <b>4</b> ).....	27
3.1.2.3	Diskussion des Reaktionsverlaufs .....	29
3.1.3	Die Reaktion von $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ ( <b>1a</b> ) mit $^i\text{PrPH}_2$ und $\text{PhPH}_2$ .....	31
3.1.3.1	Die Molekülstrukturen von <b>5</b> und <b>6</b> .....	36
3.1.3.2	Reaktivitätsuntersuchungen an <b>6</b> .....	37
3.1.3.3	Theoretische Berechnungen zur Thermolyse von <b>6</b> .....	41
3.1.3.4	Die Molekülstruktur von <b>7</b> .....	42
3.1.4	Die Reaktion von $[\text{Cp}^*\text{E}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ ( <b>1</b> ) (E = P, As) mit $^t\text{BuPH}_2$ .....	45

3.1.4.1	Die Molekülstruktur von <b>8</b> .....	52
3.1.4.2	Die Molekülstruktur von <b>9</b> .....	54
3.1.4.3	Diskussion des Reaktionsverlaufs .....	55
3.1.5	Die Reaktion von $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ ( <b>1a</b> ) mit 1,2-Phenylendiphosphan .....	59
3.1.5.1	Die Molekülstruktur von Bis[1,3-bis(pentacarbonylwolfram)- benzotriphosphol] ( <b>10</b> ).....	60
3.1.5.2	Diskussion des Reaktionsverlaufs .....	62
<b>3.2</b>	<b>Orientierende Untersuchungen zur Reaktivität von <math>[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]</math> (<b>1a</b>) gegenüber sekundären und tertiären Phosphanen .....</b>	<b>63</b>
3.2.1	Die Reaktion von $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ ( <b>1a</b> ) mit $\text{P}^i\text{Pr}_2\text{H}$ .....	63
3.2.2	Die Reaktion von $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ ( <b>1a</b> ) mit $\text{PET}_3$ .....	67
3.2.2.1	Die Molekülstruktur von $[\text{HP}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2\{\text{PET}_3\}]$ ( <b>14</b> ) .....	71
3.2.3	Die Reaktion von $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ ( <b>1a</b> ) mit $\text{P}^i\text{Pr}_2\text{Me}$ .....	73
3.2.3.1	Die Molekülstruktur von $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}\{\text{P}^i\text{Pr}_2\text{Me}\}]$ ( <b>15</b> ).....	76
<b>3.3</b>	<b>Photolytische Reaktivität von <math>[\text{Cp}^*\text{E}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]</math> (<b>E</b> = <b>P</b>, <b>As</b>) gegenüber <b>Mes*P=PMes* (Mes* = 2,4,6-tri-tert-Butylphenyl)</b>.....</b>	<b>78</b>
3.3.1	Photolyse von $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ ( <b>1a</b> ) in Gegenwart von Mes*P=PMes* .....	79
3.3.1.1	Quantenmechanische Berechnungen zu $[(\text{CO})_5\text{W}(\mu, \eta^1: \eta^1: \eta^1\text{-P}_3\text{Mes}^*_2)\text{W}(\text{CO})_4]$ ( <b>17</b> ).....	83
3.3.1.2	Die Molekülstruktur von $[(\text{CO})_5\text{W}(\mu, \eta^1: \eta^1: \eta^1\text{-P}_3\text{Mes}^*_2)\text{W}(\text{CO})_4]$ ( <b>17</b> ).....	84
3.3.1.3	Die Molekülstruktur von $[(\text{CO})_5\text{W}(\mu, \eta^1: \eta^1: \eta^1\text{-P}_3(\text{H})\text{Mes}^*_2)\text{W}(\text{CO})_4]$ ( <b>18</b> ) ....	89
3.3.1.4	Elektrochemische Untersuchungen an $[(\text{CO})_5\text{W}(\mu, \eta^1: \eta^1: \eta^1\text{-P}_3\text{Mes}^*_2)\text{W}(\text{CO})_4]$ ( <b>17</b> ).....	91
3.3.1.5	Reduktion von $[(\text{CO})_5\text{W}(\mu, \eta^1: \eta^1: \eta^1\text{-Mes}^*_2\text{P}_3)\text{W}(\text{CO})_4]$ ( <b>17</b> ) mit $\text{CoCp}_2$ .....	95
3.3.1.6	Die Molekülstruktur von $[\text{CoCp}_2]^+[(\text{CO})_5\text{W}(\mu, \eta^1: \eta^1: \eta^1\text{-P}_3\text{Mes}^*_2)\text{W}(\text{CO})_4]^-$ ( <b>19</b> ).....	97
3.3.1.7	Oxidation von $[(\text{CO})_5\text{W}(\mu, \eta^1: \eta^1: \eta^1\text{-P}_3\text{Mes}^*_2)\text{W}(\text{CO})_4]$ ( <b>17</b> ) mit $\text{AgSbF}_6$ .....	99
3.3.2	Photolyse von $[\text{Cp}^*\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ ( <b>1b</b> ) in Gegenwart von Mes*P=PMes* .....	101
3.3.2.1	Die Molekülstruktur von $[(\text{CO})_5\text{W}(\mu, \eta^1: \eta^1: \eta^1\text{-AsP}_2\text{Mes}^*_2)\text{W}(\text{CO})_4]$ ( <b>21</b> ) ...	105
3.3.2.2	Die Molekülstruktur von $[(\text{CO})_5\text{W}(\eta^1\text{-Mes}^*\text{P=PMes}^*)]$ ( <b>22</b> ) .....	107



<b>3.4</b>	<b>Reaktivität von <math>[\text{Cp}^*\text{E}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]</math> (E = P, As) gegenüber Carbodiimiden .....</b>	<b>111</b>
3.4.1	Die Reaktion von $[\text{Cp}^*\text{E}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ ( <b>1</b> ) (E = P, As) mit Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) .....	111
3.4.1.1	Die Molekülstrukturen von $[\text{Cp}^*\text{C}(\text{NCy})_2\text{E}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (E = P, As).....	114
3.4.1.2	Diskussion des Reaktionsverlaufs .....	117
<b>4</b>	<b>EXPERIMENTELLER TEIL.....</b>	<b>119</b>
<b>4.1</b>	<b>Arbeitstechnik.....</b>	<b>119</b>
<b>4.2</b>	<b>Spektroskopie .....</b>	<b>119</b>
<b>4.3</b>	<b>Ausgangssubstanzen.....</b>	<b>121</b>
4.3.1	Darstellung von $\text{Na}_2[\text{W}_2(\text{CO})_{10}]$ .....	121
4.3.2	Darstellung von $\text{Cp}^*\text{Li}$ .....	122
4.3.3	Darstellung von $\text{Cp}^*\text{PCl}_2$ .....	122
4.3.4	Darstellung von $\text{Cp}^*\text{AsCl}_2$ .....	123
4.3.5	Darstellung von $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ ( <b>1a</b> ).....	124
4.3.6	Darstellung von $[\text{Cp}^*\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ ( <b>1b</b> ) .....	124
<b>4.4</b>	<b>Reaktionen von (<b>1a</b>) und (<b>1b</b>) mit Phosphanen .....</b>	<b>125</b>
4.4.1	Darstellung von $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2\{\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3\}]$ ( <b>2</b> ) .....	125
4.4.2	Darstellung von $[\text{Cp}^*\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2\{\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3\}]$ ( <b>3</b> ) .....	126
4.4.3	Darstellung von 1,4,5,6,7-Pentamethyl-2-isopropyl-3-bis(pentacarbonylwolfram)-2,3-diphospha-bicyclo[2.2.1]hept-5-en ( <b>5</b> ).....	128
4.4.4	Darstellung von 1,4,5,6,7-Pentamethyl-2-phenyl-3-bis(pentacarbonylwolfram)-2,3-diphospha-bicyclo[2.2.1]hept-5-en ( <b>6</b> ).....	129
4.4.5	Darstellung von 1,4,5,6,7-Pentamethyl-2-phenyl-2,3-bis(pentacarbonylwolfram)-2,3-diphospha-bicyclo[2.2.1]hept-5-en ( <b>7</b> ).....	131
4.4.6	Darstellung von $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{tBuP}(\text{H})\text{P}(\text{H})\text{P}(\text{H})\text{tBu})\text{W}(\text{CO})_5]$ ( <b>8</b> ) .....	132
4.4.7	Darstellung von $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{tBuP}(\text{H})\text{As}(\text{H})\text{P}(\text{H})\text{tBu})\text{W}(\text{CO})_5]$ ( <b>9</b> ) .....	133
4.4.8	Darstellung von Bis[1,3-bis(pentacarbonylwolfram)-benzotriphosphol] ( <b>10</b> )...	134
4.4.9	Umsetzung von $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ ( <b>1a</b> ) mit $\text{tPr}_2\text{PH}$ .....	134
4.4.10	Darstellung von $[\text{HP}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2\{\text{PEt}_3\}]$ ( <b>14</b> ) .....	135
4.4.11	Umsetzung von $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ ( <b>1a</b> ) mit $\text{P}^i\text{Pr}_2\text{Me}$ .....	136

<b>4.5</b>	<b>Reaktionen von 1a und 1b mit (Mes*P)<sub>2</sub>.....</b>	<b>138</b>
4.5.1	Darstellung von [(CO) <sub>5</sub> W(μ,η <sup>1</sup> :η <sup>1</sup> :η <sup>1</sup> -P <sub>3</sub> Mes* <sub>2</sub> )W(CO) <sub>4</sub> ] ( <b>17</b> ) und [(CO) <sub>5</sub> W(μ,η <sup>1</sup> :η <sup>1</sup> :η <sup>1</sup> -P <sub>3</sub> (H)Mes* <sub>2</sub> )W(CO) <sub>4</sub> ] ( <b>18</b> ).....	138
4.5.1.1	Darstellung von [CoCp <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> [(CO) <sub>5</sub> W(μ,η <sup>1</sup> :η <sup>1</sup> :η <sup>1</sup> -P <sub>3</sub> Mes* <sub>2</sub> )W(CO) <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> ( <b>19</b> ).....	139
4.5.1.2	Darstellung von [(CO) <sub>5</sub> W(μ,η <sup>1</sup> :η <sup>1</sup> :η <sup>1</sup> -P <sub>3</sub> Mes* <sub>2</sub> )W(CO) <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> [SbF <sub>6</sub> ] <sup>-</sup> ( <b>20</b> ).....	140
4.5.2	Darstellung von [(CO) <sub>5</sub> W(μ,η <sup>1</sup> :η <sup>1</sup> :η <sup>1</sup> -AsP <sub>2</sub> Mes* <sub>2</sub> )W(CO) <sub>4</sub> ] ( <b>21</b> ) und [(CO) <sub>5</sub> W(η <sup>1</sup> -Mes*P=PMes*)] ( <b>22</b> ) .....	141
<b>4.6</b>	<b>Reaktionen mit Carbodiimiden.....</b>	<b>143</b>
4.6.1	Darstellung von [Cp*C(NCy) <sub>2</sub> P{W(CO) <sub>5</sub> } <sub>2</sub> ] ( <b>23</b> ) .....	143
4.6.2	Darstellung von [Cp*C(NCy) <sub>2</sub> As{W(CO) <sub>5</sub> } <sub>2</sub> ] ( <b>24</b> ) .....	144
<b>5</b>	<b>KRISTALLSTRUKTURUNTERSUCHUNGEN.....</b>	<b>145</b>
<b>5.1</b>	<b>Allgemeines .....</b>	<b>145</b>
<b>5.2</b>	<b>Kristallographische Daten.....</b>	<b>148</b>
5.2.1	[Cp*P{W(CO) <sub>5</sub> } <sub>2</sub> {H <sub>2</sub> PBH <sub>2</sub> •NMe <sub>3</sub> }] ( <b>2</b> ) .....	148
5.2.2	[Cp*As{W(CO) <sub>5</sub> } <sub>2</sub> {H <sub>2</sub> PBH <sub>2</sub> •NMe <sub>3</sub> }] ( <b>3</b> ) .....	151
5.2.3	1,4,5,6,7-Pentamethyl-2-(trimethylaminboranyl)-3- bis(pentacarbonylwolfram)-2-phospha-3-arsa-bicyclo[2.2.1]hept-5-en ( <b>4</b> ).....	154
5.2.4	1,4,5,6,7-Pentamethyl-2-isopropyl-3-bis(pentacarbonylwolfram)- 2,3-diphospha-bicyclo[2.2.1]hept-5-en ( <b>5</b> ) .....	158
5.2.5	1,4,5,6,7-Pentamethyl-2-phenyl-3-bis(pentacarbonylwolfram)- 2,3-diphospha-bicyclo[2.2.1]hept-5-en ( <b>6</b> ) .....	161
5.2.6	1,4,5,6,7-Pentamethyl-2-phenyl-2,3-bis(pentacarbonylwolfram)- 2,3-diphospha-bicyclo[2.2.1]hept-5-en ( <b>7</b> ) .....	164
5.2.7	[(CO) <sub>5</sub> W( <sup>t</sup> BuP(H)P(H)P(H) <sup>t</sup> Bu)W(CO) <sub>5</sub> ] ( <b>8</b> ) .....	167
5.2.8	[(CO) <sub>5</sub> W( <sup>t</sup> BuP(H)As(H)P(H) <sup>t</sup> Bu)W(CO) <sub>5</sub> ] ( <b>9</b> ) .....	170
5.2.9	Bis[1,3-bis(pentacarbonylwolfram)-benzotriphosphol] ( <b>10</b> ) .....	173
5.2.10	[HP{W(CO) <sub>5</sub> } <sub>2</sub> {PEt <sub>3</sub> }] ( <b>14</b> ) .....	178
5.2.11	[Cp*P{W(CO) <sub>5</sub> }{P <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> Me}] ( <b>15</b> ).....	180
5.2.12	[(CO) <sub>5</sub> W(μ,η <sup>1</sup> :η <sup>1</sup> :η <sup>1</sup> -P <sub>3</sub> Mes* <sub>2</sub> )W(CO) <sub>4</sub> ] ( <b>17</b> ) .....	183
5.2.13	[(CO) <sub>5</sub> W(μ,η <sup>1</sup> :η <sup>1</sup> :η <sup>1</sup> -P <sub>3</sub> Mes* <sub>2</sub> )W(CO) <sub>4</sub> ]•(CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ) ( <b>17</b> •CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ) .....	186
5.2.14	[(CO) <sub>5</sub> W(μ,η <sup>1</sup> :η <sup>1</sup> :η <sup>1</sup> -P <sub>3</sub> (H)Mes* <sub>2</sub> )W(CO) <sub>4</sub> ] ( <b>18</b> ).....	191

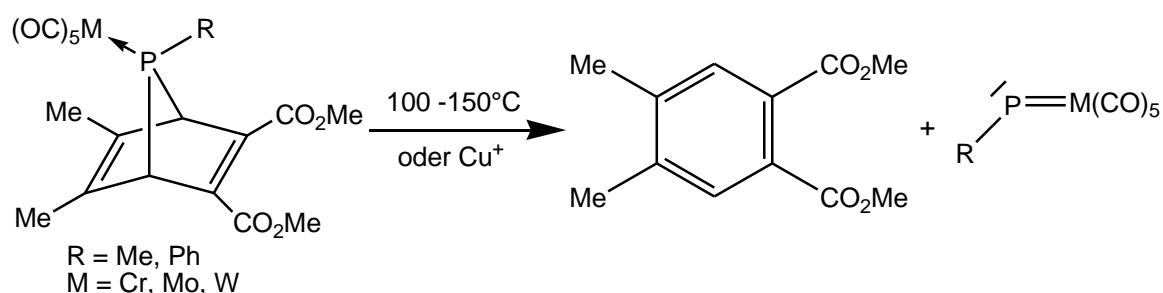
5.2.15	$[\text{CoCp}_2]^+[(\text{CO})_5\text{W}(\mu, \eta^1: \eta^1: \eta^1\text{-P}_3\text{Mes}^*_2)\text{W}(\text{CO})_4]^-$ ( <b>19</b> ) .....	196
5.2.16	$[(\text{CO})_5\text{W}(\mu, \eta^1: \eta^1: \eta^1\text{-AsP}_2\text{Mes}^*_2)\text{W}(\text{CO})_4]$ ( <b>21</b> ) .....	202
5.2.17	$[(\text{CO})_5\text{W}(\eta^1\text{-Mes}^*\text{P}=\text{PMes}^*)]$ ( <b>22</b> ) .....	205
5.2.18	$[\text{Cp}^*\text{C}(\text{NCy})_2\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ ( <b>23</b> ) .....	209
5.2.19	$[\text{Cp}^*\text{C}(\text{NCy})_2\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ ( <b>24</b> ) .....	213
<b>6</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG .....</b>	<b>217</b>
6.1	Die Reaktivität von $[\text{Cp}^*\text{E}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (E = P, As) gegenüber Phosphanen.....	217
6.2	Die Photolyse von $[\text{Cp}^*\text{E}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (E = P, As) in Gegenwart von Mes*P=PMes* .....	222
6.3	Die Reaktivität von $[\text{Cp}^*\text{E}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (E = P, As) in Gegenwart von Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) .....	224
<b>7</b>	<b>ANHANG.....</b>	<b>225</b>
7.1	$^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren von Reaktionsmischungen ausgewählter Umsetzungen .....	225
7.2	Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen.....	230
7.3	Indizierung von NMR-Spektren .....	231
7.4	Indizierung von IR-Spektren .....	232
7.5	Verzeichnis der Verbindungen .....	232
<b>8</b>	<b>LITERATURVERZEICHNIS .....</b>	<b>234</b>



# 1 Einleitung

## 1.1 Phosphinidene

Bei der Substanzklasse der Phosphinidene<sup>i</sup> der allgemeinen Formel R-P handelt es sich um niedervalente Organophosphor-Verbindungen, die ein Elektronensextett am Phosphoratom besitzen. Sie wurden in den frühen 1980er Jahren erstmalig von *U. Schmidt* beschrieben.<sup>[1]</sup> In den ersten Experimenten vermutete man, monomere und oligomere Phosphinidene *in situ* durch die Thermolyse von Pentaphenylcyclopentaphosphan ( $\text{Ph}_5\text{P}_5$ ) erzeugt und in Abfangreaktionen mit C=C-Doppelbindungen nachgewiesen zu haben. Die Interpretation der Abfangprodukte war jedoch sehr umstritten. Die ersten anerkannten Phosphinidenquellen waren 7-Phosphanorbornadiene, die entsprechend Schema 1 reagieren.<sup>[2]</sup>

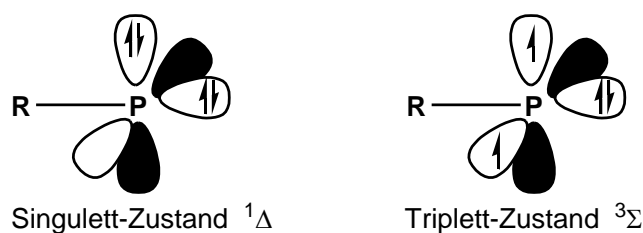


**Schema 1:** Phosphinidene durch Thermolyse von 7-Phosphanorbornadienen

Der intermediär gebildete, terminale Phosphiniden-Komplex reagiert in Anwesenheit von Alkenen und Alkinen zu Phosphiran- und Phosphiren-Komplexen. Phosphinidene sind carbenanaloge Verbindungen, was 1987 von *F. Mathey* in einem Übersichtsartikel zusammengefasst wurde.<sup>[2]</sup>

Phosphinidene unterscheiden sich von anderen niedrig koordinierten Organophosphor-Verbindungen wie Phosphaalkinen ( $\text{R-C}\equiv\text{P}$ ) oder Phosphaalkenen ( $\text{R}_2\text{C}=\text{PR}$ ) dadurch, dass sie nur einen  $\sigma$ -gebundenen Substituenten tragen. Die „freien“ Phosphinidene liegen im Gegensatz zu den im Periodensystem der Elemente benachbarten Silylenen bevorzugt im Triplett-Grundzustand vor,<sup>[3]</sup> in dem das Phosphoratom ein freies Elektronenpaar und zwei einfach besetzte p-Orbitale besitzt (Abbildung 1).

<sup>i</sup> Der IUPAC-Name lautet Phosphanylidene

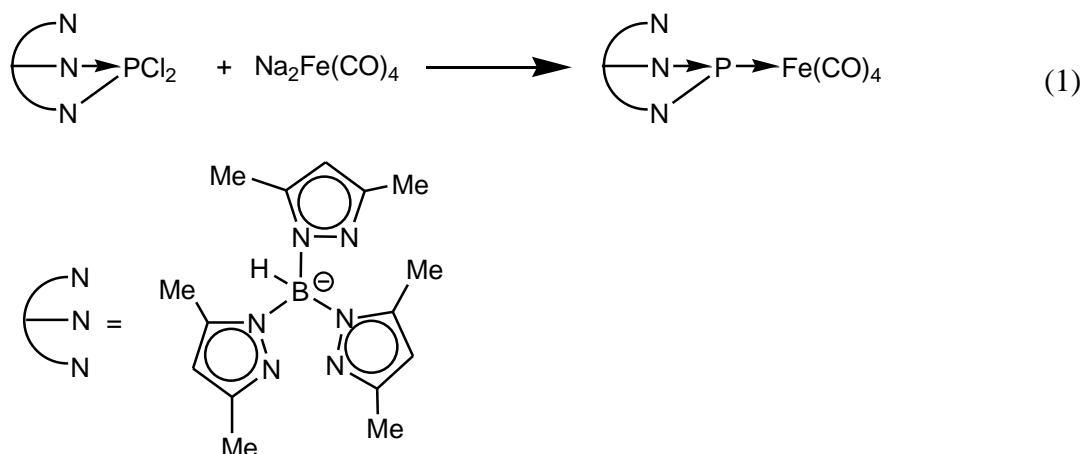


**Abbildung 1:** Mögliche Zustände des freien Phosphinidens

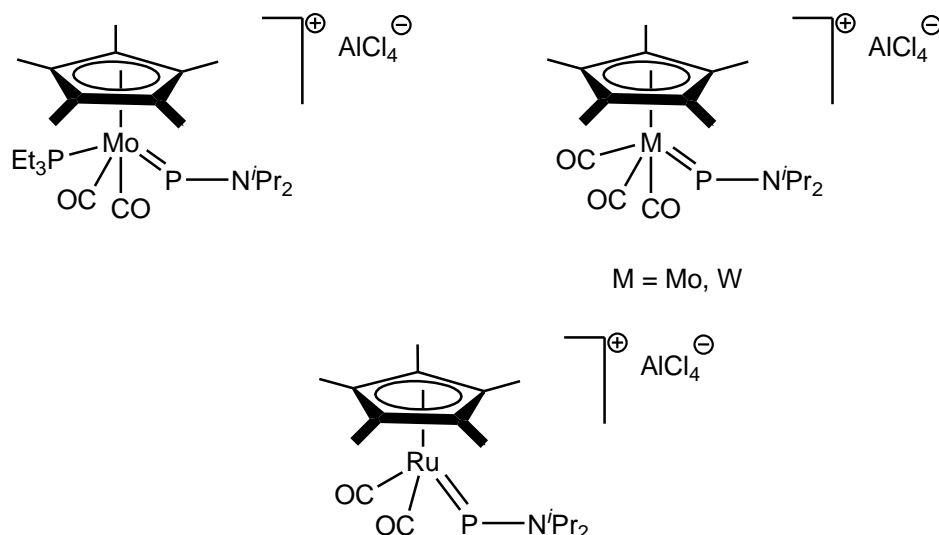
Im Gegensatz zu Carbenen besitzen Phosphinidene ein zusätzliches freies Elektronenpaar. Dieses kann wie in Schema 1 gezeigt an Übergangsmetallfragmente koordinieren. Darüber hinaus kann der Phosphinidenligand Elektronendichte der d-Orbitale des Übergangsmetalls aufnehmen ( $\pi$ -Rückbindung). In solchen Komplexen liegt der Phosphinidenligand bevorzugt im Singulett-Grundzustand vor.<sup>[3]</sup>

Entsprechend ihrer Reaktivität kann man elektrophile und nucleophile Phosphinidenkomplexe unterscheiden. In den terminalen Komplexen vom Typ  $L_nM=PR$  wird die Reaktivität hauptsächlich von den Liganden L des Übergangsmetallfragments beeinflusst.  $\sigma$ - und  $\pi$ -Donor-Liganden erhöhen die Ladungsdichte am Phosphoratom und steigern somit die Nucleophilie, während  $\pi$ -Akzeptor-Liganden am Übergangsmetallfragment die Ladungsdichte am Phosphoratom herabsetzen und zu elektrophiler Reaktivität des Phosphiniden-Liganden führen. Beispiele hierfür sind der nucleophil reagierende Komplex  $Cp_2W=PMes^*$  (Cp ist  $\sigma$ - bzw.  $\pi$ -Donor und  $\pi$ -Akzeptor), sowie der Komplex  $(CO)_5W=PR$  (CO ist  $\sigma$ -Donor und  $\pi$ -Akzeptor). Letzterer besitzt elektrophilen Charakter und existiert nur als kurzlebige Spezies.<sup>[3]</sup>

Cowley *et al.* berichteten über einen terminalen Phosphinidenkomplex mit elektrophilem Reaktionsverhalten der durch einen chelatisierenden Trispyrazolylborat-Substituenten stabilisiert wird (Gleichung (1)).<sup>[4]</sup>



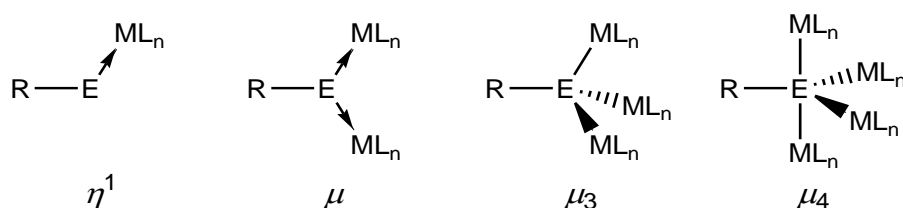
2001 berichtete *Carty et al.* über die Synthese von kationischen elektrophilen Phosphinidenkomplexen. Diese terminalen Komplexe tragen jeweils einen Cp\*-Liganden und einen stabilisierenden N<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>-Substituenten (Abbildung 2).<sup>[3, 5-7]</sup>



**Abbildung 2:** Stabile terminale Phosphinidenkomplexe mit elektrophilem Reaktionsverhalten von *Carty et al.*

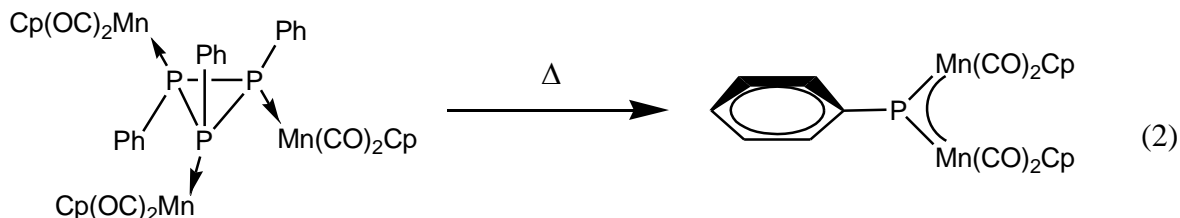
### 1.1.1 Verbrückende Phosphiniden- bzw. Arsiniden-Komplexe

Neben der beschriebenen terminalen Koordination kann die Phosphiniden- und Arsiniden-Einheit R-E (E = P, As) in Übergangsmetallkomplexen auch als verbrückender 4-Elektronen-Ligand vorliegen (Abbildung 3). Diese  $\mu$ -Penteliden-Komplexe sind im Vergleich zu den terminalen Komplexen stabiler und teilweise isolierbar.

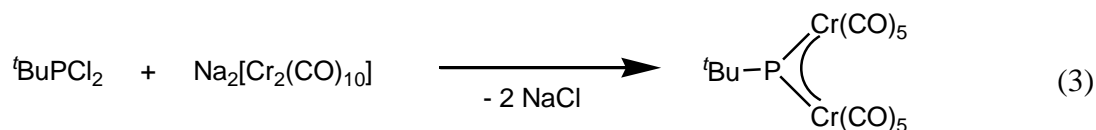


**Abbildung 3:** Koordinationsmodi von R-E (E = P, As) in Übergangsmetallkomplexen

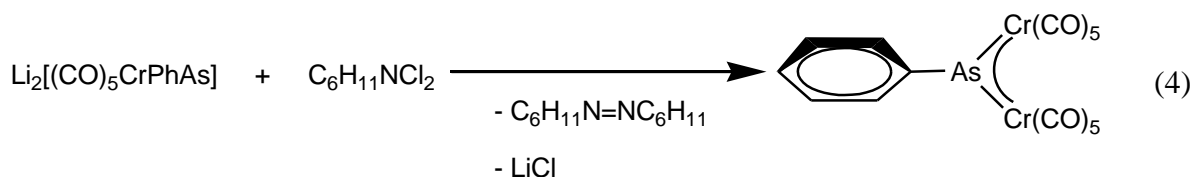
Der erste Vertreter der  $\mu$ -Phosphiniden-Komplexe wurde von *Huttner* durch die Thermolyse von Tris(cyclopentadienyldicarbonylmangan)-triphenylcyclotriphosphan dargestellt. In diesem liegt das Phosphoratom trigonal planar koordiniert vor (Gleichung (2)).<sup>[8]</sup>



Die gebräuchlichste Methode zur Darstellung von  $\mu$ -Phosphiniden-Komplexen ist die Salz-Eliminierung aus Dihalogenphosphanen und Metallaten, wie z.B. die Synthese von  $[\text{tBuP}\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_2]$  entsprechend Gleichung (3) zeigt.<sup>[9]</sup> Diese Darstellungsmethode ist auch auf viele Arsiniden-Komplexe des Typs  $[\text{RAs}\{\text{M}(\text{CO})_5\}_2]$  (R = organischer Rest, M = Cr, Mo, W) übertragbar.



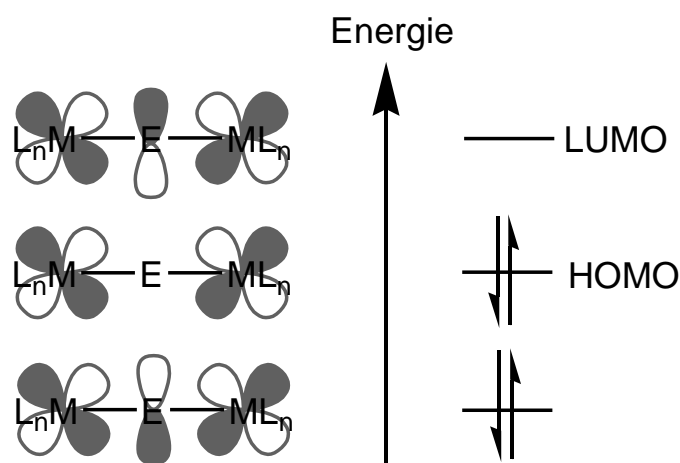
Der erste verbrückende Arsiniden-Komplex wurde von *Huttner* im Unterschied zur Synthese nach Gleichung (3) durch die LiCl Eliminierung aus  $\text{Li}_2[(\text{CO})_5\text{CrAs}(\text{C}_6\text{H}_5)]$  mit N, N-Dichlorcyclohexylamin dargestellt (Gleichung (4)).<sup>[10]</sup>





### 1.1.2 Bindungsverhältnisse in $\mu$ -Penteliden-Komplexen

Die Struktur der  $\mu$ -Penteliden-Komplexe ist von einem trigonal planar koordinierenden Atom der 15. Gruppe geprägt. Die Bindungsverhältnisse in diesen Komplexen können am Besten durch  $\sigma$ -Hinbindungen vom Pentelatom zu den Metallfragmenten durch die Zuhilfenahme der beiden freien Elektronenpaare beschrieben werden. Diese werden von einer  $\pi$ -Rückbindung in das leere p-Orbital des  $sp^2$ -hybridisierten Pentelatoms begleitet. Dadurch kommt es zur Ausbildung eines 3-Zentren-4- $\pi$ -Elektronensystems (Abbildung 4).<sup>[9]</sup>

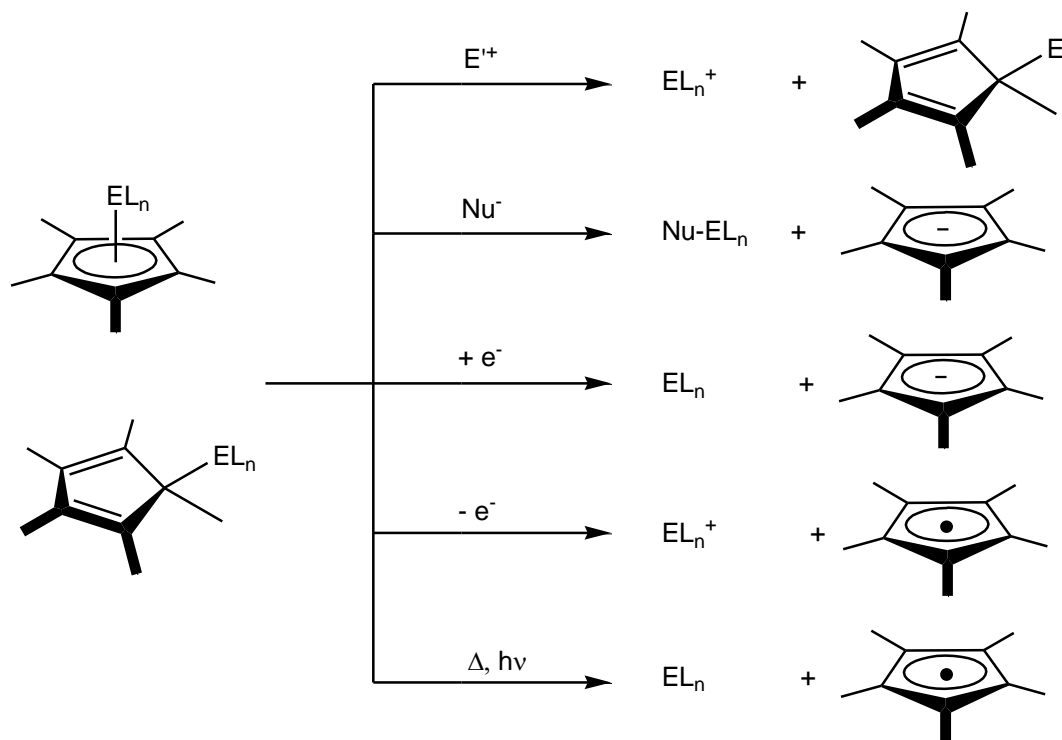


**Abbildung 4:** Molekülorbitalschema der 3z-4e-Bindung in  $\mu$ -Penteliden-Komplexen

Mit diesem Bindungsmodell können viele Eigenschaften der  $\mu$ -Penteliden-Komplexe erklärt werden. Im Molekülorbitalschema erkennt man, dass das LUMO ein freies Akzeptor-Orbital am Element der 15. Gruppe (E) besitzt. Dadurch kann das Pentelatom von Lewis-Basen nucleophil angegriffen werden. Der HOMO-LUMO-Abstand ist in diesen Verbindungen relativ klein. Ihre intensiv blaue Farbe rührt daher, dass der Elektronenübergang vom nichtbindenden in das antibindende  $\pi^*$ -Orbital im sichtbaren Bereich liegt.<sup>[11]</sup> Die schwache elektronische Abschirmung des Pentelatoms erklärt die starke Tieffeldverschiebung der  $\mu$ -Phosphiniden-Komplexe in den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren. Die chemische Verschiebung von  $[\text{}^t\text{BuP}\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_2]$  beträgt beispielsweise  $\delta = 1362$  ppm.<sup>[9]</sup>

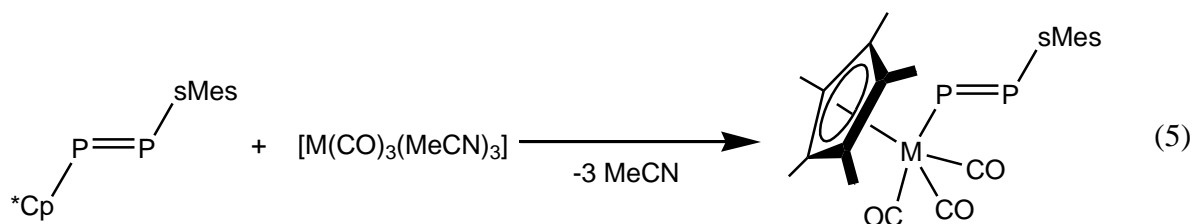
## 1.2 Der Pentamethylcyclopentadienyl-Ligand (Cp\*)

Im eigenen Arbeitskreis wird das Reaktionsverhalten von Cp\*-substituierten Pentelidenkomplexen untersucht. In der Chemie der Hauptgruppenelemente ist der Cp\*-Substituent von großer Bedeutung. Durch die vielseitigen Bindungsmöglichkeiten, die von hauptsächlich ionisch nach hauptsächlich kovalent und von  $\eta^5$  über  $\eta^{2/3}$  nach  $\eta^1$  reichen, kann sich der Cp\*-Substituent an die jeweilige elektronische Situation des Hauptgruppenelementes anpassen. Darüber hinaus ist die  $\sigma$ -gebundene Cp\*-Gruppe durch ihren hohen sterischen Anspruch in der Lage, reaktive Spezies, wie z.B. P-E-Doppelbindungen (E = P, As) kinetisch zu stabilisieren.<sup>[12, 13]</sup> Kovalente Cp\*-Hauptgruppenelement-Bindungen sind vergleichsweise schwach, sodass schnelle sigmatrope Umlagerungen möglich sind (beispielsweise zeigt das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**1a**,  $\text{Cp}^* = \eta^1\text{-C}_5\text{Me}_5$ ) bei Raumtemperatur ein Singulett). Eine weitere Folge der schwachen Bindung ist, dass das Cp\*-Anion und das Cp\*-Radikal sehr gute Abgangsgruppen sind,<sup>[14]</sup> die durch Resonanz stabilisiert werden. Die Spaltung der Hauptgruppenelement-Kohlenstoff-Bindung kann hierbei durch Elektrophile ( $\text{E}^+$ ), Nucleophile ( $\text{Nu}^-$ ) bzw. durch Reduktionsmittel ( $\text{e}^-$ ) ausgelöst werden, aber auch thermisch oder photolytisch erfolgen (Schema 2).<sup>[14]</sup>



**Schema 2:** Reaktivität der Cp\*-E-Bindung

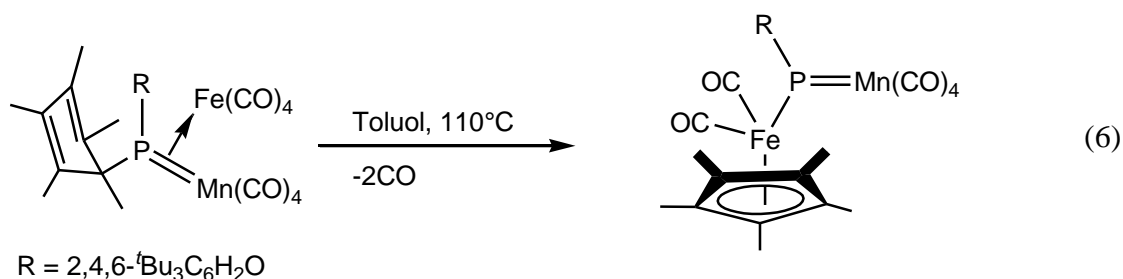
Der  $\sigma$ -gebundene  $\text{Cp}^*$ -Rest besitzt eine stark ausgeprägte Wanderungstendenz in die  $\eta^5$ -Koordination an ein Übergangsmetall. So konnte von *Jutzi et al.* gezeigt werden, dass bei der Umsetzung von  $\text{Cp}^*$ -substituierten Diphosphenen und Phosphaarsenen mit den Tris(acetonitril)tricarbonylmetall-Komplexen des Chroms, Molybdäns und Wolframs im Laufe der Reaktion eine Wanderung des  $\text{Cp}^*$ -Liganden vom Hauptgruppenelement auf das Übergangsmetall stattfindet (Gleichung (5)).<sup>[15]</sup>



sMes = 2,4,6-tri-*tert.*-Butylphenyl

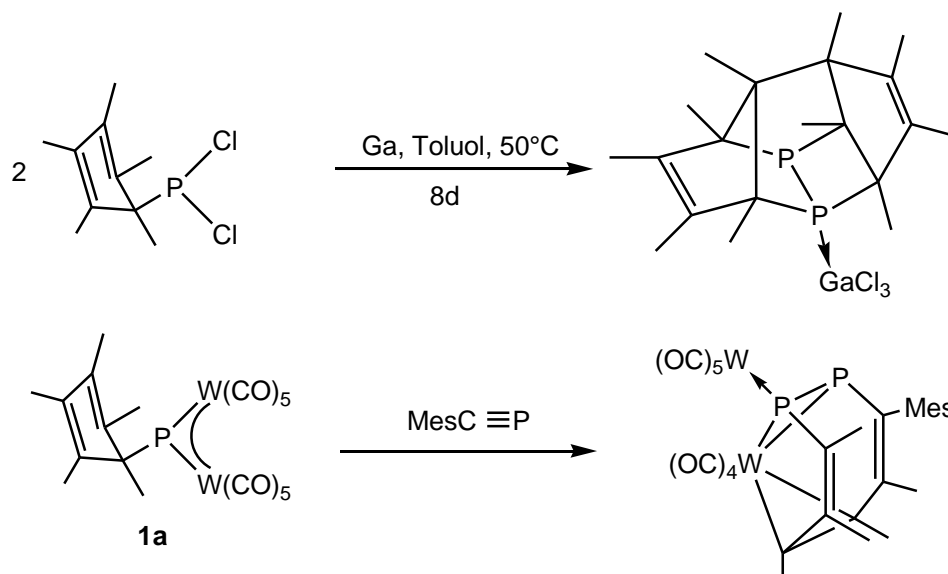
M = Cr, Mo, W

Auch von *Lang et al.* wurde die Wanderung des  $\sigma$ -gebundenen  $\text{Cp}^*$ -Liganden vom Hauptgruppenelement Phosphor auf ein Übergangsmetall beschrieben. Durch Thermolyse des Phosphen-Komplexes  $[(\text{R})\eta^1-(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{P}=\text{Mn}(\text{CO})_4]\text{Fe}(\text{CO})_4$  ( $\text{R} = 2,4,6\text{-}^t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O}$ ) in siedendem Toluol konnte der zweikernige Phosphiniden-Komplex  $[\text{RP}\{\text{Mn}(\text{CO})_4\}\{\eta^5-(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\}]$  in annähernd quantitativen Ausbeuten, durch intramolekulare  $\text{Cp}^*$ -Wanderung erhalten werden (Gleichung (6)).<sup>[16]</sup>



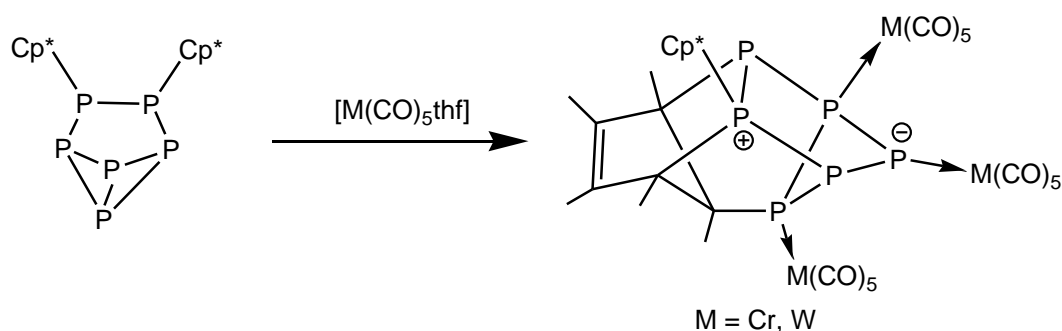
Der  $\text{Cp}^*$ -Ligand besitzt neben der Wanderungstendenz und der variablen Haptizität in Übergangsmetall-Komplexen eine weitere interessante Reaktionsmöglichkeit. In der Phosphorchemie dieses Liganden wurde sowohl im eigenen Arbeitskreis als auch in Arbeiten von *Jutzi* eine „aktive“ Beteiligung des Kohlenstoffgerüsts des  $\text{Cp}^*$ -Substituenten beobachtet, wobei es zur Bildung von Phosphor-Kohlenstoff-Käfigen kam. So reagiert  $\text{Cp}^*\text{PCl}_2$  mit elementarem Ga als Reduktionsmittel zu einem  $\text{P}_2\text{C}_{10}$ -Käfig.<sup>[17]</sup> Die Thermolyse von  $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**1a**) in Gegenwart von  $\text{MesC}\equiv\text{P}$  führt über Umlagerungsreaktionen zu

einem 1,2-Diphosphacyclooctatetraen-Liganden, der an ein  $[\text{W}(\text{CO})_4]$ - und ein  $[\text{W}(\text{CO})_5]$ -Fragment koordiniert (Schema 3).<sup>[18]</sup>



**Schema 3:** Beteiligung des  $\text{Cp}^*$ -Rests an der Bildung von Phosphor-Kohlenstoff-Käfigverbindungen

Bei den Umsetzungen des  $\text{Cp}^*$  substituierten, tricyclischen Hexaphosphans  $\text{Cp}^*_2\text{P}_6$ , mit  $[\text{M}(\text{CO})_5\text{thf}]$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$ ) hat sich gezeigt, dass sowohl das Polyphosphangerüst als auch der  $\text{Cp}^*$ -Rest eine ungewöhnliche Reaktivität aufweisen (Schema 4). Die Bindung zwischen den Brückenkopfaten in der Tetraphosphabicyclo[1.1.0]butan-Einheit wird gespalten und es findet eine 1,2-Addition am Diensystem des  $\text{Cp}^*$ -Restes unter Knüpfung zweier neuer Phosphor-Kohlenstoff-Bindungen statt.<sup>[19]</sup>

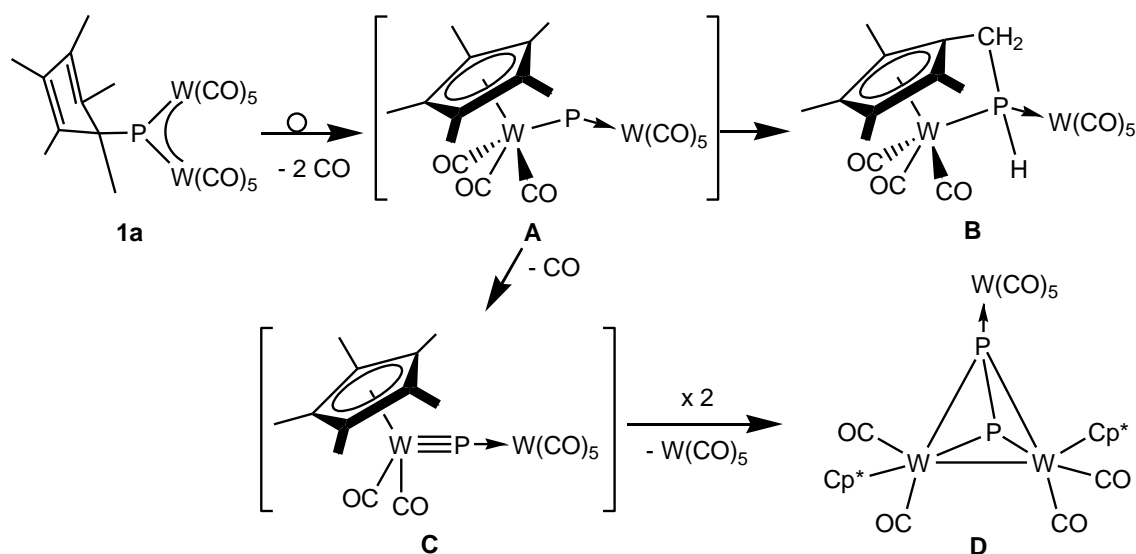


**Schema 4:** Synthese eines Phosphor-Kohlenstoff-Käfigs durch *Jutzi et al.*

### 1.3 Die Reaktivität von $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$

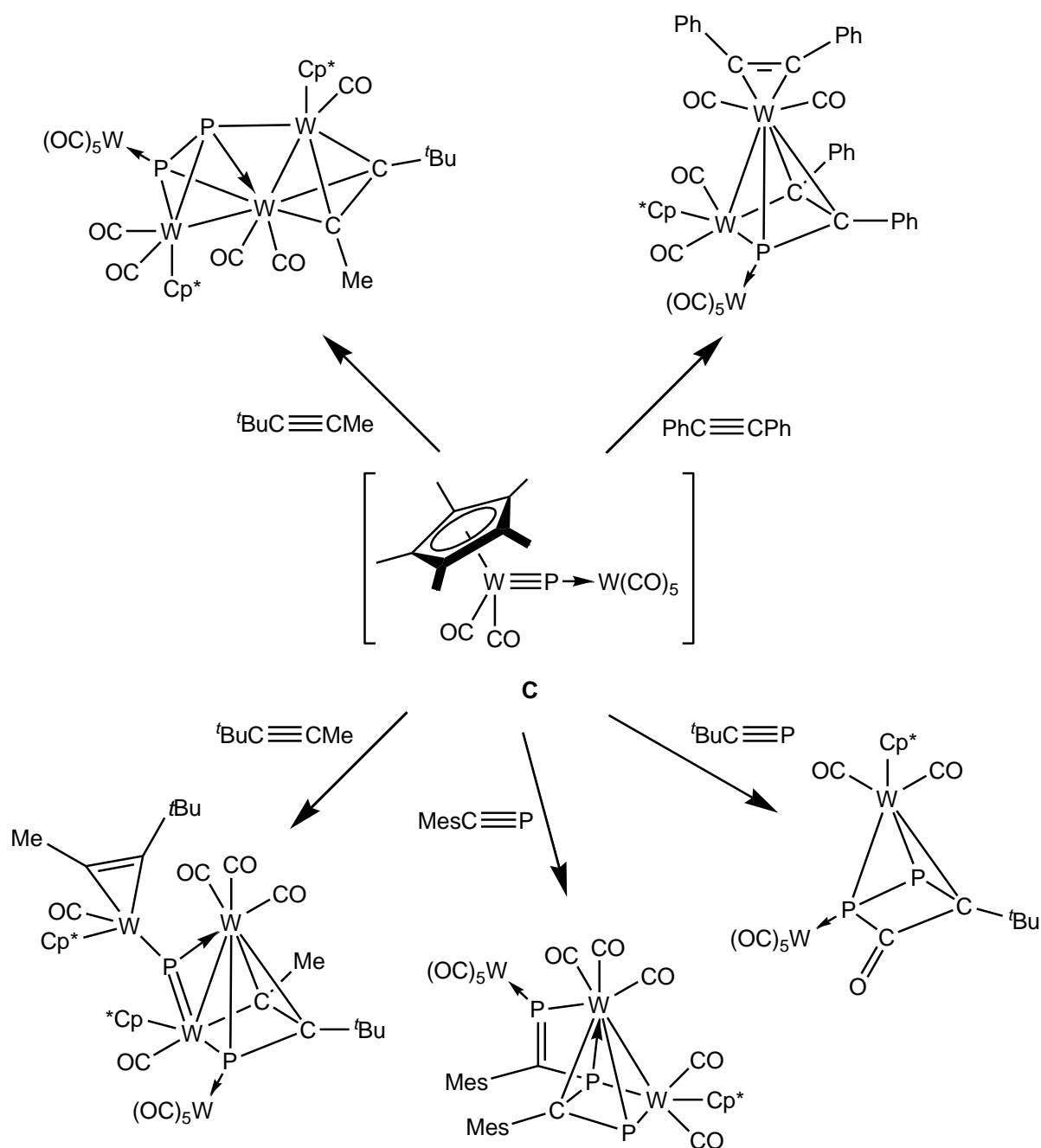
#### 1.3.1 Thermolyse von $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$

Im eigenen Arbeitskreis gelang es, durch thermische Aktivierung des Phosphinidenkomplexes  $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**1a**), der erstmals von *Jutzi et al.* synthetisiert wurde,<sup>[20]</sup> einen Zugang zu dem sehr reaktiven Phosphido-Komplex-Intermediat  $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{P}\rightarrow\text{W}(\text{CO})_5]$  (**C**) mit Wolfram-Phosphor-Dreifachbindung zu erhalten (Schema 5). Die Bildung des Intermediats **C** erfolgt bei Temperaturen über 110°C, wobei siedendes Toluol als Lösungsmittel verwendet wird. Im ersten Schritt der Thermolyse von **1a** vollzieht sich unter CO-Abgabe eine Wanderung des  $\sigma$ -gebundenen  $\text{Cp}^*$ -Liganden vom Phosphor- zum Wolframatom (Schema 5). Der  $\text{Cp}^*$ -Ligand ist dann  $\eta^5$ -koordinierend. Die koordinativ ungesättigte Zwischenstufe **A** kann durch Insertion in eine C-H-Bindung einer  $\text{Cp}^*$ -Methylgruppe zu  $[(\text{CO})_3\text{W}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2)\text{P}(\text{H})\text{W}(\text{CO})_5]$  (**B**) reagieren. Unter thermolytischen Reaktionsbedingungen wird deshalb **B** oft als Nebenprodukt erhalten. Im zweiten Schritt der Thermolyse von **1a** wird  $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{P}\rightarrow\text{W}(\text{CO})_5]$  (**C**) durch die Abgabe eines weiteren Äquivalents CO aus **A** gebildet. Wird diese Reaktion in Abwesenheit von Abfangreagenzien durchgeführt, entsteht in Folge einer formalen  $[2+2]$ -Cycloaddition der Tetraeder-Komplex  $[\text{Cp}^*_2(\text{CO})_4\text{W}_2(\mu,\eta^2:\eta^1\text{-P}_2\{\text{W}(\text{CO})_5\})]$  (**D**) (Schema 5). **D** wird auch als Nebenprodukt bei der Thermolyse von **1a** in Gegenwart von Abfangreagenzien beobachtet.<sup>[21]</sup>



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

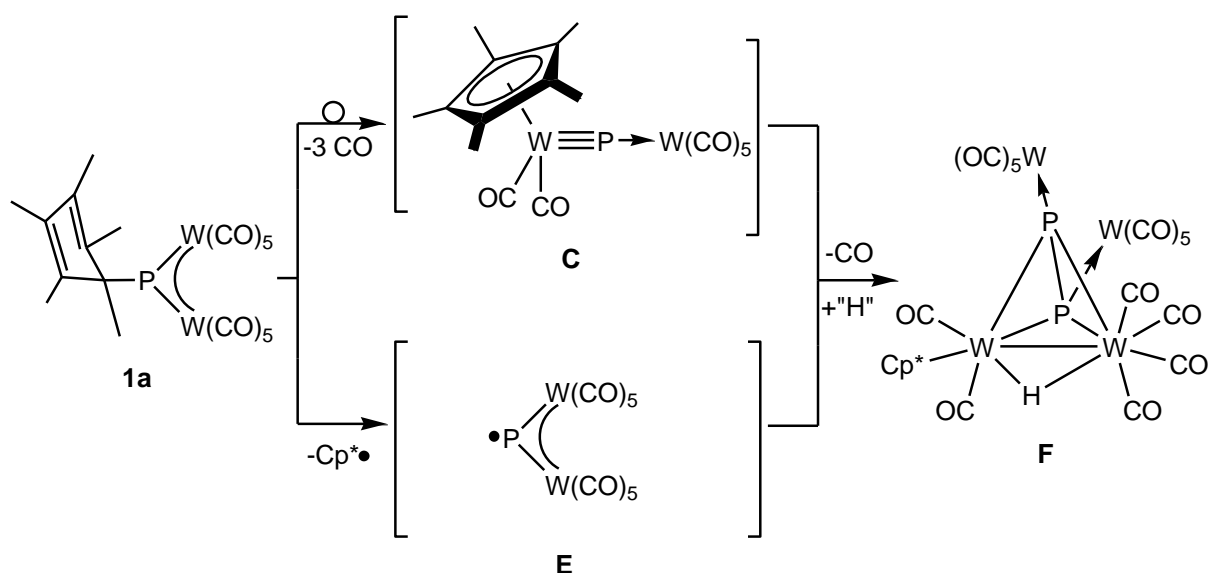
Die im eigenen Arbeitskreis durchgeführten Reaktivitätsuntersuchungen an  $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  **1a** haben gezeigt, dass das thermisch aus **1a** generierte Intermediat  $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{P}\rightarrow\text{W}(\text{CO})_5]$  (**C**) in Anwesenheit geeigneter Reagenzien wie z.B. Alkinen<sup>[22]</sup> und Phosphaalkinen<sup>[18, 21]</sup> durch formale [2+2]-Cycloadditionen abgefangen werden kann, wobei sich eine reichhaltige Folgechemie eröffnet, die unter anderem zu den in Schema 6 gezeigten Übergangsmetall-Käfigverbindungen führt.<sup>[22]</sup>



**Schema 6:** Ausgewählte Abfangreaktionen von **C** mit Alkinen und Phosphaalkinen ( $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ )

### 1.3.2 Photolyse von $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$

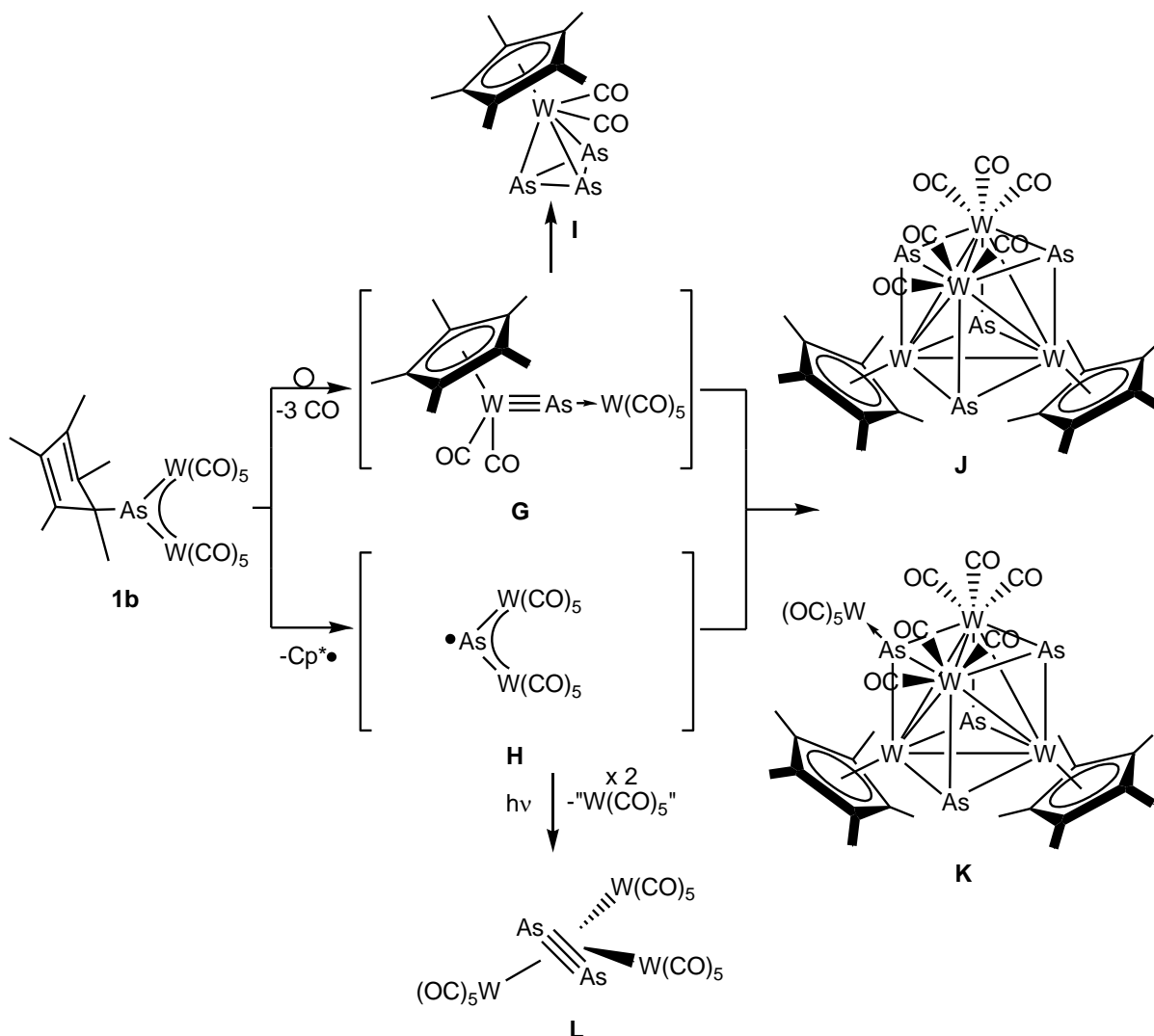
Bei der photolytischen Aktivierung von  $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**1a**) kann neben dem Intermediat  $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{P}\rightarrow\text{W}(\text{CO})_5]$  (**C**) auch die Bildung eines Intermediats des Typs  $[\bullet\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**E**) festgestellt werden (Schema 7). In diesem Reaktionsweg wird der  $\text{Cp}^*$ -Ligand durch homolytische C-P-Bindungsspaltung aus dem Komplex **1a** eliminiert.<sup>[23]</sup> Aus der Reaktionslösung der Photolyse von **1a** wird der Tetrahedran-Komplex **F** als Hauptprodukt isoliert. Diese Beobachtung spricht dafür, dass beide beschriebenen Reaktionspfade zeitgleich beschriftet werden, denn bei **F** handelt es sich formal um das Produkt, welches aus der Reaktion von **C** mit **E** unter Abstraktion eines H-Atoms aus dem Lösungsmittel gebildet wird.



**Schema 7:** Reaktionswege der Photolyse von  $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**1a**) ( $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ )

## 1.4 Die Reaktivität von $[\text{Cp}^*\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$

Bei der im eigenen Arbeitskreis durchgeführten Thermolyse des Arsiniden-Komplexes  $[\text{Cp}^*\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**1b**) erhält man die Komplexe  $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{W}(\eta^3\text{-As}_3)]$  (**I**),  $[(\text{Cp}^*\text{W})_2\{\text{W}(\text{CO})_3\}_2(\mu_3\text{-As})_4]$  (**J**) und  $[(\text{Cp}^*\text{W})_2\{\text{W}(\text{CO})_3\}_2(\mu_3\text{-As})_3\{\mu_3\text{-AsW}(\text{CO})_5\}]$  (**K**) (Schema 8).<sup>[24]</sup> Die Produkte zeigen, dass durch die thermische Aktivierung von **1b** analog zu der Photolyse von **1a** (Abschnitt 1.3.2), zwei Reaktionswege über die Intermediate des Typs  $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{As}\rightarrow\text{W}(\text{CO})_5]$  (**G**) und  $[\bullet\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**H**) miteinander in Konkurrenz treten. Dagegen ist bei der photolytischen Aktivierung von **1b** der Reaktionsweg über das Intermediat **H** favorisiert, da sich hierbei nur der Komplex  $[\text{As}_2\{\text{W}(\text{CO})_5\}_3]$  (**L**) isolieren lässt.<sup>[24]</sup>



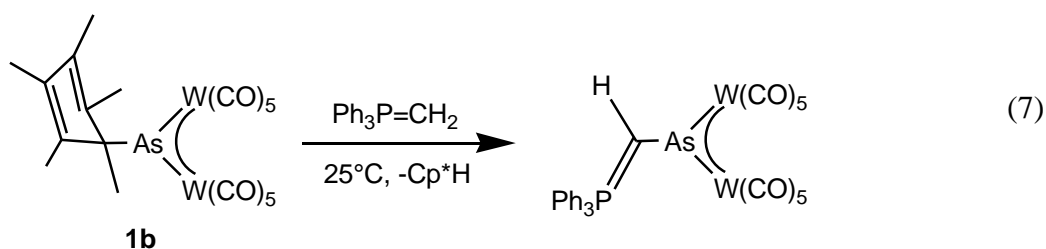
**Schema 8:** Reaktivität des Arsiniden-Komplexes  $[\text{Cp}^*\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**1b**)



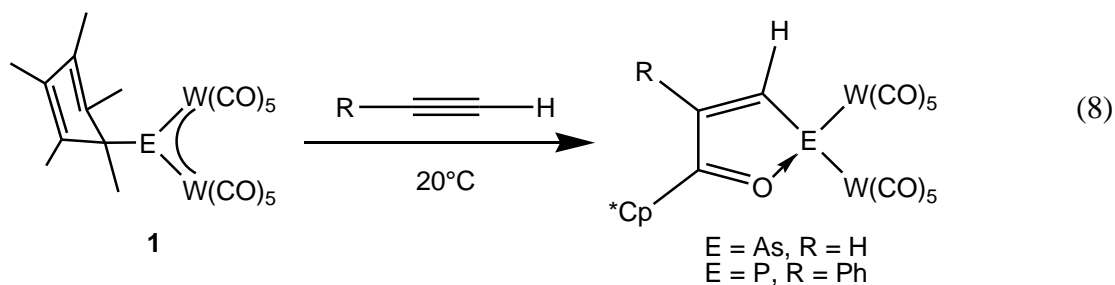
## 1.5 Reaktivität von $[\text{Cp}^*\text{E}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ ( $\text{E} = \text{P}, \text{As}$ ) gegenüber Nucleophilen

Da die für die Thermolyse von  $[\text{Cp}^*\text{E}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**1a**:  $\text{E} = \text{P}$ , **1b**:  $\text{E} = \text{As}$ ) notwendige Temperatur von  $110^\circ\text{C}$  eine kontrollierte Reaktion des Intermediats  $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{E}\rightarrow\text{W}(\text{CO})_5]$  (**C**:  $\text{E} = \text{P}$ , **G**:  $\text{E} = \text{As}$ ) erschwert, wurde im eigenen Arbeitskreis untersucht, ob eine Generierung der Pentel-Wolfram-Dreifachbindung aus **1** auch unter milden Bedingungen möglich ist. Dabei wurden Abfangreagenzien verwendet, die sowohl reaktive Mehrfachbindungen als auch nucleophile Eigenschaften besitzen.

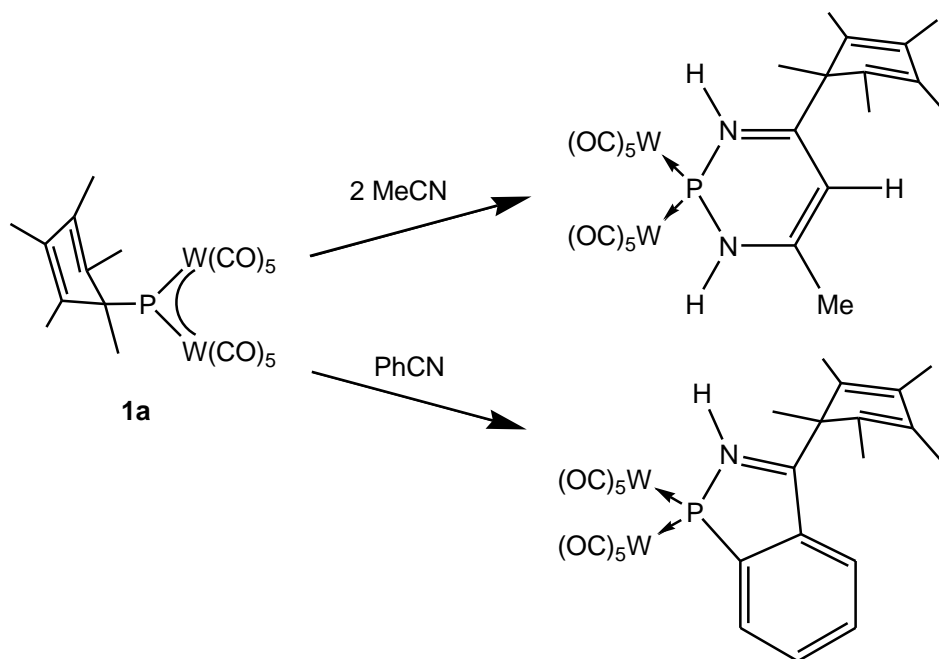
Bei der Umsetzung des Arsiniden-Komplexes  $[\text{Cp}^*\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**1b**) mit dem Ylid  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$  bei Raumtemperatur (Gleichung (7)) beobachtet man eine Substitution des  $\text{Cp}^*$ -Restes in **1b** unter Bildung eines Ylid-Komplexes und des freien  $\text{Cp}^*\text{H}$ -Moleküls.<sup>[25]</sup>



Bei der Reaktion von **1** mit Acetylen und Phenylacetylen wurde ebenfalls ein nucleophiler Angriff eines Kohlenstoffatoms auf das Penteliden-Zentrum beobachtet (Gleichung (8)).<sup>[26, 27]</sup> Dabei insertiert das Alkin und ein Äquivalent CO unter Ausbildung eines fünfgliedrigen Rings in die Element-Kohlenstoff-Bindung von **1**. Dies entspricht formal einer Wanderung des  $\sigma$ -gebundenen  $\text{Cp}^*$ -Restes vom Pentelatom zu einem Kohlenstoffatom des Alkins.

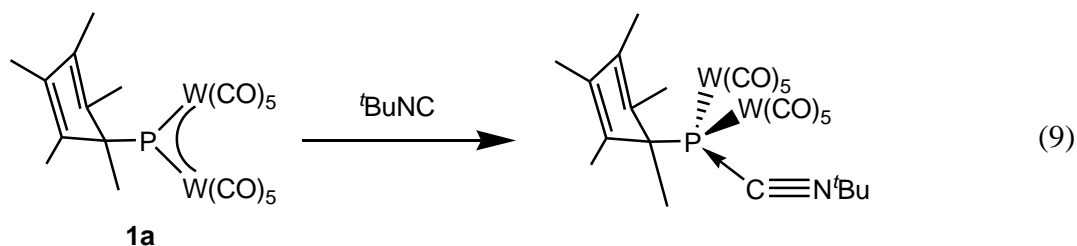


Die Thermolyse von **1a** in Gegenwart der Nitrile Me-C≡N bzw. Ph-C≡N führt ebenfalls nicht zur Bildung des zunächst erwarteten Intermediats **C** bzw. entsprechender Cyclisierungsprodukte, sondern zur direkten Reaktion von **1a** mit der entsprechenden Nitrilverbindung (Schema 9). Es kommt dabei analog zu Gleichung (8) zu einer Wanderung des  $\sigma$ -gebundenen Cp\*-Restes vom Phosphoratom zum Kohlenstoffatom des Nucleophils.<sup>[28]</sup>



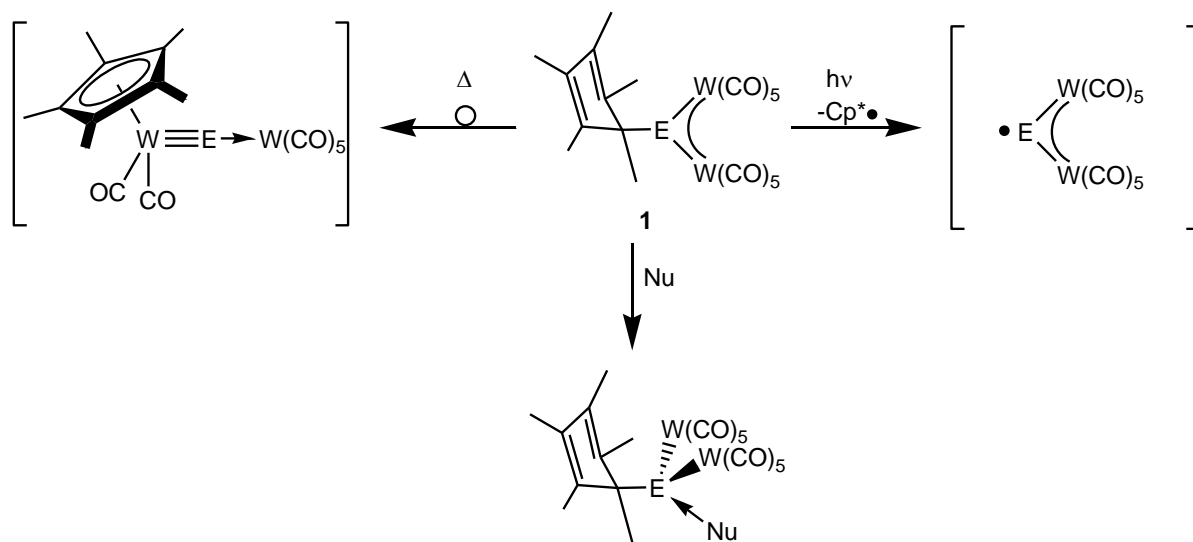
**Schema 9:** Reaktivität von  $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  **1a** gegenüber Nitrilen

Das Isonitril  $^t\text{Bu-N}\equiv\text{C}$  hingegen reagiert schon bei Raumtemperatur mit **1a** unter Bildung des Lewis-Säure/Base-Adduktes, in dem das Kohlenstoffatom des Isonitrils an das Phosphoratom von **1a** koordiniert (Gleichung (9)).<sup>[25]</sup>



## 2 Aufgabenstellung

Der bisherige Kenntnisstand zeigt, dass die Cp\*-substituierten Pentelidenkomplexe  $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**1a**) und  $[\text{Cp}^*\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**1b**) sowohl durch thermische als auch durch photolytische Reaktionsbedingungen aktiviert werden können. Durch die Thermolyse von **1** wird durch Cp\*-Wanderung bevorzugt ein Intermediat des Typs  $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{E}\rightarrow\text{W}(\text{CO})_5]$  ( $\text{E} = \text{P}, \text{As}$ ) mit Wolfram-Element-Dreifachbindung gebildet. Bei der Photolyse von **1** gewinnt ein zweiter Reaktionsweg über die Eliminierung von  $\text{Cp}^*\bullet$  und Bildung der Intermediate  $[\bullet\text{E}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  ( $\text{E} = \text{P}, \text{As}$ ), vor allem beim schweren Homologen an Bedeutung. Die Komplexe **1** sind durch ihren Elektronenmangel am Pentelatom aber auch in der Lage direkt mit Nucleophilen zu reagieren (Schema 10).



**Schema 10:** Die Reaktivität von **1** ( $\text{E} = \text{P}, \text{As}$ )

Während der Reaktionsverlauf der Thermolyse von **1** im eigenen Arbeitskreis schon ausführlich erforscht wurde, sollte aufbauend auf den bisherigen Ergebnissen im Rahmen der vorliegenden Arbeit das Reaktionsverhalten von **1** gegenüber nucleophilen Reagenzien studiert werden. Dabei sollte vor allem der Reaktionsverlauf der Verdrängung des Cp\*-Rests aus **1** in Gegenwart von Phosphanen ( $\text{PR}_3$ ,  $\text{R} = \text{H}$ , organischer Rest) und Carbodiimiden ( $\text{R}-\text{N}=\text{C}=\text{N}-\text{R}$ ) untersucht werden.

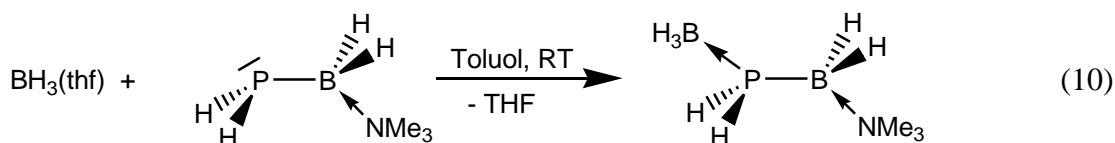
Des Weiteren sollte durch die Auswahl geeigneter Reaktionspartner die bei der Photolyse von  $[\text{Cp}^*\text{E}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  **1** ( $\text{E} = \text{P}, \text{As}$ ) entstehenden Intermediate  $[\bullet\text{E}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  zur Darstellung neuer Verbindungen genutzt werden.

### 3 Ergebnisse und Diskussion

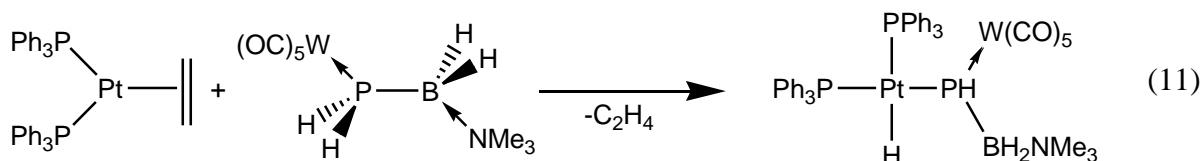
#### 3.1 Untersuchungen zur Reaktivität von $[\text{Cp}^*\text{E}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ ( $\text{E} = \text{P}, \text{As}$ ) gegenüber primären Phosphanen

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit soll die Reaktivität der  $\text{Cp}^*$ -substituierten Pentelidenkomplexe  $[\text{Cp}^*\text{E}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  ( $\text{E} = \text{P}, \text{As}$ ), die durch eine hohe Elektrophilie geprägt ist, gegenüber phosphorhaltigen Nucleophilen untersucht werden. Die primären Phosphane  $\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ ,  $^i\text{PrPH}_2$ ,  $\text{PhPH}_2$  und  $^t\text{BuPH}_2$  bieten sich auf Grund des synthetisch einfachen Zugangs und der Detektierbarkeit in den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren<sup>ii</sup> an.

Im Rahmen der im eigenen Arbeitskreis bereits durchgeführten Untersuchungen zur Reaktivität des durch eine Lewis-Base stabilisierten Phosphanylborans  $\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3$  hat sich gezeigt, dass dieses primäre Phosphan für die Koordination an Übergangsmetallfragmente (z.B.:  $\text{Fe}(\text{CO})_4$ ) oder Hauptgruppen-Lewis-Säuren wie  $\text{BH}_3$  gut geeignet ist (Gleichung (10)).<sup>[29]</sup> Bei  $\text{BH}_3$  handelt es sich um eine Elektronenmangel-Verbindung und diese besitzt wie  $[\text{Cp}^*\text{E}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  ein leeres Akzeptor-Orbital. Deshalb sollte sich die Reaktivität von  $\text{BH}_3$  gegenüber Nucleophilen auf  $[\text{Cp}^*\text{E}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  übertragen lassen.



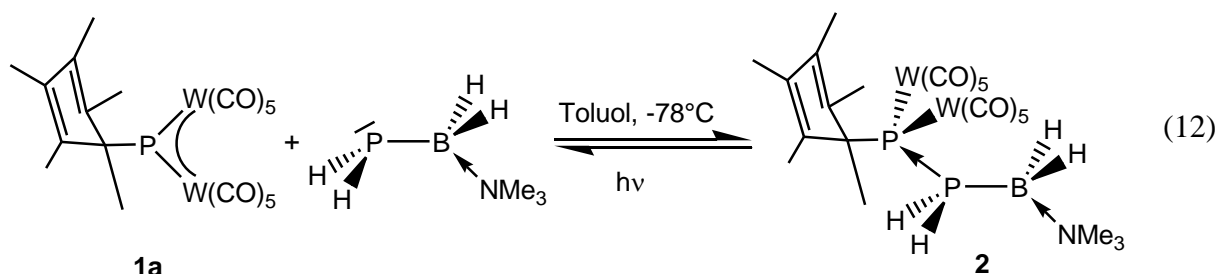
Die PH-Funktion stellt neben dem freien Elektronenpaar ein weiteres reaktives Zentrum dar. So reagiert zum Beispiel das Lewis-Säure/Base stabilisierte Phosphanylboran  $(\text{CO})_5\text{WH}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3$  mit einem koordinativ ungesättigten Platinkomplex unter oxidativer Addition (Gleichung (11)).<sup>[30]</sup>



<sup>ii</sup> Phosphor ist ein Reinelement mit dem Isotop  $^{31}\text{P}$  ( $I = 1/2$ ).

### 3.1.1 Die Reaktion von $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (**1a**) mit $\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3$

Analog zur Reaktion mit  $\text{BH}_3(\text{thf})$  reagiert  $\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3$  mit  $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**1a**) zu dem erwarteten Lewis-Säure/Base Addukt. Versetzt man eine Lösung von **1a** in Toluol bei  $-78^\circ\text{C}$  mit  $\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3$  erfolgt ein sehr schneller Farbumschlag von tiefblau nach hellgelb. Der entstandene Komplex  $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2\{\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3\}]$  (**2**) ist in Toluol mäßig, in unpolaren Lösungsmitteln schlecht löslich und kann durch Ausfällen mit *n*-Hexan aus der Reaktionsmischung in guten Ausbeuten erhalten werden (Gleichung (12)).



Die isolierten Kristalle von **2** sind unter Inertgasbedingungen bei  $+8^\circ\text{C}$  für längere Zeit haltbar. Sie zersetzen sich jedoch innerhalb von 30 min. bei Einwirkung von Tageslicht. Dabei dissoziiert der Komplex **2** vermutlich in die Edukte, erkennbar an der wieder auftretenden intensiv blauen Farbe von **1a** an der Oberfläche der Kristalle.

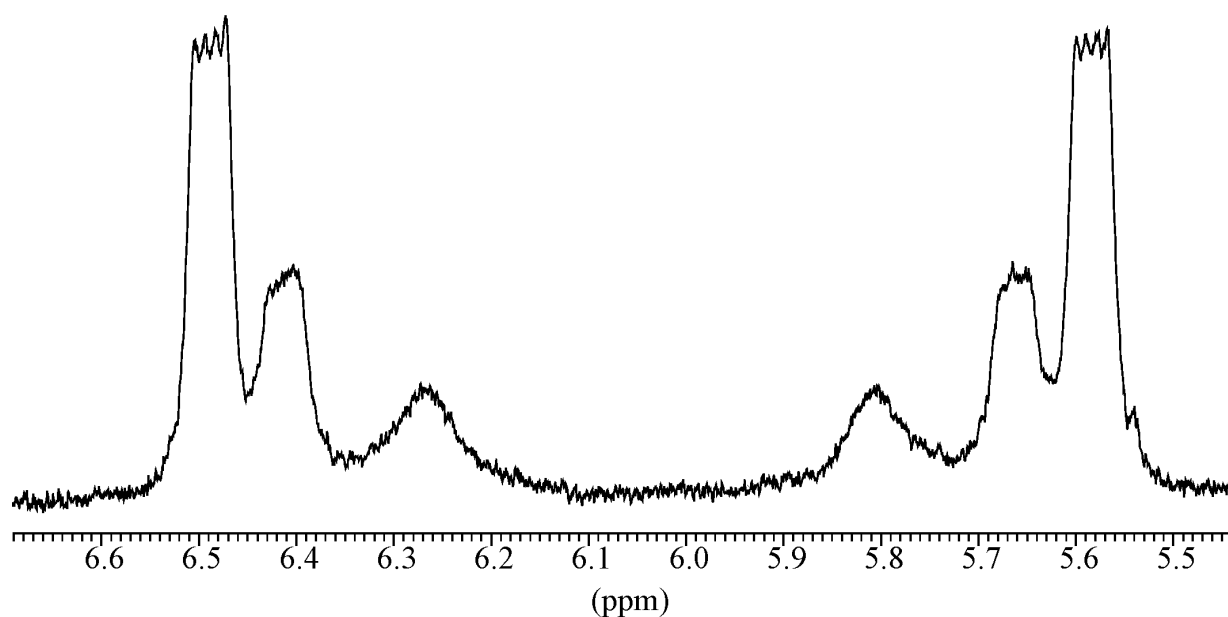
Im FD-Massenspektrum von **2** wird das Molekülion bei  $m/z = 919$  mit der erwarteten Isotopenverteilung detektiert.

Das IR-Spektrum von **2** zeigt neben den Banden der BH- ( $2415, 2399\text{ cm}^{-1}$ ) und PH-Valenzschwingungen ( $2340, 2300\text{ cm}^{-1}$ ) sechs weitere charakteristische CO-Valenzschwingungsbanden bei  $2067, 2055, 1974, 1932, 1910$  und  $1873\text{ cm}^{-1}$ .

In den  $^{11}\text{B}$ - und  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **2** ist lediglich ein verbreitertes Singulett ohne Feinaufspaltung bei  $\delta -9.0\text{ ppm}$  für die  $\text{BH}_2$ -Gruppe des Phosphanylborans zu sehen.<sup>iii</sup>

<sup>iii</sup> Das Element Bor besteht aus zwei Isotopen mit unterschiedlichen Kernspins:  $^{11}\text{B}$ :  $I = 3/2$  (80.42 %),  $^{10}\text{B}$ :  $I = 3$  (19.58 %).

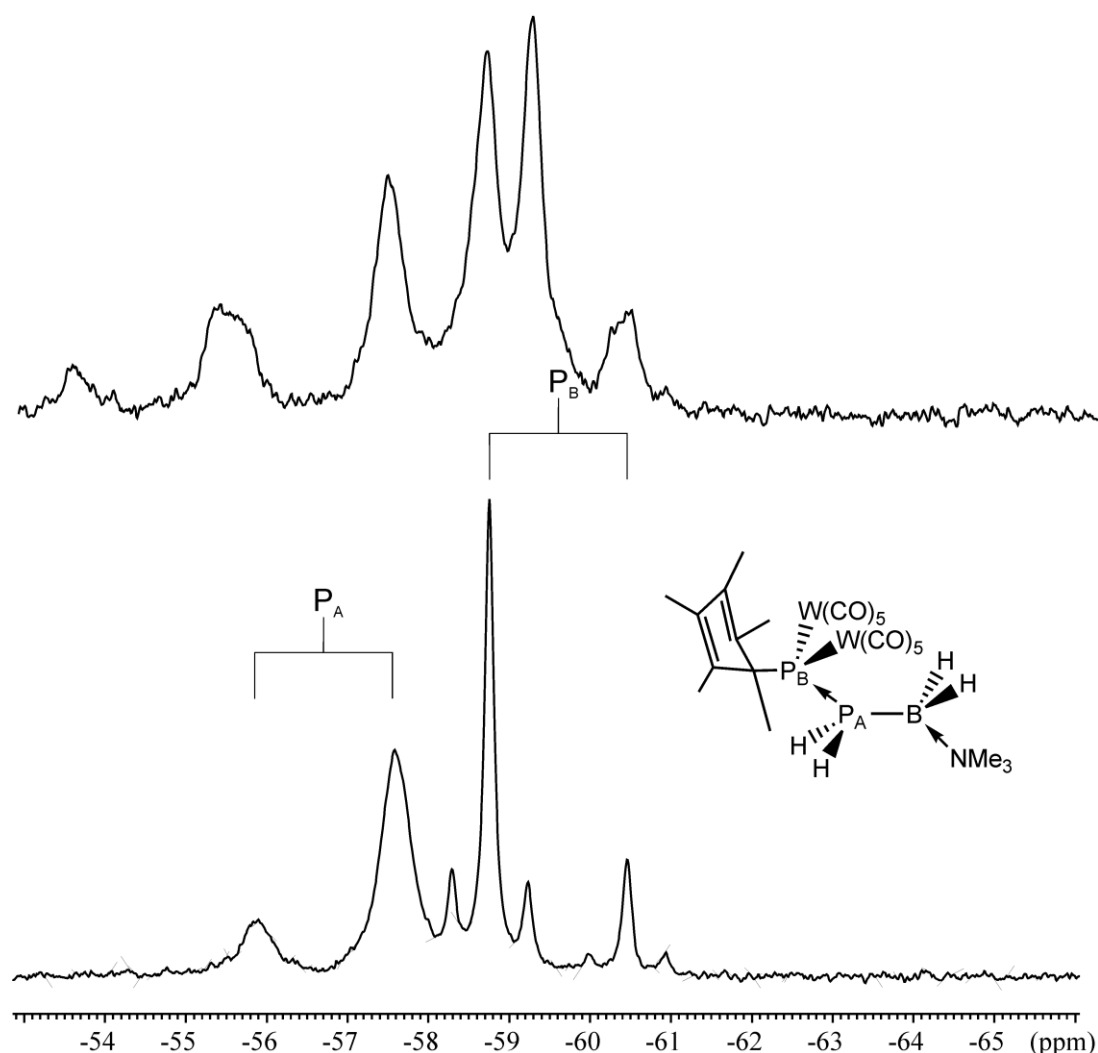
Verbindung **2** zeigt im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum die Signale des  $\sigma$ -gebundenen Cp\*-Rests bei  $\delta = 1.41, 1.80$  und  $2.03$  ppm in Form zweier Dubletts ( $^3J_{\text{H,P}} = 14$  Hz und  $^4J_{\text{H,P}} = 2$  Hz) und eines Singuletts. Die chemische Verschiebung der Trimethylamingruppe ( $\text{NMe}_3$ ) wird bei  $\delta = 2.87$  ppm detektiert. Die Protonen der  $\text{BH}_2$ -Gruppe sind auf Grund der starken Signalverbreiterung durch das Quadrupolmoment des Bor-Kerns nicht aufgelöst. Die  $\text{PH}_2$ -Einheit wird als Signalgruppe mit einem Aufspaltungsmuster höherer Ordnung bei  $\delta = 6.04$  ppm beobachtet (Abbildung 5).



**Abbildung 5:** Bereich der PH-Protonen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **2** ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 K).

Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt der Komplex **2** zwei Dubletts ( $^1J_{\text{P,P}} = 276 \text{ Hz}$ ) bei  $-59.6$  und  $-56.7 \text{ ppm}$  die aus einem AB-Spinsystem der Phosphor-Kerne resultieren. Das Signal bei  $-59.6 \text{ ppm}$  zeigt eine  $^1J_{\text{P,W}}$ -Kopplungskonstante von  $153 \text{ Hz}$ . Somit kann dieses Signal dem aus **1a** stammenden Phosphoratom zugeordnet werden ( $\text{P}_\text{B}$ ). Das zweite Dublett bei  $-56.7 \text{ ppm}$  ist stark verbreitert ( $\text{P}_\text{A}$ ). Dies ist auf das hohe Kernquadrupolmoment des an das Phosphoratom gebundenen Boratoms zurückzuführen.

Im protonengekoppelten  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von Komplex **2** spaltet das Signal bei  $-56.7 \text{ ppm}$  in ein breites Dublett von Triplets auf und kann somit der  $\text{PH}_2$ -Gruppe aus der  $\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ -Einheit zugeordnet werden<sup>iv</sup> (Abbildung 6).

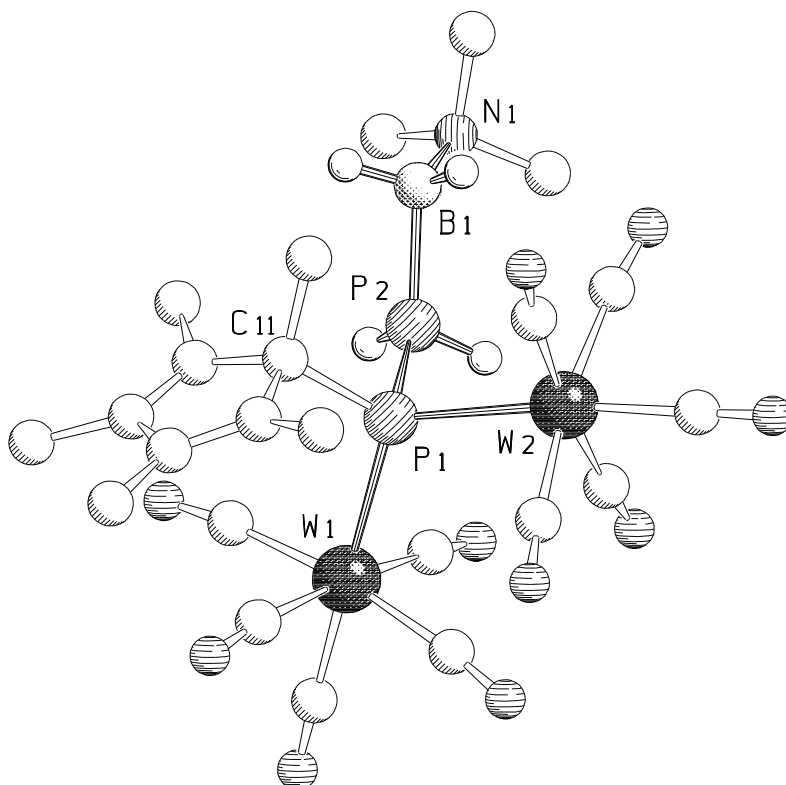


**Abbildung 6:**  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von **2** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei  $300 \text{ K}$  mit  $^1\text{H}$ -Entkopplung (unten) und ohne.

<sup>iv</sup> Anzahl der Linien  $n$  eines Signals:  $n = 2Im + 1$  ( $I$  = Kernspin,  $m$  = Anzahl koppelnder Nachbarkerne). Mit zwei benachbarten Protonen und einem benachbarten Phosphoratom ergibt sich für das Phosphoratom der  $\text{PH}_2$ -Gruppe ein Dublett von Triplets als Aufspaltungsmuster.

### 3.1.1.1 Die Molekülstruktur von $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2\{\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3\}]$ (**2**)

Aus Toluol/n-Hexan erhält man von Verbindung **2** bei  $-25^\circ\text{C}$  für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle in Form von gelben Prismen. Sie kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $Cc$  mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 7 dargestellt.

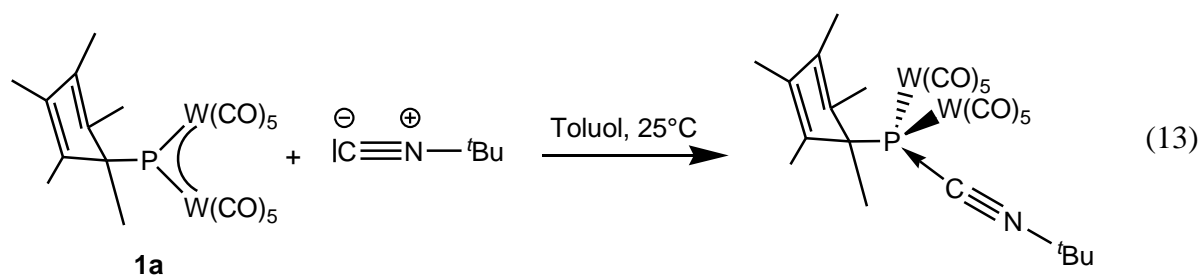


**Abbildung 7:** Molekülstruktur von **2** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und –winkel [ $^\circ$ ]: W(1)-P(1) 2.6312(14), W(2)-P(1) 2.6708(14), P(1)-P(2) 2.237(2), P(1)-C(11) 1.934(7), P(2)-B(1) 2.000(7), N(1)-B(1) 1.611(8); W(1)-P(1)-W(2) 116.63(5), W(1)-P(1)-P(2) 102.20(7), W(1)-P(1)-C(11) 113.26(17), W(2)-P(1)-P(2) 98.73(7), W(2)-P(1)-C(11) 119.20(19), P(2)-P(1)-C(11) 102.5(2), P(1)-P(2)-B(1) 122.6(2), P(2)-B(1)-N(1) 113.8(4).

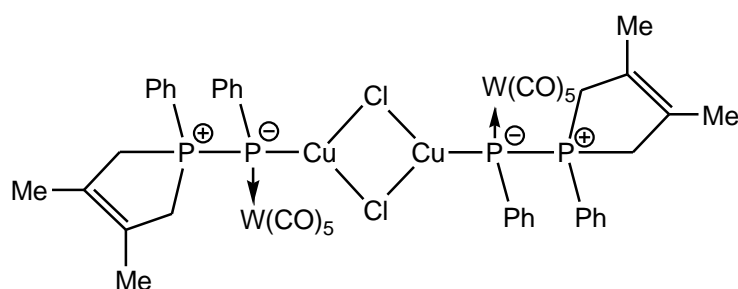
Zentrales Strukturmotiv ist eine  $\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ -Einheit, die an das Phosphoratom des Komplexes  $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**1a**) koordiniert. Die daraus resultierende P-P-Bindung liegt mit einer Länge von 2.237(2)  $\text{\AA}$  im erwarteten Bereich für eine P-P-Einfachbindung.<sup>[31]</sup> Die Bindung zwischen den Atomen P(2) und B(1) ist mit 2.000(7)  $\text{\AA}$  im Vergleich zur Phosphor-Bor-Bindung in  $\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3$  (1.976(2)  $\text{\AA}$ ) etwas aufgeweitet.<sup>[29]</sup> Durch die vierfache



Koordination des Atoms P(1) wechselt die trigonal planare Geometrie von **1a** in eine verzerrt tetraedrische Umgebung in **2**. Die Winkel in diesem Tetraeder liegen zwischen  $98.73(7)^\circ$  (W(2)-P(1)-P(2)) und  $119.20(19)^\circ$  (W(2)-P(1)-C(11)). Die Phosphor-Wolfram Bindungslängen nehmen im Vergleich zu **1a**<sup>[21]</sup> von  $2.428(2) \text{ \AA}$  auf  $2.631(2) \text{ \AA}$  (W(1)-P(1)) bzw. von  $2.445(1) \text{ \AA}$  auf  $2.671(2) \text{ \AA}$  (W(2)-P(1)) um  $0.203 \text{ \AA}$  bzw.  $0.226 \text{ \AA}$  zu. Dieser Effekt ist dadurch zu erklären, dass der Phosphanylboranyl-Ligand das Akzeptor-Orbital an P(1) blockiert und eine  $\pi$ -Rückbindung von den Wolframatomen zum verbrückenden Phosphinidenligand unterbindet. Eine ähnlich große Bindungsaufweitung von  $0.19 \text{ \AA}$  der W-P-W-4-Elektronen-3-Zentrenbindung wurde in unserem Arbeitskreis durch die Reaktion von **1a** mit Nitrilen und Isonitrilen beobachtet (Gleichung (13)).<sup>[25, 28]</sup>



In der Literatur findet man ein weiteres Beispiel einer Phosphor-Phosphor-Koordination: In der Gruppe um *Lammertsma* wurde ein Phosphiniden-Phospholen-Komplex isoliert, der eine vergleichbare elektronische Struktur wie Verbindung **2** besitzt.<sup>[32]</sup>



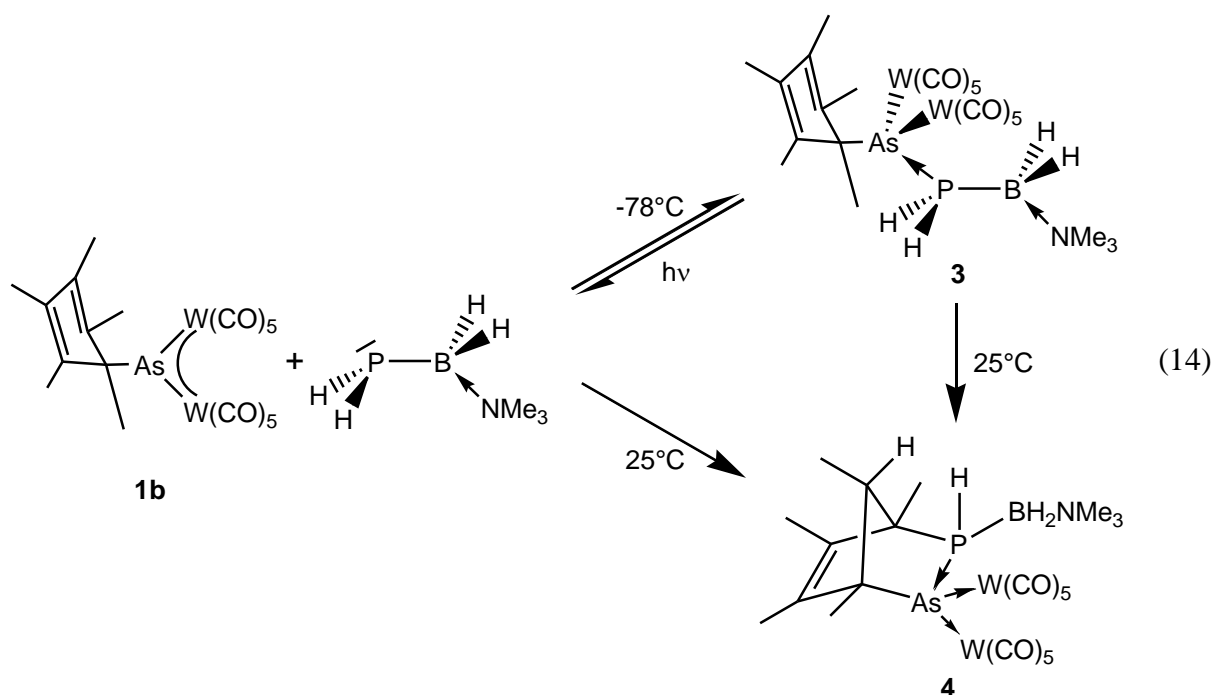
**Abbildung 8:** Strukturschema eines Phosphiniden-Phospholen-Komplexes

Allerdings formulieren die Autoren für diese Verbindung eine mesomere Grenzstruktur mit Ladungstrennung wie in Abbildung 8 dargestellt. Die Phosphor-Phosphor-Bindungslängen sind in diesem Dimer mit  $2.181(2) \text{ \AA}$  bzw.  $2.175(2) \text{ \AA}$  um  $0.06 \text{ \AA}$  kürzer als in **2**. Die chemische Verschiebung im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum dieser Verbindung von  $\delta = -54.4 \text{ ppm}$  und  $\delta = 31.1 \text{ ppm}$ , sowie die  $^1J_{\text{P,P}}$ -Kopplungskonstante von  $276 \text{ Hz}$  sind gut mit den Werten für Komplex **2** vergleichbar.

### 3.1.2 Die Reaktion von $[\text{Cp}^*\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (**1b**) mit $\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3$

Analog zur Gleichung (12) in Abschnitt 3.1.1 bildet der homologe Komplex  $[\text{Cp}^*\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**1b**) mit  $\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3$  das zu Verbindung **2** isostrukturelle Lewis-Säure/Base Addukt  $[\text{Cp}^*\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2\{\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3\}]$  (**3**).

Versetzt man eine Lösung von  $[\text{Cp}^*\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**1b**) in Toluol bei  $-78^\circ\text{C}$  mit  $\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3$  erfolgt ein schneller Farbumschlag von tiefblau nach orangefarben. Der entstandene Komplex **3** ist in unpolaren Lösungsmitteln wie Toluol nur mäßig, aber in polaren Solventien wie  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gut löslich. Durch Zugabe von *n*-Hexan zur Reaktionsmischung kann **3** als gelboranges, sehr lichtempfindliches Pulver in guten Ausbeuten analysenrein erhalten werden. Unter Inertgasbedingungen und Lichtausschluss ist **3** nur als Feststoff bei  $-25^\circ\text{C}$  für kurze Zeit haltbar. Unter Lichteinwirkung dissoziiert **3** in die Edukte. In Lösung bei Raumtemperatur ist Verbindung **3** nicht stabil und reagiert zu 1,4,5,6,7-Pentamethyl-2-(trimethylaminboranyl)-3-bis(pentacarbonylwolfram)-2-phospha-3-arsa-bicyclo[2.2.1]hept-5-en (**4**) und Zersetzungsprodukten (Gleichung (14)).



Die Koordination eines Phosphoratoms an ein elektronenarmes Arsenzentrum (intermolekular in **3**, intramolekular in **4**) ist in der Literatur noch nicht beschrieben.

**3** ist im EI-Massenspektrum nur unter Zersetzung detektierbar. So erscheint das Cp\*-Ion bei  $m/z = 136.1$  und das  $\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ -Ion bei  $m/z = 105.1$ . Bei höheren Temperaturen können die  $\text{As}_4^-$ ,  $\text{As}_3^-$  und  $\text{As}_2^-$ -Ionen bei  $m/z = 299.7$ ,  $224.8$  und  $149.2$  detektiert werden. Der Molekülionenpeak von **3** ist im EI-Massenspektrum nicht vorhanden.

Das IR-Spektrum von **3** zeigt die für die zwei  $[\text{W}(\text{CO})_5]$ -Fragmente charakteristischen CO-Valenzschwingungsbanden bei  $2068$ ,  $2056$ ,  $1974$ ,  $1934$  und  $1912\text{ cm}^{-1}$  und sehr schwache Banden der PH-Valenzschwingung bei  $2339$  bzw.  $2298\text{ cm}^{-1}$ . Die BH-Valenzschwingungsbanden sind vermutlich auf Grund der sehr geringen Intensität nicht detektierbar.

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt Komplex **3** die Signale des Cp\*-Rests bei  $\delta = 1.52\text{ ppm}$ ,  $1.81\text{ ppm}$  und  $1.95\text{ ppm}$  in Form von drei Singulets mit den relativen Intensitäten 1:2:2. Dieses Signalmuster ist charakteristisch für den  $\sigma$ -gebundenen Cp\*-Rest. Die chemische Verschiebung der Trimethylamingruppe ( $\text{NMe}_3$ ) wird bei  $\delta = 2.85\text{ ppm}$  gefunden. Die Protonen der  $\text{BH}_2$ -Gruppe sind auf Grund der Signalverbreiterung durch das Bor-Atom nicht sichtbar. Die  $\text{PH}_2$ -Gruppe ist als Signal höherer Ordnung mit Dublettaufspaltung ( $^1J_{\text{H,P}} = 342\text{ Hz}$ ) durch das Phosphoratom bei  $\delta = 5.38\text{ ppm}$  sichtbar.

Sowohl die protonenge- als auch -entkoppelten  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren des Lewis-Säure/Base-Komplexes **3** zeigen ein stark verbreitertes Singulett bei  $\delta = -9.6\text{ ppm}$  für die Boranylgruppe des koordinierenden Phosphanylborans.

Komplex **3** zeigt im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein verbreitertes Singulett bei  $\delta = -95.0\text{ ppm}$ . Wie erwartet ist dieses Signal im Vergleich zur Resonanz des freien Phosphanylboranliganden ( $\delta = -215.5\text{ ppm}$ ) deutlich nach tiefem Feld verschoben<sup>[29, 33]</sup>. Im protonengekoppelten  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum spaltet das Signal in ein Triplett ( $^1J_{\text{P,H}} = 342\text{ Hz}$ ) auf.

Verbindung **4** konnte auch nach intensiven Bemühungen nicht analysenrein erhalten werden. Im EI-Massenspektrum der bei Raumtemperatur gelagerten Reaktionsmischung aus  $[\text{Cp}^*\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  und  $\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3$  erscheint das oxidierte Molekülion von **4** ( $[\text{M}+\text{O}]^+$ ) bei  $m/z = 979$ , das  $[\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]^+$ -Fragment bei  $m/z = 723$ , das  $[\text{W}(\text{CO})_6]$ -Ion bei  $m/z = 352$  und das  $\text{Cp}^*\text{H}-$  bzw. das  $\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ -Ion bei  $m/z = 136$  bzw. bei  $m/z = 105$ . Der Molekülionenpeak von **4** konnte im EI-Massenspektrum nicht detektiert werden. Das IR-Spektrum der nicht flüchtigen Bestandteile zeigt im Bereich der CO-Valenzschwingungen eine breite Bande bei  $1998\text{ cm}^{-1}$  von  $\text{W}(\text{CO})_6$ . Die PH- und BH-Valenzschwingungen sind vermutlich aufgrund der Skalierung des Spektrums auf  $\text{W}(\text{CO})_6$  nicht detektierbar. Da es sich bei **4** wahrscheinlich um ein Folgeprodukt von **3** handelt, wurde der Verlauf der Reaktion

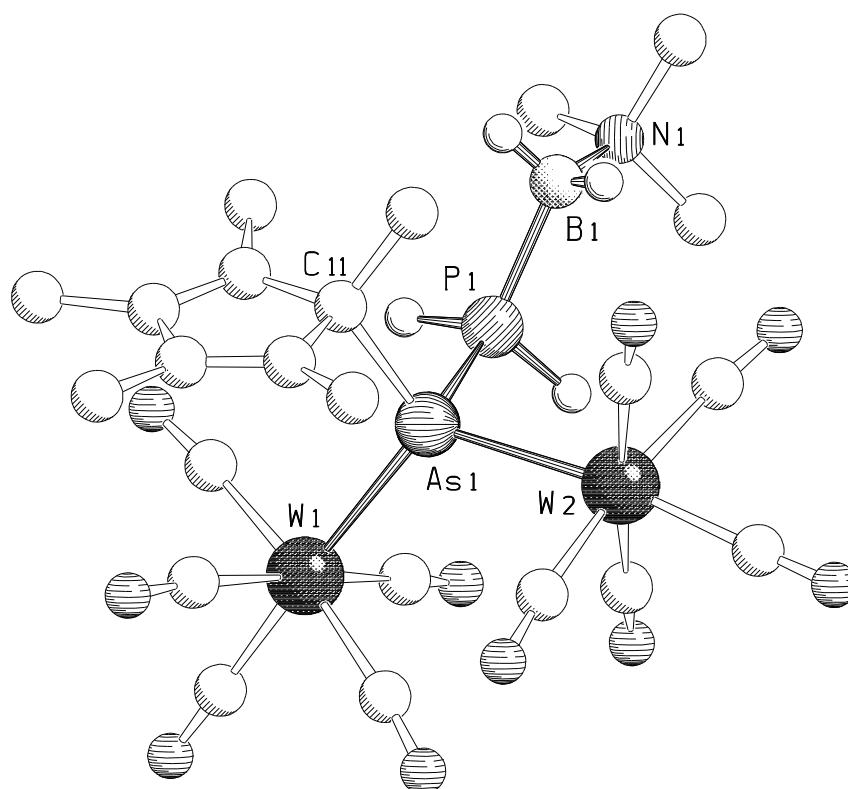
NMR-spektroskopisch untersucht. Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren einer Lösung von **3** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  zeigen, dass Komplex **3** nach zwei Stunden vollständig abreagiert ist. Die Reaktion von **3** verläuft dabei nicht selektiv, da in den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren nach dieser Zeit viele zusätzliche Signale zu beobachten sind. Das intensivste Signal kann auf Grund seiner chemischen Verschiebung und des Aufspaltungsmusters Verbindung **4** zugeordnet werden. Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt **4** ein Singulett bei  $\delta = -125.4$  ppm, das durch die Nachbarschaft zur  $\text{BH}_2$ -Gruppe leicht verbreitert ist. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum spaltet dieses Signal durch die Kopplung zum Proton in ein verbreitertes Dublett mit einer  $^1J_{\text{P,H}}$ -Kopplungskonstanten von 273 Hz auf.

Auf Grund der vielen Verunreinigungen konnten von **4** keine aussagekräftigen  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren erhalten werden.

Eine chromatographische Auftrennung des Reaktionsgemisches war wegen der hohen Hydrolyseempfindlichkeit der entstandenen Reaktionsprodukte nicht möglich.

### 3.1.2.1 Die Molekülstruktur von $[\text{Cp}^*\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2\{\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3\}]$ (**3**)

Aus Toluol/n-Hexan erhält man bei  $-78^\circ\text{C}$  für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **3** in Form gelber Würfel. Verbindung **3** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $Cc$  mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 9 dargestellt.



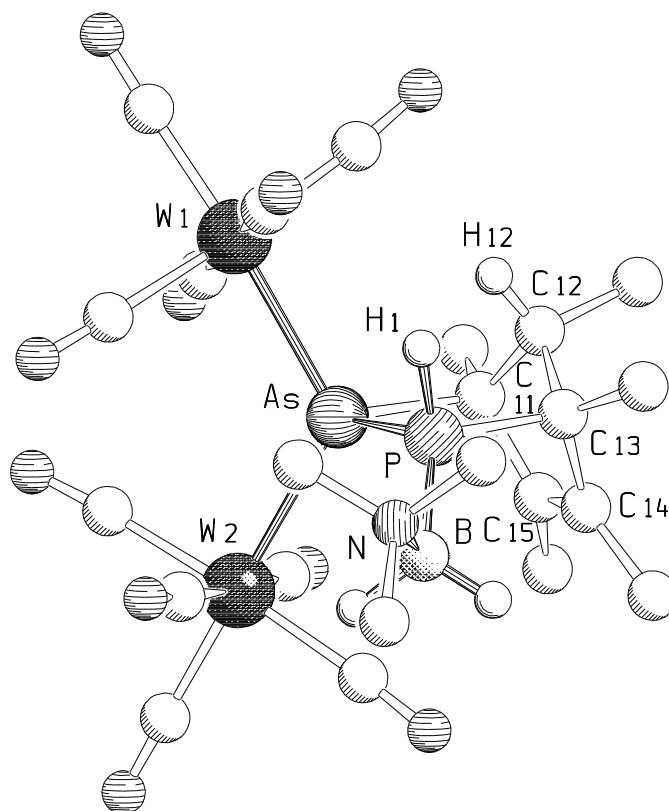
**Abbildung 9:** Molekülstruktur von **3** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ]: W(1)-As(1) 2.6823(11), W(2)-As(1) 2.7182(11), As(1)-P(1) 2.352(3), As(1)-C(11) 2.039(11), P(1)-B(1) 1.970(13), N(1)-B(1) 1.603(14); W(1)-As(1)-W(2) 118.33(4), W(1)-As(1)-P(1) 101.75(7), W(1)-As(1)-C(11) 113.8(3), W(2)-As(1)-P(1) 98.68(8), W(2)-As(1)-C(11) 118.7(3), P(1)-As(1)-C(11) 100.2(3), As(1)-P(1)-B(1) 122.3(4), P(1)-B(1)-N(1) 114.9(7).

Verbindung **3** ist zu **2** isomorph. Durch die Koordination des Moleküls  $\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3$  an den Komplex  $[\text{Cp}^*\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**1b**) über das freie Elektronenpaar des Phosphanylborans ist das Atom As(1) in **3** von vier Nachbarn umgeben. Dabei ändert sich die Geometrie des Pentelatoms von trigonal planar in **1b** nach verzerrt tetraedrisch in **3**. Die Winkel in diesem

Tetraeder um As(1) liegen zwischen  $98.68(8)^\circ$  (W(2)-As(1)-P(1)) und  $118.7(3)^\circ$  (W(2)-As(1)-C(11)). Die bei der Reaktion geknüpfte P-As-Bindung besitzt eine Bindungslänge von  $2.352(3) \text{ \AA}$ . Dieser Bindungsabstand ist somit etwas größer als die Summe der Kovalenzradien ( $2.30 \text{ \AA}$ ).<sup>[31]</sup> Die Pentel-Wolfram-Bindungslängen nehmen analog zu **2**<sup>[24]</sup> (Abschnitt 3.1.1.1) auf Grund der blockierten Rückbindung in das 4-Elektronen-3-Zentren-System von  $2.539(2) \text{ \AA}$  auf  $2.682(2) \text{ \AA}$  (W(1)-As(1)) bzw. von  $2.556(2) \text{ \AA}$  auf  $2.718(1) \text{ \AA}$  (W(2)-As(1)) im Vergleich zu **1b** um  $0.143 \text{ \AA}$  bzw.  $0.162 \text{ \AA}$  zu. Die Bindungslängen- und -winkel innerhalb des Cp\*-Substituenten und des H<sub>2</sub>PBH<sub>2</sub>•NMe<sub>3</sub>-Liganden zeigen keine signifikante Abweichung von den erwarteten Werten. Der Atomabstand zwischen P(1) und B(1) ist mit  $1.970(13) \text{ \AA}$  mit der Phosphor-Bor-Bindungslänge in H<sub>2</sub>PBH<sub>2</sub>•NMe<sub>3</sub> ( $1.976(2) \text{ \AA}$ ) vergleichbar.

### 3.1.2.2 Die Molekülstruktur von 1,4,5,6,7-Pentamethyl-2-(trimethylaminboranyl)-3-bis(pentacarbonylwolfram)-2-phospha-3-arsa-bicyclo[2.2.1]hept-5-en (4)

Von **4** erhält man aus Toluol/n-Hexan bei  $-25^{\circ}\text{C}$  für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle in Form orangefarbener Plättchen. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle und 1.5 Molekülen Toluol je Formeleinheit. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 10 dargestellt.



**Abbildung 10:** Molekülstruktur von **4** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^{\circ}$ ]: W(1)-As 2.6896(5), W(2)-As 2.6711(4), P-B 1.964(5), B-N 1.609(6), As-P 2.3268(10), As-C(11) 2.076(3), P-C(13) 1.866(3), C(11)-C(12) 1.538(5), C(12)-C(13) 1.545(5), C(13)-C(14) 1.519(5), C(14)-C(15) 1.337(5), C(15)-C(11) 1.516(5); W(1)-As-W(2) 119.818(14), W(1)-As-P(1) 108.64(3), W(1)-As-C(11) 110.59(10), W(2)-As-P(1) 112.05(3), W(2)-As-C(11) 115.64(10), P(1)-As-C(11) 84.47(10), C(15)-C(11)-As 108.9(2), C(11)-C(12)-C(13) 100.1(3), C(14)-C(15)-C(11) 109.9(3), C(13)-C(14)-C(15) 109.6(3), C(14)-C(13)-C(12) 101.5(3), N-B-P 112.9(3), B-P-As 124.25(16).

Das zentrale Strukturelement in **4** ist ein Heteronorbornen-Käfig, der durch die fünf Ring-Kohlenstoffatome des Cp\*-Rests aus **1b** und zwei Pentelatomen aufgespannt wird. Die Positionen 2 und 3 des organischen Norbornens sind durch ein Phosphor- beziehungsweise durch ein Arsenatom substituiert. Das Arsenzentrum koordiniert an zwei Pentacarbonylwolfram-Fragmente und wird intramolekular von einem sekundären Phosphanylrest koordiniert, der eine BH<sub>2</sub>•NMe<sub>3</sub>-Gruppe trägt. Die C-C-Doppelbindung des Heteronorbornen-Käfigs ist zwischen den Atomen C(14) und C(15) lokalisiert (1.337(5) Å). Alle anderen C-C-Bindungen in Verbindung **4** liegen mit Bindungslängen von 1.516(5) Å bis 1.545(5) Å im Bereich von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindungen. An den Positionen 1, 4, 5, 6 und 7 sind die Protonen des Norbornens durch fünf Methylgruppen ersetzt. Analog zu Verbindung **3** ist das Arsenatom in **4** verzerrt tetraedrisch umgeben. Die Bindungswinkel um das Arsenatom liegen zwischen 84.47(10)° (P(1)-As(1)-C(11)) und 119.818(14)° (W(1)-As(1)-W(2)).

Die P-As-Bindungslänge beträgt 2.327(1) Å. Damit ist sie um 0.025 Å kürzer als der P-As-Abstand in **3**. Die bei der Reaktion geknüpfte Bindung P-C(13) weist einen Bindungsabstand von 1.866(3) Å auf und entspricht damit einer P-C-Einfachbindung.

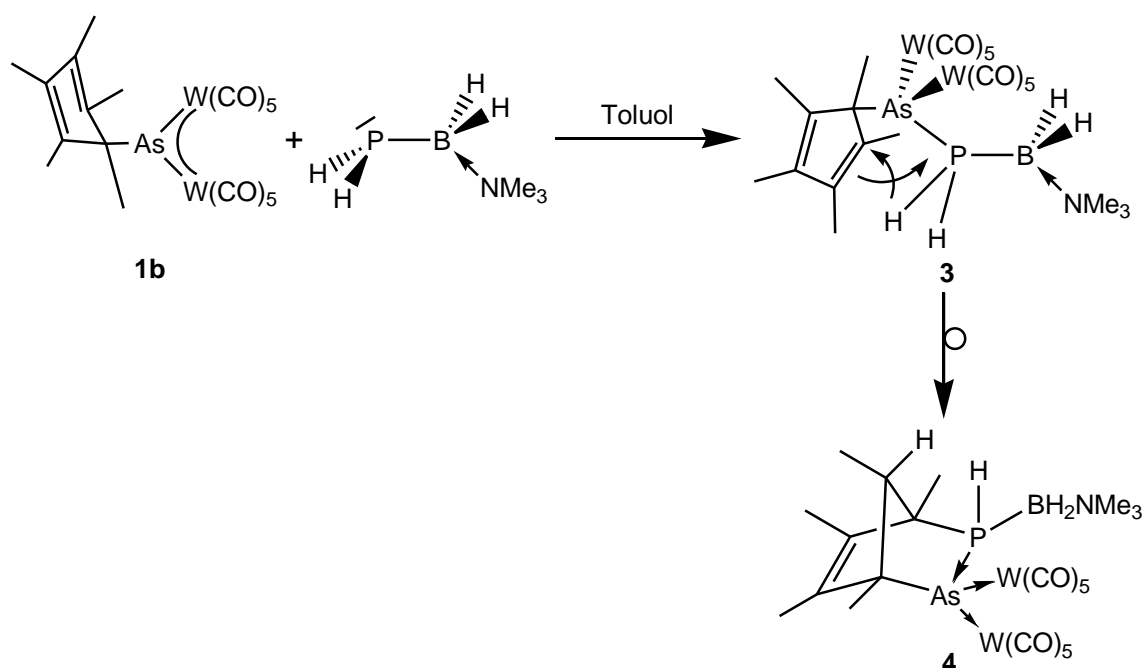
Die Arsen-Wolfram-Bindungslängen entsprechen mit 2.6896(5) Å (W(1)-As) und 2.6711(4) Å (W(2)-As) den korrespondierenden Bindungslängen in Komplex **3**. Dies deutet wiederum auf eine stark geschwächte  $\pi$ -Rückbindung von den [W(CO)<sub>5</sub>]-Fragmenten zum Arsenatom hin.

Da es sich bei Verbindung **4** um ein chirales Molekül handelt, welches in der achiralen Raumgruppe  $P\bar{1}$  kristallisiert, liegen in der Elementarzelle beide Enantiomere der Verbindung vor.



### 3.1.2.3 Diskussion des Reaktionsverlaufs

Bei Komplex **4** handelt es sich formal um ein Folgeprodukt von  $[\text{Cp}^*\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2\{\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3\}]$  (**3**) bei dem die PH-Funktion des Phosphanylborans  $\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3$  in einer Hydrophosphanierungsreaktion an eine Doppelbindung des  $\sigma$ -gebundenen  $\text{Cp}^*$ -Rests addiert wird (Schema 11).

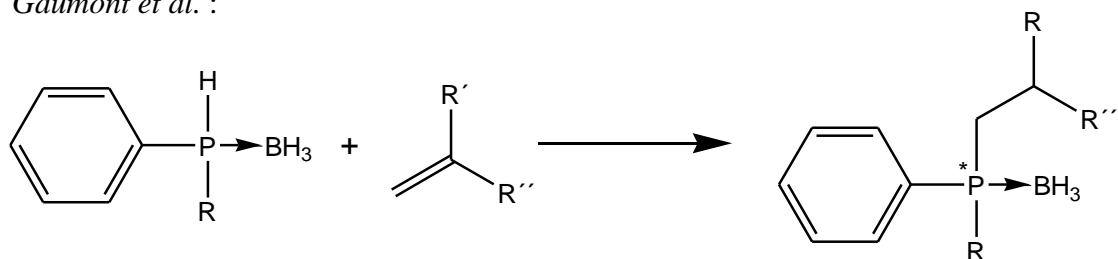


**Schema 11:** Vorgeschlagener Bildungsweg von **4** in einer Hydrophosphanierungsreaktion

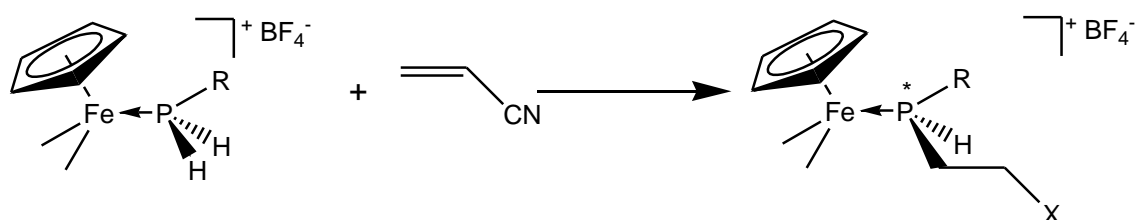
*Gaumont et al.* berichteten ebenfalls über Hydrophosphanierungsreaktionen an nicht aktivierten C-C-Doppelbindungen durch sekundäre Alkylphosphane, die durch einen  $\text{BH}_3$ -Akzeptor am freien Elektronenpaar des Phosphans aktiviert wurden (Schema 12).<sup>[34]</sup> In **3** wird die P-H-Bindung durch den „Arsiniden-Liganden“ für eine Additionsreaktion aktiviert.

*Malisch et al.* berichteten über die Aktivierung der P-H-Bindung eines primären Phosphans im metallorganischen Komplex  $[\text{C}_5\text{R}_5(\text{CO})_2\text{Fe}(\text{PR}'\text{H}_2)][\text{BF}_4]$  ( $\text{R} = \text{H}, \text{Me}$ ;  $\text{R}' = \text{alkyl, aryl}$ ), der mit Olefinen eine Hydrophosphanierungsreaktion eingeht.<sup>[35]</sup> Diese verläuft bevorzugt unter *syn*-Addition und Bildung des anti-Markovnikov-Produkts (Schema 12).

Gaumont et al. :

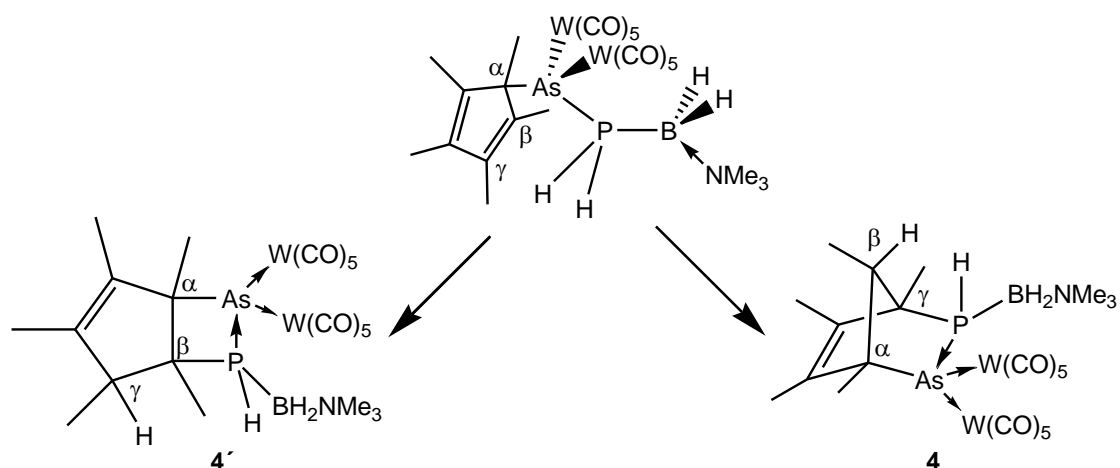


Malisch et al. :



**Schema 12:** Hydrophosphanierungsreaktionen an Olefinen

Wie in Schema 11 ersichtlich ist, sind beide Doppelbindungen des Cp\*-Rests chemisch äquivalent und können deshalb mit der gleichen Wahrscheinlichkeit mit der PH-Funktion reagieren. Dadurch können die beiden Enantiomere von **4** im racemischen Verhältnis gebildet werden. Wie unter Abschnitt 3.1.2.2 beschrieben, liegen in der Elementarzelle von Verbindung **4** im Kristall auch beide Enantiomere nebeneinander vor. Neben dem gebildeten Komplex **4** könnte durch eine Hydrophosphanierungsreaktion die Bildung eines weiteren Konstitutionsisomers denkbar sein, indem der elektrophile Angriff des Phosphoratoms am  $\beta$ -Kohlenstoff des Cp\*-Rests erfolgt (Schema 13, linke Seite).

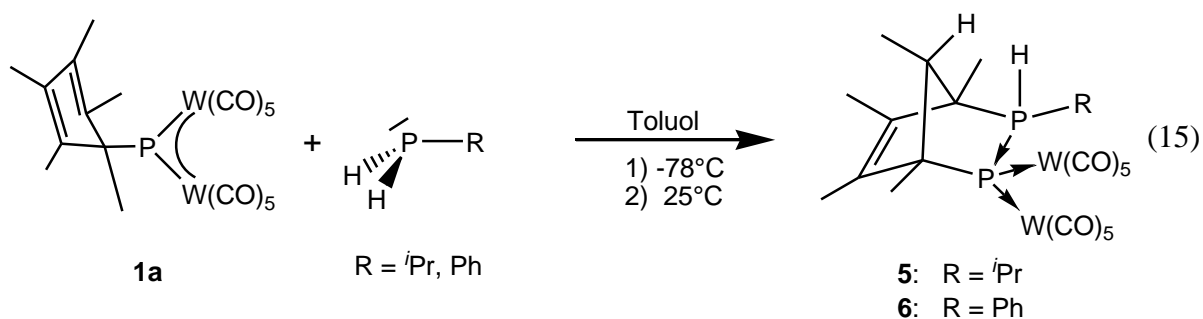


**Schema 13:** Mögliche Konstitutionsisomere **4** und **4'**

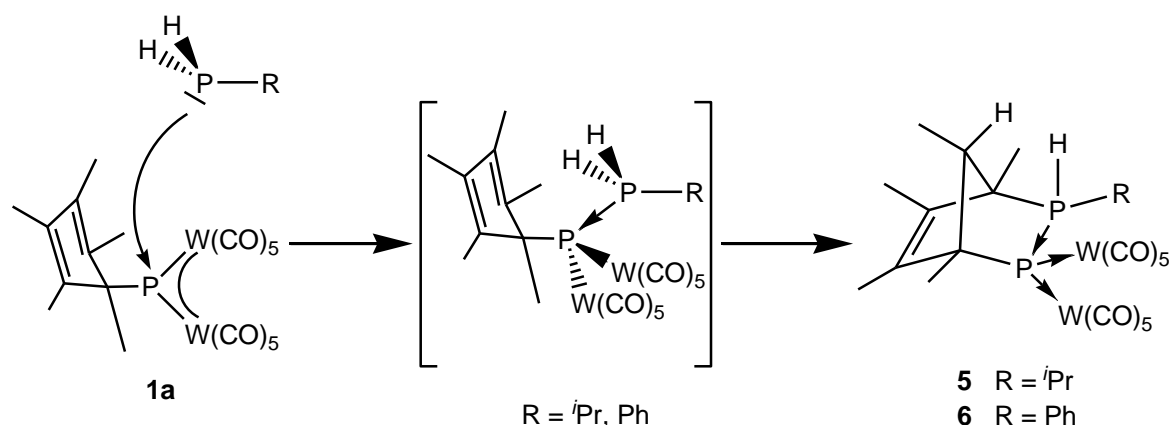
Gegenüber **4** ist das Vierring-Isomer **4'** energetisch wahrscheinlich nicht begünstigt. Die Bildung von **4'** könnte aber erklären, dass bei der Reaktion noch weitere Produkte in den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren detektiert werden.

### 3.1.3 Die Reaktion von $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (**1a**) mit $i\text{PrPH}_2$ und $\text{PhPH}_2$

Durch die Erkenntnis, dass die Umsetzung von **1** mit  $\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3$  unter Bildung des Lewis Säure/Base-Addukts abläuft und im Falle von **1b** zusätzlich von einer interessanten Folgechemie begleitet wird (vgl. 3.1.2), war die Reaktivität von **1a** mit anderen primären Phosphanen von Interesse. Durch die Substitution des organischen Restes kann die Reaktivität der Phosphane durch sterische und elektronische Effekte beeinflusst werden. Deshalb wird im Weiteren über die Ergebnisse der Reaktivitätsuntersuchungen von  $i\text{PrPH}_2$  und  $\text{PhPH}_2$  mit **1a** berichtet (Gleichung (15)).



Versetzt man eine Lösung von  $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**1a**) in Toluol bei  $-78^\circ\text{C}$  mit  $i\text{PrPH}_2$  bzw.  $\text{PhPH}_2$ , so erfolgt in beiden Fällen ein langsamer Farbwechsel von tiefblau nach hellgelb, wobei die Reaktion von **1a** mit  $\text{PhPH}_2$  deutlich schneller als die Reaktion mit  $i\text{PrPH}_2$  verläuft. Nach einer Stunde sieht man in den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren der Reaktionslösungen bei Raumtemperatur die Signale der Verbindungen 1,4,5,6,7-Pentamethyl-2-isopropyl-3-bis(pentacarbonylwolfram)-2,3-diphospha-bicyclo[2.2.1]hept-5-en (**5**) und 1,4,5,6,7-Pentamethyl-2-phenyl-3-bis(pentacarbonylwolfram)-2,3-diphospha-bicyclo[2.2.1]hept-5-en (**6**). Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren der Reaktionslösungen zeigen keine Resonanz für ein Lewis-Säure/Base-Addukt als Vorstufe zur Bildung von **5** und **6**, wie es bei der Reaktion von **1** mit  $\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3$  auftritt. Wahrscheinlich ist die Reaktionsgeschwindigkeit der Adduktbildung deutlich langsamer im Vergleich zur Reaktionsgeschwindigkeit, mit der die nachfolgende Hydrophosphanierungsreaktion zu **5** bzw. **6** abläuft. Deshalb ist die Konzentration der Vorstufe sehr gering und dadurch nicht detektierbar (Schema 14).



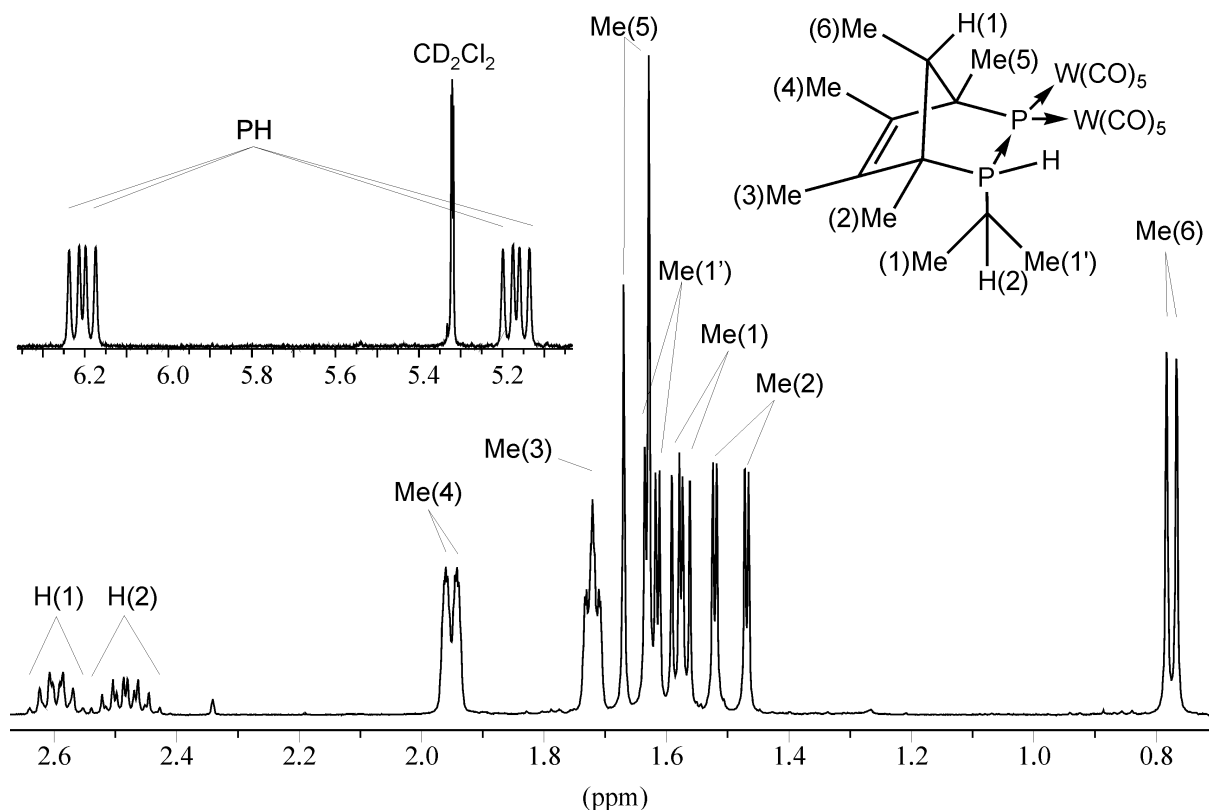
**Schema 14:** Bildung der Komplexe **5** und **6**

Nach Aufarbeitung können die Komplexe **5** und **6** in mäßigen bis guten Ausbeuten als hellgelbe Feststoffe erhalten werden. Die entstandenen Komplexe sind in Toluol und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gut, in *n*-Hexan nur schlecht löslich.

In den Massenspektren der Verbindungen **5** bzw. **6** ist deren Moleküllionenpeak bei  $m/z = 890$  bzw.  $m/z = 924$  mit dem erwarteten Isotopenmuster sichtbar.

Das IR-Spektrum von **5** zeigt fünf charakteristische CO-Valenzschwingungsbanden bei 2070, 2055, 1975, 1934 und  $1914\text{ cm}^{-1}$ . Verbindung **6** zeigt im IR-Spektrum erwartungsgemäß das gleiche Bandenmuster wie **5**, jedoch sind die Bandenlagen etwas verschoben ( $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 2070, 2057, 1979, 1936, 1914$ ). Die PH-Valenzschwingungen von **5** und **6** sind vermutlich aufgrund der Skalierung der Spektren auf die intensiven CO-Valenzschwingungsbanden nicht aufgelöst.

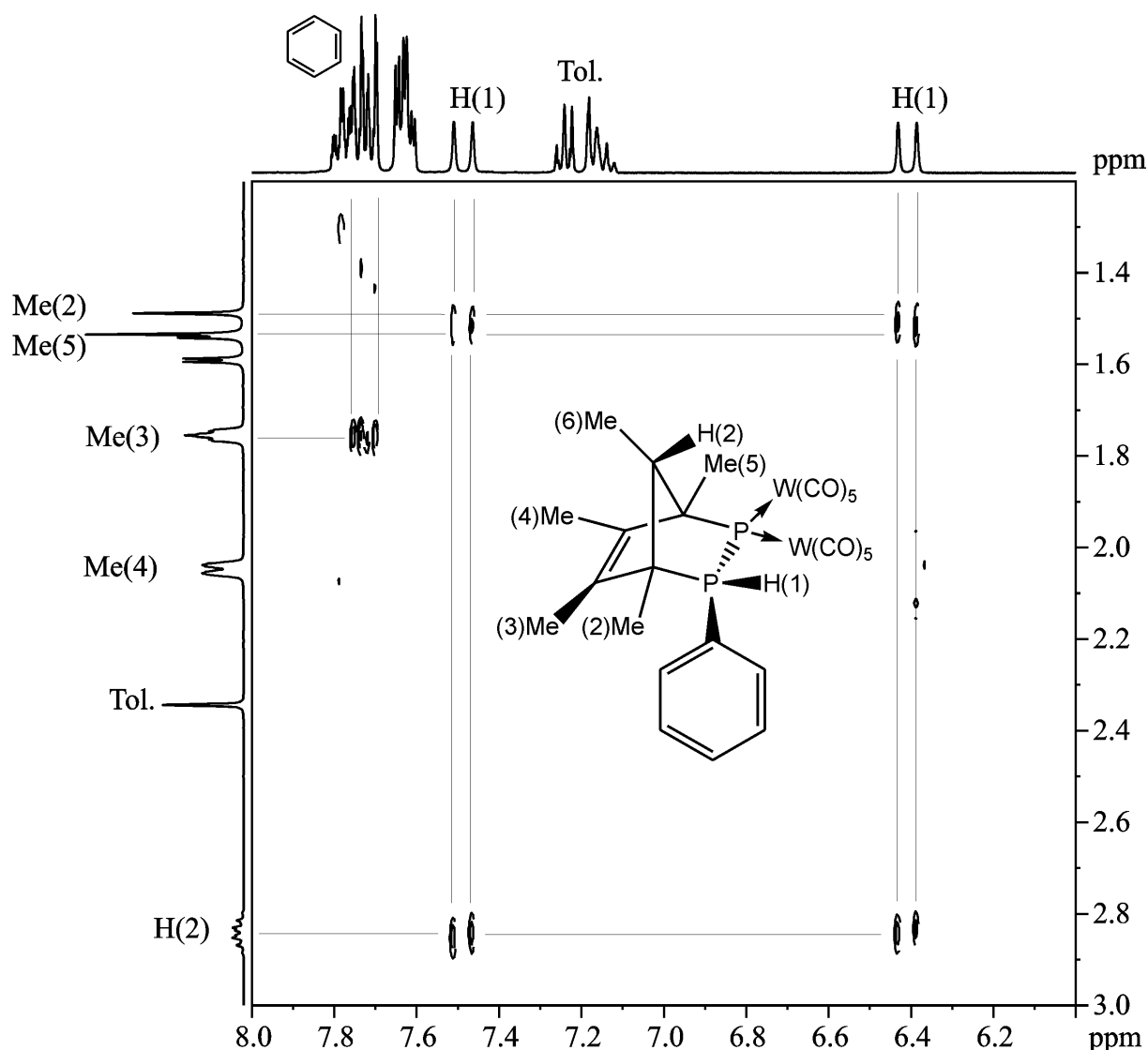
Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **5** werden die Signale der fünf unterschiedlichen Methylgruppen des Norbornyl-Gerüsts bei  $\delta = 0.77\text{ ppm (d)}$ ,  $1.49\text{ ppm (dd)}$ ,  $1.65\text{ ppm (d)}$ ,  $1.72\text{ ppm (m)}$  und  $1.95\text{ ppm (m)}$  beobachtet. Die diastereotopen Methylgruppen Me(1) und Me(1') des Isopropylrests (Abbildung 11) sind bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 1.58\text{ ppm (dd)}$  und  $\delta = 1.62\text{ ppm (dd)}$ , die Protonen der Norbornyl-Brücke bzw. der Isopropyl-Gruppe bei  $\delta = 2.59\text{ ppm}$  als Dublett von Quartetts bzw. bei  $\delta = 2.49\text{ ppm}$  als Dublett eines Septetts zu sehen. Die Resonanz der PH-Gruppe erscheint bei  $\delta = 5.69\text{ ppm (ddd)}$ . Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **5** ist in Abbildung 11 dargestellt.



**Abbildung 11:** Ausschnitt des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums von **5** ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 K).

Zur genauen Zuordnung der Protonen wurde von Verbindung **6**, die aufgrund der nicht vorhandenen diastereotopen Protonen der Isopropyl-Gruppe ein vereinfachtes Protonenspektrum ergibt, ein ROESY-Spektrum<sup>v</sup> angefertigt (Abbildung 12). Man erkennt die Kreuzpeaks für die räumlich benachbarten PH-Protonen des Phosphanylrests und CH-Protonen der Norbornyl-Brücke. Beide stehen, wie auch in der Molekülstruktur aus der Kristallstrukturbestimmung ersichtlich, auf einer Seite des  $\text{C}_5\text{P}_2$ -Gerüsts (Abbildung 14). Ebenso entstehen Kreuzsignale für die Wechselwirkung des PH-Protons mit der Methylgruppe Me(2) und des Phenylrings mit der Methylgruppe Me(3), die ebenfalls räumlich benachbart liegen. Die restlichen Methylgruppen Me(4) bis Me(6) konnten aufgrund ihrer chemischen Verschiebung und ihres Kopplungsmusters im  $^1\text{H}$ -NMR-zugeordnet werden.

<sup>v</sup> **ROESY:** **R**otating Frame **O**verhauser **E**nhancement **S**pectroscopy. Nuklear Overhauser Experimente zeigen Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zweier Spins durch den Raum auf. Dadurch lassen sich Aussagen über die räumliche Nähe zweier Kerne zueinander treffen. Im Gegensatz zum NOE-Effekt (**N**uclear **O**verhauser **E**nhancement) ist der ROE-Effekt stets positiv (negative Kreuzsignale in Bezug auf die positive Diagonale) und wird deshalb für Moleküle mit einem Formelgewicht größer 500 g/mol eingesetzt.

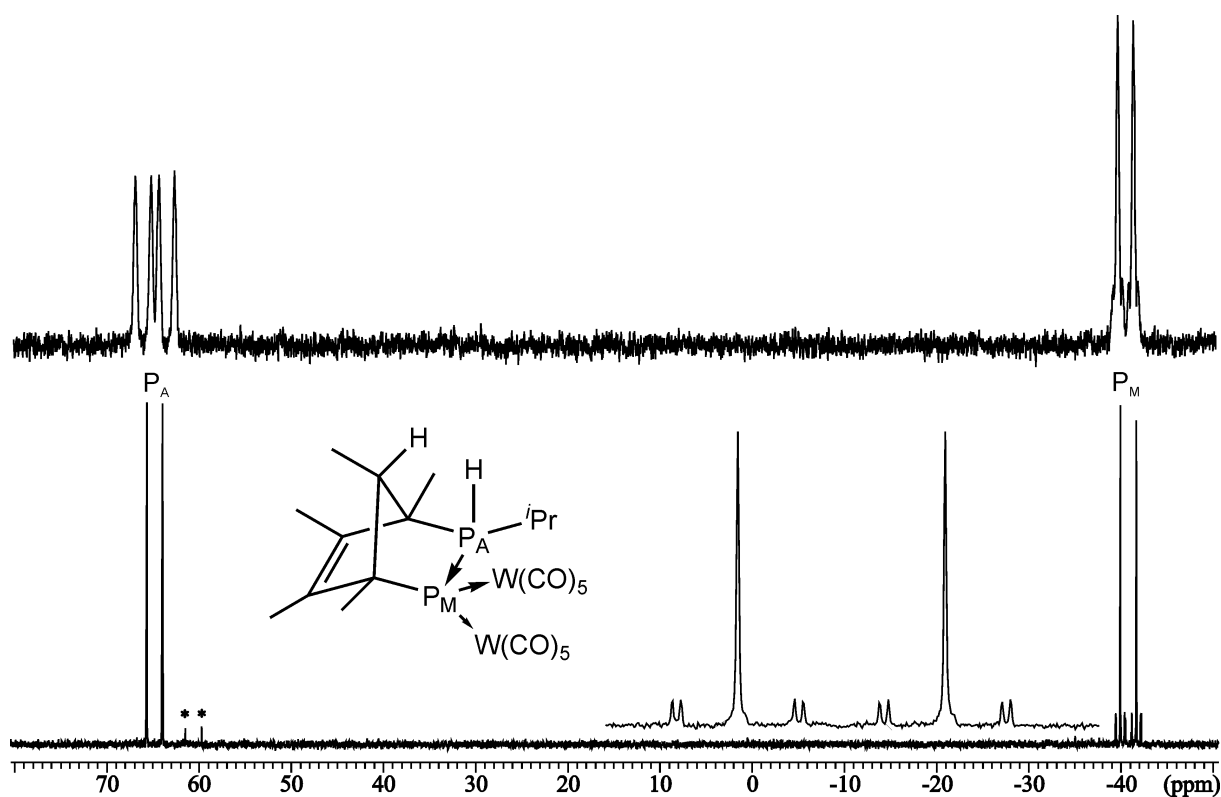


**Abbildung 12:** Ausschnitt des ROESY-Spektrums von **6**

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt Komplex **6** die Signale der Methylgruppen des Norbornyl-Gerüsts bei  $\delta = 0.85$  (d, Me(6)),  $1.51$  (d, Me(2)),  $1.56$  (dd, Me(5)),  $1.75$  (m, Me(3)) und  $2.05$  (m, Me(4)) ppm. Die Protonen des Phenylrests sind bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 7.59$ - $7.81$  ppm mit Multiplettaufspaltung zu sehen. Die Kopplungskonstanten der betreffenden Signale sind im experimentellen Teil aufgeführt. Das Proton der Norbornyl-Brücke erscheint als Dublett von Quartetts bei  $\delta = 2.84$  ppm. Die Resonanz der PH-Gruppe erscheint bei  $\delta = 6.95$  ppm als Dublett von Dublett mit einer  $^1J_{\text{H,P}}$ - bzw.  $^2J_{\text{H,P}}$ -Kopplungskonstanten von 432 bzw. 18 Hz.

Die zwei Phosphoratome in Komplex **5** erzeugen ein AM-Spinsystem und spalten im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum jeweils zu einem Dublett bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta = -40.8$  und  $64.8$  ppm mit einer Kopplungskonstante von  $278$  Hz auf. Das Signal bei  $\delta = -40.8$  ppm zeigt zwei Paare von Wolfram-Satelliten mit  $^1J_{\text{P,W}}$ -Kopplungskonstanten von  $153$  und  $174$  Hz durch die magnetisch nicht äquivalenten Wolframatome. Dieses Signal kann somit dem Phosphoratom, das ursprünglich aus **1a** stammt, zugeordnet werden.

Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von Komplex **5** wird das Resonanzsignal bei  $64.8$  ppm durch die Kopplung zum direkt gebundenen Proton in ein Dublett von Dubletts ( $^1J_{\text{P,H}} = 418$  Hz) aufgespalten und kann somit der PH-Gruppe des an die C-C-Doppelbindung addierten Isopropylphosphans zugeordnet werden.



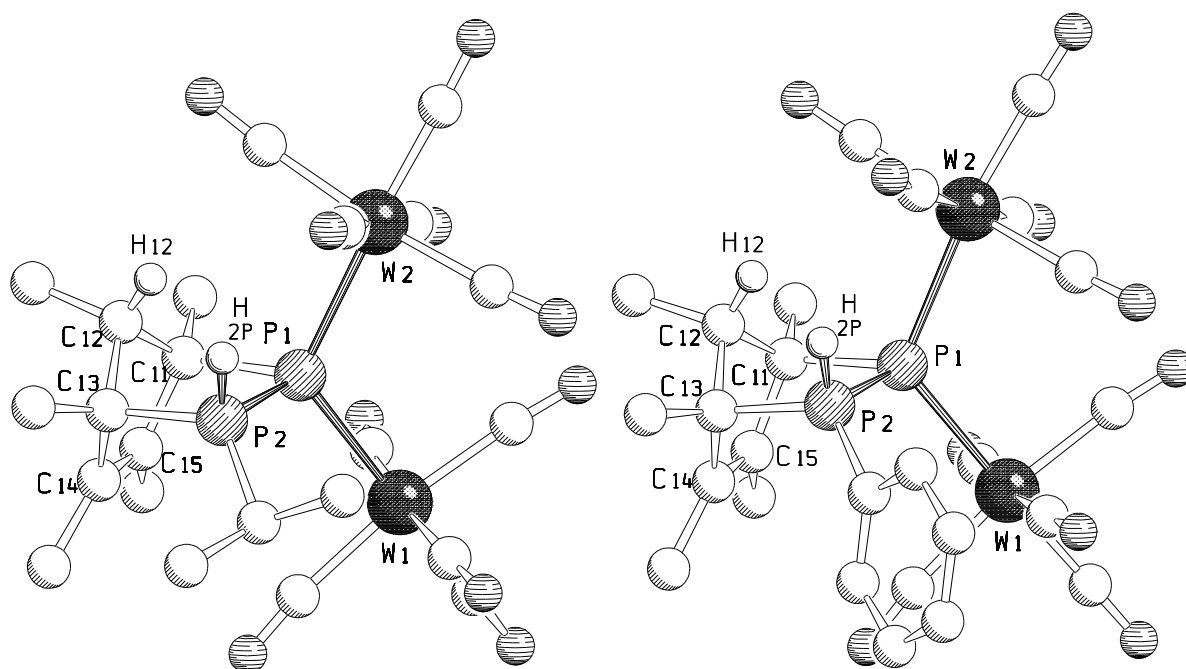
**Abbildung 13:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - (unten) und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum (oben) von **5** ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $300$  K, \*Verunreinigung).

Das Aufspaltungsmuster des  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums von **6** gleicht dem von **5**. Erwartungsgemäß unterscheidet sich jedoch die chemische Verschiebung der Signale. Die Resonanz des koordinierten Phosphoratoms ist um  $21.9$  ppm zu tieferem Feld verschoben ( $-19.0$  ppm). Die Kopplungskonstanten der Wolframatome betragen hier  $151$  bzw.  $175$  Hz und entsprechen den  $^1J_{\text{P,W}}$ -Kopplungskonstanten in **5**. Das zweite Dublett hat eine chemische Verschiebung von  $\delta = 54.1$  ppm und liegt damit um  $10.7$  ppm bei höherem Feld. Die  $^1J_{\text{P,P}}$ -Kopplungskonstante in **6** ist mit  $282$  Hz um  $4$  Hz größer als bei **5**. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von

**6** kann man eine im Vergleich zu **5** um 17 Hz größere  $^1J_{\text{P,H}}$ -Kopplungskonstante von 435 Hz ablesen.

### 3.1.3.1 Die Molekülstrukturen von **5** und **6**

Verbindung **5** kann in Form von gelben Plättchen bei  $-25^\circ\text{C}$  aus *n*-Hexan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  erhalten werden und kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit zwei Formeleinheit pro Elementarzelle und einem halben Molekül  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  pro Formeleinheit. Verbindung **6** kristallisiert in Form schwach brauner Prismen aus Toluol/*n*-Hexan bei  $-25^\circ\text{C}$  in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle (Abbildung 14).



**Abbildung 14:** Molekülstruktur von **5** (links) und **6** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ]:

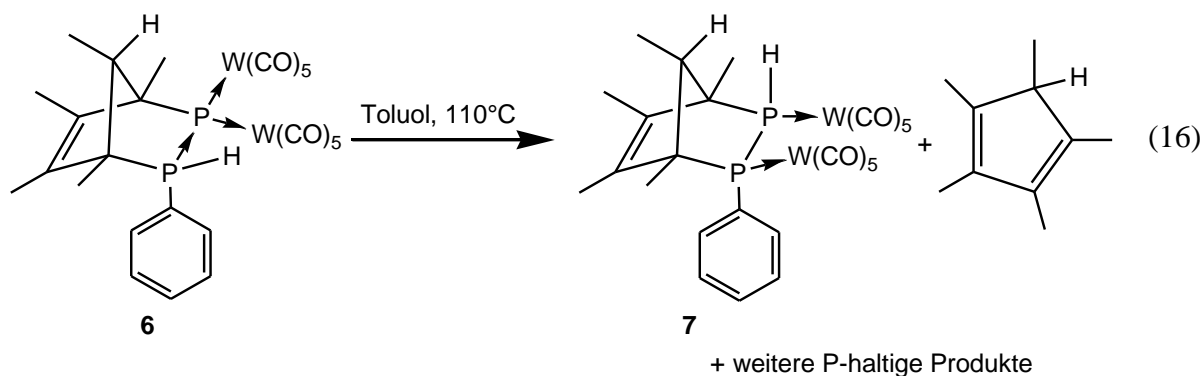
	<b>5</b>	<b>6</b>		<b>5</b>	<b>6</b>
W(1)-P(1)	2.6179(9)	2.5948(9)	C(11)-C(15)	1.519(3)	1.511(5)
W(2)-P(1)	2.6088(8)	2.6072(9)	W(1)-P(1)-W(2)	118.88(3)	119.01(3)
P(1)-P(2)	2.1944(10)	2.1969(12)	W(1)-P(1)-P(2)	113.59(3)	111.09(4)
P(1)-C(11)	1.965(3)	1.964(4)	W(1)-P(1)-C(11)	114.18(7)	116.36(11)
P(2)-C(13)	1.848(3)	1.856(4)	W(2)-P(1)-C(11)	111.69(7)	112.22(11)
C(11)-C(12)	1.544(3)	1.538(5)	P(2)-P(1)-C(11)	86.27(7)	86.21(12)
C(12)-C(13)	1.552(4)	1.571(5)	P(1)-P(2)-C(13)	99.18(10)	99.24(13)
C(13)-C(14)	1.520(3)	1.515(5)			
C(14)-C(15)	1.342(4)	1.335(6)			



Analog zu **4** bildet in den Verbindungen **5** und **6** ein mit fünf Methylgruppen substituierter Heteronorbornen-Käfig das zentrale Strukturelement. Das  $[\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ -Fragment ist hier jedoch durch ein verzerrt tetraedrisch umgebenes  $[\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ -Fragment substituiert, so dass sich nun zwei Phosphoratome an den Positionen 2 und 3 innerhalb des Norbornen-Käfigs befinden. Das zweite Phosphoratom trägt eine Isopropylgruppe (**5**) bzw. eine Phenylgruppe (**6**) als organischen Rest. Die  $[\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ -Gruppe wird intramolekular vom Atom P(2) koordiniert. Die P-P-Bindungslängen liegen mit 2.194(1) Å bzw. 2.197(1) Å im Bereich von P-P-Einfachbindungen (vgl.  $\beta\text{-P}_4$ ,  $d(\text{P-P}) = 2.203 \text{ Å} - 2.216 \text{ Å}^{[36]}$ ). Sie sind aber um 0.040 Å kürzer als in Komplex **2** ( $d(\text{P}(1)\text{-P}(2)) = 2.237(2)$ ). Diese Beobachtung könnte dadurch erklärt werden, dass das  $\text{C}_5$ -Rückgrat die beiden Phosphoratome in einem geringeren Abstand fixiert. Die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung (1.342(4) Å in **5** bzw. 1.335(6) Å in **6**) ist zwischen C(14) und C(15) lokalisiert. Alle anderen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen in Verbindung **5** und **6** liegen mit Bindungslängen von 1.511(5) Å bis 1.571(5) Å im Bereich von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindungen.

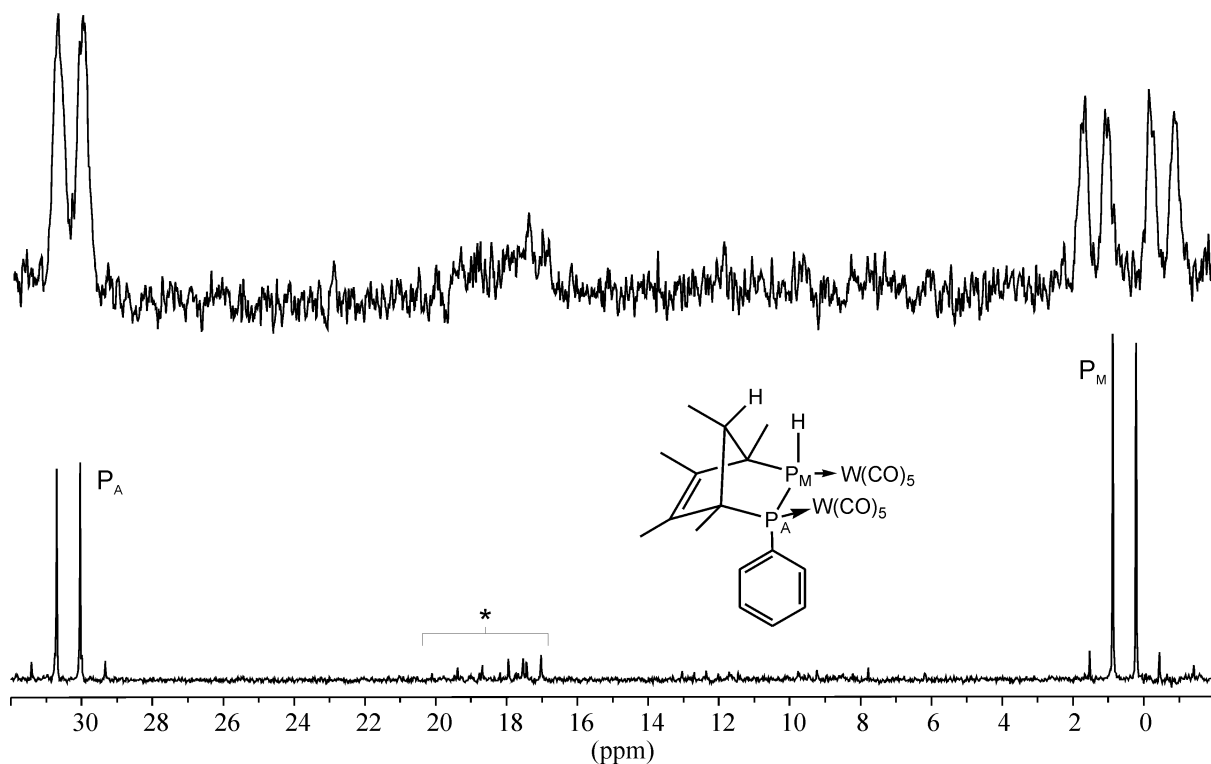
### 3.1.3.2 Reaktivitätsuntersuchungen an **6**

Da im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung von **6** noch weitere Signale zu sehen waren, wurde der isolierte Komplex **6** einer gezielten Untersuchung der Folgereaktionen unterzogen. Wird **6** in Toluol refluxiert, beobachtet man einen schnellen Farbumschlag von hellgelb nach blutrot (Gleichung (16)).



Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung sieht man die Signale des Hauptprodukts 1,4,5,6,7-Pentamethyl-2-phenyl-2,3-bis(pentacarbonylwolfram)-2,3-diphospha-bicyclo[2.2.1]hept-5-en (**7**) (Abbildung 15) und weitere Signale im Bereich von +1200 ppm bis -300 ppm. Die NMR-Signale von **6** bei  $\delta = 54.1 \text{ ppm}$  und  $\delta = -18.9 \text{ ppm}$  treten am Ende der Reaktion

(30 min.) nicht mehr auf. Dies zeigt, dass Verbindung **6** unter thermischen Bedingungen vollständig abreagiert. Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren des identifizierten Reaktionsprodukts **7** sind in Abbildung 15 dargestellt.



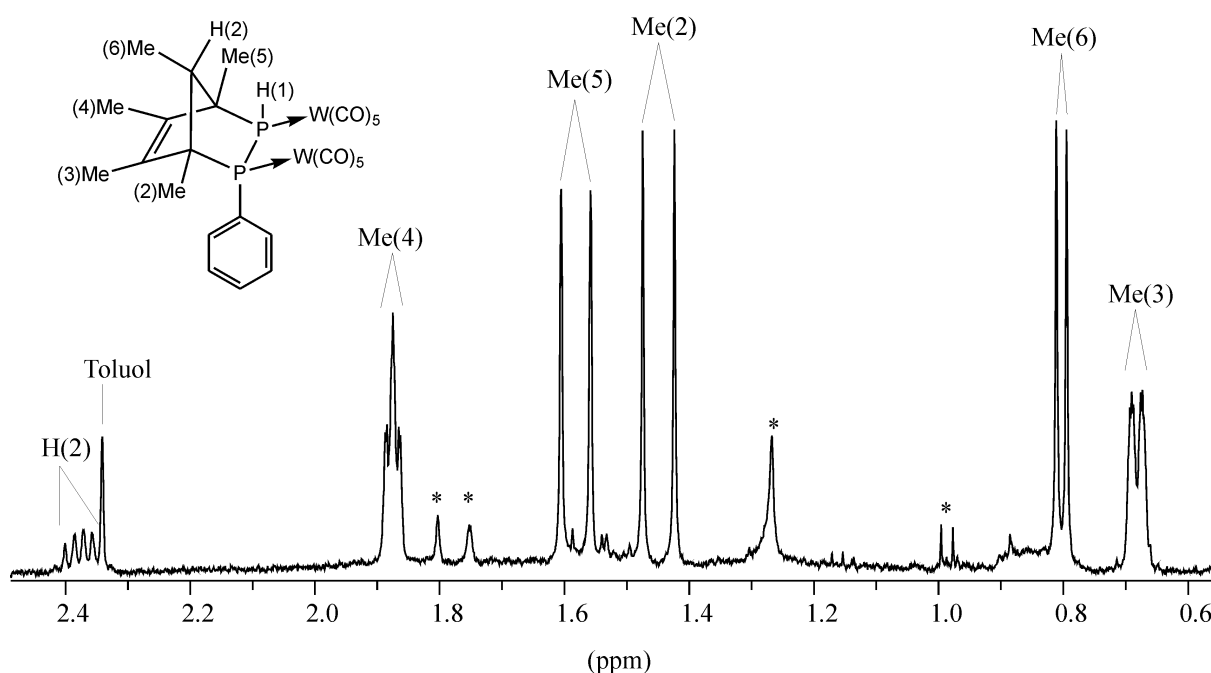
**Abbildung 15:** Ausschnitt des  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - (unten) und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrums (oben) von **7** (Toluol- $d_8$ , 300 K, \*Verunreinigungen).

Die Phosphoratome im Komplex **7** erzeugen im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum jeweils ein Dublett mit einer Kopplungskonstanten von 107 Hz bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 0.6$  ppm bzw.  $\delta = 30.4$  ppm. Beide Hauptsignale tragen jeweils ein Wolframsatellitenpaar. Das Signal bei 0.6 ppm koppelt mit 212 Hz, das Signal bei tiefem Feld mit 230 Hz zum Wolframatom. Dieses Aufspaltungsmuster zeigt, dass bei **7** nun beide Phosphoratome an ein  $[\text{W}(\text{CO})_5]$ -Fragment koordinieren.

Im protonengekoppelten  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von **7** wird das Resonanzsignal bei 0.6 ppm durch die Kopplung zum direkt gebundenen Proton in ein Dublett von Dublett ( $^1J_{\text{P,H}} = 310$  Hz) aufgespalten.

Im Vergleich mit den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren von Komplex **6** wird deutlich (vgl. Abschnitt 3.1.3), dass das Proton und eine  $[\text{W}(\text{CO})_5]$ -Gruppe ihre Positionen an den Phosphoratomen im  $\text{C}_5\text{P}_2$ -Norbornylkäfig getauscht haben.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **7** zeigt ein vergleichbares Aufspaltungsmuster der Protonen wie Verbindung **6** (Abbildung 16).

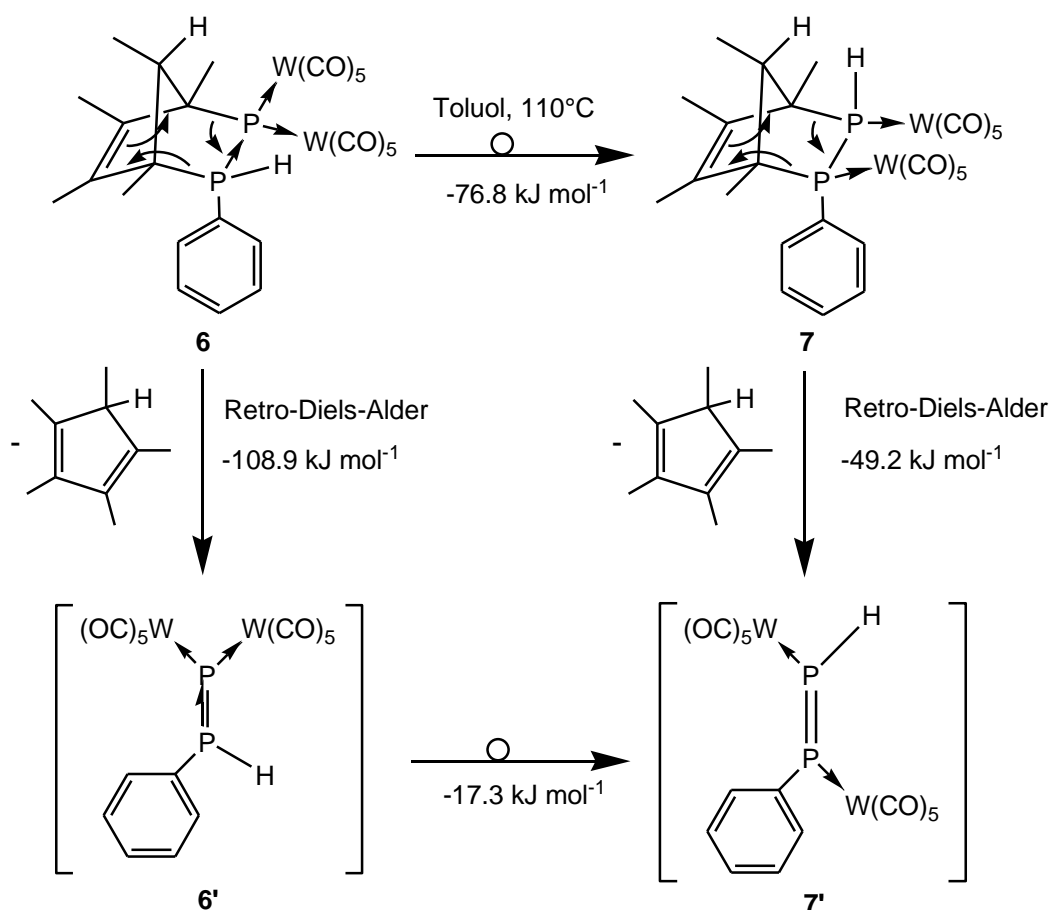


**Abbildung 16:** Ausschnitt aus dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **7** (Toluol- $d_8$ , 300 K, \*Verunreinigungen).

Die Signale der Protonen der fünf nicht äquivalenten Methylgruppen des Norbornyl-Gerüsts sind bei  $\delta = 0.68$  (m),  $0.80$  (d),  $1.45$  (d),  $1.58$  (d) und  $1.87$  ppm (m) zu sehen. Im Vergleich zum Protonenspektrum von **6** fällt auf, dass die Resonanz der Methylgruppe Me(3) um  $1.04$  ppm nach hohem Feld verschoben ist. Diese Beobachtung ist durch die stärkere magnetische Abschirmung dieser Methylprotonen durch die größere räumliche Nähe von Me(3) zum aromatischen Phenylring im Vergleich zu Komplex **6** zu erklären (vgl. Absatz 3.1.3.4). Das Proton der Norbornyl-Brücke erscheint bei  $\delta = 2.84$  ppm mit Quartett-Aufspaltung. Die chemische Verschiebung des PH-Protons beträgt  $6.95$  ppm (dd), die des Phenylrings  $7.50$ - $7.80$  ppm (m).

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches der Thermolyse von **6** in Toluol- $d_8$  beobachtet man neben den Signalen von **7** auch die Resonanzen des freien Pentamethylcyclopentadiens (Cp\*H) bei  $\delta = 0.91$  ppm (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8$  Hz, 3H),  $1.66$  ppm (m, 6H),  $1.73$  ppm (s, 6H) und  $2.32$  ppm (dm,  $^3J_{\text{H,H}} = 8$  Hz, 1H). Sowohl in **6** als auch in **7** ist Cp\*H durch die Addition des Phosphans an die Doppelbindung des Diens bereits vorgebildet und kann in einer Retro-Diels-Alder Reaktion eliminiert werden. Die weiteren Produkte

dieser Reaktion wären dann formal der Phosphanyl-Phosphiniden Komplex **6'** und der Diphosphen Komplex **7'** (Schema 15). Diese könnten für die beobachtete intensive Rotfärbung der Reaktionslösung verantwortlich sein, zumal es sich bei Verbindung **6** als auch **7** um schwach gelbe bzw. farblose Substanzen handelt. In den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren der Reaktionslösung gibt es jedoch keine Hinweise auf **6'** und **7'**, für die man eine Verschiebung der Signale bei tiefem Feld erwarten würde.<sup>[37]</sup>

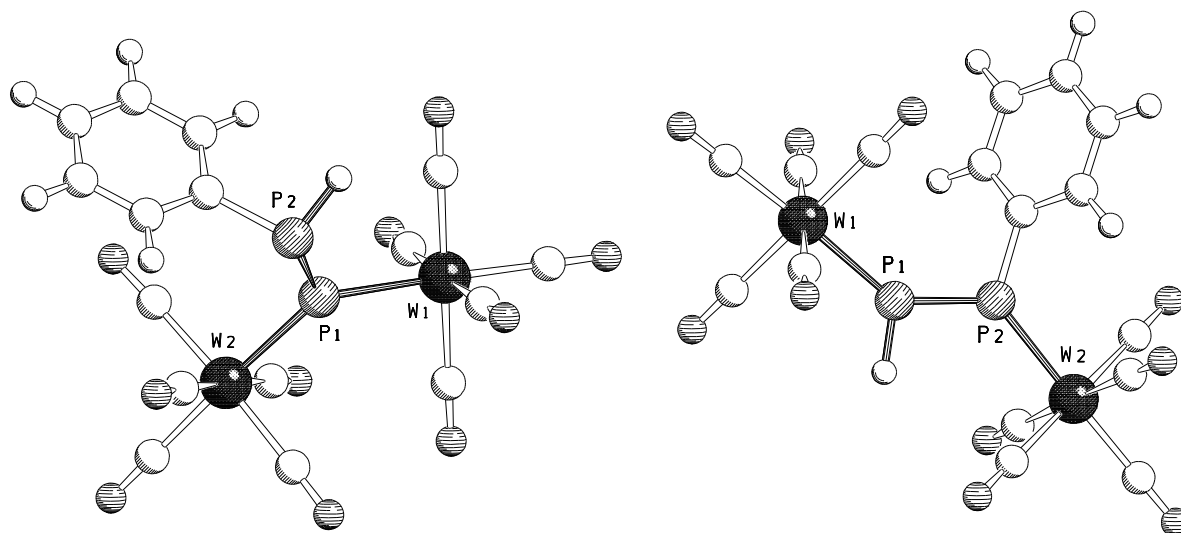


**Schema 15:** Thermolyse von **6** mit den durch DFT-Methoden (B3LYP/6-31G\* (ECP für W)) berechneten freien Reaktionsenthalpien  $\Delta G^\circ$  bei 398 K.

Der im Schema 15 beschriebene Reaktionsverlauf wird durch den Nachweis von  $\text{Cp}^*\text{H}$  im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum gestützt. Würde die Bildung des freien Liganden durch eine bimolekulare Reaktion mit dem Lösungsmittel Toluol- $\text{d}_8$  erfolgen, müsste in den NMR-Spektren  $\text{Cp}^*\text{D}$  detektiert werden, was nicht der Fall war. Deshalb kann **7** direkt aus **6** gebildet werden und in einer Retro-Diels-Alder Reaktion zu **7'** zerfallen. Es ist jedoch auch möglich, dass zuerst das Pentamethylcyclopentadien in einer pericyclischen Reaktion aus **6** eliminiert wird, deren Produkt **6'** sich zum thermodynamisch günstigeren Diphosphenkomplex **7'** umlagert.

### 3.1.3.3 Theoretische Berechnungen zur Thermolyse von **6**

Die quantenmechanischen Rechnungen zur Thermolyse von **6** wurden von A. Timoshkin<sup>vi</sup> durchgeführt. Die geometrie-optimierten Strukturen von **6'** und **7'** sind in Abbildung 17 dargestellt.



**Abbildung 17:** Berechnete (B3LYP/6-31G\* (ECP für W)) Strukturen von **6'** (links) und **7'**

Der Phosphanyl-Phosphiniden Komplex **6'** ist mit 14 kJ mol<sup>-1</sup> gegenüber dem Diphosphen Komplex **7'** energetisch begünstigt. Betrachtet man jedoch den gesamten thermodynamisch kontrollierten Prozess der Reaktion von **6** bei 398 K so bildet **7'** das energetische Minimum. Aus Tabelle 1 wird deutlich, dass der Beitrag der Entropie die endothermen Teilreaktionen kompensiert.

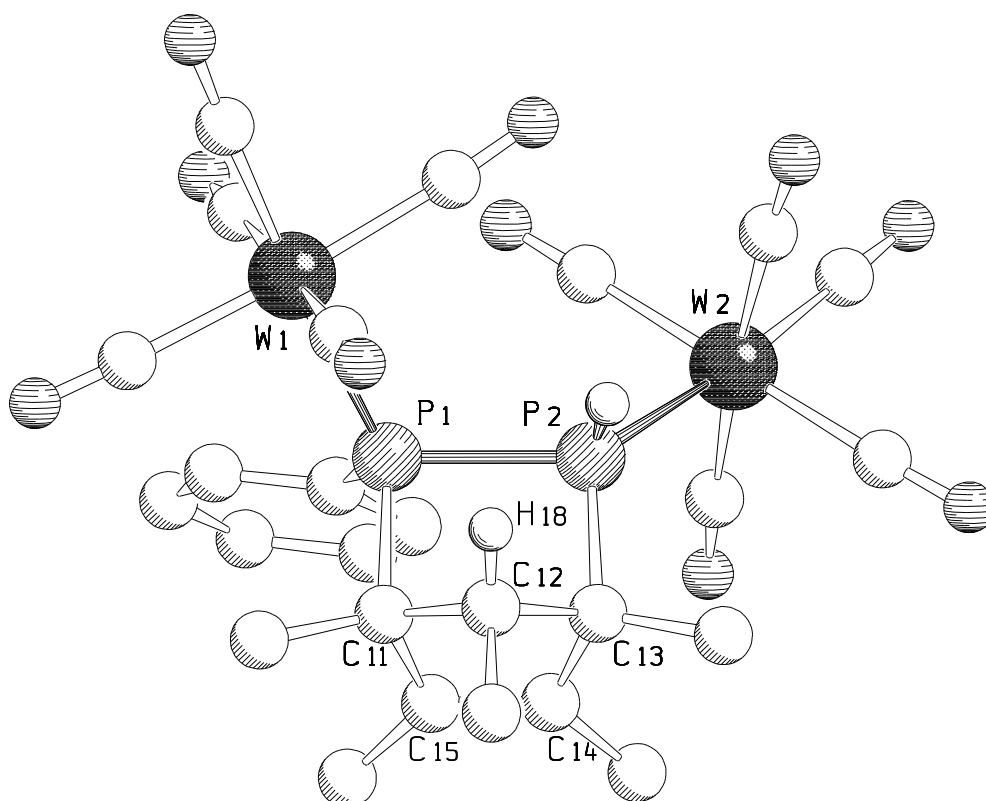
**Tabelle 1:** Thermodynamische Daten für die Gasphasen-Reaktionen (B3LYP/6-31G\*(ECP für W)).

Reaktion	$\Delta H^\circ_{298}$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta S^\circ_{298}$ [J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	$\Delta G^\circ_{298}$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta G^\circ_{398}$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]
<b>6</b> → <b>6'</b> + Cp*H	2.2	278.6	-80.9	-108.7
<b>7</b> → <b>7'</b> + Cp*H	60.7	276.0	-21.6	-49.2
<b>6</b> → <b>7</b>	-72.2	11.7	-75.7	-76.8
<b>6'</b> → <b>7'</b>	-13.6	9.2	-16.4	-17.3

<sup>vi</sup> Dr. Alexey Y. Timoshkin, St. Petersburg State University.

### 3.1.3.4 Die Molekülstruktur von 7

Aus Toluol/n-Hexan erhält man bei  $-25^{\circ}\text{C}$  für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **7** in Form farbloser Plättchen. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 18 dargestellt.



**Abbildung 18:** Molekülstruktur von **7** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^{\circ}$ ]: W(1)-P(1) 2.534(2), W(2)-P(2) 2.531(2), P(1)-P(2) 2.239(2), P(1)-C(11) 1.915(5), P(2)-C(13) 1.905(5), C(11)-C(15) 1.528(10), C(14)-C(15) 1.321(10), C(13)-C(14) 1.510(10), C(11)-C(12) 1.545(10), C(12)-C(13) 1.552(10); W(1)-P(1)-P(2) 114.46(8), W(1)-P(1)-C(17) 121.0(2), P(2)-P(1)-C(11) 91.16(19), P(2)-P(1)-C(17) 108.1(2), C(17)-P(1)-C(11) 103.5(3), W(2)-P(2)-P(1) 128.46(8), W(2)-P(2)-C(13) 128.0(2), P(1)-P(2)-C(13) 92.44(19), C(11)-C(15)-C(14) 109.0(6), C(13)-C(14)-C(15) 111.0(6), P(2)-C(13)-C(14) 106.9(4).

Bei Komplex **7** handelt es sich um ein Konstitutionsisomer von **6**. Wiederum ist das Erscheinungsbild von einem Norbornengerüst, welches an den Positionen 2 und 3 zwei Phosphoratome besitzt, geprägt. Im Vergleich mit **6** haben jedoch das Proton der PH-Funktion und eine der zwei  $[\text{W}(\text{CO})_5]$ -Gruppen ihre Positionen an den Phosphoraten P(1) und P(2) getauscht. Die Phenylgruppe und das Proton stehen zueinander in *trans*-Stellung. Wie zu erwarten bleiben durch diese Isomerisierung die Bindungslängen- und -winkel des Kohlenstoff-Rückgrats weitestgehend unbeeinflusst. Die wichtigsten Bindungslängen- und -winkel von Verbindung **6** und **7** sind in Tabelle 2 vergleichend zusammengefasst.

**Tabelle 2:** Bindungslängen [Å]- und Winkel [°] von Verbindung **6** und **7** im Vergleich

	Verbindung <b>6</b>	Verbindung <b>7</b>
W(1)-P(1)	2.595(9)	2.534 (2)
W(2)-P(1)	2.607(9)	2.531(2)
P(1)-P(2)	2.197(2)	2.239(2)
P(1)-C(11)	1.964(4)	1.915(5)
P(2)-C(13)	1.856(4)	1.905(5)
C(11)-C(12)	1.538(5)	1.545(10)
C(12)-C(13)	1.571(5)	1.552(10)
C(13)-C(14)	1.515(5)	1.510(10)
C(14)-C(15)	1.335(6)	1.321(10)
C(11)-C(15)	1.511(5)	1.528(10)
P(2)-P(1)-C(11)	86.21(12)	91.16(19)
P(1)-P(2)-C(13)	99.24(13)	92.44(19)
C(Ph)-P(1 / 2)-C(11)	119.84(17)	103.5(3)
P(1 / 2)-P(1 / 2)-C(Ph)	120.55(13)	108.1(2)

Im Gegensatz dazu verändern sich die Bindungsparameter der Phosphoratome erwartungsgemäß sehr viel stärker. Die Phosphor-Wolfram-Bindungslängen nehmen von 2.5948(9) Å auf 2.534(2) Å bzw. von 2.6072(9) Å auf 2.5306(19) Å im Vergleich zu **6** um 0.061 Å bzw. 0.077 Å ab, während die Phosphor-Phosphor-Bindungslänge um 0.042 Å auf 2.239(2) Å ansteigt. Dies ist durch den hohen sterischen Anspruch der  $[\text{W}(\text{CO})_5]$ -Gruppen zu erklären, die in **7** jeweils an den benachbarten Phosphoraten in *trans*-Stellung zueinander lokalisiert sind, so dass die P-P-Bindung verlängert wird. Auffallender ist jedoch die

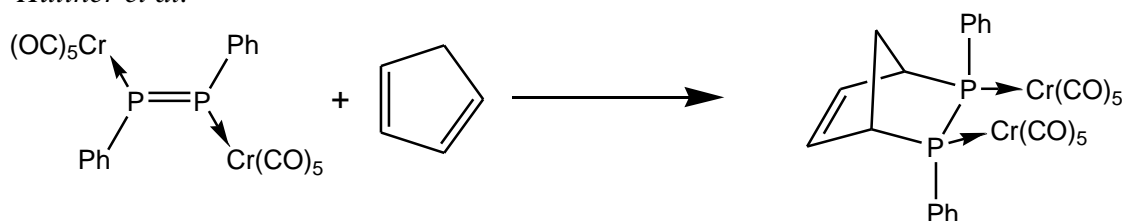
Geometrieänderung an den Phosphoratomen. In Komplex **6** wird die P-P-Bindung formal durch Koordination des freien Elektronenpaares von P(2) an P(1) geknüpft. In **7** kommt die Bindung formal durch die Überlappung von weitgehend unhybridisierten Orbitalen (p) beider Phosphoratome zustande. Damit verkleinern sich die Bindungswinkel zur Phenylgruppe und zum Kohlenstoffgerüst (Tabelle 2). Wahrscheinlich ist durch die im Vergleich zu **6** größere räumliche Nähe des aromatischen Restes zur Methylgruppe in 1,3-Position deren starke Hochfeldverschiebung im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zu erklären.

Verbindungen mit 2,3-Diphosphanorbornengerüst wurden bereits von *Huttner* und *Niecke* beschrieben, jedoch nicht strukturell charakterisiert. *Huttner* brachte den Diphosphenkomplex  $(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{Ph})\text{P}=\text{P}(\text{Ph})\text{Cr}(\text{CO})_5$  mit Cyclopentadien in einer [2 + 4]-Cycloaddition zur Reaktion und erhielt den unsubstituierten  $\text{P}_2$ -Norbornenkäfig, der an zwei  $[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ -Fragmente koordiniert.<sup>[38]</sup>

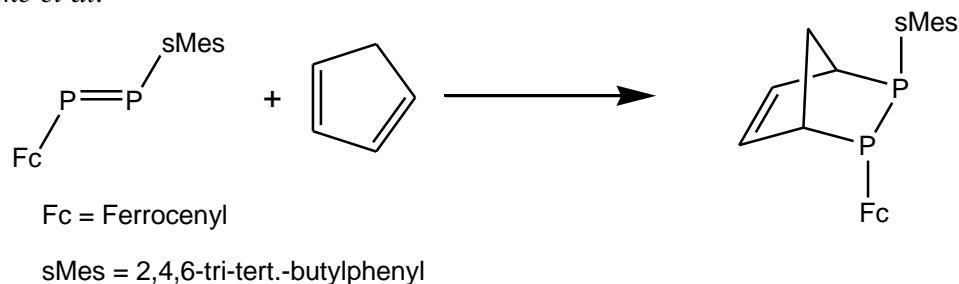
*Niecke* stellte das Cycloadditionsprodukt aus Cyclopentadien und Ferrocenyl-2, 4, 6-tri-*tert*-butylphenyl-diphosphen bei Raumtemperatur dar. Im entstandenen  $\text{P}_2$ -Norbornenkäfig sind jedoch beide Phosphoratome unkomplexiert (Schema 16).<sup>[39]</sup>

Beide Diels-Alder Reaktionen stellen die Retro-Reaktion der in Schema 15 beschriebenen  $\text{Cp}^*\text{H}$ -Eliminierung dar.

*Huttner et al.*



*Niecke et al.*



**Schema 16:** Cycloadditionen von Diphosphenen

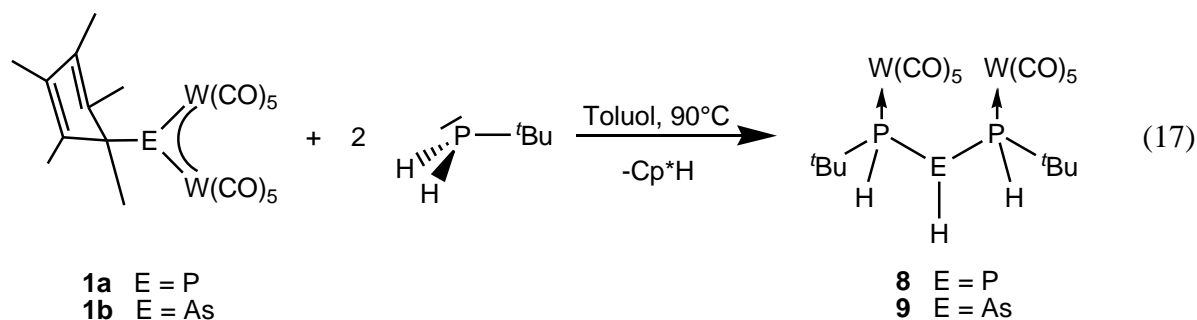


### 3.1.4 Die Reaktion von $[\text{Cp}^*\text{E}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (**1**) ( $\text{E} = \text{P}, \text{As}$ ) mit ${}^t\text{BuPH}_2$

Da die Umsetzung von **1a** mit  ${}^i\text{PrPH}_2$  und  $\text{PhPH}_2$  unter Bildung von Phosphor-Kohlenstoff-Käfigen abläuft, sollte in weiteren Reaktivitätsuntersuchungen der organische Rest des Phosphans gegen den sterisch anspruchsvolleren *tert*-Butyl-Substituenten ausgetauscht werden, um dessen Einflüsse auf den oben beschriebenen Reaktionsverlauf zu testen.

Bei der Umsetzung von **1a** mit dem  $\text{Mes}^*$ -substituierten ( $\text{Mes}^* = 2,4,6\text{-tri-}{}^t\text{Butylphenyl}$ ) primären Phosphan  $\text{Mes}^*\text{PH}_2$  wurde vermutlich aufgrund des zu hohen sterischen Anspruchs des organischen Restes keine Reaktion beobachtet.

Versetzt man eine Lösung von  $[\text{Cp}^*\text{E}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  ( $\text{E} = \text{P}, \text{As}$ ) in Toluol bei Raumtemperatur mit zwei<sup>vii</sup> Äquivalenten  ${}^t\text{BuPH}_2$ , so ist über einen Zeitraum von 16 Stunden keine Reaktion zu beobachten. Die intensiv blaue Farbe der Edukte **1a** und **1b** bleibt vollständig erhalten und auch im  ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung liegen beide Eduktsignale nebeneinander vor. Erhöht man die Reaktionstemperatur auf  $90^\circ\text{C}$ , erfolgt innerhalb von 45 Minuten ein Farbwechsel von tiefblau über orangerot nach gelb. Die im Vergleich zur Thermolyse von **1** erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit (Verschwinden der blauen Farbe) lässt den Schluss zu, dass **1** nicht mit sich selbst zu den in der Einleitung beschriebenen Thermolyseprodukten **B** und **D**, sondern mit dem im Überschuss zugesetzten *tert*-Butyl-Phosphan reagiert (Gleichung (17)). Im Vergleich dazu benötigt die vollständige Thermolyse der reinen Verbindungen **1a** bzw. **1b** zwei bzw. vier Stunden bei jeweils  $110^\circ\text{C}$ .<sup>[21, 24]</sup>



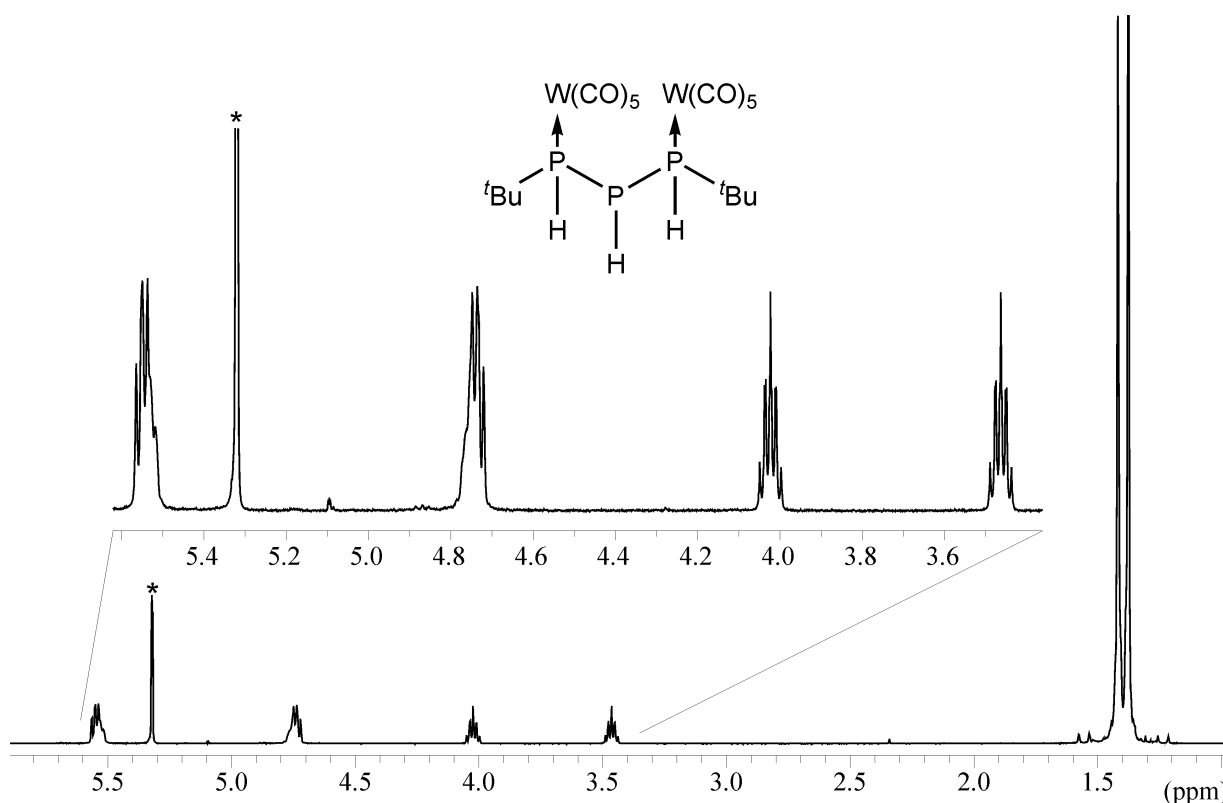
Im Falle der Reaktion von **1a** mit  ${}^t\text{BuPH}_2$  zeigt das  ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung neben der Resonanz von **8** das Signal von  $[\text{W}(\text{CO})_5({}^t\text{BuPH}_2)]$  bei  $\delta = -44.9 \text{ ppm}$  ( ${}^1J_{\text{P,W}} = 215 \text{ Hz}$ ) als Hauptprodukt der Reaktion, sowie weitere nicht

<sup>vii</sup> Wird das Phosphan stöchiometrisch eingesetzt, so sind **8** und **9** weiterhin die Hauptprodukte der Reaktion, jedoch können diese in deutlich schlechteren Ausbeuten isoliert werden.

identifizierte Signale im Bereich von 160 bis  $-160$  ppm. Die Verbindungen  $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{tBuP(H)P(H)P(H)tBu})\text{W}(\text{CO})_5]$  (**8**) und  $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{tBuP(H)As(H)P(H)tBu})\text{W}(\text{CO})_5]$  (**9**) sind unlöslich in *n*-Hexan, mäßig löslich in schwach polaren Lösungsmitteln wie Toluol aber gut löslich in polaren Lösungsmitteln wie  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Man erhält die analysenreinen Verbindungen **8** und **9** durch Überschichten des eingengten Reaktionsgemisches mit *n*-Hexan als blassgelb gefärbte, kristalline Feststoffe.

Die IR-Spektren beider Verbindungen zeigen sowohl die P-H- bzw. As-H-Valenzschwingung (**8**:  $2270\text{ cm}^{-1}$ ; **9**:  $2393\text{ cm}^{-1}$  (PH),  $2150\text{ cm}^{-1}$  (AsH)) als auch die charakteristischen Banden der zwei  $[\text{W}(\text{CO})_5]$ -Gruppen (**8**:  $2075, 2072, 1985, 1948, 1927\text{ cm}^{-1}$ ; **9**:  $2070, 2062, 1976, 1946$  und  $1922\text{ cm}^{-1}$ ). Die Molekulationenpeaks sind im EI-Massenspektrum für die Triphosphan-Verbindung **8** bei  $m/z = 858$  und für das arsenhaltige Derivat **9** bei  $m/z = 902$  detektierbar.

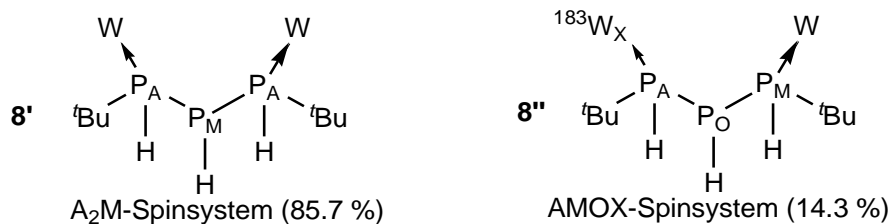
Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der isolierten Verbindung **8** (Abbildung 19) zeigt die Signale der zwei *tert*-Butyl-Gruppen als Dublett bei  $\delta = 1.39$  ppm mit einer  $^3J_{\text{H,P}}$ -Kopplungskonstanten von 17 Hz. Das Signal der mittleren PH-Gruppe von **8** ist bei einer chemischen Verschiebung von 3.74 ppm als Dublett von Triplets von Triplets durch die Kopplung zu den drei Phosphoratomen bzw. den zwei weiteren Protonen sichtbar. Die  $^1J_{\text{H,P}}$ -Kopplungskonstante beträgt 224 Hz. Die beiden terminalen PH-Gruppen des Triphosphans sind im Protonenspektrum bei 5.14 ppm als Dublett von Multipletts mit einer  $^1J_{\text{H,P}}$ -Kopplungskonstante von 321 Hz zu erkennen. Wie erwartet stehen die Integrale der beiden PH-Signalgruppen zueinander im Verhältnis 1 : 2.



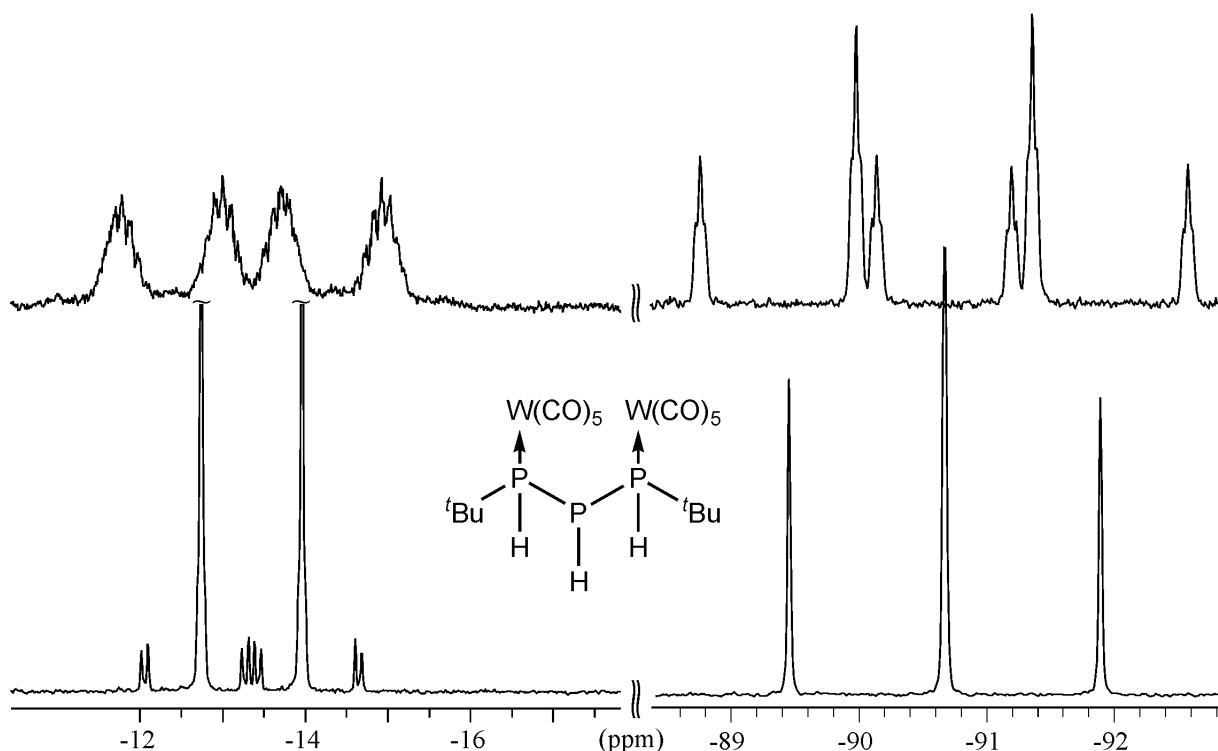
**Abbildung 19:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **8** ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 K,  $^*\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **8** zeigt bei  $\delta = -90.7$  ppm ein Dublett von Dubletts mit ähnlichen  $^1J_{\text{P,P}}$ -Kopplungskonstanten von 196 und 198 Hz für das mittlere Phosphoratom des Triphosphans. Für eine symmetrische Verbindung würde man hier die Aufspaltung zu einem Triplett erwarten. Die beiden terminalen Phosphoratome, die bei  $\delta = -13.4$  ppm als Dublett ( $^1J_{\text{P,P}} = 197$  Hz) im Phosphorspektrum zu sehen sind, tragen zwei Wolframsatellitenpaare

( $^1J_{P,W} = 209$  bzw.  $235$  Hz). Diese kommen durch die Überlagerung des  $A_2M$ -Spinsystems von **8'** mit dem AMOX-Spinsystem seines Isotopomeren (bzgl. W) **8''** zustande<sup>viii</sup>.



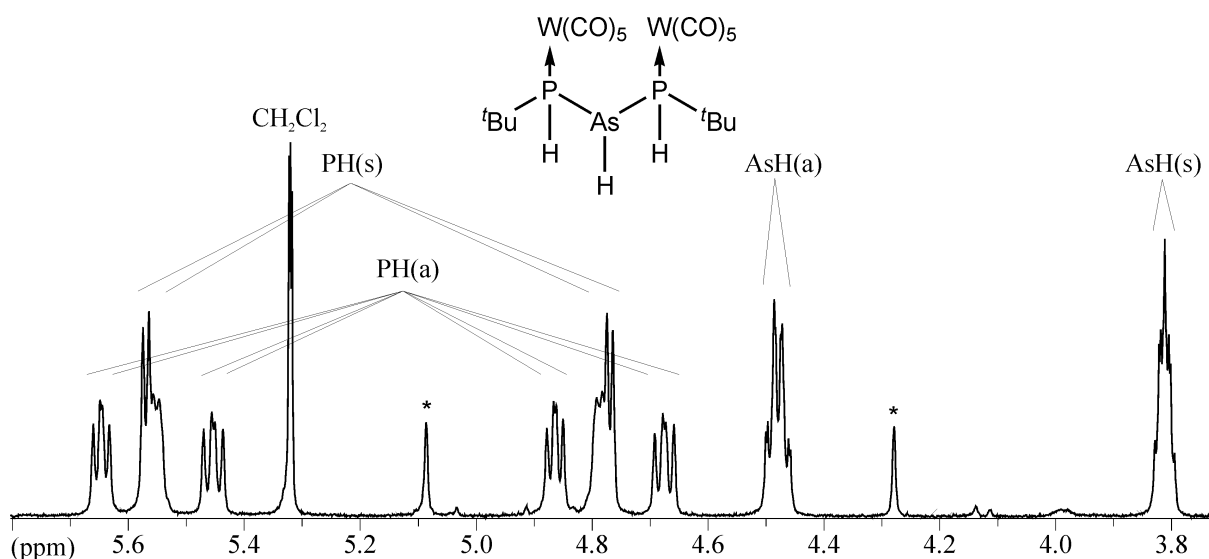
Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von **8** zeigt bei  $-90.7$  ppm ein Dublett von Dubletts von Dubletts durch die Kopplung des zentralen Phosphoratoms mit dem benachbarten Proton und den zwei weiteren Phosphorkernen. Die  $^1J_{P,H}$ -Kopplungskonstante beträgt  $224$  Hz. Die Signale der terminalen Phosphoratome spalten im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ebenfalls in ein weiteres Dublett mit einer  $^1J_{P,H}$ -Kopplungskonstanten von  $316$  Hz auf. Zusätzlich werden die Signale durch die nicht vollständig aufgelöste  $^3J_{P,H}$ -Kopplung zu den neun Protonen der *tert*-Butyl-Gruppe verbreitert (Abbildung 20).



**Abbildung 20:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - (unten) und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum (oben) von **8** ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $300$  K).

<sup>viii</sup> Das Isotop  $^{183}\text{W}$  mit dem Kernspin  $I = \frac{1}{2}$  kommt in der Natur mit einer relativen Häufigkeit von  $14,3\%$  vor. Daneben existieren noch die nicht NMR-aktiven Kerne  $^{180}\text{W}$  ( $0,12\%$ ),  $^{182}\text{W}$  ( $26,5\%$ ),  $^{184}\text{W}$  ( $30,64\%$ ) und  $^{186}\text{W}$  ( $28,4\%$ ).

Im Gegensatz zu **8** zeigt das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der isolierten Verbindung **9** das Vorliegen zweier Diastereomere (Abbildung 21).

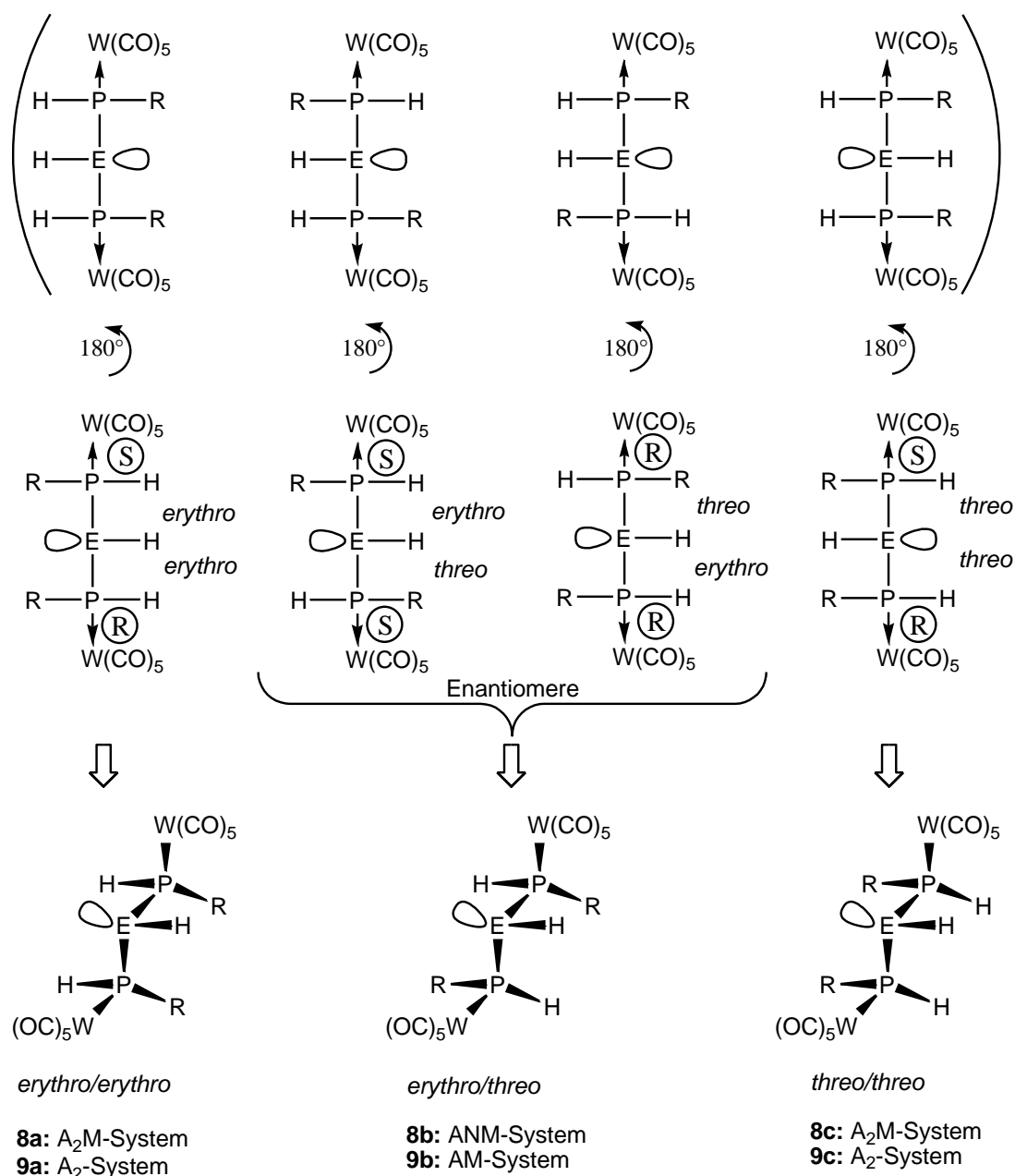


**Abbildung 21:** Ausschnitt des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums von **9**. (s): symmetrische Form; (a): asymmetrische Form. (\*Verunreinigung)

Man beobachtet für die drei EH-Gruppen ( $\text{E} = \text{P}, \text{As}$ ) in Komplex **9** jeweils zwei Signalsätze für die Protonen. Das Diastereomer, welches zwei magnetisch äquivalente Phosphoratome besitzt (symmetrische Form), zeigt bei  $\delta = 5.17$  ppm ein Dublett von Multipletts ( $^1J_{\text{H,P}} = 313$  Hz) für die zwei Protonen (PH(s)). Das andere Diastereomer (asymmetrische Form) zeigt für jedes der zwei Protonen (PH(a)) ein eigenes Dublett mit Multiplettfeinaufspaltung (5.06 ppm,  $^1J_{\text{H,P}} = 312$  Hz; 5.26 ppm,  $^1J_{\text{H,P}} = 313$  Hz). Auch das arsengebundene Proton zeigt für jedes Diastereomer ein eigenes Signal mit charakteristischem Aufspaltungsmuster. In der symmetrischen Form wird das Signal zu einem Triplet von Triplets aufgespalten. Die  $^2J_{\text{H,P}}$ - und  $^3J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstanten betragen 3 und 4 Hz. Das Aufspaltungsmuster des AsH-Protons der asymmetrischen Form lässt sich durch die Überlagerung von vier Dubletts beschreiben. Die  $^2J_{\text{H,P}}$ -Kopplungskonstanten betragen hier 10 und 5 Hz, die  $^3J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstanten 2 Hz. Die in der Reaktion gebildeten Diastereomere liegen im Verhältnis 1 : 1 vor.

In Verbindung **8** und **9** sind die terminalen Phosphoratome mit vier unterschiedlichen Substituenten abgesättigt und somit stereogen. Beim zentralen Phosphor- bzw. Arsenatom handelt es sich im Falle von **8a** und **8c** bzw. **9a** und **9c** um Pseudo-Asymmetriezentren (Schema 17). Mit drei Stereozentren ( $n$ ) im Molekül können theoretisch  $2^n = 8$  Stereoisomere gebildet werden. Im Fall der Komplexe **8** und **9** können von den maximal möglichen Stereoisomeren vier durch eine einfache Drehung um  $180^\circ$  in die anderen vier möglichen

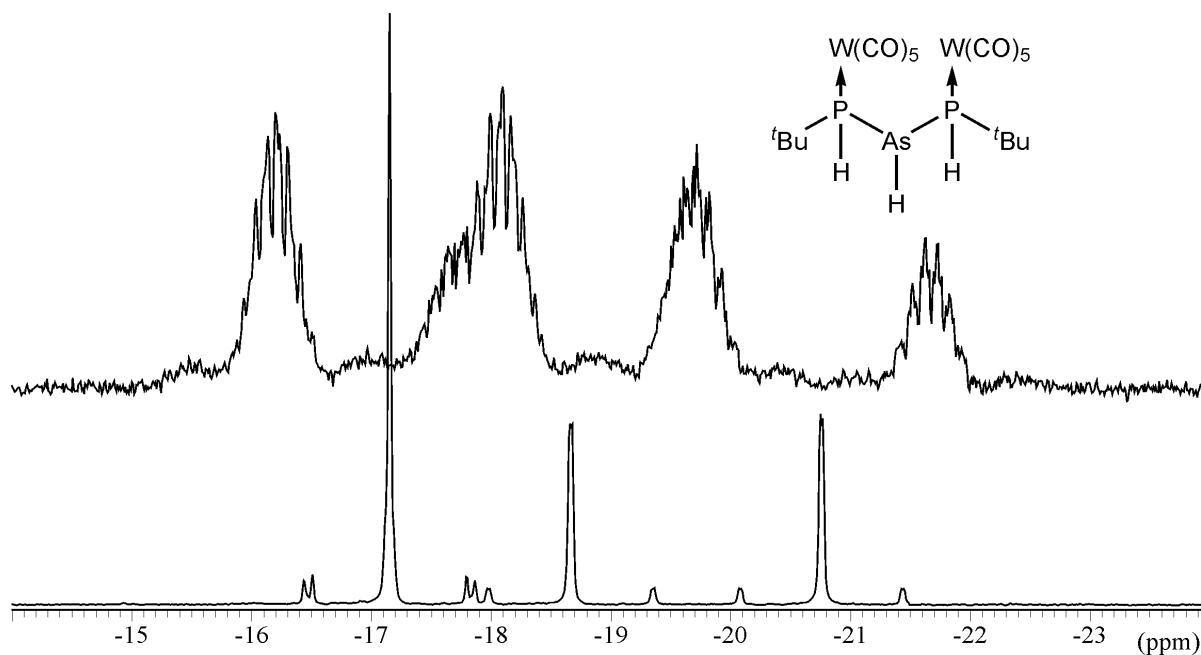
Isomere überführt werden; Daher reduziert sich die Anzahl der tatsächlich möglichen Diastereomere auf vier (Schema 17).



**Schema 17:** Die vier Diastereomere (Mitte) von **8** (E = P) und **9** (E = As) und die drei im NMR-Spektrum unterscheidbaren Formen **a**, **b** und **c**.

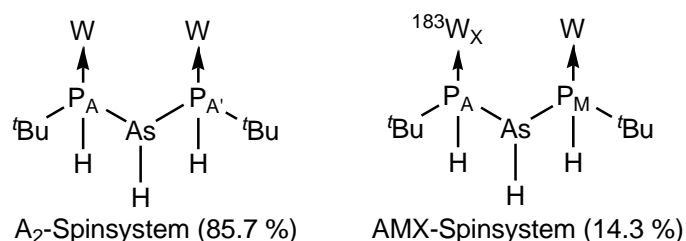
Von diesen vier Stereoisomeren sind NMR-spektroskopisch nur drei (**8a-c** und **9a-c**) unterscheidbar.<sup>[40]</sup> Die beiden mittleren sind Enantiomere und deshalb nicht unterscheidbar. Die drei NMR-spektroskopisch unterscheidbaren Isomere sollten statistisch in einer relativen Häufigkeit von **a** : **b** : **c** = 1 : 2 : 1 auftreten.<sup>[41, 42]</sup> Tatsächlich wird im Falle des Triphosphankomplexes nur das Isomer **8a** oder **8c** gebildet. Diese Schlussfolgerung wird durch Vergleich der Molekülstruktur von **8** im Kristall (Abschnitt 3.1.4.1) mit den oben

hergeleiteten Diastereomeren **8a** und **8c** und dem im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum beobachteten  $\text{A}_2\text{M}$ -Spinsystem (Abbildung 20) gestützt. Eine genaue Zuordnung zu einem Isomer ist nicht möglich, da das freie Elektronenpaar am mittleren Phosphoratom röntgenographisch nicht vom Wasserstoffatom zu unterscheiden ist. Von Komplex **9** werden jedoch zwei Diastereomere gebildet, die auch im NMR-Spektrum zu unterscheiden sind.



**Abbildung 22:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -(unten) und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum (oben) von **9**

In Abbildung 22 sind die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren von Komplex **9** dargestellt. Sie verdeutlichen nochmals das Vorliegen zweier Diastereomere nebeneinander. Das Molekül mit den zwei magnetisch äquivalenten Phosphoratomen ( $\text{A}_2$ -Spinsystem) zeigt ein Singulett bei  $\delta = -17.2$  ppm mit zwei Wolframsatellitenpaaren ( $^1J_{\text{P,W}} = 207$  bzw.  $231$  Hz (vgl.  $209$  bzw.  $235$  Hz in **8**)). Diese kommen durch die Überlagerung des  $\text{A}_2$ -Spinsystems mit dem  $\text{AMX}$ -Spinsystem der beiden unterschiedlichen Isotopomeren (bzgl. W) von **9** zustande.

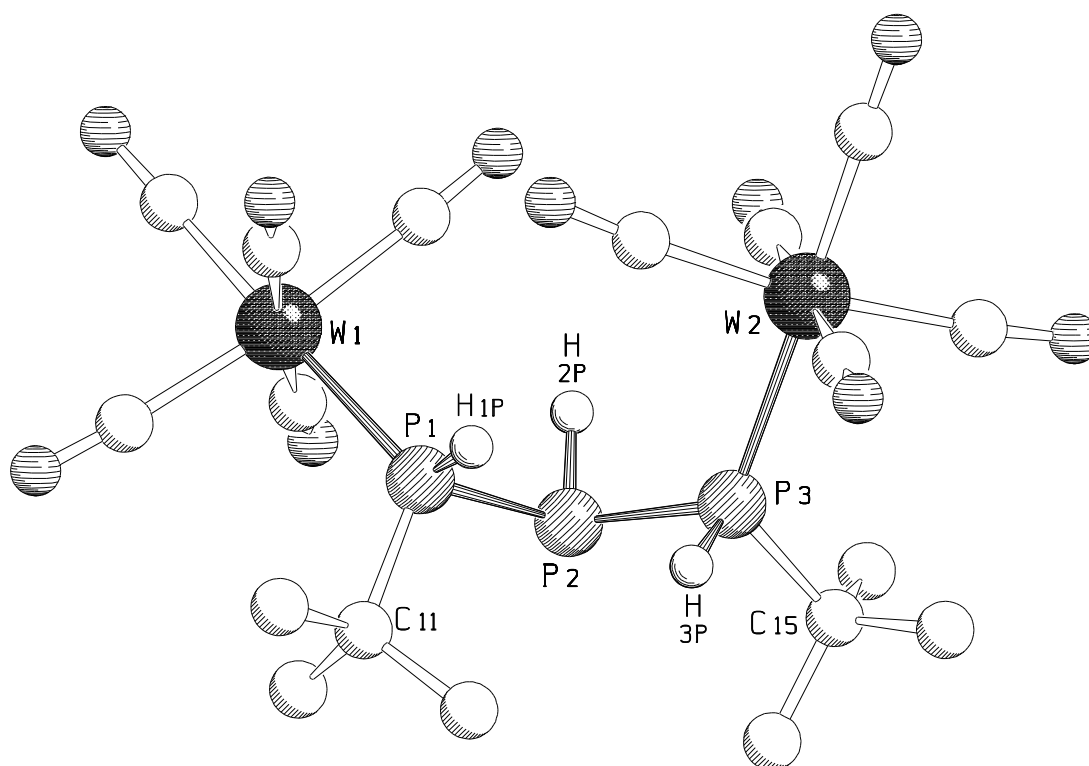


Die Kopplung zu den direkt gebundenen Wasserstoffatomen beträgt  $312$  Hz (bestimmt im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum). Das asymmetrische Diastereomer zeigt für jedes Phosphoratom ein eigenes Signal bei  $\delta = -18.7$  ppm und  $\delta = -20.8$  ppm. Es kann eine  $^2J_{\text{P,P}}$ -Kopplung von  $3$  Hz und eine  $^1J_{\text{P,W}}$ -Kopplung von  $226$  Hz bestimmt werden. Im protonengekoppelten  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum

spalten beide Signale mit 312 Hz zu Dubletts auf. Auch hier sind alle Signale durch die Kopplung zu den Protonen der *tert*-Butyl-Gruppe verbreitert (überlagerte Dezett-Aufspaltung).

### 3.1.4.1 Die Molekülstruktur von **8**

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **8** erhält man aus Toluol/n-Hexan bei Raumtemperatur in Form farbloser Prismen. Verbindung **8** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe  $Pna2_1$  mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 23 dargestellt.

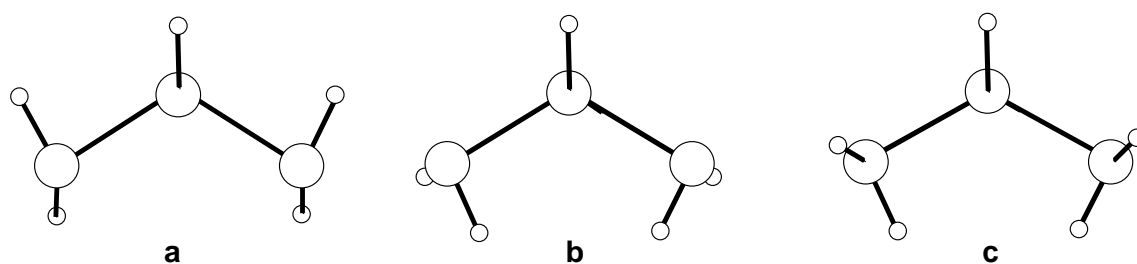


**Abbildung 23:** Molekülstruktur von **8** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: W(1)-P(1) 2.533(2), W(2)-P(3) 2.533(2), P(1)-P(2) 2.215(2), P(1)-C(11) 1.876(6), P(2)-P(3) 2.238(2), P(3)-C(15) 1.887(6); W(1)-P(1)-P(2) 111.47(6), W(1)-P(1)-C(11) 120.4(2), P(2)-P(1)-C(11) 103.9(2), P(1)-P(2)-P(3) 103.25(7), W(2)-P(3)-P(2) 118.49(7), W(2)-P(3)-C(15) 120.5(2), P(2)-P(3)-C(15) 101.1(2), W(1)-P(1)-H(1P) 115(3), P(2)-P(1)-H(1P) 105(3), C(11)-P(1)-H(1P) 100(3), P(1)-P(2)-H(2P) 91(3), P(3)-P(2)-H(2P) 93(3), W(2)-P(3)-H(3P) 114(3), P(2)-P(3)-H(3P) 99(3), C(15)-P(3)-H(3P) 101(3).



Das zentrale Strukturelement des Triphosphans **8** ist eine Phosphor-Dreierkette der Atome P(1), P(2) und (P3). Die P-P-Bindungslängen liegen mit 2.215(2) Å (P(1)-P(2)) und 2.238(2) Å (P(2)-P(3)) im Bereich von P-P-Einfachbindungen. Der Bindungswinkel P(1)-P(2)-P(3) ist mit 103.25(7)° gegenüber dem berechneten P-P-P-Bindungswinkel der Stammverbindung P<sub>3</sub>H<sub>5</sub> (104.5°)<sup>[40]</sup> durch sterisch Einflüsse der *tert*-Butyl-Gruppen und der [W(CO)<sub>5</sub>]-Fragmente etwas verringert.

Für die Stammverbindung P<sub>3</sub>H<sub>5</sub> existieren theoretisch drei Konformere mit C<sub>s</sub>-Symmetrie. Das energetisch günstigste Konformer **a** besitzt für die terminalen Wasserstoffatome H-P-P-P-Diederwinkel von ±86.2° und ±183.5°, sodass die benachbarten freien Elektronenpaare *anti* zueinander stehen. Im etwas energiereicheren Konformer **b** stehen die freien Elektronenpaare *gauche* zueinander (H-P-P-P-Diederwinkel: ±4.9° und ±102.3°). Im energiereichsten Konformer **c** von P<sub>3</sub>H<sub>5</sub> mit Diederwinkeln von ±1.9° und ±100.1° stehen die freien Elektronenpaare *syn* zueinander<sup>[40]</sup> (Abbildung 24).



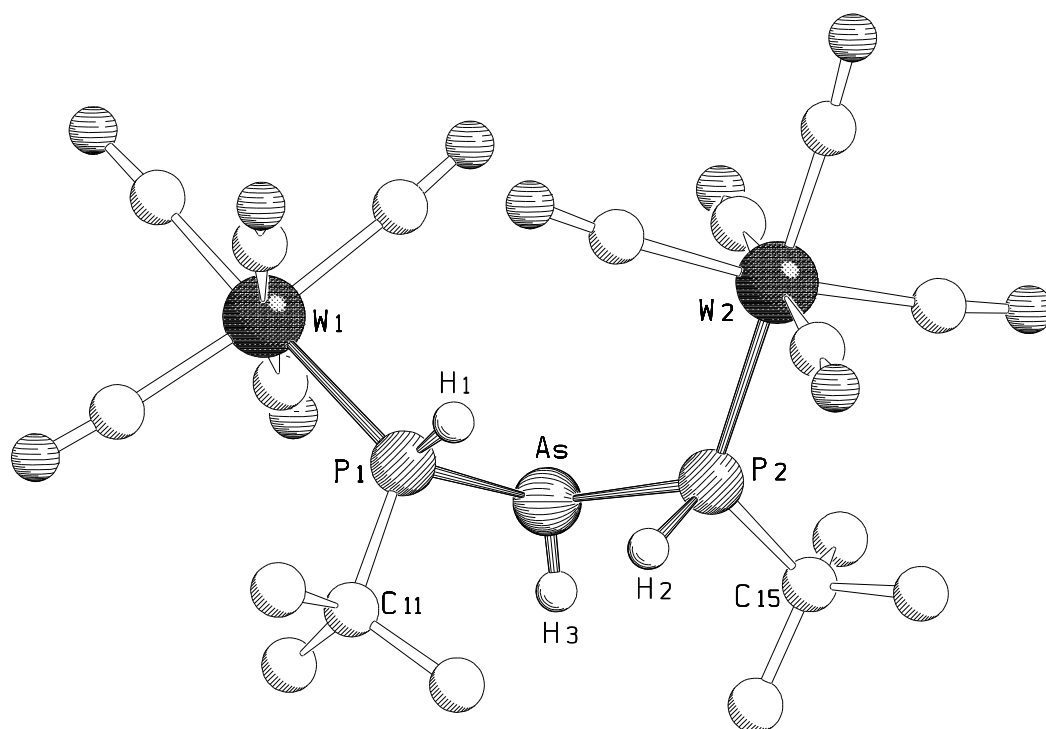
**Abbildung 24:** Konformere von P<sub>3</sub>H<sub>5</sub>

In Verbindung **8** betragen die H-P-P-P-Diederwinkel der terminalen Wasserstoffatome ±6.2(4)° und ±45.8(4)°. Über die Stellung der benachbarten freien Elektronenpaare zueinander kann keine Aussage getroffen werden, da das zentrale Wasserstoffatom (H2P) röntgenographisch nicht vom freien Elektronenpaar in **8** zu unterscheiden ist. Es ist jedoch deutlich zu sehen, dass sich beide [W(CO)<sub>5</sub>]-Fragmente, die von den Elektronenpaaren an P(1) und (P3) koordiniert werden, auf einer Seite des Moleküls befinden. Der Torsionswinkel W(1)-P(1)-P(3)-W(2) beträgt 46.91(4)°.

Der Wolfram-Phosphor-Bindungsabstand beträgt 2.533(2) Å (W(1)-P(1)) bzw. 2.533(2) Å (W(2)-P(3)) und liegt damit im Bereich der bekannten Wolframpentacarbonyl-Phosphan-Komplexe [(CO)<sub>5</sub>W(PH<sub>3</sub>)] (2.491(2) Å)<sup>[30]</sup> und [(CO)<sub>5</sub>W(PPh<sub>3</sub>)] (2.544(1) Å)<sup>[43]</sup>. Die Bindungswinkel um P(1) liegen zwischen 103.9(2)° (P(2)-P(1)-C(11)) und 120.4(2)° (W(1)-P(1)-C(11)), die Winkel um P(3) zwischen 101.1(2)° (P(2)-P(3)-C(15)) und 120.5(2)° (W(2)-P(3)-C(15)). Dies verdeutlicht die verzerrt tetraedrische Umgebung der terminalen Phosphoratome.

### 3.1.4.2 Die Molekülstruktur von **9**

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **9** erhält man aus Toluol/n-Hexan bei Raumtemperatur in Form farbloser Prismen. Verbindung **9** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe  $Pna2_1$  mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur von **9** ist in Abbildung 25 dargestellt.

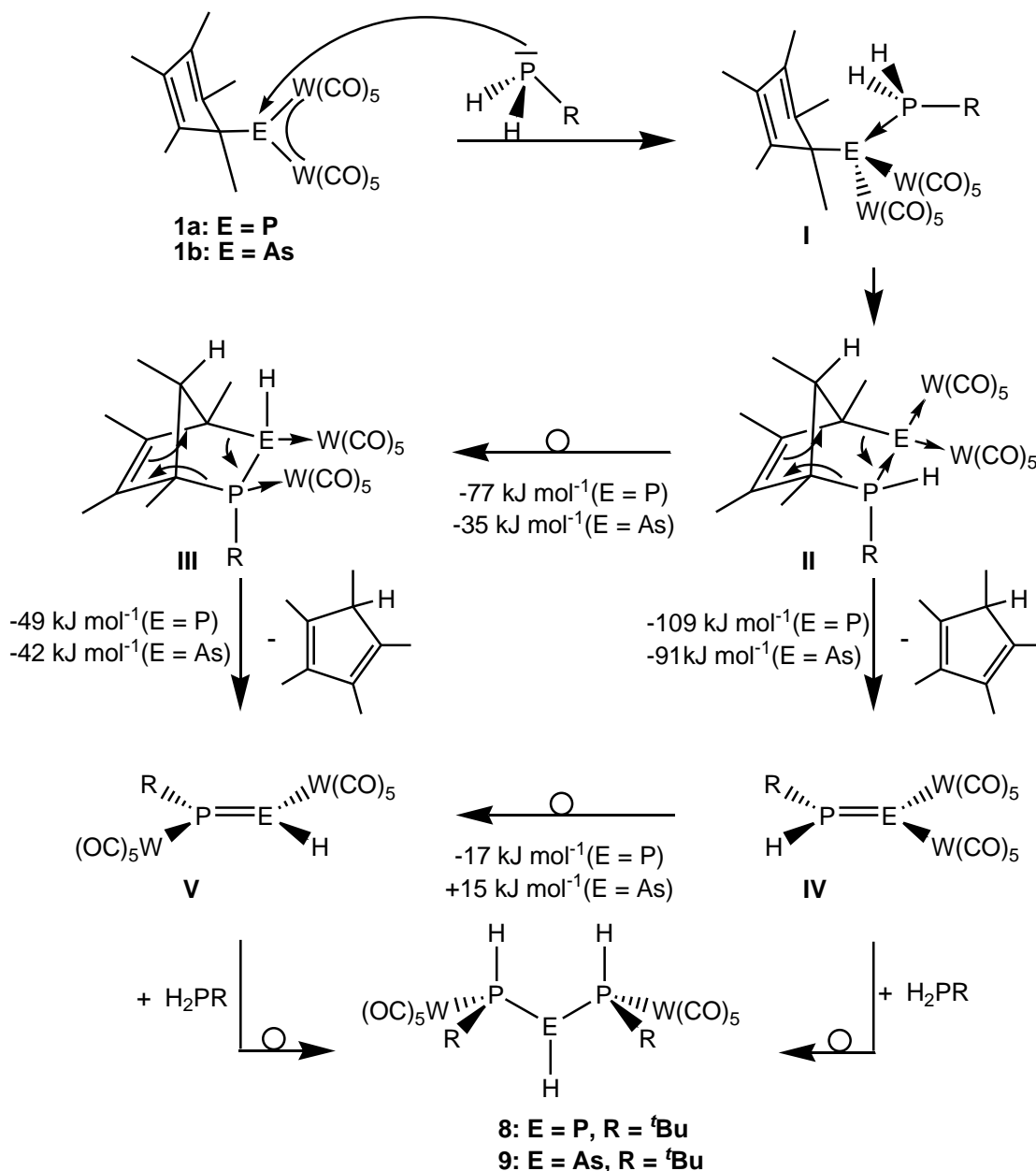


**Abbildung 25:** Molekülstruktur von **9** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: W(2)-P(2) 2.540(3), W(1)-P(1) 2.538(3), P(1)-C(11) 1.895(13), P(1)-As 2.334(3), P(2)-As 2.369(3), P(2)-C(15) 1.854(13); C(11)-P(1)-As 103.9(4), C(11)-P(1)-W(1) 120.6(4), As-P(1)-W(1) 110.92(11), W(1)-P(1)-H(1) 108(5), As-P(1)-H(1) 103(5), C(11)-P(1)-H(1) 109(5), C(15)-P(2)-As 100.8(4), C(15)-P(2)-W(2) 121.0(4), As-P(2)-W(2) 118.58(12), P(1)-As-P(2) 100.23(10), P(2)-As-H(3) 94(5), P(1)-As-H(3) 110(5).

Der Komplex **9** ist isostrukturell zum Triphosphan **8**. Durch die Substitution des Phosphoratoms durch ein Arsenatom an der zentralen Position der Dreierkette ändern sich die Bindungslängen zwischen den Pentelatomen entsprechend dem größeren Kovalenzradius des Arsens. Die Bindungslängen innerhalb der Dreierkette betragen 2.334(3) Å bzw. 2.369(3) Å und liegen damit im erwarteten Bereich von P-As-Einfachbindungen. Die anderen Bindungslängen und -winkel sind mit denen in Komplex **8** vergleichbar.

### 3.1.4.3 Diskussion des Reaktionsverlaufs

Aus dem bereits vorgestellten Reaktionsverhalten der primären Phosphane  $\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ ,  $^i\text{PrPH}_2$  und  $\text{PhPH}_2$  gegenüber **1** aus den vorangegangenen Kapiteln 3.1.1 bis 3.1.3 und aus den DFT-Rechnungen von A. Timoshkin (für  $\text{PhPH}_2$ ) lässt sich für die Reaktion der Pentelidenkomplexe mit  $^t\text{BuPH}_2$  folgender Reaktionsverlauf ableiten.



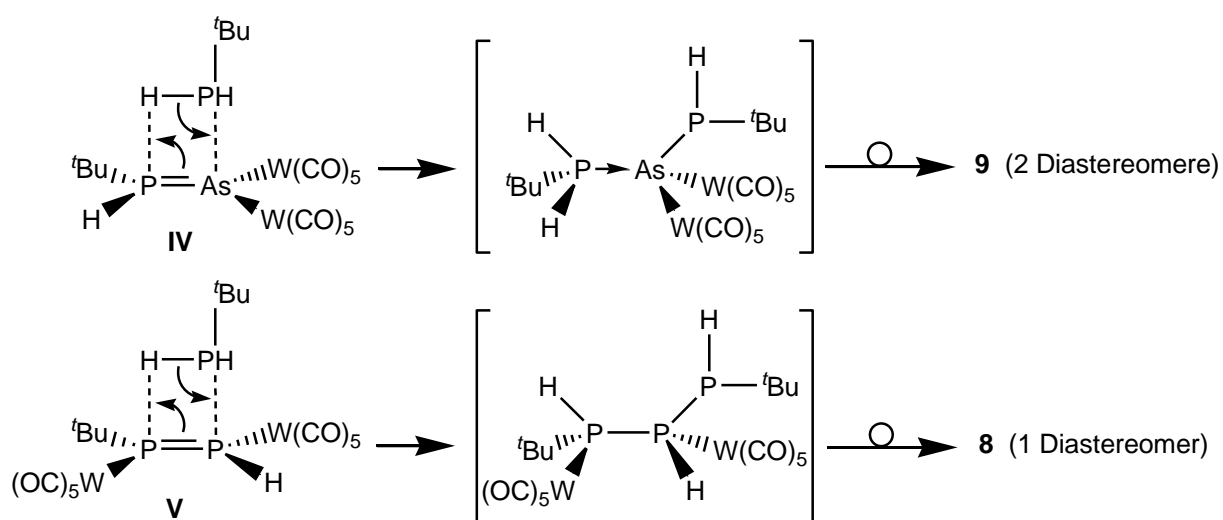
**Schema 18:** Postulierter Reaktionsverlauf zur Bildung von **8** und **9** mit den berechneten (B3LYP/6-31G\* (ECP für W)) Freien Reaktionsenthalpien  $\Delta G^\circ$  bei 398 K für  $\text{R} = \text{Ph}$

Im ersten Schritt der Bildung von **8** bzw. **9** ist die Reaktion des Phosphans mit  $[\text{Cp}^*\text{E}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  ( $\text{E} = \text{P}, \text{As}$ ) (**1**) zu einem Lewis-Säure/Base-Addukt (**I**) analog zu Abschnitt 3.1.1 und 3.1.2, bereits bei tiefen Temperaturen anzunehmen, in dem das freie Elektronenpaar des Phosphans an das elektrophile Pentelidenatom in **1** koordiniert. Durch die dadurch erfolgte Aktivierung der P-H-Bindung des Phosphans wird im zweiten Schritt die Bildung von **8** bzw. **9** durch eine Addition dieser P-H-Funktion an das Diensystem des  $\text{Cp}^*$ -Substituenten zur Heteronorbornen-Verbindung (**II**) initiiert. Die isomeren Heteronorbornen-Derivate **II** und **III** können bei höheren Temperaturen in einer Retro-Diels-Alder-Reaktion unter  $\text{Cp}^*\text{H}$ -Eliminierung reagieren. Quantenmechanische Rechnungen für  $\text{R} = \text{Ph}$  bei 398 K zeigen, dass für **1a** ( $\text{E} = \text{P}$ ) die intermediäre Bildung des zweikernigen Diphosphen-Komplexes (**V**) thermodynamisch begünstigt ist (Tabelle 3). Für **1b** ( $\text{E} = \text{As}$ ) sollte nach den quantenmechanischen Berechnungen jedoch der Phosphanyl-Arsiniden-Komplex (**IV**) das thermodynamisch begünstigte Intermediat sein. Verbindungen **8** und **9** enthalten keinen  $\text{Cp}^*$ -Substituenten, wie er in der Ausgangsverbindung  $[\text{Cp}^*\text{E}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  ( $\text{E} = \text{P}, \text{As}$ ) (**1**) vorliegt. Auch die  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopischen Untersuchungen der Reaktion von **1** mit  $^t\text{BuPH}_2$  bestätigen die Bildung des freien  $\text{Cp}^*\text{H}$ . Die intermediär gebildeten Spezies **IV** und **V** können ein zweites Äquivalent des Phosphans addieren und unter Umlagerung zu **8** und **9** weiter reagieren. Wird das Phosphan stöchiometrisch (1:1) eingesetzt, so sind **8** und **9** zwar die Hauptprodukte der Reaktion, jedoch können diese in deutlich schlechteren Ausbeuten isoliert werden.

**Tabelle 3:** Thermodynamische Daten für die Gasphasen-Reaktionen. (B3LYP/6-31G\* (ECP für W))

Reaktion	$\Delta\text{H}^\circ_{298}$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta\text{S}^\circ_{298}$ [J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	$\Delta\text{G}^\circ_{298}$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta\text{G}^\circ_{398}$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]
<b>E = P</b>				
<b>II</b> → <b>IV</b> + $\text{Cp}^*\text{H}$	2.2	278.6	-80.9	-108.7
<b>III</b> → <b>V</b> + $\text{Cp}^*\text{H}$	60.7	276.0	-21.6	-49.2
<b>II</b> → <b>III</b>	-72.2	11.7	-75.7	-76.8
<b>IV</b> → <b>V</b>	-13.6	9.2	-16.4	-17.3
<b>E = As</b>				
<b>II</b> → <b>IV</b> + $\text{Cp}^*\text{H}$	17.5	273.4	-64.0	-91.4
<b>III</b> → <b>V</b> + $\text{Cp}^*\text{H}$	69.8	280.9	-13.9	-42.0
<b>II</b> → <b>III</b>	-31.9	7.0	-34.0	-34.7
<b>IV</b> → <b>V</b>	20.4	14.5	16.1	14.6

In den NMR-Spektren der isolierten Verbindung **9** wurde deutlich, dass bei der Reaktion von **1b** mit  $t\text{BuPH}_2$  zwei Diastereomere gebildet werden. Für die stereochemische Information in **9** ist die bevorzugte Bildung des Phosphano-Arsiniden-Intermediats (**IV**) interessant. Addiert das zweite Äquivalent des eingesetzten Phosphans an das Intermediat **IV**, so müssen beide  $[\text{W}(\text{CO})_5]$ -Gruppen und ein Proton an der Umlagerung zu **9** beteiligt sein. Somit könnte das statistische Vorliegen der in Schema 17 beschriebenen Diastereomere von **9** erklärt werden. Verbindung **8** wird dagegen diastereomerenrein gebildet. Durch die Addition des Phosphans an **V**, das bei der Reaktion von **1a** bevorzugt gebildet wird, muss lediglich eine  $[\text{W}(\text{CO})_5]$ -Gruppe ihre Position wechseln (Schema 19).



**Schema 19:** Umlagerungsreaktion zu **8** und **9**

In der Literatur sind mehrere organisch substituierte Triphosphan-Derivate des Typs  $\text{H}(\text{R})\text{P}-\text{P}(\text{R})-\text{P}(\text{R})\text{H}$  ( $\text{R} = \text{Ph}$ ,  $t\text{Bu}$ ) bzw.  $\text{R}^1(\text{Me}_3\text{Si})\text{P}-\text{P}(\text{H})-\text{P}(\text{SiMe}_3)\text{R}^2$  (z.B.  $\text{R}^1 = \text{SiMe}_3$ ,  $\text{R}^2 = t\text{Bu}$ ;  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = t\text{Bu}$ ) und ihre Möglichkeit der Bildung von Diastereomeren beschrieben.<sup>[40]</sup> Die organisch substituierten kettenförmigen Triphosphane sind z.B. durch eine Ringöffnung aus  $\text{cyclo-}(t\text{BuP})_3$  darstellbar. Über ein organisch substituiertes Triphosphan des Typs  $\text{H}(\text{R})\text{P}-\text{P}(\text{H})-\text{P}(\text{R})\text{H}$  mit drei phosphorgebundenen Protonen, wie es in komplexierter Form in **8** bzw. **9** vorliegt, wurde jedoch noch nicht berichtet.

Ein anorganisches Derivat von  $\text{P}_3\text{H}_5$  ist 1,3-Diaminotriphosphan ( $\text{H}_2\text{N}(\text{H})\text{P}-\text{P}(\text{H})-\text{P}(\text{H})\text{NH}_2$ ), welches in der Reaktion von  $\text{P}_4$  mit Natrium in flüssigem Ammoniak dargestellt wird und nur in diesem Lösungsmittel stabilisiert werden kann.<sup>[44]</sup> 1,3-Diaminotriphosphan wird dabei diastereomerenrein in der *erythro/erythro*-Form gebildet. Die Zusammensetzung und Struktur dieses Triphosphans wurde durch die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie bestimmt.

Ein weiteres anorganisches Triphosphan ist das 1,3-Bis(boran)-triphosphan  $\text{H}_3\text{BPH}_2\text{-P(H)-PH}_2\text{BH}_3$ , welches bei der Reaktion von  $\text{P}_2\text{H}_4$  mit  $\text{B}_2\text{H}_6$  gebildet wird.  $\text{H}_3\text{BPH}_2\text{-P(H)-PH}_2\text{BH}_3$  konnte nicht isoliert werden und wurde NMR-spektroskopisch charakterisiert.<sup>[40]</sup>

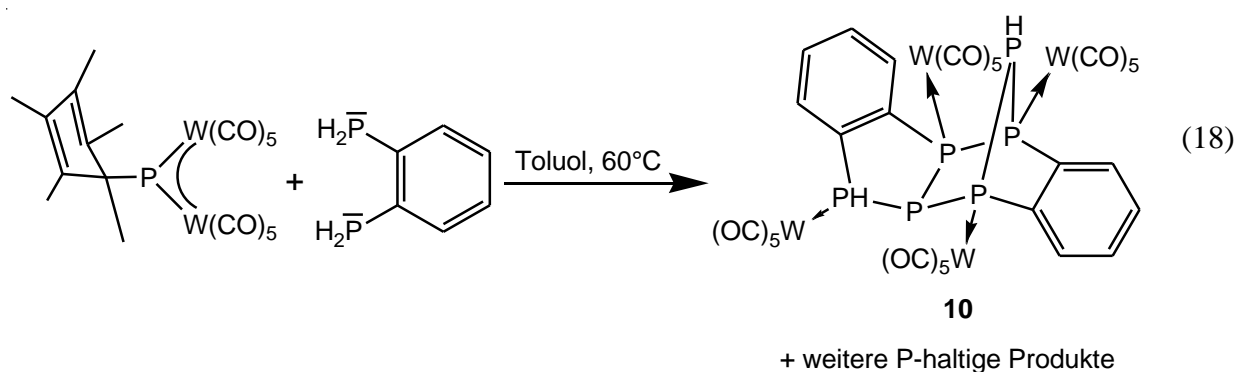
Arsatriphosphane wurden noch nicht strukturell charakterisiert. In der Literatur findet man zwei Beispiele für diese Spezies, die NMR-spektroskopisch charakterisiert wurden.  $\text{H}_2\text{P-As(CF}_3\text{)-PH}_2$  wurde durch die Umsetzung von  $\text{H}_3\text{SiPH}_2$  mit  $\text{F}_3\text{CAsCl}_2$  bei  $-25^\circ\text{C}$  erhalten.<sup>[45]</sup>  $\text{PhAs[P(O)(CH}_3\text{)OCH}_3\text{]}_2$  konnte durch die Reaktion von  $\text{CH}_3\text{P(OCH}_3\text{)}_2$  mit  $\text{PhAsCl}_2$  dargestellt werden. Bei dieser Reaktion entstehen drei Diastereomere von  $\text{PhAs[P(O)(CH}_3\text{)OCH}_3\text{]}_2$ , die  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch identifiziert wurden.<sup>[46]</sup>

In den Untersuchungen zur Folgechemie von **8** und **9** wurde die Dekomplexierung von **8** unter Freisetzung des Triphosphans  $^t\text{Bu(PH)}_3^t\text{Bu}$  angestrebt. Dafür wurde die im Arbeitskreis optimierte „Phosphit-Methode“ herangezogen, bei der die zu dekomplexierenden Phosphan-Komplexe in Gegenwart von  $\text{P(OMe)}_3$  bestrahlt werden.<sup>[29, 33]</sup>

Die gewünschte Reaktion zum freien Triphosphan  $^t\text{Bu(PH)}_3^t\text{Bu}$  wird jedoch nicht beobachtet. In den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren der Reaktionslösung sieht man neben den Signalen für die Nebenprodukte  $[(\text{CO})_{5-n}\text{W}\{\text{P(OMe)}_3\}_n]$  nur die Signale des um eine PH-Einheit verkürzten Diphosphans  $^t\text{Bu(PH)}_2^t\text{Bu}$ , welches in der Literatur bereits beschrieben wurde.<sup>[47]</sup>

### 3.1.5 Die Reaktion von $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (**1a**) mit 1,2-Phenylendiphosphan

Mit dem Ziel oligomere oder polymere Phosphan-Derivate darzustellen wurde im Rahmen der Reaktivitätsuntersuchungen von **1a** gegenüber primären Phosphanen auch 1,2-Phenylendiphosphan als Reagenz ausgewählt. Dieses besitzt zwei primäre Phosphanylgruppen, die über ihre freien Elektronenpaare nucleophil an **1a** addieren können. Versetzt man eine Lösung von **1a** in Toluol mit der äquimolaren Menge 1,2-Phenylendiphosphan, beobachtet man bei Raumtemperatur keine Reaktion. Beim Erwärmen der Reaktionsmischung auf 60°C erfolgt ein langsamer Farbwechsel von blau nach orangefarben. Durch die Lagerung der eingeeengten und mit *n*-Hexan versetzten Reaktionslösung bei -25°C erhält man nach zwei Wochen einen gelben Feststoff, der Bis[1,3-bis(pentacarbonylwolfram)-benzotriphosphol] (**10**) und weitere phosphorhaltige Produkte enthält (Gleichung (18)).

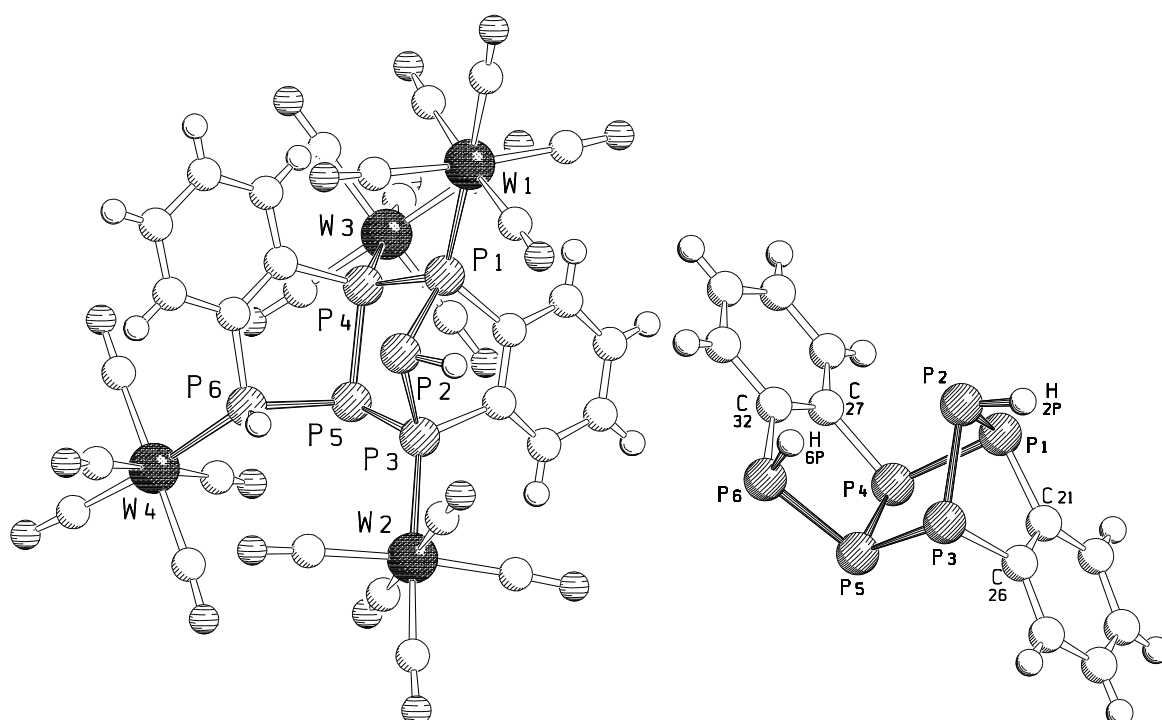


**10** ist in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln schwer löslich. Im EI-Massenspektrum von **10** erscheint der Molekülionenpeak bei  $m/z = 1636$  mit dem erwarteten Isotopenmuster. Der Peak des um eine  $[\text{W}(\text{CO})_5]$ -Gruppe verringerten Moleküls ist bei  $m/z = 1312$  sichtbar.

Von **10** konnten keine aussagekräftigen  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren erhalten werden. Dies ist einerseits auf die geringe Löslichkeit und andererseits auf die Anwesenheit der sechs magnetisch nicht äquivalenten Phosphoratome zurückzuführen. Das komplizierte Aufspaltungsmuster der Signale äußert sich in einer deutlichen Linienverbreiterung und reduziert somit die Auflösung der Spektren. Zudem ist das Spektrum von den Signalen weiterer phosphorhaltiger Produkte überlagert.

### 3.1.5.1 Die Molekülstruktur von Bis[1,3-bis(pentacarbonylwolfram)-benzotriphosphol] (**10**)

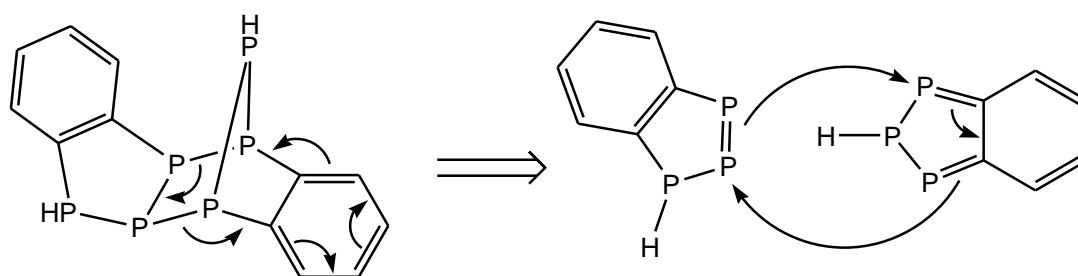
Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **10** erhält man aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-Hexan}$  bei  $-25^\circ\text{C}$  in Form gelber, flacher Prismen. Verbindung **10** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle und 1.5 Molekülen  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  pro Formeleinheit. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 26 dargestellt.



**Abbildung 26:** Molekülstruktur von **10** im Kristall (links). Zur besseren Übersichtlichkeit sind rechts die vier  $[\text{W}(\text{CO})_5]$ -Gruppen nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ]: W(1)-P(1) 2.478(2), W(2)-P(3) 2.479(2), W(3)-P(4) 2.489(2), W(4)-P(6) 2.475(3), P(1)-C(21) 1.819(9), P(1)-P(4) 2.260(3), P(1)-P(2) 2.190(4), P(2)-P(3) 2.192(3), P(3)-C(26) 1.826(8), P(3)-P(5) 2.238(3), P(4)-C(27) 1.833(10), P(4)-P(5) 2.244(3), P(5)-P(6) 2.217(3), P(6)-C(32) 1.832(9), P(2)-H(2P) 1.24(10), P(6)-H(6P) 1.23(9); W(1)-P(1)-P(2) 111.42(11), W(1)-P(1)-P(4) 123.01(11), P(2)-P(1)-P(4) 97.45(12), P(1)-P(2)-P(3) 91.27(13), W(2)-P(3)-P(2) 116.41(11), W(2)-P(3)-P(5) 120.79(11), P(2)-P(3)-P(5) 100.52(12), W(3)-P(4)-P(1) 119.66(11), W(3)-P(4)-P(5) 110.78(11), P(1)-P(4)-P(5) 101.50(11), P(3)-P(5)-P(4) 101.12(12), P(3)-P(5)-P(6) 100.77(12), P(4)-P(5)-P(6) 95.85(12), W(4)-P(6)-P(5) 116.23(11).



Zentrales Strukturmotiv in Komplex **10** ist eine  $P_6$ -Einheit, die von zwei Benzolringen flankiert ist. Die Phosphoratome P(1), P(3), P(4) und P(6) koordinieren jeweils an ein  $[W(CO)_5]$ -Fragment. Zum besseren Verständnis des phosphor-organischen Kerns der Struktur kann man sich **10** als formales Diels-Alder-Produkt von 1*H*-1, 2, 3-Benzotriphosphol und 2*H*-1, 2, 3-Benzotriphosphol vorstellen (Schema 20).



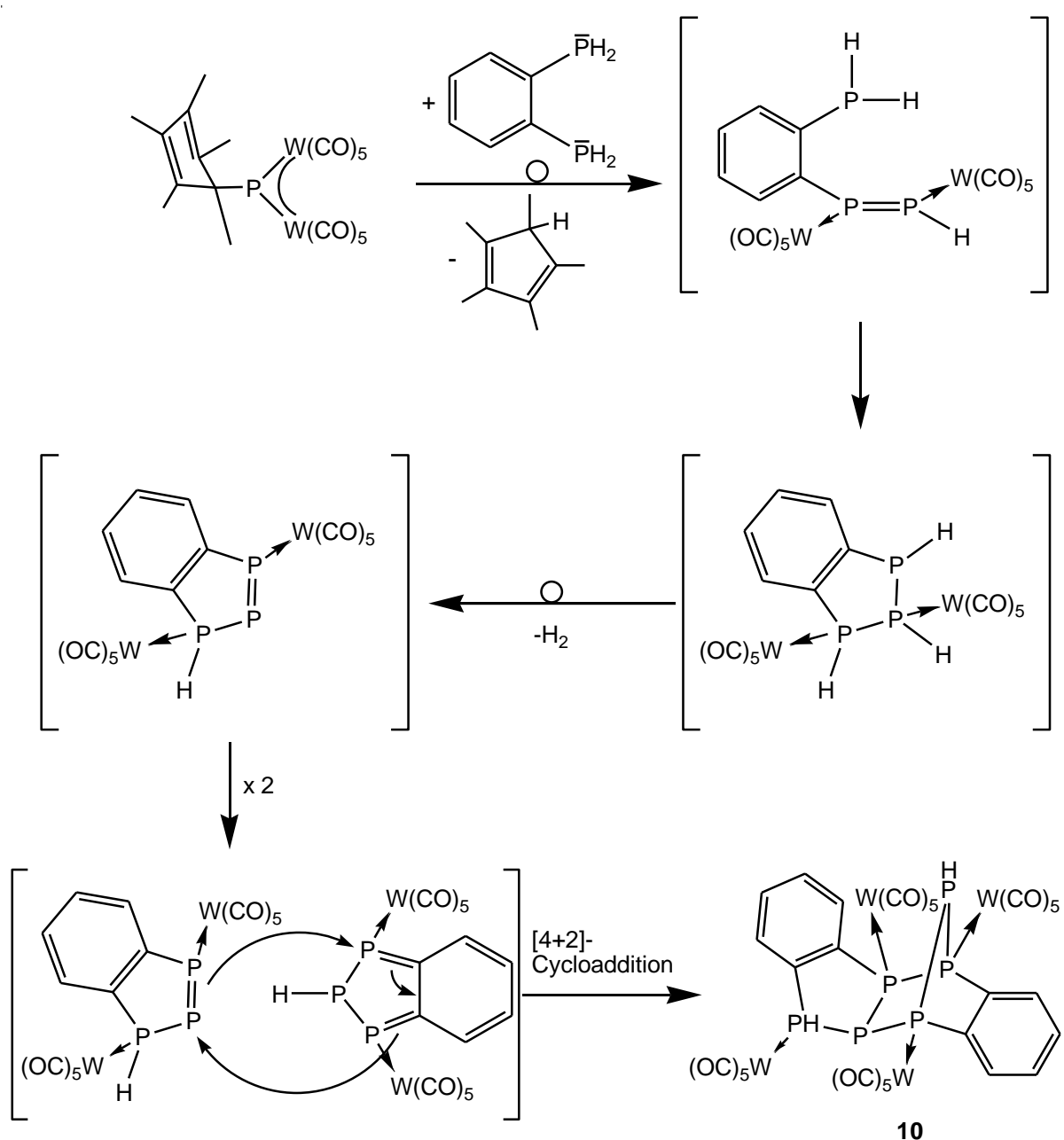
**Schema 20:** Retrosynthese des phosphor-organischen Gerüsts in **10**

Die P-P-Bindungslängen in **10** liegen zwischen 2.190(4) Å (P(1)-P(2)) und 2.260(3) Å (P(1)-P(4)) und damit im Mittel bei dem erwarteten Bindungsabstand für P-P-Einfachbindungen. Die P-W-Bindungslängen liegen bei Werten zwischen 2.475(3) Å und 2.489(2) Å und damit im erwarteten Bereich.

Die Winkel zwischen P(3)-P(5)-P(6) und P(1)-P(4)-C(27) betragen 100.77(12)° bzw. 103.9(3)°. Für den Faltungswinkel entlang der Bindung P(4)-P(5) ergibt sich ein Wert von ca. 103°. Dieser entspricht in etwa dem Faltungswinkel (ca. 94°) des Moleküls an einer gedachten Bindung zwischen den Atomen P(1) und P(3) (P(5)-P(3)-C(26) 93.1(3)°, P(4)-P(1)-C(21) 95.2(3)°), sodass die Benzolringe mit einem Winkel von 9° nahezu periplanar zueinander stehen.

### 3.1.5.2 Diskussion des Reaktionsverlaufs

Basierend auf den Ergebnissen der Reaktionen von **1** mit einfachen primären Phosphanen (vgl. Abschnitt 3.1.4.3) kann man für die Bildung von **10** als ersten Schritt die Ausbildung eines Diphosphen-Intermediats annehmen. Dieses kann in einer intramolekularen Addition der zweiten  $\text{PH}_2$ -Gruppe des 1,2-Phenylendiphosphans zu einem 1,2,3-Triphosphaindan-Komplex reagieren (Schema 21). Unter Wasserstoff-Eliminierung könnte ein Benzotriphosphol-Komplex entstehen, der in einer Diels-Alder-Reaktion zu **10** dimerisiert.



**Schema 21:** Möglicher Bildungsweg von **10**

## 3.2 Orientierende Untersuchungen zur Reaktivität von $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (**1a**) gegenüber sekundären und tertiären Phosphanen

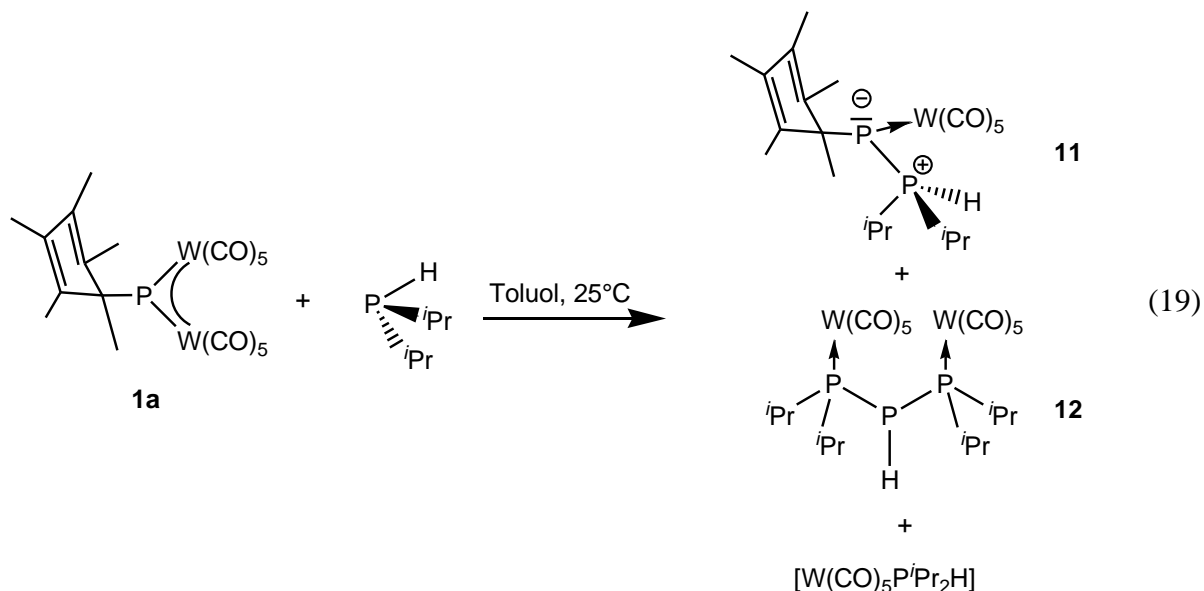
In den sekundären Phosphanen der allgemeinen Formel  $\text{PR}_2\text{H}$  ( $\text{R}$  = organischer Rest) ist im Vergleich zu den im vorangegangenen Abschnitt 3.1 verwendeten primären Phosphanen ein phosphorgebundenes Proton durch einen weiteren organischen Rest substituiert. Durch den erhöhten sterischen Anspruch, der durch einen zweiten organischen Rest hervorgerufen wird, kann sich eine veränderte Reaktivität der sekundären Phosphane im Vergleich zu den primären Phosphanen gegenüber  $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**1a**) ergeben. Dies sollte in der Umsetzung von  $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**1a**) mit dem sekundären Phosphan  $\text{P}^i\text{Pr}_2\text{H}$  untersucht werden.

Tertiäre Phosphane  $\text{PR}_3$  ( $\text{R}$  = organischer Rest) besitzen kein phosphorgebundenes Proton. Durch die Umsetzung von  $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**1a**) mit  $\text{PEt}_3$  und  $\text{P}^i\text{Pr}_2\text{Me}$  sollte die Reaktivität von **1a** gegenüber diesen Phosphanen im Hinblick auf Lewis-Säure/Base Adduktbildung und möglichen Folgereaktionen untersucht werden. Bei der Umsetzung von **1a** mit  $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$  bei  $25^\circ\text{C}$  wurde keine Reaktion beobachtet. Wahrscheinlich wird durch den hohen Raumbedarf der  $\text{SiMe}_3$ -Gruppen ein nucleophiler Angriff des Phosphans auf **1a** verhindert.

### 3.2.1 Die Reaktion von $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (**1a**) mit $\text{P}^i\text{Pr}_2\text{H}$

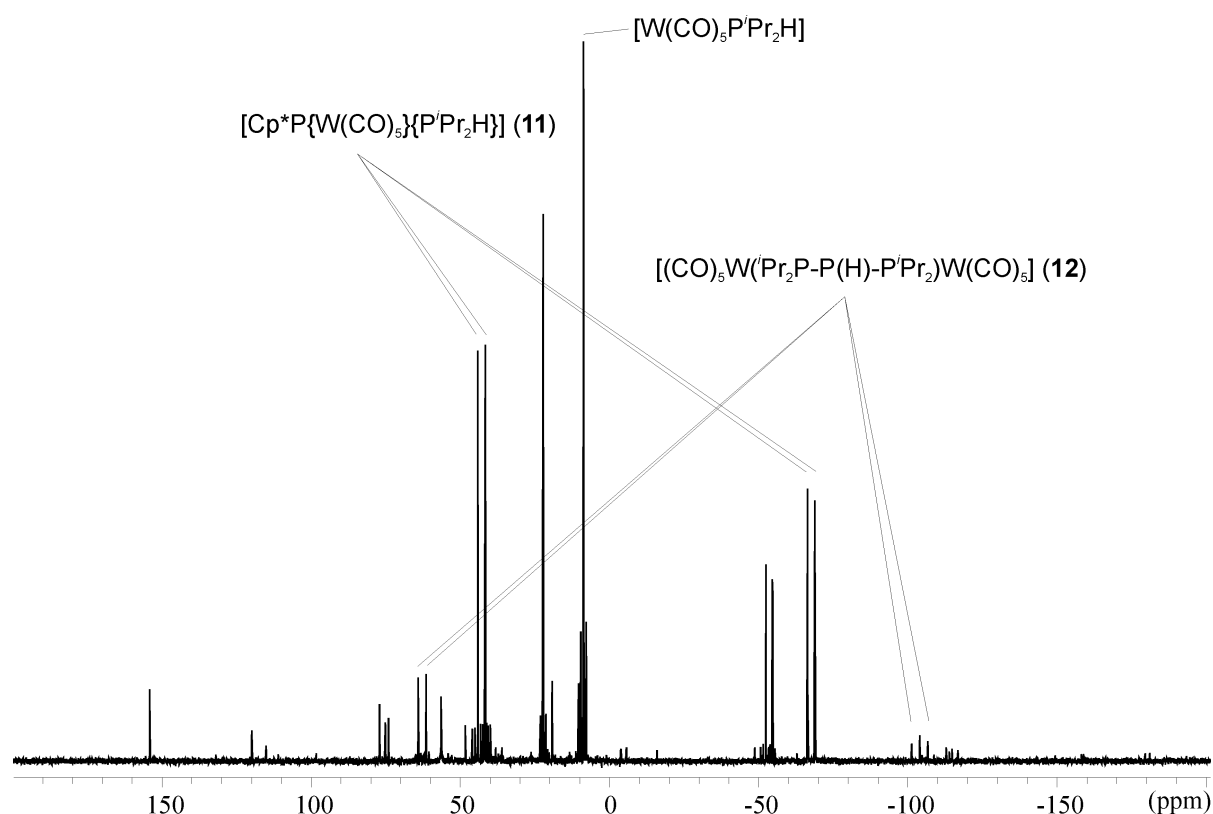
Versetzt man eine Lösung von  $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**1a**) in Toluol bei  $-78^\circ\text{C}$  mit  $\text{P}^i\text{Pr}_2\text{H}$  ist zunächst keine Reaktion zu beobachten. Rührt man die Reaktionsmischung für 16 Stunden bei Raumtemperatur erfolgt eine langsame Farbveränderung der Lösung von tiefblau nach orangerot. Dies zeigt an, dass **1a** vollständig reagiert hat. Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung zeigt im Bereich von  $+200$  ppm bis  $-200$  ppm viele Signale. Davon können drei Signalgruppen auf Grund ihrer chemischen Verschiebung und ihres Aufspaltungsmusters den Verbindungen  $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}\{\text{P}^i\text{Pr}_2\text{H}\}]$  (**11**, vgl. Abschnitt 3.2.3),

$[(\text{CO})_5\text{W}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{P-P(H)-P}^i\text{Pr}_2)\text{W}(\text{CO})_5]$  (**12**, vgl. Abschnitt 3.1.4) und  $[\text{W}(\text{CO})_5\text{P}^i\text{Pr}_2\text{H}]^{\text{ix}}$  zugeordnet werden. (Gleichung (19), Abbildung 27). Die relativen Intensitäten dieser drei identifizierten Signalgruppen betragen 4 : 1 : 7.



Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches aus  $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**1a**) und  $\text{P}^i\text{Pr}_2\text{H}$  in Benzol zeigt für  $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}\{\text{P}^i\text{Pr}_2\text{H}\}]$  (**11**) zwei Dubletts eines AM-Spinsystems bei  $\delta = 42.8$  ppm und  $\delta = -67.7$  ppm (Abbildung 27). Die  $^1J_{\text{P,P}}$ -Kopplungskonstante ist mit einem Wert von 298 Hz gut mit der  $^1J_{\text{P,P}}$ -Kopplungskonstante in Komplex  $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2\{\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3\}]$  (**2**,  $^1J_{\text{P,P}} = 276$  Hz) vergleichbar, der eine koordinative P-P-Bindung beinhaltet (Abschnitt 3.1.1). Das Dublett bei  $\delta = 42.8$  ppm zeigt ein Paar Wolframsatelliten mit einer  $^1J_{\text{P,W}}$ -Kopplungskonstante von 221 Hz und kann somit dem  $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}]$ -Fragment in **11** zugeordnet werden. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum (ohne Abbildung) beobachtet man eine Aufspaltung des Signals bei  $\delta = -67.7$  ppm in ein Dublett von Dubletts mit einer  $^1J_{\text{P,H}}$ -Kopplungskonstante von 297 Hz durch die Kopplung zum phosphorgebundenen Proton des  $\text{P}^i\text{Pr}_2\text{H}$ -Fragments. Diese Aufspaltung wird von einer Verbreiterung des Signals begleitet, die durch die nicht aufgelöste Kopplung zu den Protonen der iso-Propylgruppen zustande kommt.

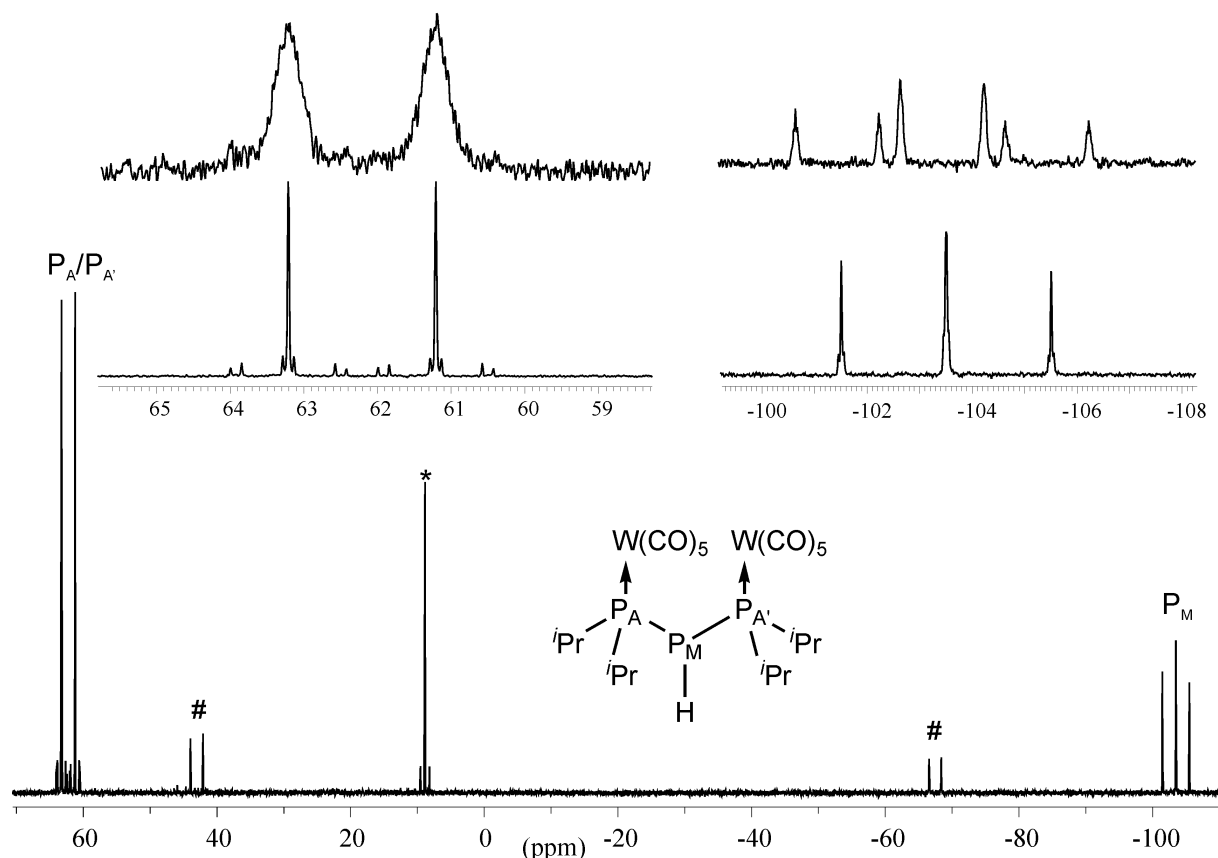
<sup>ix</sup> Zur Identifizierung des Signals wurde eine Lösung von  $[\text{W}(\text{CO})_5\text{P}^i\text{Pr}_2\text{H}]$  aus  $[\text{W}(\text{CO})_5\text{thf}]$  und  $\text{P}^i\text{Pr}_2\text{H}$  hergestellt. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum dieser Lösung und das der Reaktionsmischung nach Gleichung (19) zeigt das Signal für  $[\text{W}(\text{CO})_5\text{P}^i\text{Pr}_2\text{H}]$  bei  $\delta = 8.7$  ppm (s,  $^1J_{\text{P,W}} = 223$  Hz bzw.  $^1J_{\text{P,H}} = 321$ ).



**Abbildung 27:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktion von **1a** mit  $\text{P}^i\text{Pr}_2\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300 K)

Der in geringen Konzentrationen gebildete Triphosphankomplex  $[(\text{CO})_5\text{W}(^i\text{Pr}_2\text{P}-\text{P}(\text{H})-\text{P}^i\text{Pr}_2)\text{W}(\text{CO})_5]$  (**12**) ist in unpolaren Lösungsmitteln schlechter löslich als die Hauptprodukte **11** und  $[\text{W}(\text{CO})_5\text{P}^i\text{Pr}_2\text{H}]$ . Durch Überschichten der Reaktionsmischung mit *n*-Hexan kann **12** als gelber mikrokristalliner Feststoff erhalten werden. Der Komplex **11** konnte nicht isoliert werden.

Der erhaltene Komplex  $[(\text{CO})_5\text{W}(^i\text{Pr}_2\text{P}-\text{P}(\text{H})-\text{P}^i\text{Pr}_2)\text{W}(\text{CO})_5]$  (**12**) zeigt in den Phosphor-NMR-Spektren ein vergleichbares Aufspaltungsmuster der Signale wie der in Abschnitt 3.1.4 beschriebene Triphosphankomplex  $[(\text{CO})_5\text{W}(^t\text{BuP}(\text{H})-\text{P}(\text{H})-\text{P}(\text{H})^t\text{Bu})\text{W}(\text{CO})_5]$  (**8**). Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ist jedoch durch die Substitution der Protonen an den terminalen Phosphoratomen durch iso-Propylgruppen etwas vereinfacht (Abbildung 28).



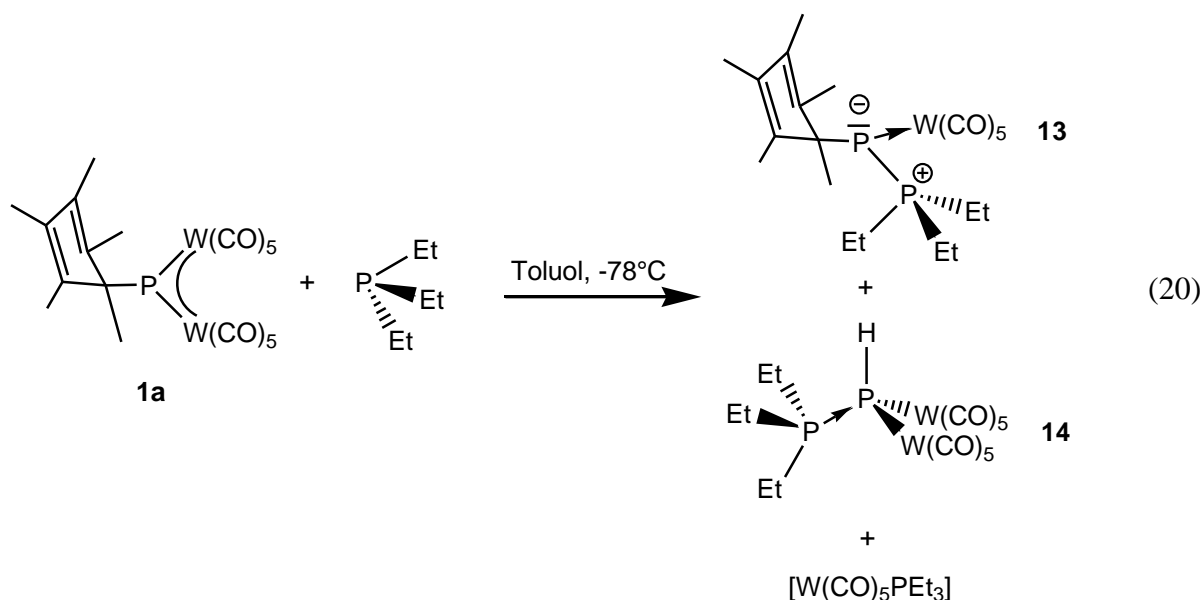
**Abbildung 28:**  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von **12** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  bei 300 K mit  $^1\text{H}$ -Entkopplung (unten) und ohne ( $^*[\text{W}(\text{CO})_5 \text{P}^i\text{Pr}_2\text{H}]$ ,  $^\#[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}\{\text{P}^i\text{Pr}_2\text{H}\}]$  (**11**)).

Die terminalen Phosphoratome  $\text{P}_\text{A}$  und  $\text{P}_{\text{A}'}$  zeigen im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum jeweils ein Dublett bei  $\delta = 62.2$  ppm das durch ein  $\text{AA}'\text{M}$ -Spinsystem in **12** zustande kommt. Die  $^1J_{\text{P,P}}$ -Kopplungskonstante beträgt 325 Hz. Durch das Vorliegen zweier Isotopomere bezüglich der Wolframatom (vgl. Abschnitt 3.1.4) beobachtet man am Hauptsignal drei Paare von Wolframsatelliten mit den Kopplungskonstanten 24 Hz, 206 Hz und 255 Hz, die hier vollständig aufgelöst sind. Das zentrale Phosphoratom ( $\text{P}_\text{M}$ ) zeigt ein Dublett von Dubletts bei  $\delta = -103.9$  ppm mit identischen  $^1J_{\text{P,P}}$ -Kopplungskonstanten von 325 Hz. Dieses Signal spaltet im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum in ein Dublett von Dubletts von Dubletts mit einer  $^1J_{\text{P,H}}$ -Kopplungskonstanten von 259 Hz auf.

Im EI-Massenspektrum des isolierten Feststoffs ist kein Molekülionenpeak der Verbindungen **11** und **12** zu sehen. Die intensivsten Peaks erscheinen bei  $m/z = 442$  für das  $[\text{W}(\text{CO})_5\text{P}^i\text{Pr}_2\text{H}]$ -Ion bzw. bei  $m/z = 414$  für das  $[\text{W}(\text{CO})_4 \text{P}^i\text{Pr}_2\text{H}]$ -Ion. Daneben wird das Signal des  $\text{Cp}^*$ -Ions bei  $m/z = 135$  beobachtet.

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

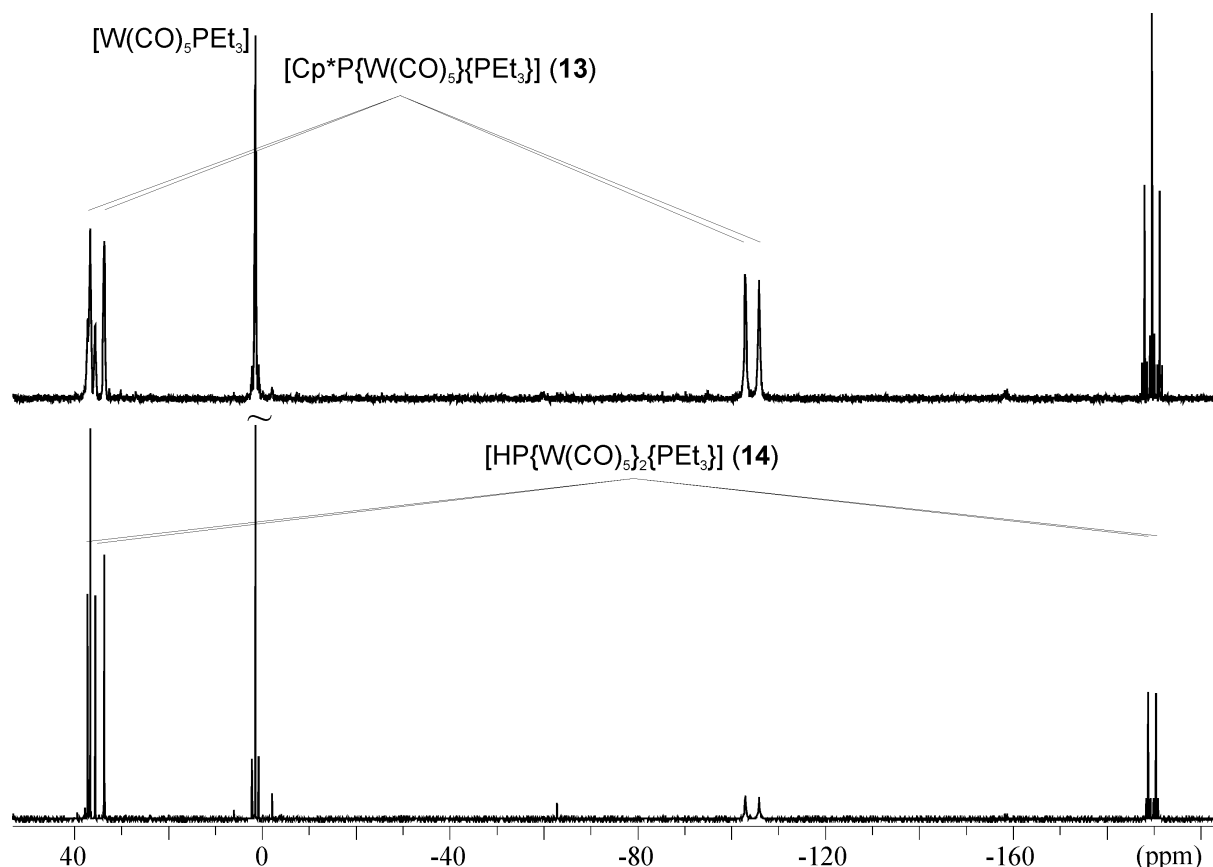
Versetzt man eine Lösung von  $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**1a**) in Toluol bei  $-78^\circ\text{C}$  mit  $\text{PEt}_3$  erfolgt ein sehr schneller Farbumschlag von tiefblau nach gelbbraun. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung bei Raumtemperatur zeigt neben wenigen schwachen Signalen für nicht identifizierte Reaktionsprodukte die Signale von  $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}\{\text{PEt}_3\}]$  (**13**, vgl. Abschnitt 3.2.3),  $[\text{HP}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2\{\text{PEt}_3\}]$  (**14**) und  $[\text{W}(\text{CO})_5\text{PEt}_3]^x$  mit den relativen Intensitäten 4 : 1 : 5 (Gleichung (20), Abbildung 29).



Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung von  $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**1a**) und  $\text{PEt}_3$  in Benzol zeigt für  $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}\{\text{PEt}_3\}]$  (**13**) zwei breite Dubletts eines AM-Spinsystems bei 35.2 ppm und  $-104.5$  ppm (Abbildung 29). Die  $^1J_{\text{P,P}}$ -Kopplungskonstante ist mit 476 Hz um 200 Hz größer als die  $^1J_{\text{P,P}}$ -Kopplungskonstante in Verbindung  $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2\{\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3\}]$  (**2**,  $^1J_{\text{P,P}} = 276$  Hz) in der eine koordinative P-P-Bindung vorliegt. Die P-P-Bindung in **13** lässt sich deshalb auch als P-P-Doppelbindung beschreiben (vgl. Abschnitt 3.2.3), wie sie in Diphosphenen vorliegen. Beispielsweise beträgt die  $^1J_{\text{P,P}}$ -Kopplungskonstante in  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C-P}=\text{P-SiMe}_3$  633 Hz<sup>[37]</sup> bzw. 569 Hz in  $[(\text{CO})_5\text{W}(\eta^1-$

<sup>x</sup> Zur Identifizierung des Signals wurde eine Lösung von  $[\text{W}(\text{CO})_5\text{PEt}_3]$  aus  $[\text{W}(\text{CO})_5\text{thf}]$  und  $\text{PEt}_3$  hergestellt. Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum dieser Lösung und das der Reaktionsmischung nach Gleichung (20) zeigt das Signal für  $[\text{W}(\text{CO})_5\text{PEt}_3]$  bei  $\delta = 1.44$  ppm (s,  $^1J_{\text{P,W}} = 232$  Hz).

Mes\*P=PMes\*)] (**22**, Abschnitt 3.3.2). Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum beobachtet man eine zusätzliche Verbreiterung des Signals bei 35.2 ppm, die durch die nicht aufgelöste Kopplung zu den Protonen der Ethylgruppen des  $\text{PEt}_3$ -Fragments entsteht. Die erwarteten Wolfram-Satelliten des Signals bei  $-104.5$  ppm sind aufgrund der Signalbreite nicht aufgelöst.



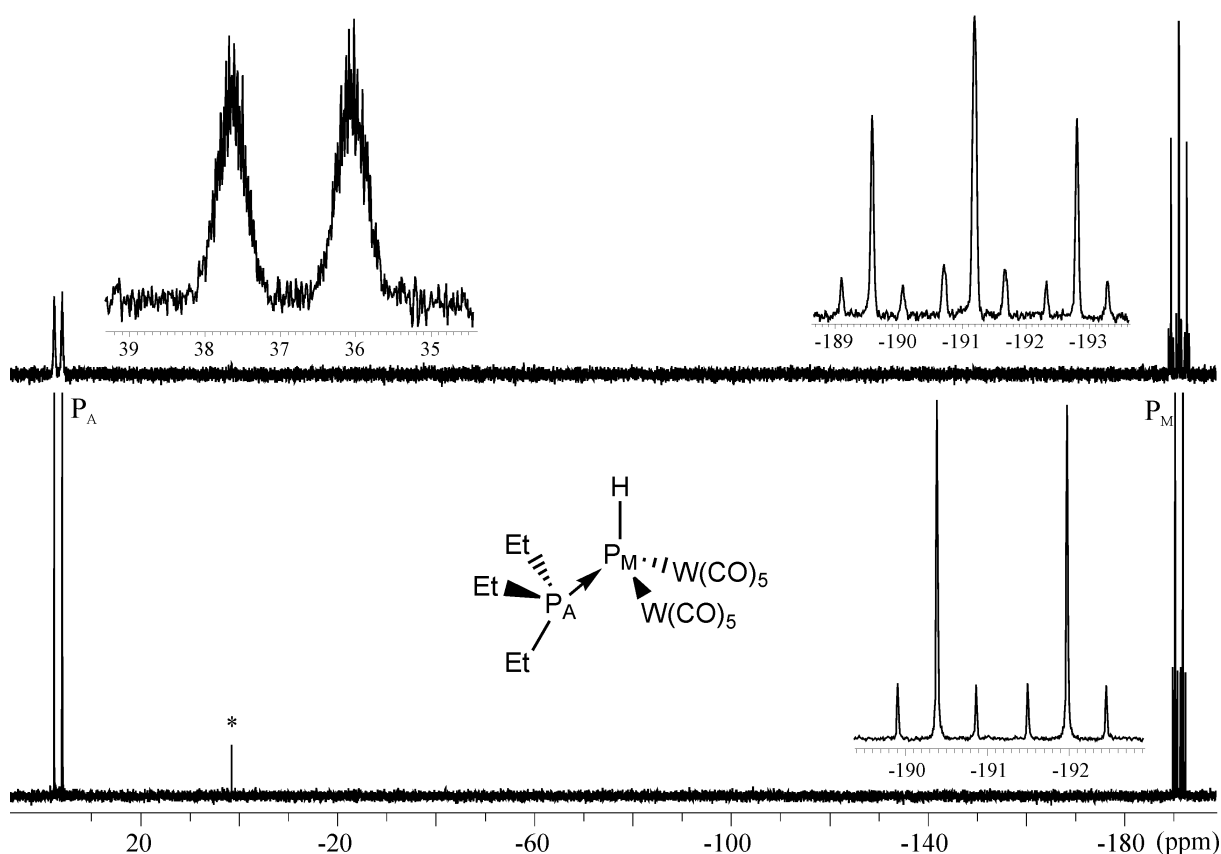
**Abbildung 29:**  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der Reaktion von **1a** mit  $\text{PEt}_3$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300 K) mit  $^1\text{H}$ -Entkopplung (unten) und ohne.

Komplex **14** ist in unpolaren Lösungsmitteln schlecht löslich und kann durch Übersichten der Reaktionslösung mit *n*-Hexan kristallin erhalten werden. **13** konnte auch durch die Aufarbeitung bei tiefen Temperaturen nicht isoliert werden.

Der isolierte Phosphiniden-Komplex  $[\text{HP}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2\{\text{PEt}_3\}]$  (**14**) zeigt im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 30) zwei Dubletts eines AM-Spinsystems bei 37.4 ppm und  $-190.7$  ppm. Die  $^1J_{\text{P,P}}$ -Kopplungskonstante beträgt 260 Hz und stimmt damit gut mit der  $^1J_{\text{P,P}}$ -Kopplungskonstanten von **2** mit 276 Hz überein. Das Resonanzsignal bei  $-190.7$  ppm zeigt Wolfram-Satelliten mit einer  $^1J_{\text{P,W}}$ -Kopplungskonstanten von 156 Hz und kann dadurch dem Phosphoratom  $\text{P}_\text{M}$  des  $[\text{HP}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ -Fragments aus **14** zugeordnet werden (Abbildung 30). Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum wird dieses Dublett durch das phosphorgebundene Proton in ein



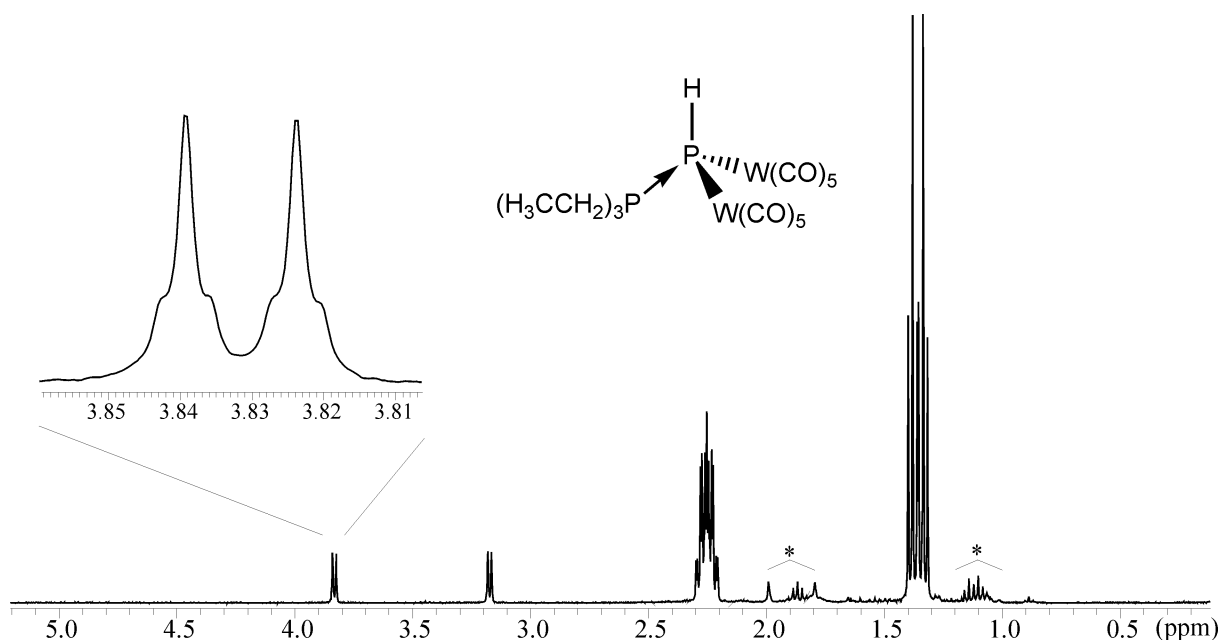
Dublett von Dubletts aufgespalten. Die  $^1J_{\text{P,H}}$ -Kopplungskonstante beträgt wie auch die  $^1J_{\text{P,P}}$ -Kopplungskonstante 260 Hz (diese ist auch im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **14** ablesbar), so dass das Dublett aus Dubletts als pseudo-Triplett zu erkennen ist. Die Kopplung des Phosphoratoms  $\text{P}_\text{A}$  bei  $\delta = 37.4$  ppm zu den Protonen der drei Ethyl-Gruppen ist im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum nicht aufgelöst. Dadurch ist das Signal etwas verbreitert.



**Abbildung 30:**  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von **14** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei 300 K mit  $^1\text{H}$ -Entkopplung (unten) und ohne (\*[ $\text{W}(\text{CO})_5\text{PEt}_3$ ]).

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **14** (Abbildung 31) zeigt die  $\text{CH}_3$ -Gruppen der Ethyl-Reste bei  $\delta = 1.36$  ppm als Triplett von Dubletts ( $^3J_{\text{H,H}} = 15$  Hz,  $^3J_{\text{H,P}} = 8$  Hz) durch die Kopplung zu den Protonen der benachbarten  $\text{CH}_2$ -Gruppen und dem Phosphoratom des  $\text{PEt}_3$ . Im Vergleich zum freien  $\text{PEt}_3$  ( $\delta = 1.02$  ppm) ist dieses Signal um 0.34 ppm ins tiefe Feld verschoben. Die  $\text{CH}_2$ -Gruppen des koordinierenden Phosphans in **14** sind bei  $\delta = 2.25$  ppm als Quartett von Dubletts von Dubletts durch die Kopplung zu den Protonen der Methyl-Gruppen ( $^3J_{\text{H,H}} = 15$  Hz), dem Phosphoratom des Phosphans ( $^2J_{\text{H,P}} = 8$  Hz) und dem Phosphoratom des  $[\text{HP}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ -Fragments ( $^3J_{\text{H,P}} = 3$  Hz) zu sehen. Dieses Signal ist im Vergleich zur Resonanz der  $\text{CH}_2$ -Gruppen des freien  $\text{PEt}_3$  ( $\delta = 1.26$  ppm) um 1 ppm deutlich ins tiefe Feld verschoben. Das phosphorgebundene Proton des  $[\text{HP}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ -Fragments in **14** zeigt eine

chemische Verschiebung von  $\delta = 3.50$  ppm und ist im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum als Dublett von Dubletts ( $^1J_{\text{H,P}} = 259$  Hz und  $^2J_{\text{H,P}} = 6$  Hz) sichtbar. Dieses Signal ist aufgrund der  $^2J_{\text{H,W}}$ -Kopplung zu den zwei Wolframatomen der  $[\text{W}(\text{CO})_5]$ -Fragmente an der Basis etwas verbreitert. Die  $^2J_{\text{H,W}}$ -Kopplungskonstante beträgt ca. 2 Hz.



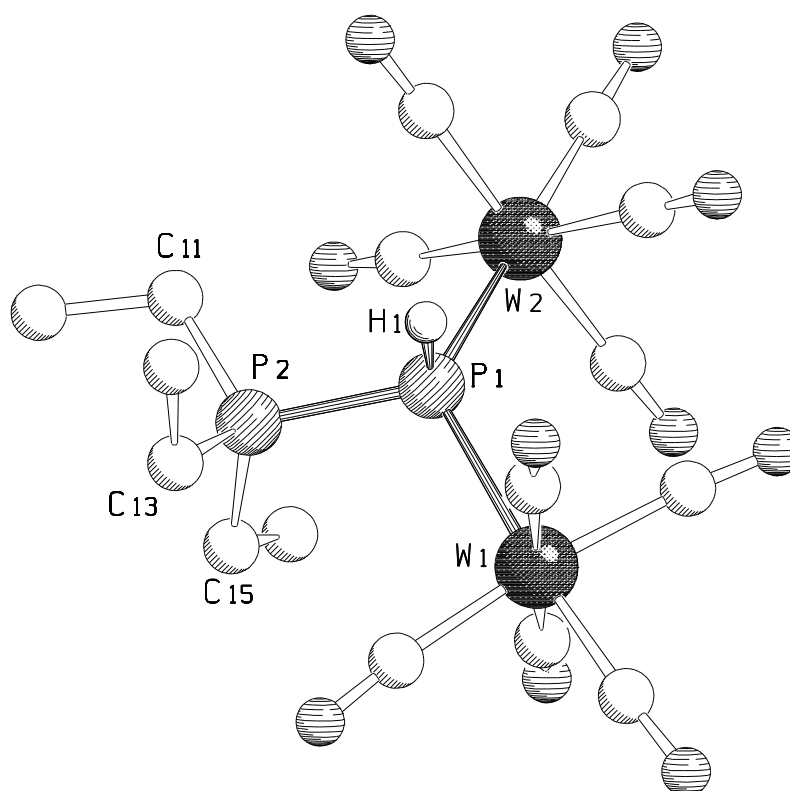
**Abbildung 31:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **14** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei 300 K (\*Verunreinigung).

Im EI-Massenspektrum von Komplex **14** ist der Molekülionenpeak bei  $m/z = 798$  mit dem erwarteten Isotopenmuster sichtbar.

Das IR-Spektrum von **14** zeigt neben der P-H-Valenzschwingung bei  $2262\text{ cm}^{-1}$  die charakteristischen CO-Valenzschwingungsbanden bei 2075, 2061, 1980, 1941 und  $1919\text{ cm}^{-1}$ .

### 3.2.2.1 Die Molekülstruktur von $[\text{HP}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2\{\text{PEt}_3\}]$ (**14**)

Aus Toluol/n-Hexan erhält man bei Raumtemperatur für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **14** in Form schwach gelber, länglicher Prismen. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *Cc* mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 32 gezeigt.

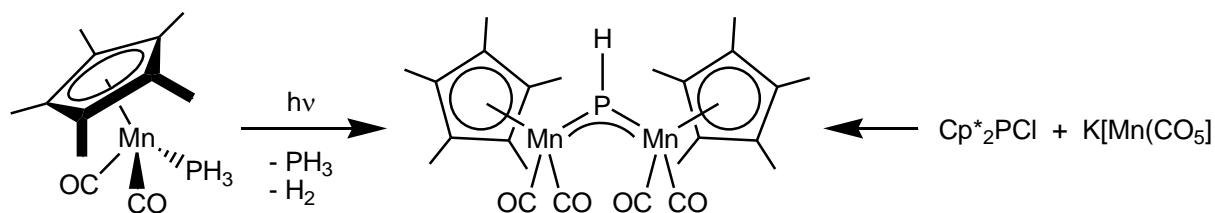


**Abbildung 32:** Molekülstruktur von **14** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: W(1)-P(1) 2.594(5), W(2)-P(1) 2.581(6), P(1)-P(2) 2.178(9), P(2)-C(11) 1.82(2), P(2)-C(13) 1.81(3), P(2)-C(15) 1.83(3); W(1)-P(1)-W(2) 125.1(2), W(1)-P(1)-P(2) 110.2(3), W(2)-P(1)-P(2) 114.9(3), C(11)-P(2)-C(13) 108.6(12), C(11)-P(2)-C(15) 109.6(11), C(13)-P(2)-C(15) 104.6(13), P(2)-P(1)-H(1) 101.0(2), W(2)-P(1)-H(1) 101.0(2), W(1)-P(1)-H(1) 100.0(2).

In Abbildung 32 erkennt man als zentrales Strukturelement ein verzerrt tetraedrisch umgebenes Phosphoratom (P1), welches zwei  $[\text{W}(\text{CO})_5]$ -Gruppen verbrückt. Dieses Phosphoratom ist über eine  $\sigma$ -Bindung mit einem Wasserstoffatom H(1) verknüpft. Die Einheit aus P(1) und H(1) stellt somit die komplexgebundene Stammverbindung (HP) der Phosphinidene dar. Das Phosphoratom P(1) dieser Einheit wird durch ein  $\text{PEt}_3$ -Molekül

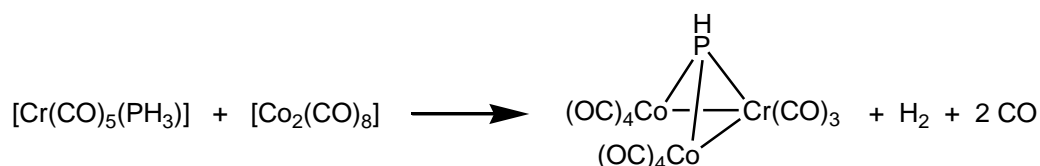
koordiniert. Die daraus resultierende P-P-Bindung liegt mit einer Länge von 2.178(9) Å im Bereich einer leicht verkürzten P-P-Einfachbindung.<sup>[36]</sup> Die P-W-Bindungslängen betragen 2.594(5) Å bzw. 2.581(6) Å. Damit liegen diese zwischen den Werten der P-W-Bindungslängen die man in **1a** (2.428(2) Å bzw. 2.445(1) Å) und **2** (2.631(2) Å bzw. 2.671(2) Å) beobachtet. Dieser Effekt ist analog zu Abschnitt 3.1.1 dadurch zu erklären, dass das koordinierende Elektronenpaar von  $\text{PEt}_3$  das Akzeptor-Orbital des  $(\mu_2\text{-PH})$ -Liganden blockiert und die  $\pi$ -Rückbindung von den Wolframatomen zum verbrückenden Phosphinidenliganden verhindert. Die Winkel W(2)-P(1)-H(1) bzw. W(1)-P(1)-H(1) sind mit 101.0(2)° bzw. 100.0(2)° deutlich kleiner als der ideale Tetraeder-Winkel mit 109.5°.

$(\mu_2\text{-PH})$ -Phosphinidenkomplexe wie **14** sind seltene Spezies. In der Literatur sind die Komplexe  $[\text{HP}\{(\text{iPr}_4\text{C}_5\text{H})\text{Re}(\text{CO})_2\}_2]^{[48]}$ ,  $[\text{HP}\{\text{Cp}^*\text{Re}(\text{CO})_2\}_2]^{[48]}$  und  $[\text{HP}\{\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2\}_2]^{[49, 50]}$  beschrieben, in denen der verbrückende PH-Ligand durch eine 3-Zentren-4-Elektronen-Wechselwirkung nach dem Prinzip der Huttnerschen Phosphinidenkomplexe wie z.B.  $[\text{RP}\{\text{CpMn}(\text{CO})_2\}_2]^{[10]}$  (R = Phenyl, Halogen) und  $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**1a**) stabilisiert wird. Dadurch besitzen diese eine trigonal planare Geometrie am zentralen Phosphoratom. Der Komplex  $[\text{HP}\{\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2\}_2]$  wurde von *Herrmann* durch die lichtinduzierte  $\text{H}_2$ -Abspaltung aus  $[\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{PH}_3)]$  dargestellt. Im eigenen Arbeitskreis gelang die strukturelle Charakterisierung und Darstellung von  $[\text{HP}\{\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2\}_2]$  durch die Umsetzung von  $\text{Cp}^*_2\text{PCl}$  mit  $\text{K}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$  (Schema 22).



**Schema 22:** Darstellung von  $[\text{HP}\{\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2\}_2]$

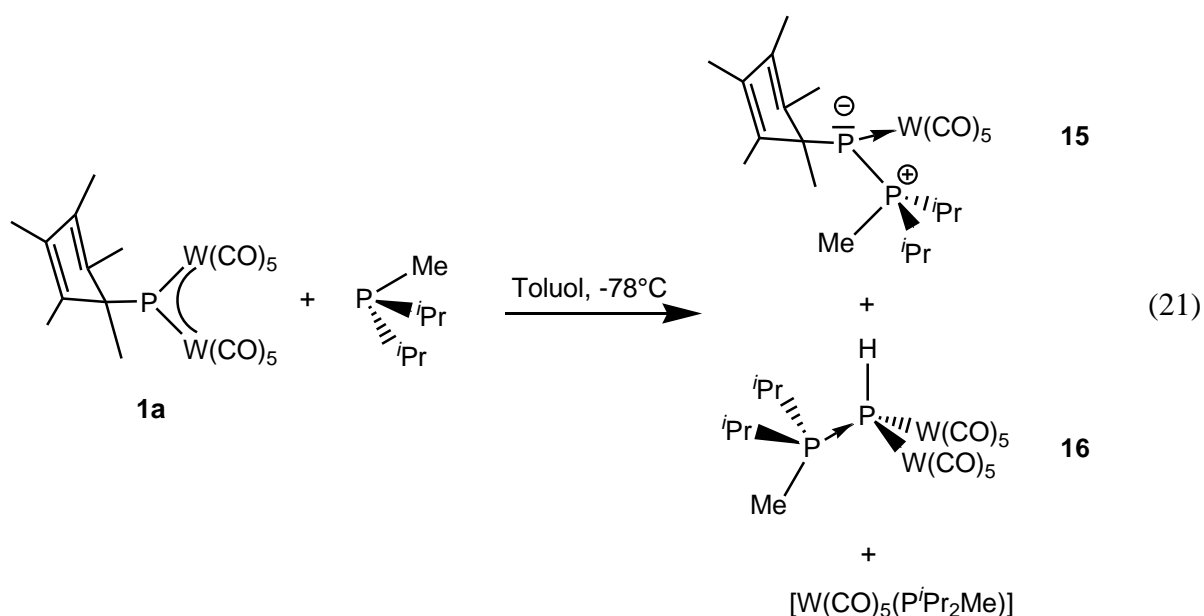
Ein weiteres Beispiel für einen  $(\mu\text{-PH})$ -Phosphinidenkomplex ist der von *Urry* beschriebene  $(\mu_3\text{-PH})$ -Komplex  $[\text{HP}\{\text{Co}(\text{CO})_4\}_2\{\text{Cr}(\text{CO})_3\}]$ ,<sup>[51]</sup> der aus  $[\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{PH}_3)]$  und  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$  dargestellt wurde (Schema 23).



**Schema 23:** Darstellung von  $[\text{HP}\{\text{Co}(\text{CO})_4\}_2\{\text{Cr}(\text{CO})_3\}]$

### 3.2.3 Die Reaktion von $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (**1a**) mit $\text{P}^i\text{Pr}_2\text{Me}$

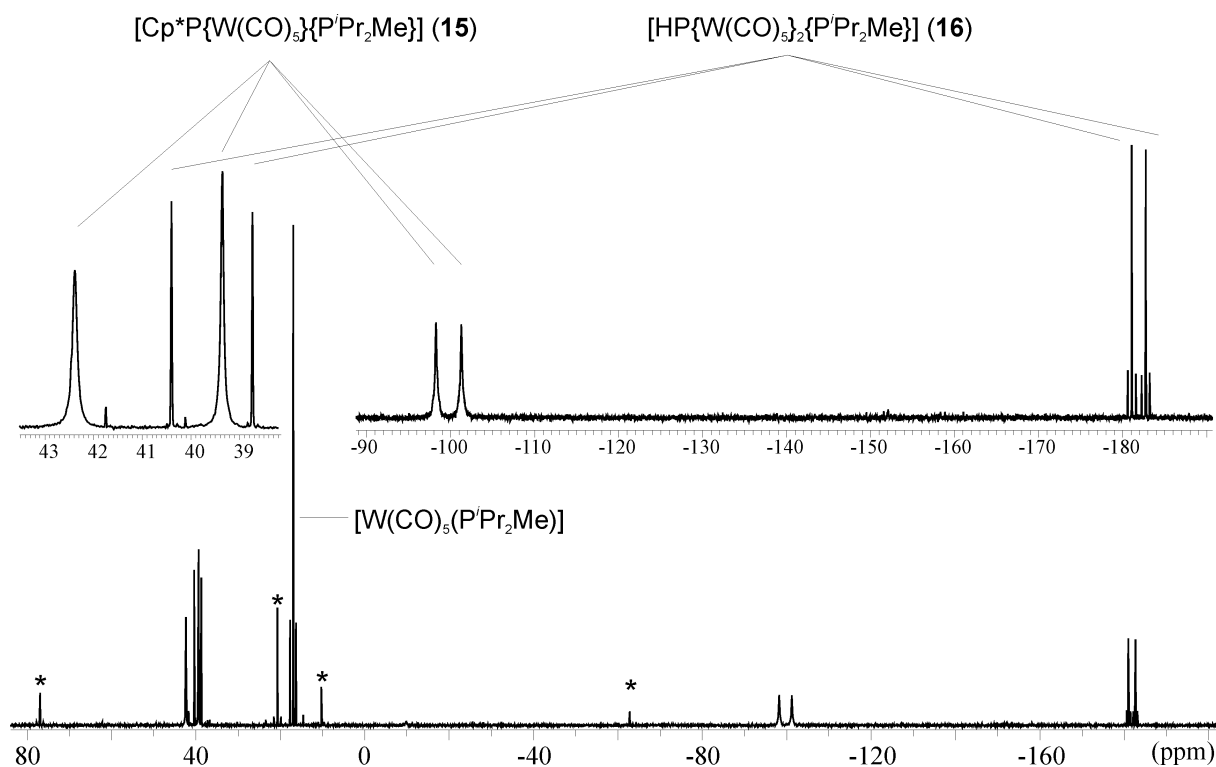
Bei der Umsetzung von  $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**1a**) mit  $\text{P}^i\text{Pr}_2\text{Me}$  bei  $-78^\circ\text{C}$  in Toluol ist zunächst keine Reaktion zu beobachten. Rührt man die Reaktionsmischung für 16 h bei Raumtemperatur vollzieht sich ein langsamer Farbwechsel von intensiv blau nach gelbbraun. Dies zeigt an, dass **1a** vollständig reagiert hat. Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der nicht flüchtigen Bestandteile der Reaktionslösung zeigt neben wenigen schwachen Signalen für nicht identifizierte Reaktionsprodukte die Signale von  $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}\{\text{P}^i\text{Pr}_2\text{Me}\}]$  (**15**),  $[\text{HP}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2\{\text{P}^i\text{Pr}_2\text{Me}\}]$  (**16**) und  $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{P}^i\text{Pr}_2\text{Me})]^\text{xi}$  mit den relativen Intensitäten 6 : 1 : 5 (Gleichung(21), Abbildung 33).



Die Komplexe **15** und **16** sind in unpolaren Lösungsmitteln schlecht löslich und können durch Übersichten der Reaktionsmischung mit *n*-Hexan als Mischung in Form von gelben Kristallen (**15**) bzw. eines orangefarbenen mikrokristallinen Feststoffes (**16**) erhalten werden. Im EI-Massenspektrum dieser Mischung ist der Molekülionenpeak von **15** bzw. **16** bei  $m/z = 622.0$  bzw.  $m/z = 811.7$  jeweils mit dem erwarteten Isotopenmuster detektierbar.

<sup>xi</sup> Zur Identifizierung des Signals wurde eine Lösung von  $[\text{W}(\text{CO})_5\text{P}^i\text{Pr}_2\text{Me}]$  aus  $[\text{W}(\text{CO})_5\text{thf}]$  und  $\text{P}^i\text{Pr}_2\text{Me}$  hergestellt. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum dieser Lösung und das der Reaktionsmischung nach Gleichung (21) zeigt das Signal für  $[\text{W}(\text{CO})_5\text{P}^i\text{Pr}_2\text{Me}]$  bei  $\delta = 16.9$  ppm (s,  $^1J_{\text{P,W}} = 232$  Hz).

**15** zeigt im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zwei Dubletts bei  $\delta = 40.8$  ppm und  $\delta = -99.8$  ppm die jeweils eine große  $^1J_{\text{P,P}}$ -Kopplungskonstante von 490 Hz aufweisen, wie sie bei Diphosphenen üblich sind.<sup>[37]</sup> Beide Signale sind verbreitert, sodass keine Kopplung zum benachbarten Wolframatom sichtbar ist (Abbildung 33).



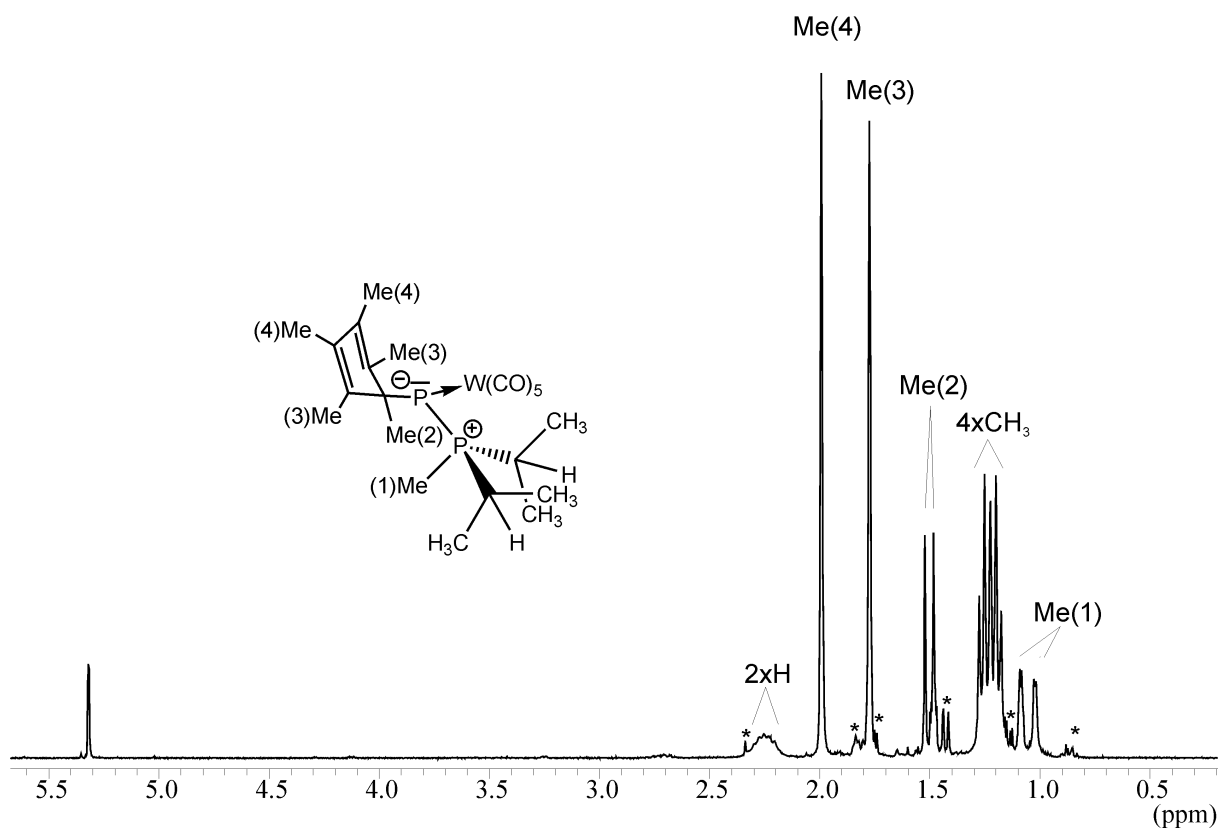
**Abbildung 33:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktion von **1a** mit  $\text{P}^i\text{Pr}_2\text{Me}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 K).

Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt **16** ein mit **14** (vgl. Abschnitt 3.2.2) vergleichbares Signalmuster. Die Phosphoratome in **16** sind in Form zweier Dubletts eines AM-Spinsystems bei  $\delta = 40.3$  ppm und  $\delta = -182.3$  ppm mit einer  $^1J_{\text{P,P}}$ -Kopplungskonstanten von 267 Hz zu sehen (**14**:  $\delta = 37.4$  ppm (d,  $^1J_{\text{P,P}} = 260$  Hz);  $\delta = -190.7$  ppm (d,  $^1J_{\text{P,P}} = 260$  Hz,  $^1J_{\text{P,W}} = 156$  Hz)). Das Dublett bei  $\delta = -182.3$  ppm zeigt Wolframsatelliten mit einer  $^1J_{\text{P,W}}$ -Kopplungskonstanten von 156 Hz.

Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum (ohne Abbildung) wird dieses Dublett durch das phosphorgebundene Proton in ein Dublett von Dubletts mit einer  $^1J_{\text{P,H}}$ -Kopplungskonstanten von 265 Hz aufgespalten.

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **15** (Abbildung 34) wird die Methyl-Gruppe des  $\text{P}^i\text{Pr}_2\text{Me}$ -Fragments bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 1.05$  ppm als Dublett von Dubletts ( $^3J_{\text{H,P}} = 19$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}} = 3$  Hz) und die  $\text{CH}_3$ -Gruppen der *iso*-Propyl-Substituenten bei  $\delta = 1.23$  ppm als Signal mit Multiplettaufspaltung beobachtet. Die Methyl-Gruppen des  $\text{Cp}^*$ -Restes von **15** sind bei  $\delta = 1.50$  ppm (d,  $^3J_{\text{H,P}} = 12$  Hz, 3H),  $\delta = 1.77$  ppm (s, 6H) und  $\delta =$

1.99 ppm (s, 6H) sichtbar. Die zwei CH-Protonen der *iso*-Propyl-Substituenten sind als Multipllett-Signal in einem Bereich von  $\delta = 2.15\text{--}2.35$  ppm detektierbar.

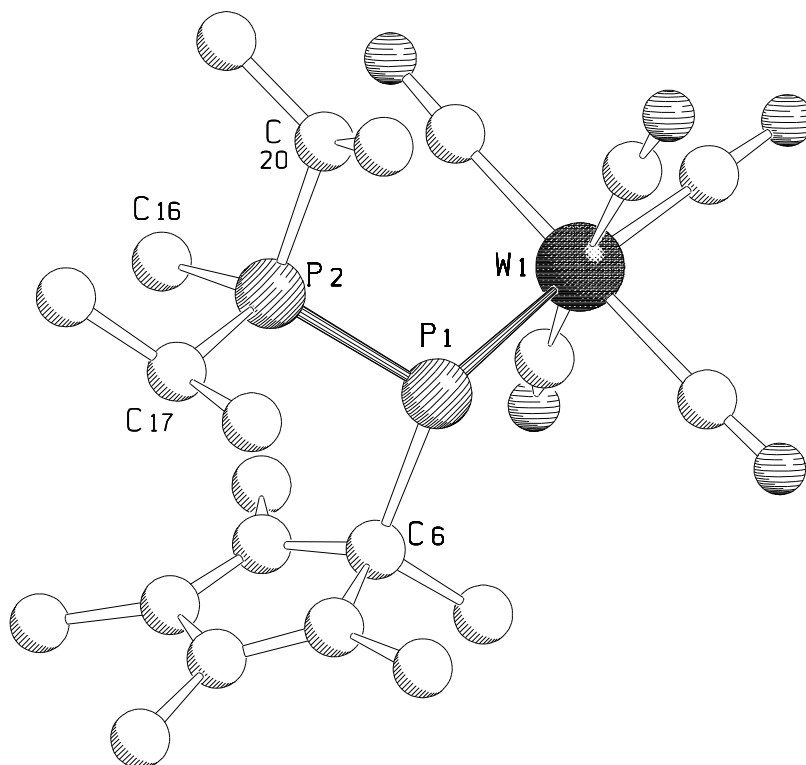


**Abbildung 34:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **15** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei 300 K (\*Verunreinigung).

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **16** werden die  $\text{CH}_3$ -Gruppen der zwei *iso*-Propyl-Substituenten bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 1.43$  ppm ( $^3J_{\text{H,P}} = 7$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}} = 1$  Hz) bzw.  $\delta = 1.48$  ppm ( $^3J_{\text{H,P}} = 7$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}} = 2$  Hz) als Dublett von Dubletts beobachtet. Die Methyl-Gruppe des  $\text{P}^i\text{Pr}_2\text{Me}$ -Fragments ist bei  $\delta = 1.76$  ppm ( $^2J_{\text{H,P}} = 11$  Hz,  $^3J_{\text{H,P}} = 3$  Hz) als Dublett von Dubletts zu sehen. Die zwei CH-Protonen der *iso*-Propyl-Substituenten sind als Multipllett-Signal bei  $\delta = 2.72$  ppm detektierbar. Das phosphorgebundene Proton in **16** erscheint im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 3.69$  ppm als Dublett von Dubletts ( $^1J_{\text{H,P}} = 265$  Hz,  $^2J_{\text{H,P}} = 5$  Hz). Analog zu **14** ist an der Basis dieses Signals die Kopplung zu den Wolframatomten der zwei  $[\text{W}(\text{CO})_5]$ -Fragmente zu erkennen ( $^2J_{\text{H,W}} = 3$  Hz).

### 3.2.3.1 Die Molekülstruktur von $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}\{\text{P}^i\text{Pr}_2\text{Me}\}]$ (**15**)

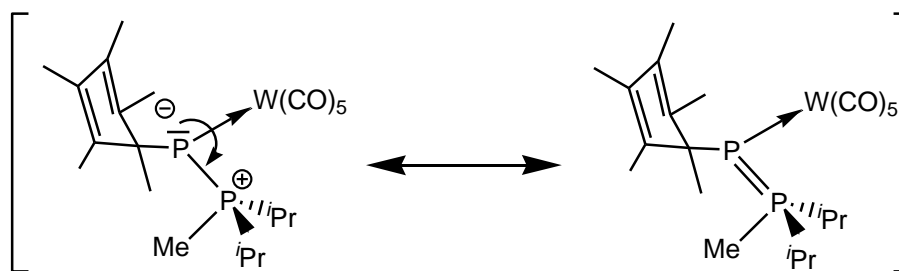
Aus Toluol/n-Hexan erhält man bei Raumtemperatur für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **15** in Form hellgelber Plättchen. Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 35 wiedergegeben.



**Abbildung 35:** Molekülstruktur von **15** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: W(1)-P(1) 2.6363(11), P(1)-P(2) 2.1631(16), P(1)-C(6) 1.929(4), P(2)-C(16) 1.819(5), P(2)-C(17) 1.838(4), P(2)-C(20) 1.851(4); W(1)-P(1)-P(2) 111.39(5), W(1)-P(1)-C(6) 117.31(14), P(2)-P(1)-C(6) 103.10(14), P(1)-P(2)-C(16) 118.45(17), P(1)-P(2)-C(17) 112.38(14), P(1)-P(2)-C(20) 104.69(17), C(16)-P(2)-C(17) 104.1(2), C(16)-P(2)-C(20) 105.5(2), C(17)-P(2)-C(20) 111.7(2).

Zentrales Strukturelement in **15** ist eine verkürzte P-P-Einfachbindung (2.163(1) Å) zwischen den Atomen P(1) und P(2), die als P-P-Doppelbindung mit zwitterionischem Charakter verstanden werden kann. Diese wird zwischen dem Phosphiniden-Fragment  $\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}$  und dem Phosphan  $\text{P}^i\text{Pr}_2\text{Me}$  aufgespannt, wie es die beiden nachfolgend formulierten mesomeren Grenzstrukturen verdeutlichen (Schema 24).

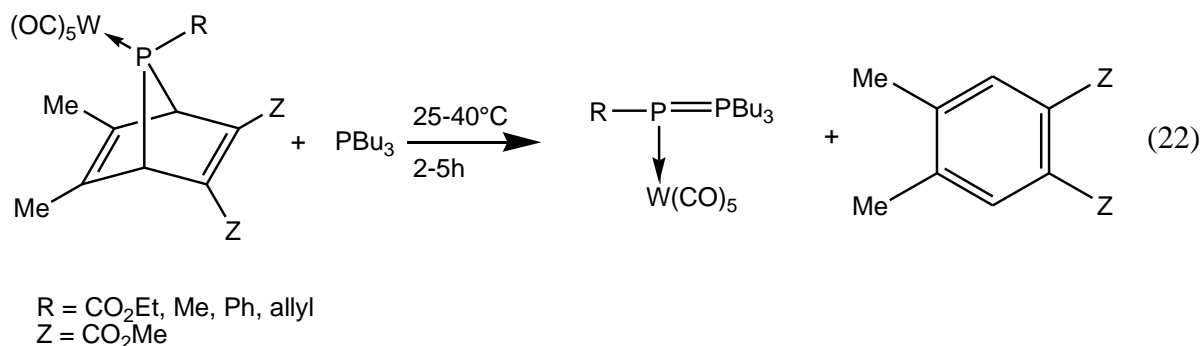




**Schema 24:** Mesomere Grenzstrukturen von **15**.

Durch die Koordinationszahl 4 liegt eine verzerrt-tetraedrische Geometrie am Atom P(2) vor. Die Bindungswinkel um P(2) liegen zwischen  $104.1(2)^\circ$  (C(16)-P(2)-C(17)) und  $118.45(17)^\circ$  (P(1)-P(2)-C(16)). Das Atom P(1) besitzt die Koordinationszahl 3. Es ist von P(2), C(6) und W(1) pyramidal umgeben, da das Phosphiniden-Fragment formal ein freies Elektronenpaar besitzt. Die Bindungswinkel um P(1) liegen zwischen  $103.10^\circ$  (P(2)-P(1)-C(6)) und  $117.31(14)^\circ$  (W(1)-P(1)-C(6)). Die P-C-Bindungslängen im  $P^iPr_2Me$ -Fragment liegen mit  $1.819(5) \text{ \AA}$  (P(2)-C(16)),  $1.838(4) \text{ \AA}$  (P(2)-C(17)) und  $1.851(4) \text{ \AA}$  (P(2)-C(20)) im Bereich von P-C-Einfachbindungen. Dagegen ist die P-C-Bindung P(1)-C(6) im Phosphiniden-Fragment  $Cp^*P\{W(CO)_5\}$  mit  $1.929(4) \text{ \AA}$  etwas aufgeweitet. Auch die P(1)-W(1)-Bindung ( $2.636(1) \text{ \AA}$ ) ist im Vergleich mit Komplexen des Typs  $[W(CO)_5PR_3]$  ( $2.491(2) \text{ \AA}$  in  $[(CO)_5W(PH_3)]^{[30]}$  bzw.  $2.544(1) \text{ \AA}$  in  $[(CO)_5W(PPh_3)]^{[43]}$ ) etwas länger.

Phosphanyl-Phosphiniden-Komplexe dieses Typs wurden von *Mathey et al.* durch die Reaktion von Phosphanorbornadien-Derivaten mit Trialkyl-Phosphanen nach Gleichung (22) dargestellt.<sup>[52]</sup> Dabei wird der Phosphinidenkomplex  $[R-P\{W(CO)_5\}]$  *in situ* freigesetzt (vgl. Abschnitt 1.1).



Diese Verbindungen wurden hauptsächlich durch Massenspektrometrie und  $^{31}P$ -NMR-Spektroskopie charakterisiert. Die gefundenen chemischen Verschiebungen des Phosphiniden-Fragments ( $-100$  bis  $-145$  ppm) bzw. des Phosphan-Fragments ( $+31$  ppm bis

+40 ppm) sowie die großen  $^1J_{P,P}$ -Kopplungskonstanten (370 Hz bis 440 Hz) stimmen gut mit den in **15** gefundenen überein.

Strukturell konnte ein stabileres Carbonsäure-Derivat ( $R = CO_2Et$ ) charakterisiert werden, in dem die P-P-Bindungslänge von 2.156(2) Å sowie die anderen Bindungsparameter gut mit den in **15** gefundenen übereinstimmen. Die Autoren interpretierten die Bindungsverhältnisse in  $[EtO_2CP\{W(CO)_5\}\{PBU_3\}]$  ebenfalls als Zwitterion mit Doppelbindungsanteilen.<sup>[52]</sup>

### 3.3 Photolytische Reaktivität von $[Cp^*E\{W(CO)_5\}_2]$ (E = P, As) gegenüber $Mes^*P=PMes^*$ ( $Mes^* = 2,4,6$ -tri-*tert*-Butylphenyl)

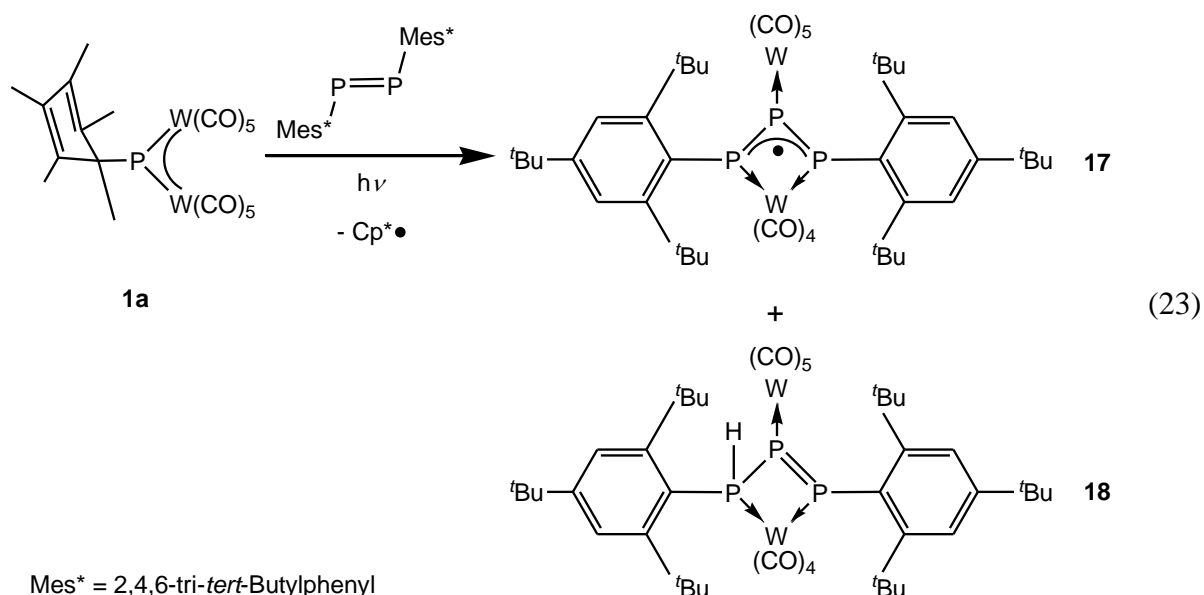
Die Umsetzung von  $[Cp^*E\{W(CO)_5\}_2]$  (**1**) (E = P, As) in Gegenwart des Diphosphens  $Mes^*P=PMes^*$  in siedendem Toluol führte zu keiner Reaktion, da die thermisch aus **1** erzeugten Intermediate  $[Cp^*(CO)_2W\equiv P\rightarrow W(CO)_5]$  (**C**) und  $[Cp^*(CO)_2W\equiv As\rightarrow W(CO)_5]$  (**G**) gegenüber  $Mes^*P=PMes^*$  inert sind.

Im  $^{31}P$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung von **1a** mit  $Mes^*P=PMes^*$  erkennt man neben den Signalen der reinen Thermolyseprodukte von **1a** ( $[(CO)_3W(\eta^5-C_5Me_4CH_2)P(H)W(CO)_5]$  (**B**):  $\delta = -327$  ppm ( $^1J_{P,W} = 203$  bzw. 75 Hz,  $^1J_{P,H} = 295$  Hz),  $[Cp^*_2(CO)_4W_2(\mu, \eta^2: \eta^1-P_2\{W(CO)_5\})]$  (**D**):  $\delta = -200$  ppm (breit)) das Signal des nicht umgesetzten Diphosphens bei  $\delta = 489.9$  ppm.

Wie bereits in der Einleitung beschrieben, lässt sich der  $\sigma$ -gebundene  $Cp^*$ -Substituent in **1a** und **1b** unter photolytischen Reaktionsbedingungen durch homolytische Öffnung der Kohlenstoff-Element-Bindung abspalten. Deshalb sollte im Weiteren die Reaktion des photolytisch erzeugten Intermediats  $[\bullet E\{W(CO)_5\}_2]$  (E = P, As) mit dem Diphosphen  $Mes^*P=PMes^*$  untersucht und die Folgechemie der entstandenen Reaktionsprodukte studiert werden.

### 3.3.1 Photolyse von $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (**1a**) in Gegenwart von $\text{Mes}^*\text{P}=\text{PMes}^*$

Bestrahlt man eine äquimolare Lösung von  $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**1a**) und  $\text{Mes}^*\text{P}=\text{PMes}^*$  in Toluol fünf Stunden mit UV-Licht so beobachtet man eine langsame Farbveränderung der Reaktionsmischung von dunkelblau nach dunkelgrün. Nach dünnschichtchromatographischer Aufarbeitung des Reaktionsgemisches können die Komplexe  $[(\text{CO})_5\text{W}(\mu, \eta^1: \eta^1: \eta^1\text{-P}_3\text{Mes}^*_2)\text{W}(\text{CO})_4]$  (**17**) und  $[(\text{CO})_5\text{W}(\mu, \eta^1: \eta^1: \eta^1\text{-P}_3(\text{H})\text{Mes}^*_2)\text{W}(\text{CO})_4]$  (**18**), die als dunkelgrün und dunkelblau gefärbte Zonen sichtbar sind, in mäßigen Ausbeuten als schwarze kristalline Feststoffe isoliert werden (Gleichung (23)).



Beide Verbindungen sind in allen üblichen organischen Lösungsmitteln sehr gut löslich. Als Feststoffe können **17** und **18** für mehrere Tage an Luft gelagert werden. Während **18** auch in Lösung luftstabil ist, zersetzt sich **17** in Lösung unter Einwirkung von Umgebungsluft innerhalb von wenigen Stunden. Die Komplexe **17** und **18** zeigen im EI-Massenspektrum jeweils einen Molekülionenpeak bei  $m/z = 1204$ . In beiden Spektren stimmt das Isotopenmuster des entsprechenden Peaks mit dem für Verbindung **18** erwarteten überein. Es ist möglich, dass Verbindung **17** während der Messung zu **18** weiterreagiert.

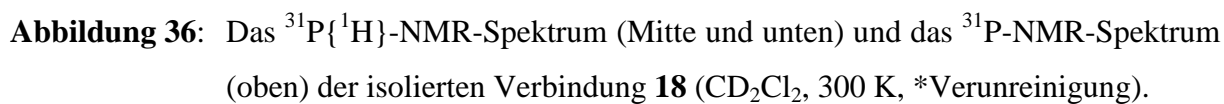
Das IR-Spektrum von **17** zeigt im Bereich der CO-Valenzschwingungen sechs Banden bei 2076, 2023, 1995, 1959, 1944 und  $1914\text{ cm}^{-1}$ , die durch Überlagerung bzw. Schwingungskopplung der  $[\text{W}(\text{CO})_5]$ -Gruppe mit lokaler  $C_{4v}$ -Symmetrie und der  $[\text{W}(\text{CO})_4]$ -

Gruppe mit lokaler  $C_{2V}$ -Symmetrie zustande kommen. Im Bereich der CO-Valenzschwingungen zeigt das IR-Spektrum von **18** sechs Banden bei 2075, 2019, 1960, 1938, 1925 und 1908  $\text{cm}^{-1}$ .

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **18** zeigt die Signale der *para*-ständigen *tert*-Butyl-Gruppen der zwei Supermesitylsubstituenten bei  $\delta = 1.30$  ppm und  $\delta = 1.32$  ppm. Die Protonen der *ortho*-ständigen *tert*-Butyl-Gruppen zeigen eine Resonanz bei  $\delta = 1.67$  ppm und  $\delta = 1.68$  ppm. Das Signal des phosphorgebundenen Protons ist bei  $\delta = 6.89$  ppm als Dublett von Dubletts von Dubletts sichtbar ( $^1J_{\text{H,P}} = 346$  Hz,  $^2J_{\text{H,P}} = 20$  Hz,  $^3J_{\text{H,P}} = 9$  Hz).

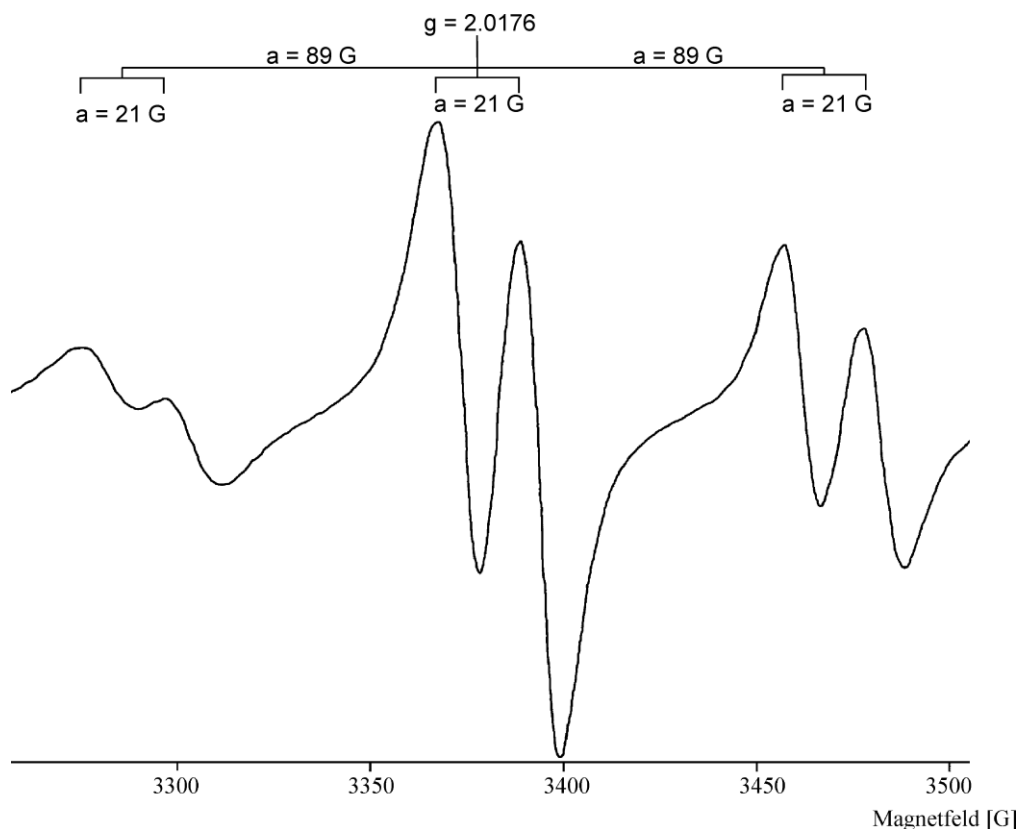
Die drei Phosphoratome in **18** erzeugen ein AMX-Spinsystem. Deshalb spalten im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **18** die Signale der Phosphoratome  $\text{P}_\text{A}$ ,  $\text{P}_\text{M}$  und  $\text{P}_\text{X}$  jeweils zu einem Dublett von Dubletts auf. Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von **18** ist in Abbildung 36 wiedergegeben. Das Phosphoratom der PH-Gruppe ( $\text{P}_\text{X}$ ) besitzt eine chemische Verschiebung von  $-62.4$  ppm. Die Kopplungskonstanten zu den zwei benachbarten Phosphoratomen betragen  $^1J_{\text{P,P}} = 132$  Hz bzw.  $^2J_{\text{P,P}} = 100$  Hz. Die Kopplung zum koordinierten  $[\text{W}(\text{CO})_4]$ -Fragment beträgt  $^1J_{\text{P,W}} = 196$  Hz und ist in Form von Wolfram-Satelliten sichtbar. Die an der Doppelbindung beteiligten Phosphoratome sind auf Grund der Entschirmung durch das  $\pi$ -System zu tiefem Feld verschoben. Das mittlere Phosphoratom  $\text{P}_\text{M}$  der Dreierkette besitzt eine chemische Verschiebung von  $382.4$  ppm und koppelt zu den benachbarten Phosphoratomen mit den  $^1J_{\text{P,P}}$ -Kopplungskonstanten von  $271$  bzw.  $132$  Hz. Das terminale Phosphoratom  $\text{P}_\text{A}$  der Doppelbindung besitzt eine Resonanz bei  $450.6$  ppm und spaltet mit  $271$  bzw.  $100$  Hz zu einem Dublett von Dubletts auf. Die Kopplung zum  $[\text{W}(\text{CO})_4]$ -Fragment beträgt hier  $^1J_{\text{P,W}} = 232$  Hz.

Im protonengekoppelten  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von **18** spaltet das Signal der PH-Gruppe  $\text{P}_\text{X}$  in ein weiteres Dublett auf. Hier findet man die  $^1J_{\text{H,P}}$ -Kopplungskonstante von  $346$  Hz. Auch die Signale bei  $382.4$  ppm und  $450.6$  ppm koppeln mit  $19$  bzw.  $8$  Hz zum phosphorgebundenen Wasserstoffatom.



Auf Grund der paramagnetischen Natur von **17** kommt es zu einer starken Linienverbreiterung in den NMR-Spektren der Verbindung. Somit ist im Bereich von  $-600$  ppm bis  $1400$  ppm kein  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signal und von  $+100$  bis  $-100$  ppm kein  $^1\text{H}$ -NMR-Signal zu beobachten.

Moleküle mit ungepaarten Elektronen können jedoch gut mit Hilfe der ESR-Spektroskopie<sup>xii</sup> untersucht werden.



**Abbildung 37:** Das ESR-Spektrum einer Lösung von **17** in Toluol bei Raumtemperatur. ESR-Parameter: Mikrowellen-Frequenz 9.65 GHz; Mikrowellen-Leistung 2 mW, Verstärkung  $1 \times 10^5$ .

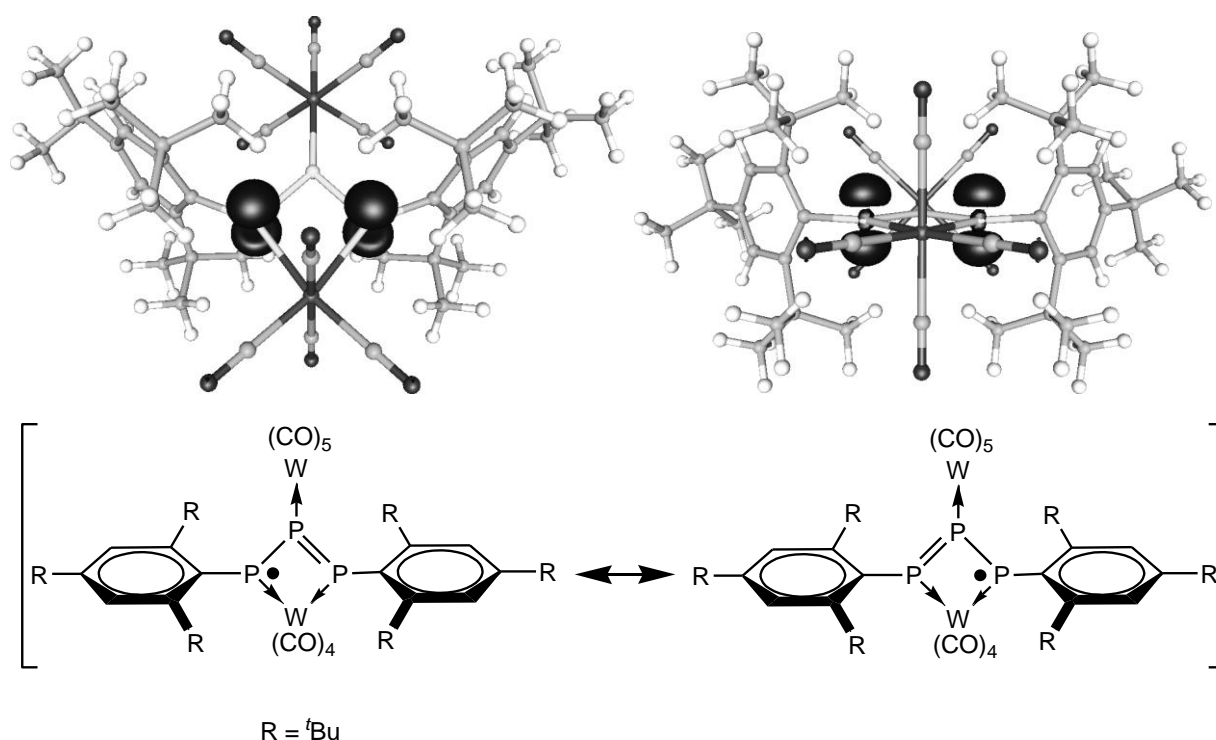
Das ESR-Spektrum einer Lösung von **17** in Toluol bei Raumtemperatur (Abbildung 37) zeigt ein Dublett eines Triplets mit einem g-Faktor von 2.0176 (ermittelt auf Millimeterpapier.) Dieser Wert ist leicht größer als für rein organisch zentrierte Radikale üblich ( $g \approx g_e = 2.0023$ ;  $g_e = g$ -Wert des freien Elektrons),<sup>[53]</sup> was auf einen geringfügigen Metallbeitrag zum SOMO schließen lässt. Der g-Tensor ist in Komplex **17** scheinbar anisotrop, was eine asymmetrische Form des Resonanzsignals zur Folge hat. Die  $^{31}\text{P}$  ( $I = 1/2$ ) Hyperfeinkopplungskonstanten (hfc) betragen  $a_{\text{P(terminal)}} = 89.1 \text{ G}$  und  $a_{\text{P(zentral)}} = 21.1 \text{ G}$ . Theoretische Betrachtungen (siehe Abschnitt 3.3.1.1) bestätigen dieses Hyperfeinkopplungsmuster. Die Spindichte ist mit einer

<sup>xii</sup> Elektronen-Spin-Resonanz-Spektroskopie (ESR, bzw. EPR = 'Electron Paramagnetic Resonance') Strahlungsenergie (Mikrowellen) entspricht der Energieaufspaltung durch das Magnetfeld:  $h \cdot \nu = g \cdot \mu_B \cdot B_z$   $h$  = Plancksches Wirkungsquantum;  $\nu$  = Frequenz d. Mikrowellenstrahlung;  $B$  = Magnetfeldstärke;  $\mu_B$  = Bohrsches Magneton;  $g$  = Proportionalitätskonstante (für das freie Elektron:  $g = g_e = 2.0023$ ).

hohen Wahrscheinlichkeit an den beiden terminalen Phosphoratomen lokalisiert, was eine Tripletttaufspaltung zur Folge hat. Die Dublett-Feinaufspaltung entspricht der Kopplung des ungepaarten Elektrons mit dem benachbarten zentralen P-Atom, sodass entgegen den quantenmechanischen Berechnungen auch dieses P-Atom einen geringen Beitrag zum SOMO leistet.

### 3.3.1.1 Quantenmechanische Berechnungen zu $[(\text{CO})_5\text{W}(\mu, \eta^1: \eta^1: \eta^1\text{-P}_3\text{Mes}^*)_2\text{W}(\text{CO})_4]$ (**17**)

Um die elektronische Situation im radikalischen Triphosphaallylkomplex **17** besser verstehen zu können, wurde von M. Sierka<sup>xiii</sup> die Spindichte für dieses Molekül berechnet. Es zeigt sich, dass das ungepaarte Elektron mit einer Wahrscheinlichkeit von je 0.5 über die zwei terminalen Phosphoratome des  $\pi$ -Systems im Molekül delokalisiert ist, was anhand zweier mesomerer Grenzstrukturen sehr gut zu beschreiben ist (Abbildung 38).



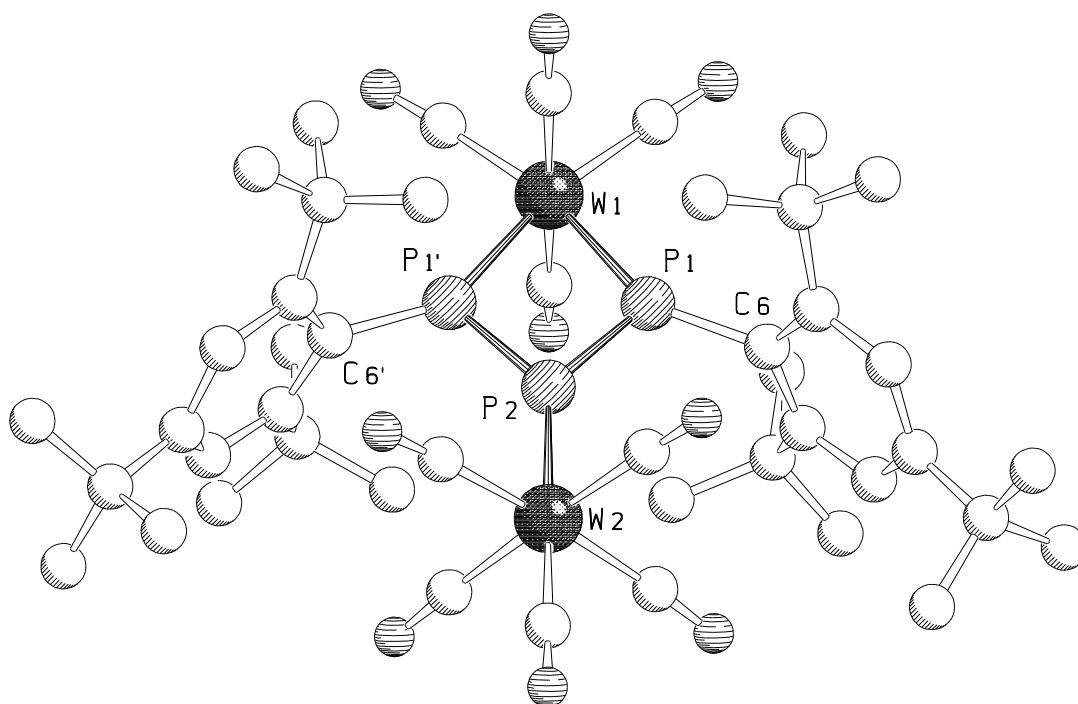
**Abbildung 38:** Isosurface plot der berechneten (BP86/TZVP) Spindichte (oben) und die dazugehörigen mesomeren Grenzstrukturen (unten) von **17**

<sup>xiii</sup> Dr. Marek Sierka, Institut für Theoretische Chemie der Humboldt Universität zu Berlin.

Die berechnete Struktur von **17** zeigt weiterhin, dass die Phenylringe orthogonal zur P-P-P-Ebene des Allylsystems stehen. Damit ist das konjugierte  $\pi$ -System unterbrochen und das ungepaarte Elektron kann nicht über das gesamte Molekül delokalisiert werden.

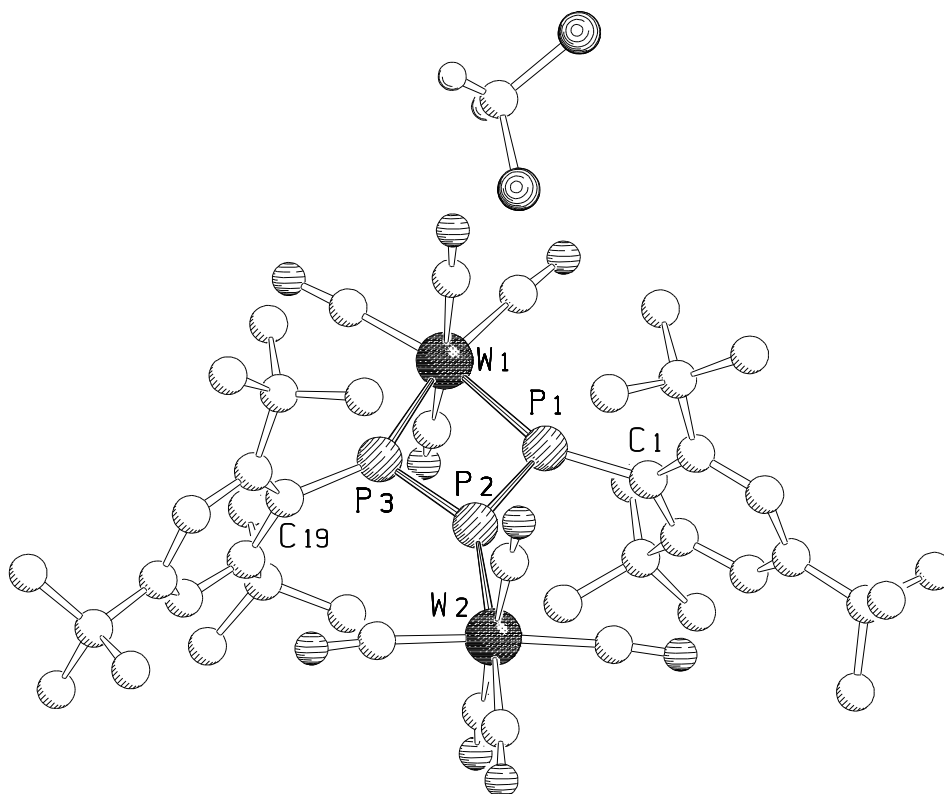
### 3.3.1.2 Die Molekülstruktur von $[(\text{CO})_5\text{W}(\mu, \eta^1: \eta^1\text{-P}_3\text{Mes}^*_2)\text{W}(\text{CO})_4]$ (**17**)

Verbindung **17** kristallisiert aus *n*-Hexan bzw.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  in unterschiedlichen Raumgruppen. Aus *n*-Hexan erhält man bei  $-25^\circ\text{C}$  für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle in Form braunschwarzer Prismen. Darin liegt **17** in der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$  mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle vor. Aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  erhält man bei  $-25^\circ\text{C}$  Einkristalle von  $\mathbf{17} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  in Form dunkelgrüner Nadeln.  $\mathbf{17} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle und einem Molekül  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  pro Formeleinheit. Die Molekülstrukturen von **17** bzw.  $\mathbf{17} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  sind in Abbildung 39 bzw. Abbildung 40 dargestellt.



**Abbildung 39:** Molekülstruktur von **17** im Kristall.





**Abbildung 40:** Molekülstruktur von **17 · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>** im Kristall.

**Tabelle 4:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **17** und **17 · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>**.

<b>17</b>		<b>17 · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub></b>	
W(1)-P(1/1')	2.4682(7)	W(1)-P(1/3)	2.489(2) 2.466(2)
W(2)-P(2)	2.4710(11)	W(2)-P(2)	2.441(2)
P(1/1')-P(2)	2.1122(10)	P(1)-P(2) P(2)-P(3)	2.099(3) 2.105(3)
P(1/1')-C(6/6')	1.835(3)	P(1)-C(1) P(3)-C(19)	1.831(8) 1.838(9)
W(1)-P(1)-P(2)	103.46(3)	W(1)-P(1/3)-P(2)	102.31(10) 102.90(1)
P(1)-W(1)-P(1')	69.53(2)	P(1)-W(1)-P(3)	69.88(7)
P(1)-P(2)-P(1')	83.56(5)	P(1)-P(2)-P(3)	84.91(11)
W(1)-P(1/1')-C(6/6')	147.44(9)	W(1)-P(1/3)-C(1/19)	148.5(3) 145.4(3)
P(2)-P(1/1')-C(6/6')	108.93(9)	P(2)-P(1/3)-C(1/19)	109.0(3) 111.7(3)
$\varphi^{\text{xiv}}$ (Mes*-P <sub>3</sub> )	85.71(6)	$\varphi$ (Mes*-P <sub>3</sub> )	89.535 88.591
$\Theta^{\text{xv}}$ (P(1)-P(2)-P(1')-W(1))	0.00(3)	$\Theta$ (P(1)-P(2)-P(3)-W(1))	0.105(2) 0.116(2)

<sup>xiv</sup>  $\varphi$  bezeichnet den Diederwinkel der Phenylringe der Mes\*-Substituenten gegenüber der Ebene P(1)-P(1')-P(2)-W(1)

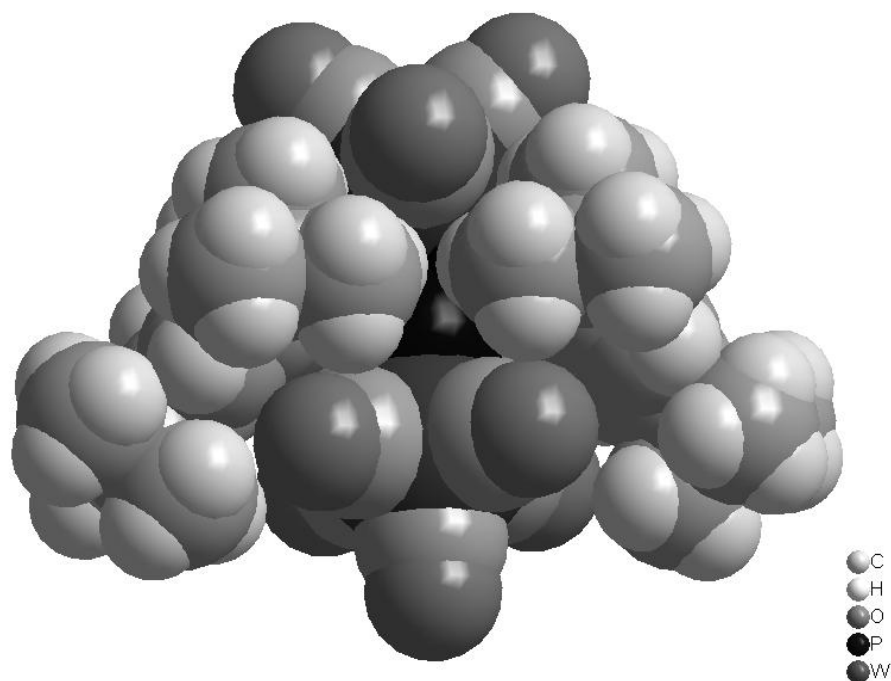
<sup>xv</sup>  $\Theta$  bezeichnet die Abweichung von einer besten Ebene P(1)-P(1')-P(2)-W(1)

Das zentrale Strukturmotiv in Verbindung **17** ist ein mit zwei Supermesitylresten substituiertes Triphosphaallylgerüst, das über die beiden freien Elektronenpaare der terminalen Phosphoratome an ein  $[\text{W}(\text{CO})_4]$ -Fragment koordiniert. Das zentrale Phosphoratom des Allylsystems koordiniert über sein freies Elektronenpaar an eine  $[\text{W}(\text{CO})_5]$ -Gruppe. In Komplex **17** liegen die sieben in Abbildung 39 nummerierten Atome (P(1), P(1'), C(6), C(6'), P(2), W(1), W(2)) in einer Ebene ( $\angle(\text{P}(1)\text{--P}(2)\text{--P}(1')\text{--W}(1)) = 0.00(3)^\circ$ ). Die Hälfte des Moleküls wird in der Kristallstruktur durch eine Spiegelebene durch die Atome W(1), P(2) und W(2) und die senkrecht zur Phosphaallyl-Ebene stehenden Carbonyl-Liganden generiert. Die P-P-Bindungslängen liegen mit  $2.112(2) \text{ \AA}$  zwischen einer Einfachbindung ( $\beta\text{-P}_4$ :  $2.20 \text{ \AA}^{[36]}$ ) und einer Doppelbindung (die berechnete Bindungslänge für  $\text{H--P=P--H}$  beträgt  $2.004 \text{ \AA}^{[37]}$ ), was sehr gut zu der Bindungsordnung von 1.5 eines Allylsystems passt. Der Bindungswinkel an P(2) im Triphosphaallylsystem beträgt  $83.56(5)^\circ$ . Dies spricht dafür, dass bei den Bindungen, die von P(2) ausgehen, vorwiegend p-Orbitale beteiligt sind (Separation der s- und p-Orbitale). Für ein organisches Allylsystem würde man einen Winkel um  $120^\circ$  erwarten ( $\text{sp}^2$ -Hybridisierung). Auch die Bindungswinkel an P(1) bzw. P(1') zu den Supermesitylsubstituenten (C(6) bzw. C(6')) und P(2) sind mit  $108.93(9)^\circ$  deutlich kleiner, als man für ein  $\text{sp}^2$ -hybridisiertes Atom erwarten würde.

Der W(1)–P(1)- bzw. der W(1)–P(1')-Atomabstand beträgt  $2.4682(7) \text{ \AA}$ , die W(2)–P(2)-Bindungslänge beträgt  $2.4710(11) \text{ \AA}$ . Sie liegen damit im Bereich der bekannten Bindungslängen von Wolframpentacarbonyl-Phosphan-Komplexen wie z.B. für  $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{PH}_3)]$  ( $2.491(2) \text{ \AA}^{[30]}$ ).

Es fällt auf, dass die aromatischen Systeme der Supermesitylreste mit einem Winkel von  $\phi = 85.71(6)^\circ$  nahezu orthogonal zum radikalischen Phosphaallylsystem stehen. Die Konjugation ist damit unterbrochen und das ungepaarte Elektron somit an den Phosphoratomen lokalisiert.

Kristallisiert man **17** aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , so wird eine Formeleinheit des Lösungsmittels in das Kristallgitter eingebaut. Dadurch erniedrigt sich die Symmetrie des Systems (s.o.). Die zweite Hälfte des Moleküls von **17** wird nun nicht mehr durch Symmetrie erzeugt. In **17** ·  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  liegt das ganze Molekül mit unterscheidbaren terminalen Phosphoratomen (P(1), P(3)) und unterscheidbaren Supermesitylresten in der Elementarzelle vor. Wie in Tabelle 4 verdeutlicht ist, unterscheiden sich die Bindungsparameter von **17** und **17** ·  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  nur unwesentlich. Diese geringen Abweichungen können durch Packungseffekte im Kristall entstehen.

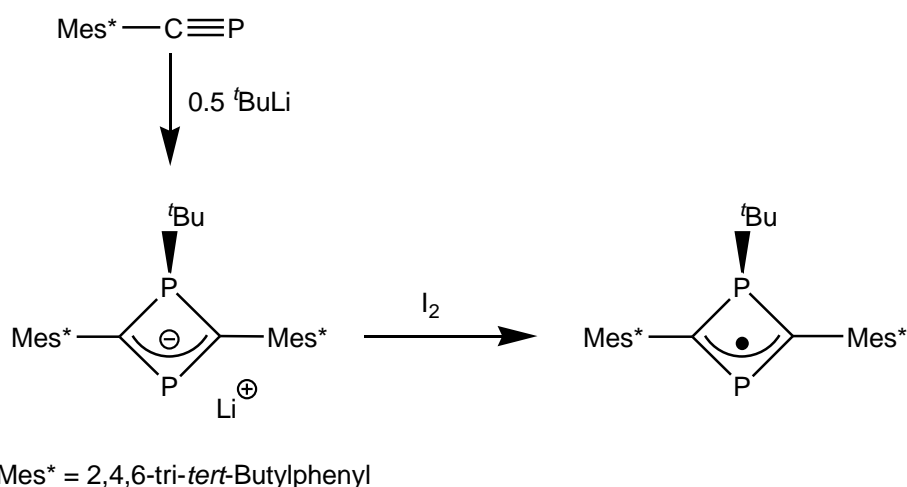


**Abbildung 41:** Darstellung der Molekülstruktur von **17** im Kalottenmodell

Betrachtet man die Molekülstruktur des Komplexes **17** in einer Darstellung im Kalottenmodell, so erkennt man, dass das radikalische Triphosphaallylzentrum vollständig von den zwei sterisch anspruchsvollen Supermesitylsubstituenten und den zwei  $[\text{W}(\text{CO})_5]$ -Gruppen abgeschirmt wird (Abbildung 41). Da die aromatischen Systeme der Supermesitylsubstituenten nahezu orthogonal zum Triphosphaallylsystem stehen, liegen von den vier *ortho-tert*-Butylgruppen jeweils zwei oberhalb und zwei unterhalb der  $\pi$ -Ebene des Heteroallylsystems.

Dieser sterische Effekt ist wahrscheinlich für die hohe Stabilität des Komplexes verantwortlich. Verbindung **17** kann als kristalliner Feststoff über mehrere Tage an Luft aufbewahrt werden, ohne Zersetzungserscheinungen zu zeigen.

*Yoshifuji* berichtete 2006 über ein luftstables 1,3-Diphosphacyclobutenyl-Radikal, das aus der Oxidation eines 1,3-Diphosphaallyl-Anions mit Iod entsteht (Schema 25).<sup>[53]</sup>

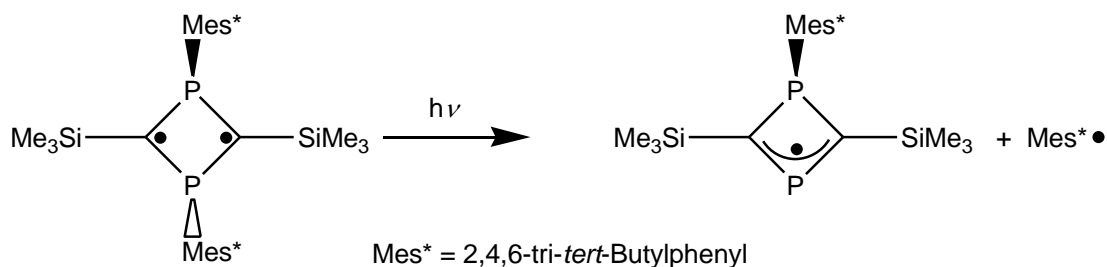


**Schema 25:** Darstellung eines 1,3-Diphosphacyclobutenyl-Radikals durch *Yoshifuji et al.*

Das 1,3-Diphosphacyclobutenyl-Radikal und der Komplex **17** besitzen mehrere strukturelle und elektronische Gemeinsamkeiten. Der Vierring im 1,3-Diphosphacyclobutenyl-Radikal besitzt einen sehr kleinen Diederwinkel von  $\Theta = 7.7^\circ$ . Der Vierring in Verbindung **17** ist mit  $\Theta = 0.00(3)^\circ$  planar. In dem von *Yoshifuji* vorgestellten radikalischen 1,3-Diphosphacyclobuten liegt ebenfalls ein allylisches  $\pi$ -System vor, bei dem die Spindichte zu 80-90% auf den terminalen Kohlenstoffatomen lokalisiert ist.<sup>[53]</sup> Im Vergleich mit Komplex **17** wird hier die Isolobalbeziehung zwischen den Fragmenten  $R_2C\cdot$  und  $RP\cdot$  deutlich.

Der wichtigste Unterschied in den beiden Verbindungen liegt jedoch darin, dass der zentrale Vierring in **17** aus rein anorganischen Atomen aufgebaut ist. Es handelt sich bei **17** im Vergleich zum 1,3-Diphosphacyclobutenyl-Radikal vielmehr um eine metallorganische Verbindung, in der ein offenkettiges Triphosphaallylradikal als zweizähniger Ligand ein  $[W(CO)_4]$ -Fragment komplexiert.

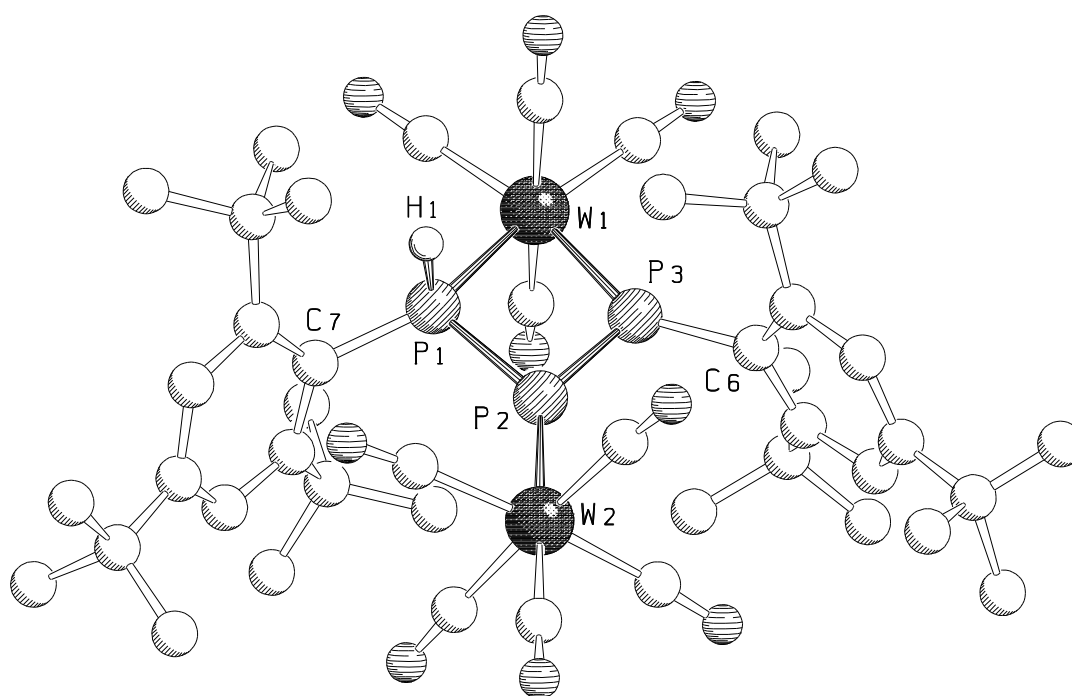
Ein weiteres 1,3-Diphosphacyclobutenyl-Radikal wurde von *Niecke* vorgestellt.<sup>[54]</sup> Dieses entsteht durch die Photolyse eines 1,3-Diphosphacyclobutan-2,4-diyls (Schema 26).



**Schema 26:** Darstellung eines 1,3-Diphosphacyclobutenyl Radikals durch *Niecke et al.*  
Analytische Daten zu dieser Verbindung sind nicht veröffentlicht.

### 3.3.1.3 Die Molekülstruktur von $[(\text{CO})_5\text{W}(\mu, \eta^1: \eta^1: \eta^1\text{-P}_3(\text{H})\text{Mes}^*_2)\text{W}(\text{CO})_4]$ (18)

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **18** erhält man aus *n*-Hexan bei  $-25^\circ\text{C}$  in Form dunkelgrüner Plättchen. Verbindung **18** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 42 wiedergegeben.



**Abbildung 42:** Molekülstruktur von **18** und im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ]: W(2)-P(2) 2.452(2), W(1)-P(1) 2.517(2), W(1)-P(3) 2.477(2), P(1)-P(2) 2.187(3), P(2)-P(3) 2.075(3), P(3)-C(6) 1.843(7), P(1)-C(7) 1.844(6) P(1)-W(1)-P(3) 69.38(6), W(1)-P(1)-P(2) 100.96(8), W(1)-P(3)-P(2) 105.63(8), P(1)-P(2)-P(3) 83.62(9), P(2)-P(3)-C(6) 107.1(2), P(2)-P(1)-C(7) 108.3(2), W(1)-P(3)-C(6) 147.1(2), W(1)-P(1)-C(7) 144.6(2).

Bei Komplex **18** handelt es sich um das am terminalen Phosphoratom P(1) protonierte Derivat von Verbindung **17**. Formal wird das ungepaarte Elektron in **17** jedoch durch ein Wasserstoffatom abgesättigt. Wie auch das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zeigt (Tiefeldverschiebung der an der Doppelbindung beteiligten Phosphoratom P(2): 382.4 ppm und P(3): 450.6 ppm, Abbildung 36) liegt in **18** eine isolierte Doppelbindung zwischen den Phosphoratomen P(2)

und P(3) vor. Die P(2)–P(3)-Bindungslänge liegt mit 2.075(3) Å im erwarteten Bereich.<sup>[37]</sup> Zwischen den Atomen P(1) und P(2) liegt eine Einfachbindung mit einer Länge von 2.187(3) Å vor. Diese ist etwas kürzer als die P-P-Einfachbindung des weißen Phosphors.<sup>[36]</sup> Der Bindungswinkel P(1)–P(2)–P(3) ist mit 83.62(9)° vergleichbar klein wie der P-P-P-Winkel in **17** (83.56(5)°). Durch die lokalisierte Doppelbindung zwischen den Atomen P(2) und P(3) wird die Symmetrie, wie sie in Komplex **17** vorliegt, aufgehoben (Tabelle 5).

**Tabelle 5:** Bindungslängen [Å] und- winkel [°] von **17**·CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und **18** im Vergleich

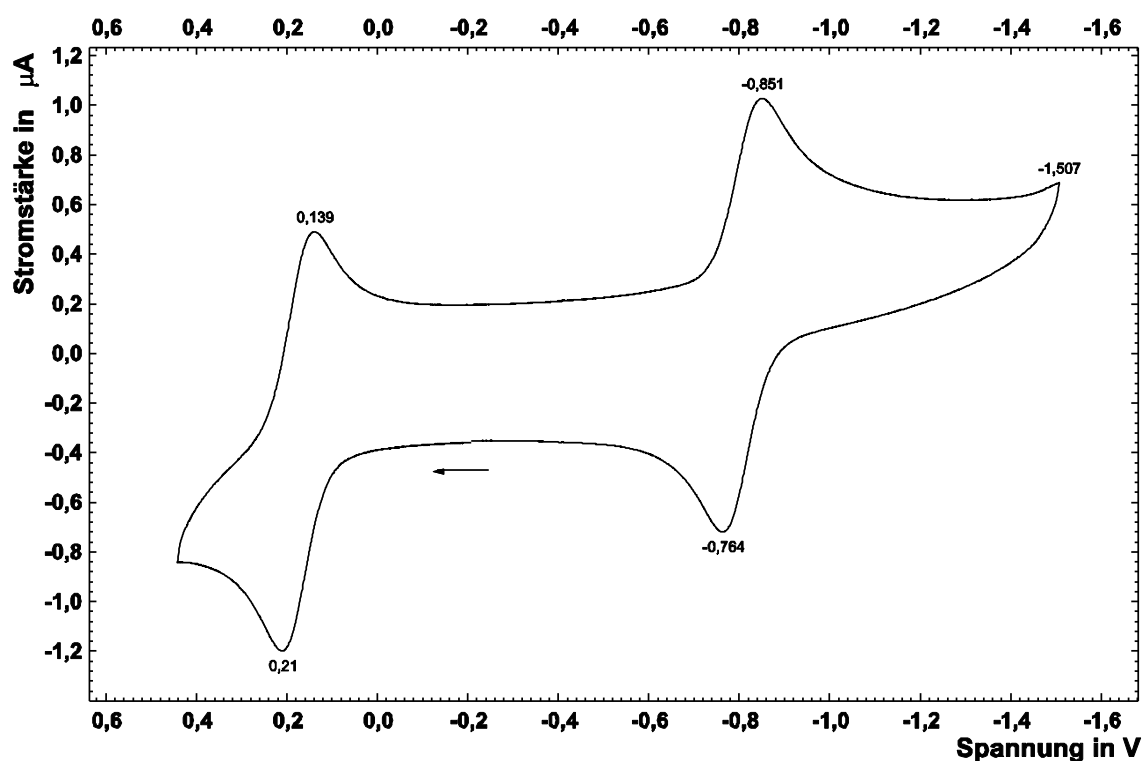
	<b>17</b> · CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	<b>18</b>
W(1)-P(1)	2.489(2)	2.517(2)
W(1)-P(3)	2.466(2)	2.477(2)
W(2)-P(2)	2.441(2)	2.452(2)
P(1)-P(2)	2.099(3)	2.187(3)
P(2)-P(3)	2.105(3)	2.075(3)
P(1)-C(7)	1.831(8)	1.844(6)
P(3)-C(6)	1.838(9)	1.843(7)
W(1)-P(1)-P(2)	102.31(10)	100.96(8)
W(1)-P(3)-P(2)	102.90(1)	105.63(8)
P(1)-W(1)-P(3)	69.88(7)	69.38(6)
P(1)-P(2)-P(3)	84.91(11)	83.62(9),
W(1)-P(1)-C(7)	148.5(3)	144.6(2)
W(1)-P(3)-C(6)	145.4(3)	147.1(2),
P(2)-P(1)-C(7)	109.0(3)	108.3(2),
P(2)-P(3)-C(6)	111.7(3)	107.1(2),
φ <sup>xvi</sup> (Mes*-P <sub>3</sub> W)	89.54 88.59	75.55 83.22
Θ <sup>xvii</sup> (P(1)-P(2)-P(3)-W(1))	0.105(2)	0.116(2)

<sup>xvi</sup> φ bezeichnet den Diederwinkel der Phenylringe des Mes\*-Substituenten gegenüber der Ebene P(1)-P(2)-P(3)-W(1)

<sup>xvii</sup> Θ bezeichnet die Abweichung von einer besten Ebene P(1)-P(2)-P(3)-W(1)

### 3.3.1.4 Elektrochemische Untersuchungen an $[(\text{CO})_5\text{W}(\mu, \eta^1: \eta^1: \eta^1\text{-P}_3\text{Mes}^*_2)\text{W}(\text{CO})_4]$ (**17**)

Als elektroanalytische Untersuchungsmethode kommt der Cyclovoltammetrie eine besondere Bedeutung zu. Mit ihr können zum Beispiel Halbstufenpotentiale als thermodynamische Größen ermittelt werden, die in erster Näherung mit den Orbitalenergien des HOMO<sup>xviii</sup> und des LUMO<sup>xix</sup> korrelieren. Die elektrochemische Oxidation von **17** bewirkt die Entfernung eines Elektrons aus dem SOMO<sup>xx</sup>, während die Reduktion von **17** den Einbau eines Elektrons in dieses Orbital darstellt. In einem Cyclovoltammogramm wird der Stromfluss  $I$  [A] in Abhängigkeit von dem an der Arbeitselektrode anliegenden und linear mit der Zeit variierendem Potential  $E$  [V] aufgetragen. Das Voltammogramm in Abbildung 43 wurde bei einer Vorschubgeschwindigkeit  $v$  von 100 mV/s erhalten.



**Abbildung 43:** Cyclovoltammogramm von **17** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{NBu}_4\text{PF}_6$ , 0.2 M) bei  $v = 100$  mV/s gegen Decamethylferrocen als interner Referenz umgerechnet auf die Ferrocen/Ferrociniumskala.

<sup>xviii</sup> HOMO: **H**ighest **o**ccupied **m**olecular **o**rbital

<sup>xix</sup> LUMO: **L**owest **u**noccupied **m**olecular **o**rbital

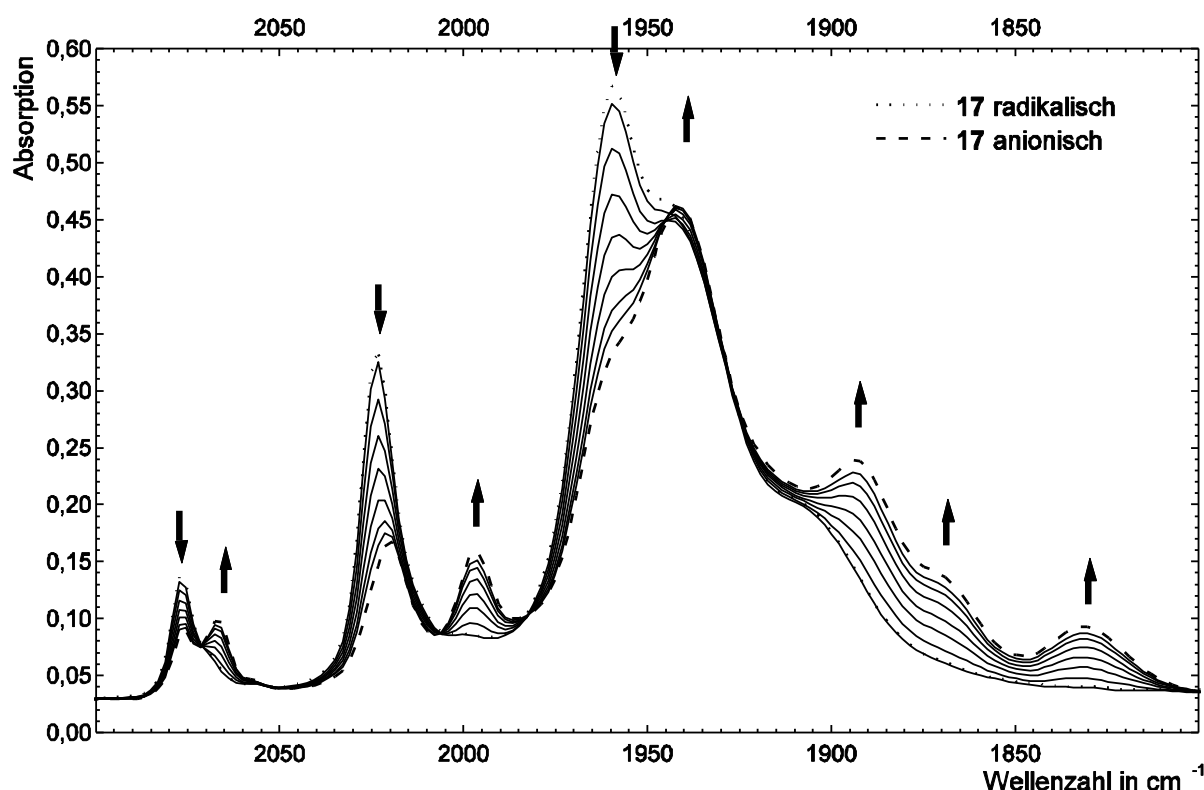
<sup>xx</sup> SOMO: **S**ingle **o**ccupied **m**olecular **o**rbital

Das Halbstufenpotential der Reduktion von Verbindung **17** zu einer anionischen Spezies liegt bei  $-0.81$  V. Dieser Reduktionsschritt kann als quasireversibel eingestuft werden. Der Peakpotentialabstand  $\Delta E_p$  beträgt  $88$  mV ( $100$  mV/s) und die Halbwertsbreite  $|E_{p,f} - E_{p,f/2}|$  beträgt  $60$  mV bei  $100$  mV/s. Diese Abweichung vom Nernstschen Verhalten ( $\Delta E_p = 59/n$  mV,  $|E_{p,f} - E_{p,f/2}| = 57/n$  mV) kann nur teilweise auf unkompensierten Lösungswiderstand zurückgeführt werden. Vermutlich wird die Elektronentransfergeschwindigkeit auch durch die strukturelle Reorganisation (Änderung von Bindungslängen und -winkeln) begrenzt. Bei höheren Vorschubgeschwindigkeiten nehmen  $\Delta E_p$  und  $|E_{p,f} - E_{p,f/2}|$  immer größere Werte an. Die erzeugte Spezies ist chemisch stabil, wie der Reversibilitätskoeffizient  $r = 1$  zeigt.

Das Halbstufenpotential der Oxidation von **17** liegt bei  $0.17$  V. Diese ist hinsichtlich ihrer Reversibilität schwieriger einzustufen. Die geringen Reversibilitätskoeffizienten  $r$  ( $0.8 - 0.9$ ) sind vermutlich auf eine schlechte Grundlinie zur Bestimmung der Peakströme des Reversepeaks zurückzuführen. Der  $r$ -Wert ändert sich nicht mit der Vorschubgeschwindigkeit. Der  $\Delta E_p$ -Wert für diese Welle ist mit  $71$  mV ebenfalls höher als für eine Nernstsche Welle zu erwarten ist. Er ist aber signifikant geringer als der  $\Delta E_p$ -Wert für die Reduktion bei gleicher Vorschubgeschwindigkeit  $v$ . Deshalb kann die Oxidation als chemisch reversibel eingestuft werden.



Beobachtet man den Verlauf der elektrochemischen Reduktion von **17** mit Hilfe der IR-Spektroskopie, so erhält man die in Abbildung 44 gezeigte Spektrenschar.



**Abbildung 44:** Carbonylbereich im IR-Spektrum von **17** bei sequentieller Änderung des Potentials von 0 bis –0.9 V.

Wie die Lagen der CO-Valenzschwingungsbanden (2076, 2023, 1959, 1944 und 1914 cm<sup>-1</sup>) zeigen, liegt am Anfang der Messung ( $U = 0$  V) die reine Verbindung **17** vor (gepunktetes Spektrum). Wird die Spannung schrittweise zu negativen Werten erhöht, so beobachtet man eine Verschiebung aller Carbonylschwingungsbanden zu kleineren Wellenzahlen, wobei die Banden des [W(CO)<sub>5</sub>]-Fragments (2 x A<sub>1</sub>, 1 x E) davon weniger betroffen sind als die Banden der [W(CO)<sub>4</sub>]-Fragmente (2 x A<sub>1</sub>, 1 x B<sub>1</sub>, 1 x B<sub>2</sub>). Die Lagen der CO-Valenzschwingungsbanden der neutralen und anionischen Spezies sowie die Zuordnung zu den Metallfragmenten sind in Tabelle 6 aufgeführt.

**Tabelle 6:** Lage der CO-Valenzschwingungsbanden der radikalischen und anionischen Spezies

Fragment	radikalisch	anionisch
[W(CO) <sub>5</sub> ]	2076, 1944	2067, 1942
[W(CO) <sub>4</sub> ]	2023, 1959, 1914	1998, 1891, 1870, 1828

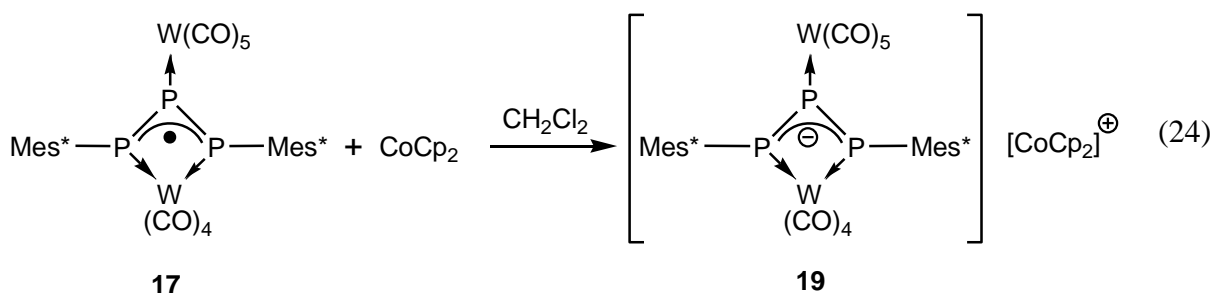
Wie erwartet stimmen die Lagen und Intensitäten der CO-Valenzschwingungsbanden am Ende der Messreihe ( $U = -0.9$  V) sehr genau mit dem Spektrum für das chemisch erzeugte Anion  $[(\text{CO})_5\text{W}(\mu, \eta^1: \eta^1: \eta^1\text{-Mes}^*\text{P}_3)\text{W}(\text{CO})_4]^-$  überein (Abschnitt 3.3.1.5).

Im IR-Spektrum sieht man, dass bei der angelegten Spannung von  $-0.9$  V die Reduktion von **17** zum korrespondierenden Anion noch nicht vollständig ist, obwohl das dazugehörige Halbstufenpotential bei  $-0.81$  V liegt. Für eine vollständige Reduktion sollten die IR-Signale des Substrats **17** verschwinden. Die reduzierte Spezies wird im verwendeten Versuchsaufbau in sehr geringen Konzentrationen direkt an einer Netz-Kathode im Strahlengang des IR-Spektrometers gebildet. Wahrscheinlich war diese Netz-Kathode während der Messreihe nicht genau mittig im Strahlengang positioniert, sodass auch nicht umgesetztes Substrat detektiert wurde.

### 3.3.1.5 Reduktion von $[(\text{CO})_5\text{W}(\mu, \eta^1: \eta^1: \eta^1\text{-Mes}^*_2\text{P}_3)\text{W}(\text{CO})_4]$ (**17**) mit $\text{CoCp}_2$

Wie die elektrochemischen Untersuchungen an **17** gezeigt haben, liegt das Halbstufenpotential der Reduktion bei  $E_{1/2}(\text{Red.}) = -0.81$  V. Formal wird bei diesem Reduktionsschritt der radikalische Komplex **17** in eine Verbindung überführt, die ein anionisches Triphosphaallylsystem enthält.

Um Verbindung **17** chemisch zu reduzieren fiel daher die Wahl auf Cobaltocen ( $\text{CoCp}_2$ ) als Reduktionsmittel. Das Normalpotential von  $\text{CoCp}_2$  liegt in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei  $E^0 = -1.33$  V. Damit sollte Cobaltocen in der Lage sein, **17** quantitativ zum korrespondierenden Anion zu reduzieren.<sup>[55]</sup> Versetzt man eine Lösung von **17** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mit der äquimolaren Menge  $\text{CoCp}_2$  bei  $-78^\circ\text{C}$  so beobachtet man einen schnellen Farbumschlag von dunkelgrün nach hellgrün (Gleichung (24)).



$\text{Mes}^* = 2,4,6\text{-tri-}t\text{-Butylphenyl}$

Die Reduktion des paramagnetischen Komplexes **17** führt zu der diamagnetischen Verbindung  $[\text{CoCp}_2]^+[(\text{CO})_5\text{W}(\mu, \eta^1: \eta^1: \eta^1\text{-P}_3\text{Mes}^*_2)\text{W}(\text{CO})_4]^-$  (**19**). **19** ist in unpolaren Lösungsmitteln wie *n*-Hexan unlöslich, jedoch sehr gut löslich in polaren Solventien wie  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Die Verbindung kann durch Umkristallisation aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  in Form von grünen Nadeln erhalten werden. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches erkennt man neben den Signalen von **19** die Signale von  $\text{Mes}^*\text{PH}_2$  ( $\delta = -129.7$  ppm) und  $\text{Mes}^*\text{PCl}_2$  ( $\delta = -78.6$  ppm). Diese beiden Abbauprodukte sind vermutlich durch die Reaktion mit dem Lösungsmittel  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  entstanden. THF kann für Reaktion (24) nicht verwendet werden, da es unter den Reaktionsbedingungen zur Polymerisation neigt.

Das ESI-Massenspektrum zeigt den Molekülionenpeak des Anions von **19** bei  $m/z = 1203$ . Der Molekülionenpeak des Kations kann bei  $m/z = 189$  detektiert werden.

Im IR-Spektrum von **19** treten die Banden für die CO-Valenzschwingungen bei 2067, 1998, 1942, 1891 und  $1828\text{ cm}^{-1}$  auf (vgl. Verbindung **17**: 2076, 2023, 1995, 1959, 1944 und  $1914\text{ cm}^{-1}$ ). Damit sind alle Schwingungen zu kleineren Wellenzahlen verschoben. Durch die im Vergleich zu **17** erhöhte Ladungsdichte in **19** ist die  $\pi$ -Rückbindung vom Wolframatom in

das antibindende  $\pi^*$ -Orbital des CO-Liganden stärker ausgeprägt und somit die C-O-Bindung geschwächt.

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **19** sieht man die Signale für die Protonen der sechs *tert*-Butylgruppen bei  $\delta = 1.33$  ppm und  $\delta = 1.60$  ppm. Die an den Phenylring gebundenen Protonen zeigen eine chemische Verschiebung von 7.34 ppm. Das Resonanzsignal der Protonen des Cobaltocenium-Kations ist bei einer chemischen Verschiebung von 6.25 ppm als Singulett sichtbar.

Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ( $A_2M$ -Spinsystem, Abbildung 45) von Komplex **19** zeigt das Signal des zentralen Phosphoratoms  $P_A$  des Phosphaallylsystems bei einer chemischen Verschiebung von 469 ppm als Triplett mit einer  $^1J_{P,P}$ -Kopplungskonstanten von 379 Hz. Es kann eine  $^1J_{P,W}$ -Kopplungskonstante von 207 Hz zum  $[\text{W}(\text{CO})_5]$ -Fragment abgelesen werden. Das Signal der zwei terminalen Phosphoratome  $P_M$  ist mit doppelter Intensität bei einer chemischen Verschiebung von 108.31 ppm als Dublett zu sehen. Auch in diesem Signal detektiert man die  $^1J_{P,P}$ -Kopplungskonstante von 379 Hz. Die  $^1J_{P,W}$ -Kopplungskonstante zum  $[\text{W}(\text{CO})_4]$ -Fragment beträgt 157 Hz.

Die NMR-Experimente zeigen, dass es sich bei Komplex **19** um eine symmetrische Verbindung handelt in der die Supermesitylreste sowie die Phosphoratome  $P_M$  chemisch und magnetisch äquivalent sind.

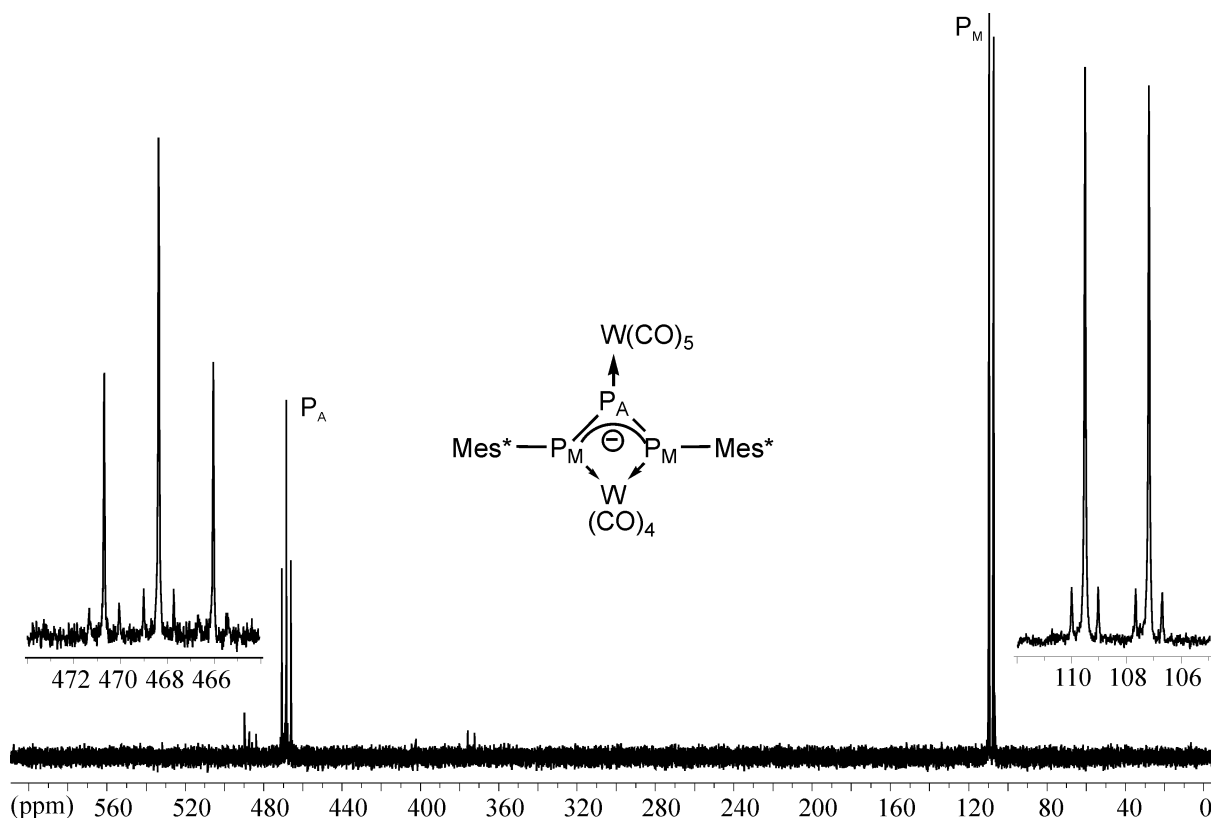
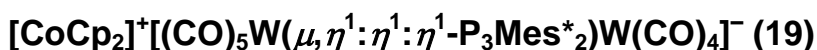
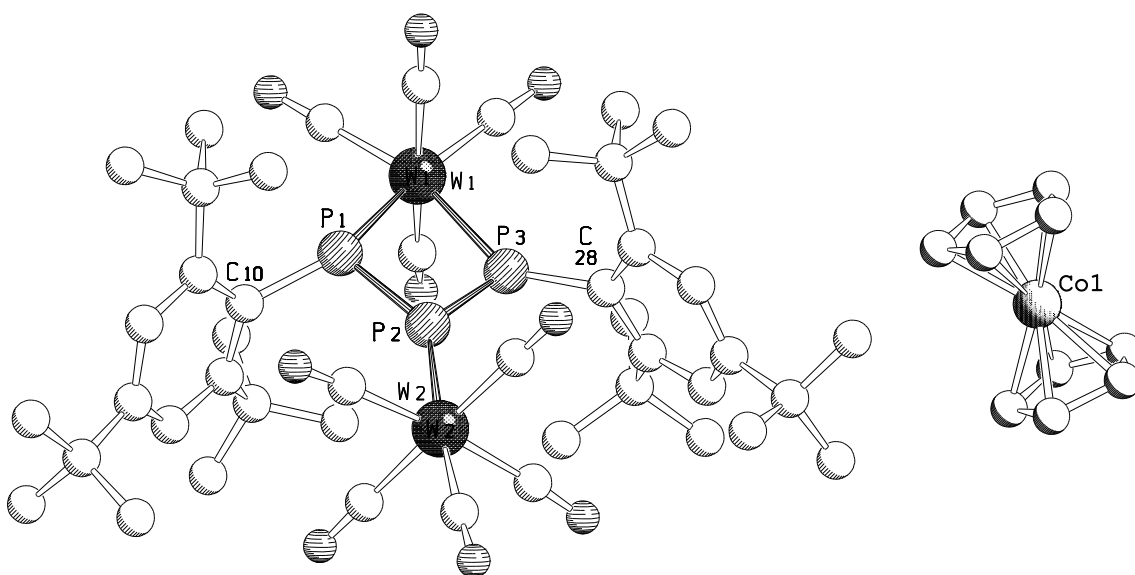


Abbildung 45:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von **19** ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 K).

### 3.3.1.6 Die Molekülstruktur von



Aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  erhält man bei  $-25^\circ\text{C}$  für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **19** in Form grüner Stäbchen. Verbindung **19** kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe  $P4_2/n$  mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle und 2.5 Molekülen  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  pro Formeleinheit. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 46 wiedergegeben.



**Abbildung 46:** Molekülstruktur von **19** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ]: W(1)-P(1) 2.568(2), W(1)-P(3) 2.552(2), W(2)-P(2) 2.492(2), P(1)-P(2) 2.070(3), P(2)-P(3) 2.065(3), P(1)-C(10) 1.855(6), P(3)-C(28) 1.833(6), P(1)-W(1)-P(3) 68.75(6), P(1)-P(2)-P(3) 88.70(10), P(2)-P(1)-C(10) 107.7(2), P(2)-P(3)-C(28) 108.3(2), W(1)-P(1)-P(2) 100.92(10), W(1)-P(3)-P(2) 101.60(9), W(1)-P(1)-C(10) 142.1(2), W(1)-P(3)-C(28) 145.1(2).

Das Anion von Verbindung **19** lässt sich strukturell analog zur radikalischen Verbindung **17** beschreiben. Hier koordiniert ein mit zwei Supermesitylresten substituiertes Triphosphaallylanion über die zwei freien Elektronenpaare der terminalen Phosphoratome P(1) und P(3) an ein  $[\text{W}(\text{CO})_4]$ -Fragment. Die Bindungslänge dieser Phosphoratome zum  $[\text{W}(\text{CO})_4]$ -Fragment ist jedoch mit 2.568(2)  $\text{\AA}$  und 2.552(2)  $\text{\AA}$  deutlich länger als in der neutralen Verbindung **17** (**17**:  $d(\text{W-P}) = 2.468(1) \text{\AA}$ ). Das zentrale Phosphoratom P(2) des Allylsystems koordiniert wie in Komplex **17** über sein freies Elektronenpaar an eine

[W(CO)<sub>5</sub>]-Gruppe. Dieser W(2)-P(2)-Bindungsabstand ist mit 2.499(1) Å nur geringfügig länger als in Verbindung **17** (2.471(1) Å). Im Vergleich zu **17** liegen die P-P-Bindungslängen in **19** mit d(P(1)-P(2)) = 2.070(3) Å und d(P(2)-P(3)) = 2.065(3) Å näher bei den Werten einer P-P-Doppelbindung (vergleiche dazu **17**: d(P-P) = 2.112(1) Å, P<sub>4</sub>: d(P-P) = 2.20 Å<sup>[36]</sup>, H-P=P-H: d(P-P) = 2.004 Å<sup>[37]</sup>). Dies legt die Vermutung nahe, dass bei der Reduktion des Radikals **17** zum Anion **19** das zusätzliche Elektron ein überwiegend bindendes Molekülorbital besetzt. Der P-P-P-Bindungswinkel um P(2) in **19** ist im Vergleich zu **17** mit 88.70(10)° um 5.1° aufgeweitet. Wie in **17** sind die aromatischen Ringe der Supermesitylreste zum  $\pi$ -System des Triphosphaallylanions nahezu orthogonal (72.62° und 80.87°). Eine Delokalisierung der negativen Ladung über das gesamte Molekül ist somit nicht möglich. Zur besseren Übersichtlichkeit sind die diskutierten Bindungslängen und -winkel von **19** und **17** in Tabelle 7 zusammengefasst.

**Tabelle 7:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **19** und **17** im Vergleich<sup>xxi</sup>.

<b>19</b>		<b>17</b>	
W(1)-P(1)	2.568(2)	2.4682(7)	W(1)-P(1)
W(1)-P(3)	2.5517(18)	2.4682(7)	W(1)-P(1')
W(2)-P(2)	2.4986(18)	2.4710(11)	W(2)-P(2)
P(1)-P(2)	2.070(3)	2.1122(10)	P(1)-P(2)
P(2)-P(3)	2.065(3)	2.1122(10)	P(2)-P(1')
P(1)-C(10)	1.855(6)	1.835(3)	P(1)-C(6)
P(3)-C(28)	1.833(6)	1.835(3)	P(1')-C(6')
P(1)-W(1)-P(3)	68.75(6)	69.53(2)	P(1)-W(1)-P(1')
P(1)-P(2)-P(3)	88.70(10)	83.56(5)	P(1)-P(2)-P(1')
P(2)-P(1)-C(10)	107.7(2)	108.93(9)	P(2)-P(1)-C(6)
P(2)-P(3)-C(28)	108.3(2)	108.93(9)	P(2)-P(1')-C(6')
W(1)-P(1)-P(2)	100.92(10)	103.46(3)	W(1)-P(1)-P(2)

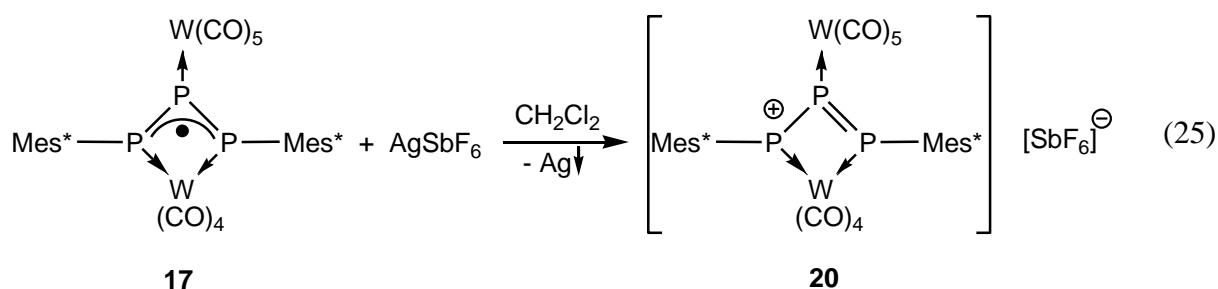
<sup>xxi</sup> In der Molekülstruktur von **17** wird die zweite Hälfte des Moleküls durch eine Spiegelebene erzeugt. In **19** ist diese Symmetrie aufgehoben. Die vergleichbaren Atome wie z.B. P(1') in **17** und P(3) in **19** sind in der Tabelle einander gegenübergestellt.

### 3.3.1.7 Oxidation von $[(\text{CO})_5\text{W}(\mu, \eta^1: \eta^1\text{-P}_3\text{Mes}^*_2)\text{W}(\text{CO})_4]$ (**17**) mit $\text{AgSbF}_6$

Das Halbstufenpotential der Oxidation  $E_{1/2}(\text{Ox.})$  von **17** liegt bei 0.17 V. Die elektrochemische Abstraktion des ungepaarten Elektrons von **17** sollte eine kationische Spezies erzeugen, in der die positive Ladung in einem Triphosphaallylssystem stabilisiert wird.

Um Verbindung **17** chemisch zu oxidieren bietet sich das  $\text{Ag}^+$ -Ion an, welches in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ein Normalpotential von  $E^0 = 0.65$  V besitzt und somit in der Lage sein sollte **17** quantitativ zum Triphosphaallylkation **20** umzusetzen.

Versetzt man eine Lösung von **17** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mit der äquimolaren Menge  $\text{AgSbF}_6$  bei  $-78^\circ\text{C}$  so beobachtet man einen schnellen Farbumschlag von grünlich schwarz nach violett und die Bildung eines Silberspiegels an der Schlenkwand (Gleichung (25)). Im Gegensatz zum Reduktionsprodukt **19** ist **20** in Lösung nur über kurze Zeit stabil. Nach 30 min. waren im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum keine Signale von **20** mehr zu detektieren. Die Blaufärbung der Lösung deutet auf eine Zersetzung hin. Die Abbauprodukte konnten nicht identifiziert werden.



$\text{Mes}^* = 2,4,6\text{-tri-}t\text{-Butylphenyl}$

Die Oxidation des paramagnetischen Komplexes **17** liefert eine diamagnetische Verbindung, die NMR-spektroskopisch charakterisiert werden kann. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches sieht man sowohl die Signale des Oxidationsprodukts **20** als vorherrschende Verbindung als auch Signale der Abbauprodukte, die nicht identifiziert werden konnten.

Das ESI-Massenspektrum der Reaktionslösung zeigt den Molekülionenpeak des Kations von Komplex **20**, bei dem ein CO-Ligand durch einen Acetonitril-Liganden ( $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$ ) substituiert wurde, bei  $m/z = 1216$  (Acetonitril musste als Lösungsmittel in der ESI-Massenspektrometrie verwendet werden). Für das ursprüngliche Kation des Komplexes **20** würde man ein Signal bei  $m/z = 1203$  erwarten. Der Molekülionenpeak des Anions  $\text{SbF}_6^-$  kann bei  $m/z = 235$  detektiert werden.

Im IR-Spektrum einer Lösung von **20** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  treten im Bereich der CO-Valenzschwingungen Banden bei 2072, 2024 und  $1960\text{ cm}^{-1}$  auf. Eine eindeutige

Zuordnung dieser Banden zu Verbindung **20** ist aber nicht möglich, da das Spektrum vermutlich durch Signale der Abbauprodukte überlagert ist.

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Lösung von **20** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sieht man die Signale für die Protonen der zwei *para*-ständigen *tert*-Butylgruppen bei  $\delta = 1.31$  bzw. bei  $\delta = 1.32$  ppm und die Signale der vier *ortho*-ständigen *tert*-Butylgruppen bei  $\delta = 1.71, 1.73, 1.76$  und  $1.81$  ppm. Dies deutet darauf hin, dass im kationischen Komplex **20** eine Symmetrie wie sie in **17** vorliegt, aufgehoben ist.

Dies ist auch im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von **20** zu beobachten (Abbildung 47). Komplex **20** zeigt im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum drei Signale eines AMX-Spinsystems bei chemischen Verschiebung von 4.4 ppm ( $\text{P}_\text{X}$ ,  $^1J_{\text{P,P}} = 130$  Hz,  $^2J_{\text{P,P}} = 117$  Hz,  $^1J_{\text{P,W}} = 206$  Hz), 394.8 ppm ( $\text{P}_\text{M}$ ,  $^1J_{\text{P,P}} = 287$  Hz,  $^2J_{\text{P,P}} = 117$  Hz,  $^1J_{\text{P,W}} = 217$  Hz) und 469.4 ppm ( $\text{P}_\text{A}$ ,  $^1J_{\text{P,P}} = 287$  Hz,  $^1J_{\text{P,P}} = 130$  Hz,  $^1J_{\text{P,W}} = 232$  Hz), die jeweils in ein Dublett von Dublett aufspalten. Das hochfeldverschobene Signal bei  $\delta = 4.4$  ppm kann man dem Phosphoratom  $\text{P}_\text{X}$ , an dem die positive Ladung lokalisiert ist, zuordnen. Die tieffeldverschobenen Signale bei  $\delta = 394.5$  ppm und  $\delta = 469.4$  ppm liegen in dem Bereich, den man für P-P-Doppelbindungen erwarten würde und können auch aufgrund ihres Kopplungsmusters den Phosphoratomen  $\text{P}_\text{M}$  und  $\text{P}_\text{A}$  zugeordnet werden.<sup>[37]</sup>

Alle Signale tragen Wolfram-Satelliten, die mit einer  $^1J_{\text{P,W}}$ -Kopplungskonstanten von 206 Hz bis 232 Hz im erwarteten Bereich liegen.

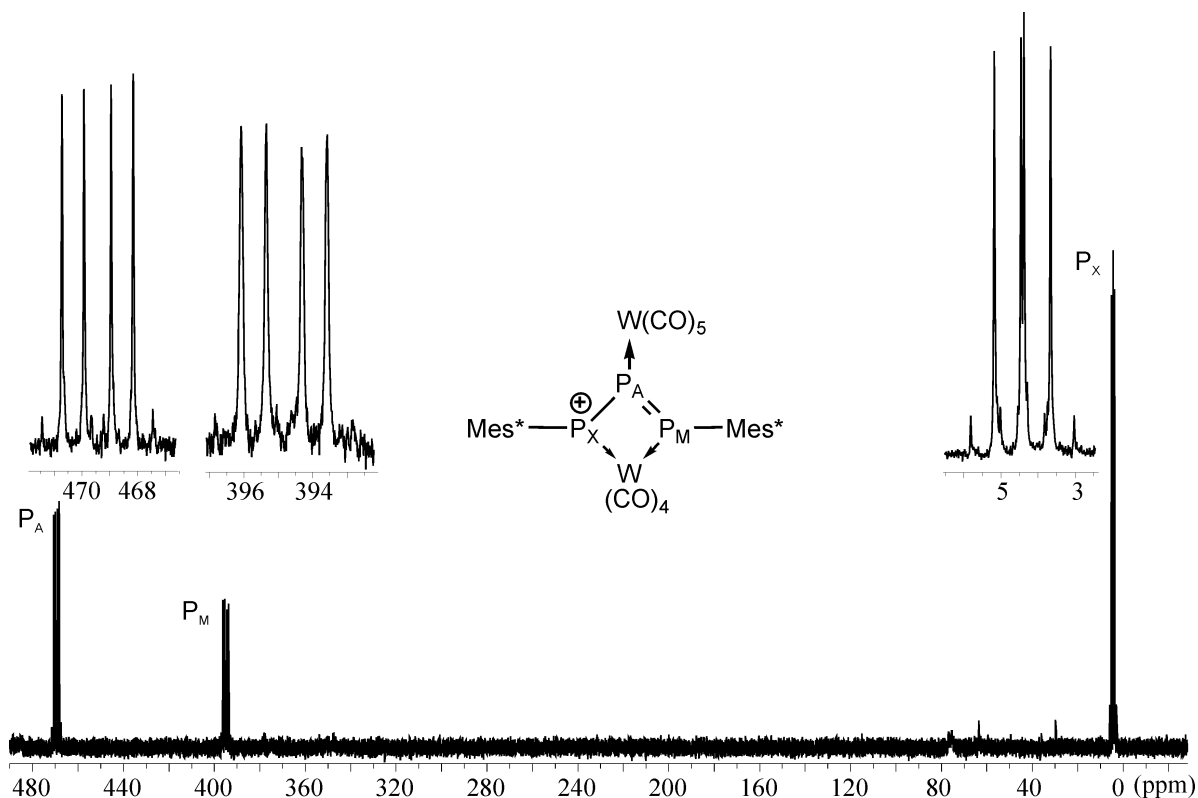


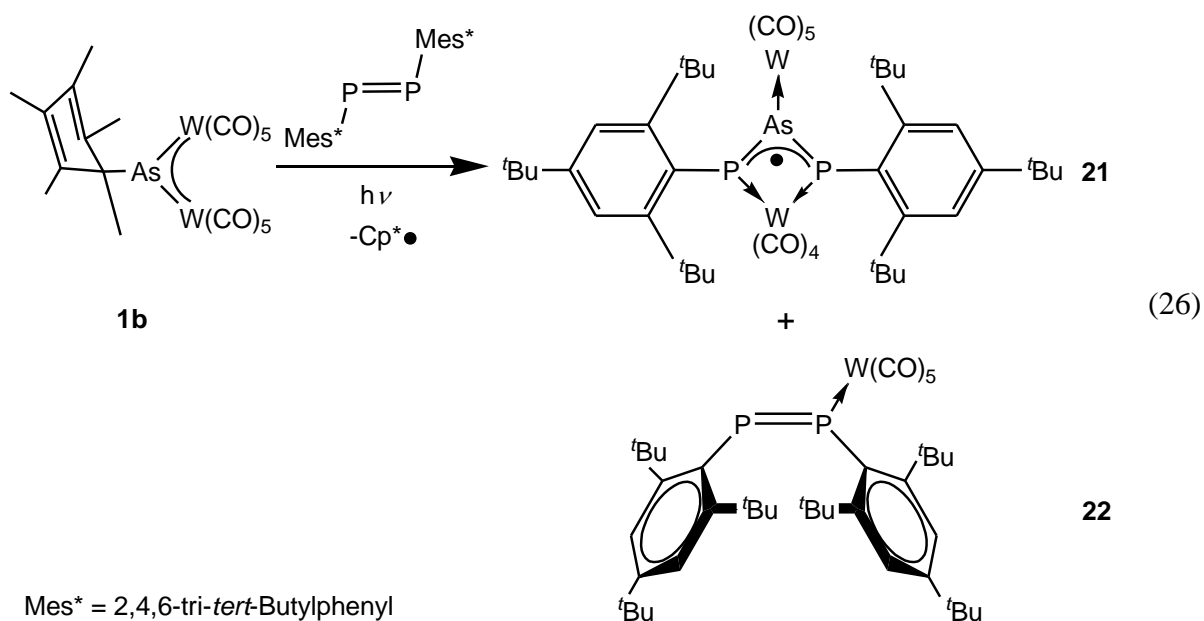
Abbildung 47:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von **20** ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 K).



### 3.3.2 Photolyse von $[\text{Cp}^*\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (**1b**) in Gegenwart von $\text{Mes}^*\text{P}=\text{PMes}^*$

Bei der Thermolyse von **1b** in Gegenwart von  $\text{Mes}^*\text{P}=\text{PMes}^*$  war keine Reaktion zu beobachten. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum sieht man nur das Signal des nicht umgesetzten Diphosphens bei  $\delta = 489.9$  ppm. Frühere Untersuchungen im Arbeitskreis zeigten, dass der Arsinidenkomplex  $[\text{Cp}^*\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**1b**) unter photolytischen Bedingungen leichter ein radikalisches Intermediat des Typs  $[\bullet\text{E}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  ( $\text{E} = \text{P}, \text{As}$ ) bildet als der homologe Phosphinidenkomplex  $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**1a**).<sup>[24]</sup> Daher sollte auch die Photolyse von **1b** in Gegenwart von  $\text{Mes}^*\text{P}=\text{PMes}^*$  zu einem Komplex führen, der analog zu **17**, einen radikalischen  $\text{AsP}_2$ -Liganden beinhaltet.

Bestrahlt man eine äquimolare Lösung von  $[\text{Cp}^*\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**1b**) und  $\text{Mes}^*\text{P}=\text{PMes}^*$  in Toluol für zwei Stunden mit UV-Licht so beobachtet man eine langsame Farbveränderung der Reaktionsmischung von dunkelblau nach dunkelgrün. Nach dünnschichtchromatographischer Aufarbeitung des Reaktionsgemisches kann der Komplex  $[(\text{CO})_5\text{W}(\mu, \eta^1: \eta^1: \eta^1\text{-AsP}_2\text{Mes}^*_2)\text{W}(\text{CO})_4]$  (**21**), der als intensiv grüne Zone eluiert wird, als schwarzer kristalliner Feststoff in mäßigen Ausbeuten isoliert werden. Unter den schwarzen Kristallen von **21** befinden sich orangefarbene Kristalle von Verbindung  $[(\text{CO})_5\text{W}(\eta^1\text{-Mes}^*\text{P}=\text{PMes}^*)]$  (**22**) (Gleichung (26)).



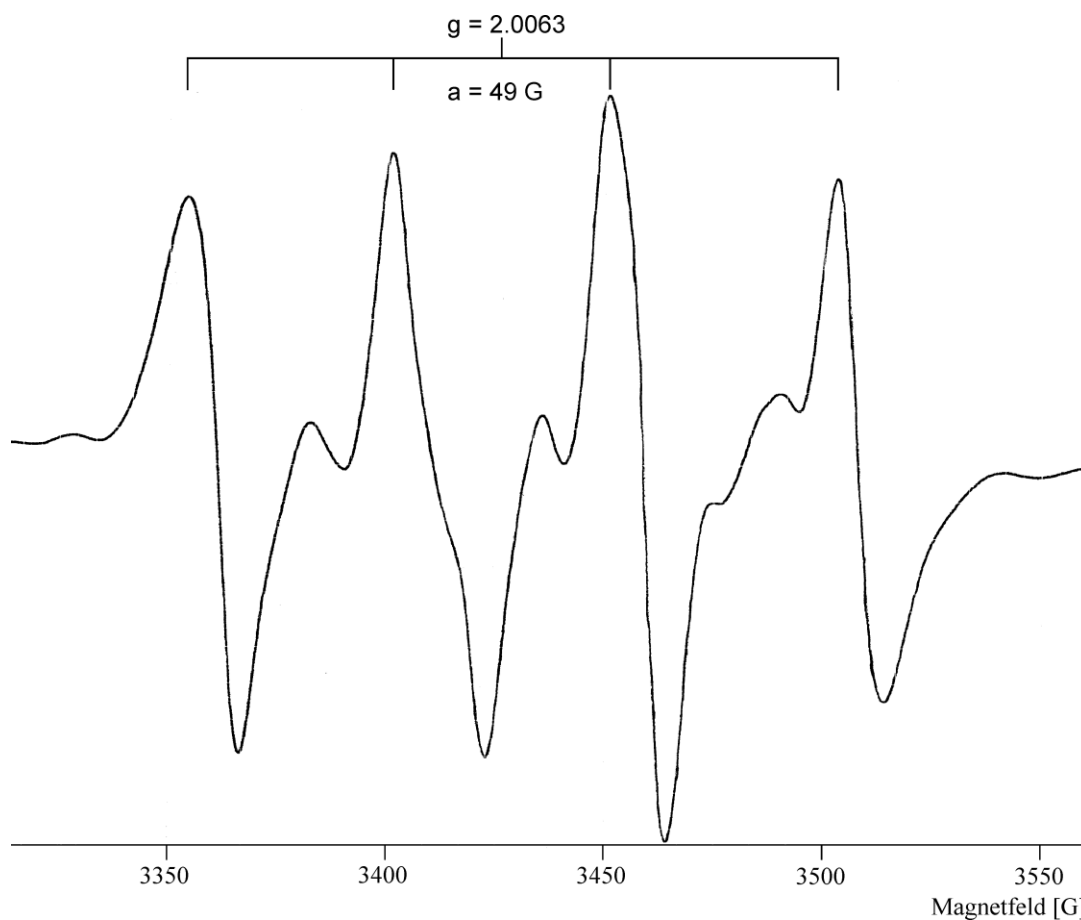
Die Verbindungen **21** und **22** sind in allen üblichen organischen Lösungsmitteln sehr gut löslich. Als Feststoff kann **21** bei  $+8^\circ\text{C}$  für Wochen ohne Anzeichen von Zersetzung gelagert

werden. Im Gegensatz zum isostrukturellen Komplex **17** ist **21** in Lösung sehr luftempfindlich. Unter Einwirkung von Luft ändert sich die Farbe der Lösung von **17** sofort von grün nach orangefarben. Aus dieser Lösung kann wiederum Komplex **22** isoliert werden. Vermutlich handelt es sich deshalb bei **22** um ein Zersetzungsprodukt von **21**.

Im EI-Massenspektrum von **21** wird der Molekülionenpeak der protonierten Spezies  $[M+H]^+$  bei  $m/z = 1248.1$ , sowie zwei Fragmente von **21**, die durch Abspaltung von CO-Liganden entstehen bei  $m/z = 1163.3$  ( $[M+H-3CO]^+$  bzw. bei  $m/z = 1136.3$  ( $[M+H-4CO]^+$  detektiert.

Das IR-Spektrum von **21** zeigt im Bereich der CO-Valenzschwingungen sechs Banden bei 2074, 2023, 1996, 1958, 1942 und 1915  $\text{cm}^{-1}$ , die durch Überlagerung bzw. Schwingungskopplung der  $[\text{W}(\text{CO})_5]$ -Gruppe mit lokaler  $C_{4v}$ -Symmetrie und der  $[\text{W}(\text{CO})_4]$ -Gruppe mit lokaler  $C_{2v}$ -Symmetrie zustande kommen.

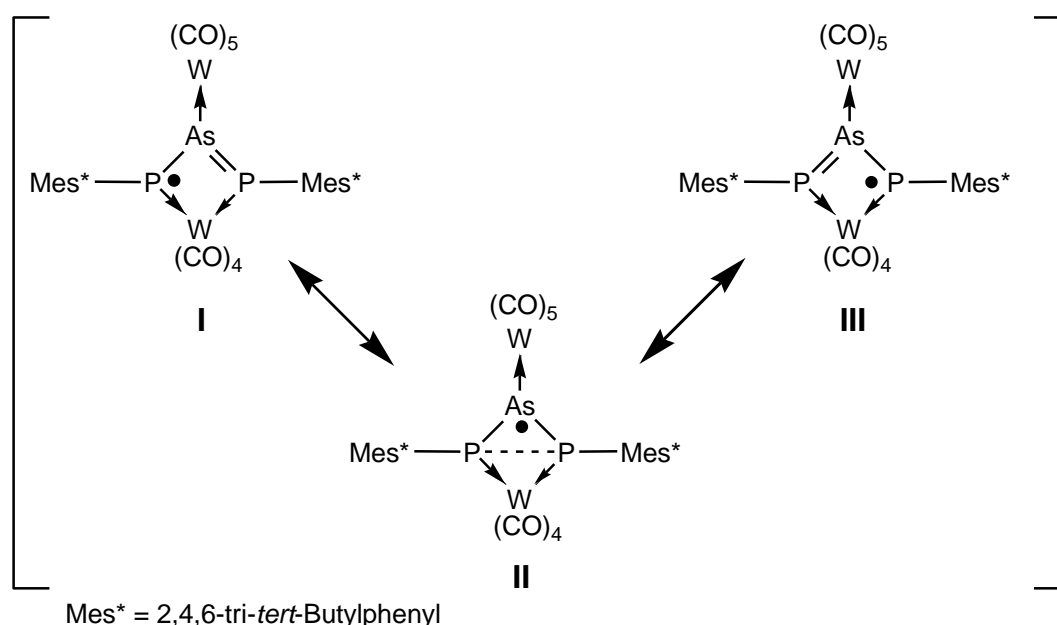
Verbindung **21** zeigt im ESR-Spektrum ein zunächst unerwartetes Hyperfeinkopplungsmuster mit einer Quartett-Aufspaltung und einem g-Faktor von 2.0063. Dieses Quartett-Hauptsignal ist durch eine weitere Hyperfeinkopplung überlagert (Abbildung 48).



**Abbildung 48:** Das ESR-Spektrum einer Lösung von **21** in *n*-Hexan bei Raumtemperatur. ESR-Parameter: Mikrowellen-Frequenz 9.65 GHz; Mikrowellen-Leistung 2 mW, Verstärkung  $8 \times 10^3$ .

Die Aufspaltung des Resonanzsignals zu einem Quartett könnte durch die Kopplung des ungepaarten Elektrons mit dem Kernspin des Arsenatoms<sup>xxii</sup> zustande kommen. Die Hyperfeinkopplungskonstante beträgt  $a_{\text{As}} = 49.2 \text{ G}$ . Um dieses Aufspaltungsmuster zu verstehen müssen allerdings ab-initio-Rechnungen, die sich mit der elektronischen Struktur von Komplex **21** befassen, folgen. Möglicherweise ist bei **21** im Gegensatz zu **17** die Spindichte am zentralen Pentelatom erhöht.

Komplex **21** lässt sich auch in der mesomeren Grenzstruktur II mit einer P-P-Bindung formulieren (Schema 27), die der wirklichen elektronischen Situation in **21** unter Umständen besser entspricht.

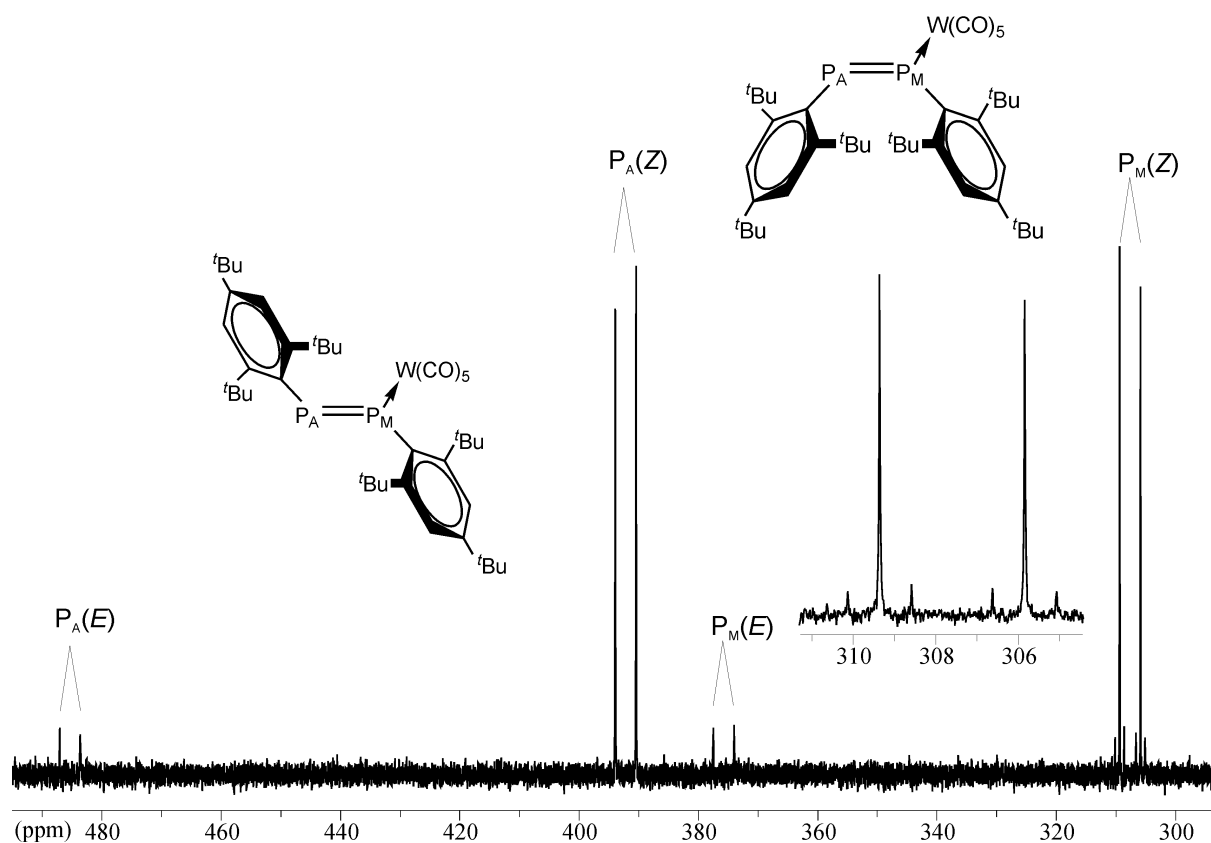


Schema **27**: Mögliche mesomere Grenzstrukturen von **21**

Entgegen dieser Vermutung ist der Abstand der zwei Phosphoratome P(1) und P(1') in der Molekülstruktur von **21** (2.881(2) Å) nicht kürzer als der P...P-Abstand in **17** (2.815(3) Å, vgl. Tabelle 8 Abschnitt 3.3.2.1).

<sup>xxii</sup> Der Kern  $^{75}\text{As}$  hat einen Kernspin  $I = 3/2$  und eine natürliche Häufigkeit von 100%. Wegen des hohen Quadrupolmoments ist  $^{75}\text{As}$  mit der NMR-Spektroskopie nicht zu detektieren.

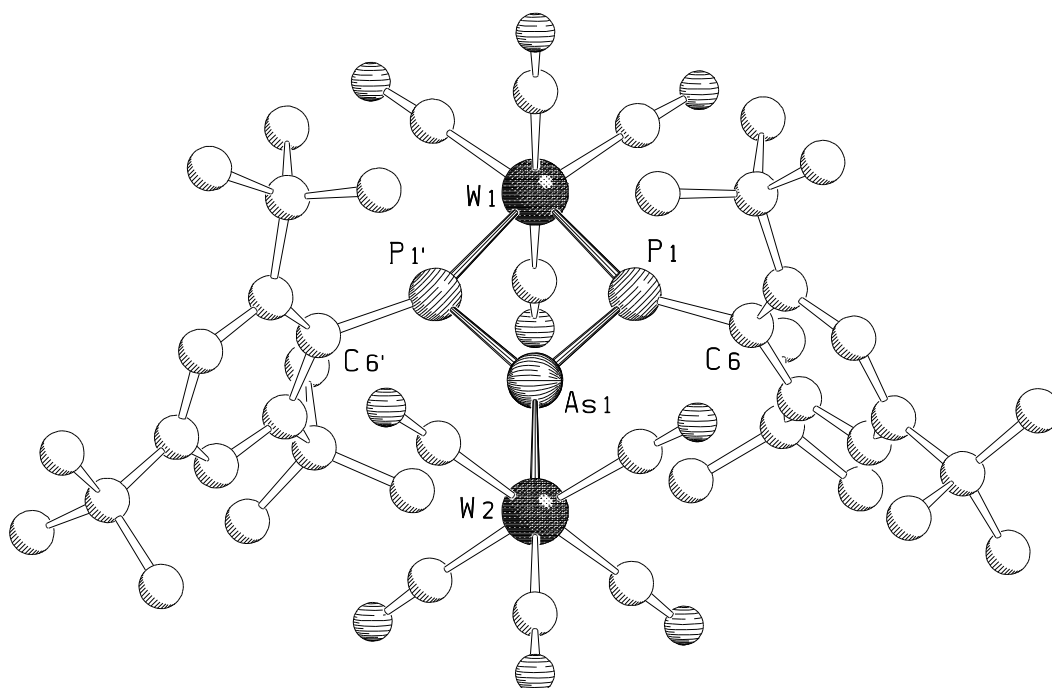
Wie in Gleichung (26) veranschaulicht, konnte neben **21** das *Z*-Isomer des Diphosphenkomplexes  $[(\text{CO})_5\text{W}(\eta^1\text{-Mes}^*\text{P}=\text{PMes}^*)]$  (**22**) strukturell charakterisiert werden. Dieses zeigt im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zwei Dubletts bei  $\delta = 307.6$  ppm ( $\text{P}_\text{M}(\text{Z})$ ) und  $\delta = 392.2$  ppm ( $\text{P}_\text{A}(\text{Z})$ ). Beide Signale weisen eine  $^1J_{\text{P,P}}$ -Kopplungskonstante von 569 Hz auf (Abbildung 49). Das Signal des an das  $[\text{W}(\text{CO})_5]$ -Fragment koordinierenden Phosphoratoms ( $\text{P}_\text{M}$ ) zeigt die typischen Wolframsatelliten mit einer  $^1J_{\text{P,W}}$ -Kopplungskonstante von 252 Hz. Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist neben dem *Z*-Isomer auch das thermodynamisch begünstigte *E*-Isomer von **22** zu sehen ( $\delta = 375.6$  ppm ( $\text{P}_\text{M}(\text{E})$ ) und  $\delta = 485.3$  ppm ( $\text{P}_\text{A}(\text{E})$ ;  $^1J_{\text{P,P}} = 562$  Hz), welches bei der Reaktion als Nebenprodukt gebildet wird. Die NMR-spektroskopischen Daten des *E*-Isomers von **22** stimmen mit den von *Yoshifuji* berichteten Daten für dieses Isomer überein.<sup>[56]</sup>



**Abbildung 49:** Die Isomere (*E*, *Z*) von **22** im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 K).

### 3.3.2.1 Die Molekülstruktur von $[(\text{CO})_5\text{W}(\mu, \eta^1: \eta^1\text{-AsP}_2\text{Mes}^*_2)\text{W}(\text{CO})_4]$ (**21**)

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **21** erhält man aus *n*-Hexan bei  $-25^\circ\text{C}$  in Form braunschwarzer Prismen. Verbindung **21** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$  mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle und ist isomorph zu dem in Abschnitt 3.3.1.2 beschriebenen Komplex **17**. Die Molekülstruktur von **21** ist in Abbildung 50 dargestellt.



**Abbildung 50:** Molekülstruktur von **21** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: W(1)-P(1) 2.463(2), W(2)-As(1) 2.558(1), As(1)-P(1) 2.216(1), P(1)-C(6) 1.832(5) P(1')-As(1)-P(1) 81.13(7), P(1)-W(1)-P(1') 71.61(6), As(1)-P(1)-W(1) 103.63(5), C(6)-P(1)-As(1) 107.88(15), C(6)-P(1)-W(1) 148.32(15).

Zentrales Strukturmotiv von Komplex **21** ist ein aus zwei Phosphoratomen und einem Arsenatom aufgebautes Hetero-Allylgerüst, das an den terminalen Phosphoratomen durch zwei Supermesitylreste abgesättigt ist. Da jedes Pentelatom über ein freies Elektronenpaar verfügt, kann das Allylsystem als dreizähniger Ligand wirken. Über die zwei freien Elektronenpaare der terminalen Phosphoratome P(1) und P(1') ist das Allylsystem als zweizähniger Chelat-Ligand an ein  $[\text{W}(\text{CO})_4]$ -Fragment gebunden. Das Arsenatom As(1)

koordiniert über sein freies Elektronenpaar an eine  $[\text{W}(\text{CO})_5]$ -Gruppe. Entsprechend der Isomorphologie zu Komplex **17** liegen die Atome P(1), P(1'), As(1), C(6), C(6'), W(1), W(2) in einer Ebene. Die P-As-Bindungslängen sind mit Werten von 2.216(3) Å mit einer P-As-Doppelbindung (die berechnete Bindungslänge in  $\text{HP}=\text{AsH}$  beträgt 2.181 Å<sup>[57]</sup>) vergleichbar, während eine As-P-Einfachbindung bei 2.31 Å<sup>[31]</sup> zu erwarten wäre. Zum besseren Vergleich der Allylkomplexe **17** und **21** sind ihre Zellkonstanten (jeweilige Messtemperatur  $T = 123(1)$  K) und wichtigsten Bindungsparameter in Tabelle 8 zusammengefasst.

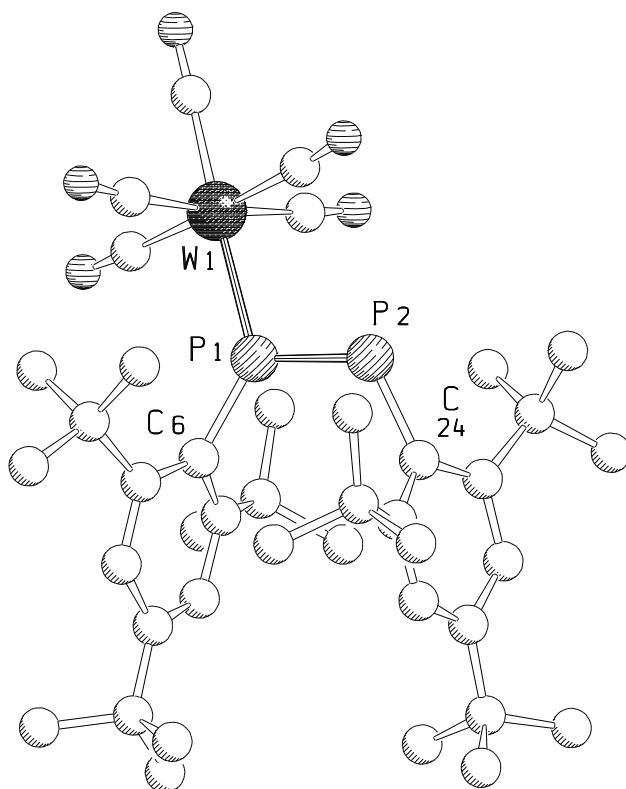
**Tabelle 8:** Vergleich der Zellkonstanten und ausgewählten Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **21** und **17**

<b>21</b>		<b>17</b>	
monoklin		monoklin	
$a = 15.251(3)$ Å		$a = 15.233(3)$ Å	
$b = 20.732(4)$ Å		$b = 20.720(4)$ Å	
$c = 15.836(3)$ Å		$c = 15.970(5)$ Å	
$\beta = 94.95(3)^\circ$		$\beta = 95.350(11)^\circ$	
$V = 4988.3(17)$ Å <sup>3</sup>		$V = 5018.2(7)$ Å <sup>3</sup>	
P(1)···P(1')	2.881(2)	2.815(3)	P(1)···P(1')
W(1)-P(1)	2.463(2)	2.468 (1)	W(1)-P(1)
W(2)-As(1)	2.558 (1)	2.471 (1)	W(2)-P(2)
P(1)-As(1)	2.216(3)	2.112 (1)	P(1)-P(2)
P(1)-C(6)	1.832(5)	1.835(3)	P(1)-C(6)
P(1')-As(1)-P(1)	81.13(7)	83.56(5)	P(1)-P(2)-P(1')
P(1)-W(1)-P(1')	71.61(6)	69.53(2)	P(1)-W(1)-P(1')
As(1)- P(1)-W(1)	103.63(5)	103.46(3)	W(1)-P(1)-P(2)
C(6)-P(1)-As(1)	107.88(15)	108.93(9)	C(6)- P(1)-P(2)
C(6)-P(1)-W(1)	148.32(15)	147.44(9)	C(6)-P(1)-W(1)
$\varphi^{\text{xxiii}}$ (Mes*-AsP <sub>2</sub> )	85.040(5)	85.71(6)	$\varphi$ (Mes*-P <sub>3</sub> )

<sup>xxiii</sup>  $\varphi$  bezeichnet den Diederwinkel der Phenylringe gegenüber der Ebene P(1)-E-P(1')-W(1) (E = P(2), As(1))

### 3.3.2.2 Die Molekülstruktur von $[(\text{CO})_5\text{W}(\eta^1\text{-Mes}^*\text{P}=\text{PMes}^*)]$ (**22**)

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von  $[(\text{CO})_5\text{W}(\eta^1\text{-Mes}^*\text{P}=\text{PMes}^*)]$  (**22**) erhält man aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei  $-25^\circ\text{C}$  in Form gelber Prismen. Verbindung **22** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 51 dargestellt.

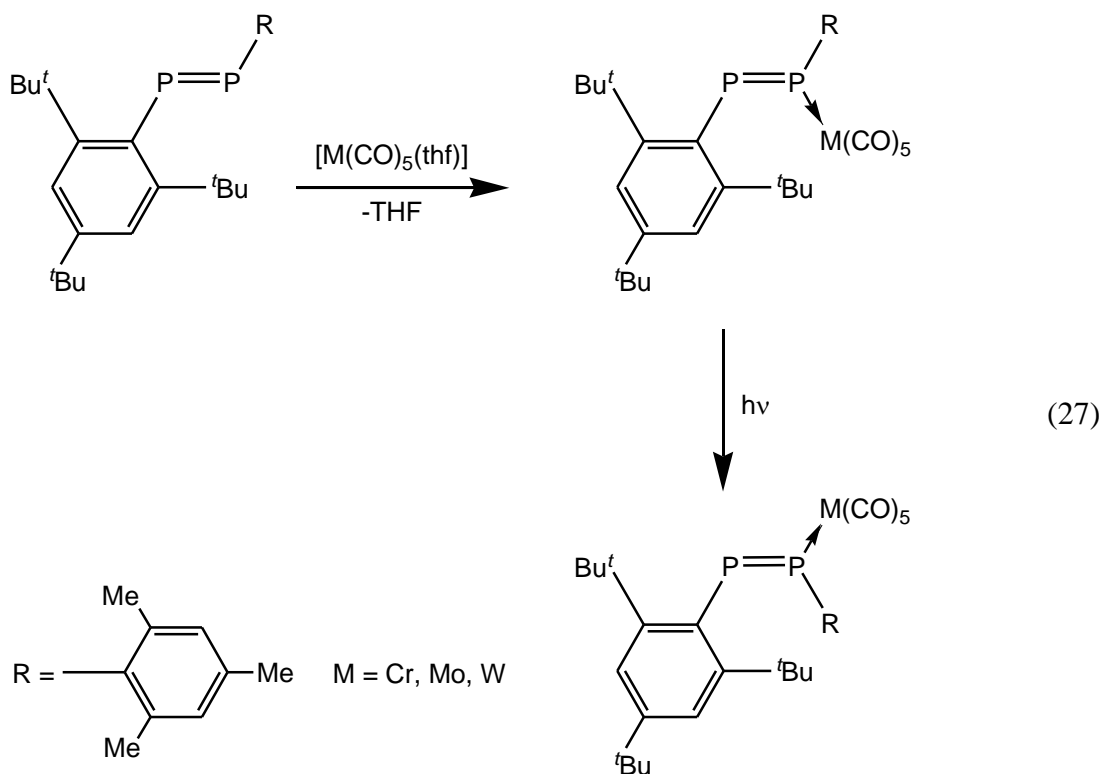


**Abbildung 51:** Molekülstruktur von **22** und im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ]: P(1)-P(2) 2.0501(12), P(1)-C(6) 1.863(3), P(2)-C(24) 1.849(3), W(1)-P(1) 2.5516(9) W(1)-P(1)-P(2) 108.16(4), W(1)-P(1)-C(6) 132.90(10), P(2)-P(1)-C(6) 118.94(10), P(1)-P(2)-C(24) 115.05(11).

In Komplex **22** bildet ein mit zwei Supermesitylresten substituiertes Diphosphen in *Z*-Konfiguration das zentrale Strukturmotiv. Es handelt sich dabei um das erste Beispiel eines einkernigen Komplexes, in dem ein symmetrisch substituierter Diphosphen-Ligand in *Z*-Konfiguration an ein Metallzentrum koordiniert. Diese für Element-Doppelbindungen der 15. Gruppe ungewöhnliche Anordnung der Substituenten<sup>[37]</sup> wird wahrscheinlich durch die Koordination des Phosphoratoms P(1) an das  $[\text{W}(\text{CO})_5]$ -Fragment stabilisiert.<sup>[56]</sup> Die Bindungslängen (P(1)-C(6) 1.863(3)  $\text{\AA}$ , P(2)-C(24) 1.849(3)  $\text{\AA}$ ), die Faltungswinkel an P(1)

(118.94(10)°) und P(2) (115.05(11)°) sowie die P-P-Bindungslänge (2.050(1) Å) liegen im erwarteten Bereich für Diphosphene.<sup>[37]</sup> Die Atome C(6), P(1), P(2) und C(24) befinden sich nicht exakt in einer Ebene. Der Diederwinkel der P-P-Bindung beträgt 13.5°. Wahrscheinlich kommt diese Verdrehung der P-P-Doppelbindung durch die gegenseitige Abstoßung der sterisch anspruchsvollen Supermesitylreste zustande.

Yoshifuji *et al.* synthetisierten die *Z*-Diphosphen-Komplexe [(CO)<sub>5</sub>M( $\eta^1$ -Mes\*P=PMes)] (M = Cr, Mo, W) durch Photoisomerisierung aus den entsprechenden *E*-Diphosphen-Komplexen (Gleichung (27)).<sup>[58]</sup> Von den drei Komplexen konnten die Autoren jedoch nur das Chrom-Derivat strukturell charakterisieren, da der Umsatz der photochemischen Reaktion der Komplexe des Molybdäns und des Wolframs zu den *Z*-Isomeren nach <sup>31</sup>P-NMR-Experimenten nicht hoch genug war.

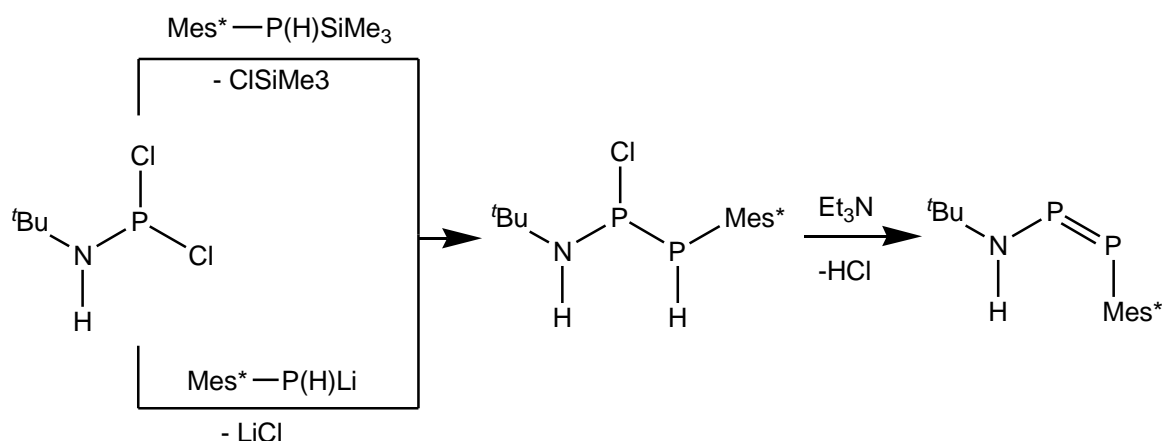


Wie **22** zeigt die Molekülstruktur von [(CO)<sub>5</sub>Cr( $\eta^1$ -Mes\*P=PMes)] im Kristall eine P-P-Doppelbindung mit einem Atomabstand von 2.039(3) Å (vgl. 2.050(1) Å in **22**). Der Diederwinkel C-P-P-C beträgt 12.1° (vgl. 13.5° in **22**).

Eine  $\pi$ -Wechselwirkung zwischen den aromatischen Supermesitylresten trägt in **22** offensichtlich nicht zur Stabilisierung der *Z*-Konfiguration bei, denn die aromatischen Systeme liegen mit einem Winkel von 16.9° nicht exakt parallel zueinander. Zudem liegt ihr Abstand zwischen 3.75 und 5.14 Å und damit außerhalb des Bereiches für den solche  $\pi$ -Wechselwirkungen diskutiert werden (vgl. Schichtabstand in Graphit: 3.354 Å<sup>[31]</sup>).

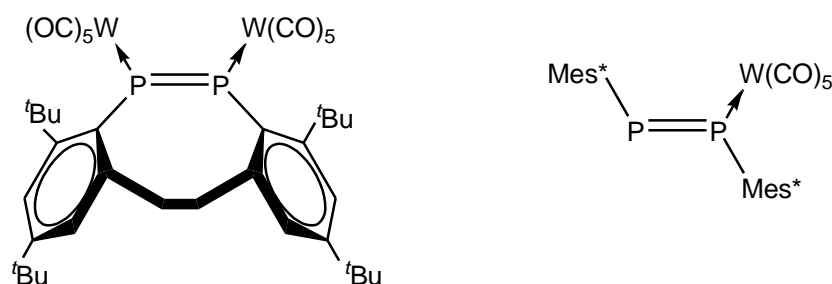


Das erste strukturell charakterisierte, stabile Diphosphen mit *Z*-Konfiguration wurde von *Niecke* durch die Eliminierung von Chlorwasserstoff aus einem aminosubstituierten Diphosphan synthetisiert<sup>[59]</sup> (Schema 28). In diesem Aminodiphosphen trägt sowohl das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms (verkürzte N-P-Bindung von 1.645(4) Å), als auch die Wechselwirkung des Amin-Protons mit dem  $\pi$ -System des Aromaten (der N-P-P-C-Torsionswinkel beträgt 0.5(2)°) zur Stabilisierung der *Z*-Konfiguration bei. Der P-P-Atomabstand im Aminodiphosphen ist mit 2.038(2) Å gut mit der P-P-Bindungslänge von 2.0501(12) Å in **22** vergleichbar.



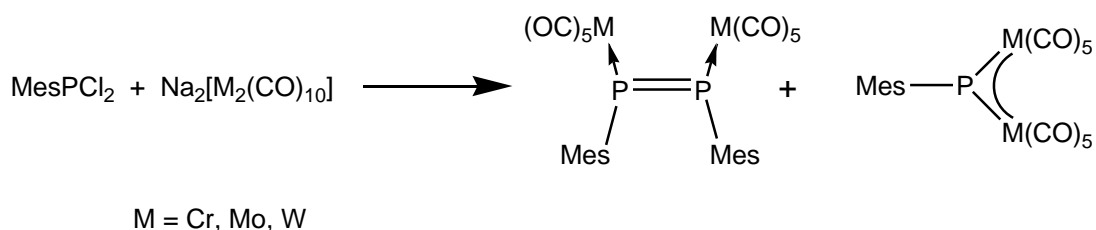
**Schema 28:** Darstellung des aminstabilisierten *Z*-Diphosphens durch *Niecke et al.*<sup>[59]</sup>

*Yoshifuji* konnte freie und komplexgebundene Diphosphene in der energetisch ungünstigeren *Z*-Konfiguration stabilisieren, indem er die Diphosphen-Einheit in ein cyclisches Kohlenstoffgerüst einbettete, welches die *Z*-Konfiguration erzwang.<sup>[56]</sup> *Yoshifuji* konnte in diesem Zusammenhang das *trans*-Isomer vom beschriebenen Komplex **22** als Nebenprodukt erhalten. Dieses entsteht in der Reaktion von intermediär gebildetem  $\text{Mes}^*\text{P}=\text{PMes}^*$  mit  $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{thf})]$  (Abbildung 52).



**Abbildung 52:** fixiertes *Z*-Diphosphen und *trans*-Isomer von **22** durch *Yoshifuji*

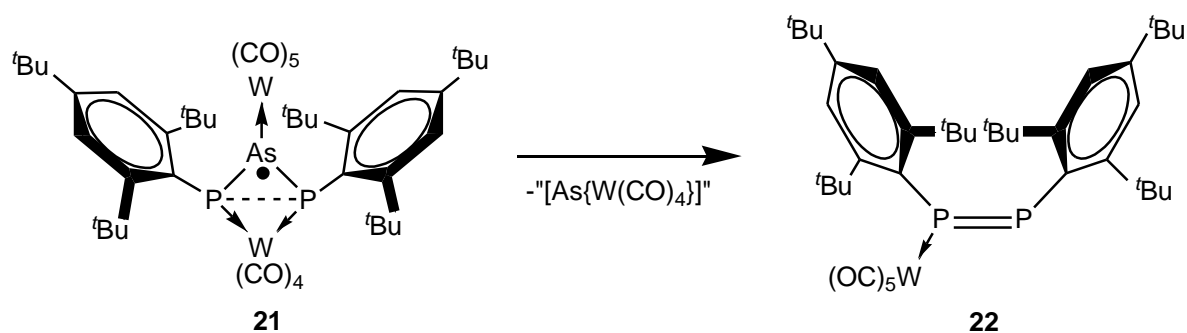
*Huttner* synthetisierte den zweikernigen Diphosphenkomplex  $[(\text{CO})_5\text{W}]_2(\eta^1\text{-MesP=PMes})$ , der in *Z*-Konfiguration vorliegt ohne dass die Mesitylreste untereinander verbunden sind, durch die Reaktion von  $\text{MesPCl}_2$  mit  $\text{Na}_2[\text{M}_2(\text{CO})_{10}]$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ). Bei dieser Reaktion werden auch die entsprechenden Phosphinidenkomplexe erhalten (Schema 29).<sup>[60]</sup>



**Schema 29:** Synthese der Diphosphen- und Phosphinidenkomplexe durch *Huttner*

Der Diphosphenkomplex  $[(\text{CO})_5\text{Mo}]_2(\eta^1\text{-MesP=PMes})$  besitzt viele strukturelle Gemeinsamkeiten mit Verbindung **22**, wie zum Beispiel den kurzen P-P-Atomabstand von 2.026(2) Å und den Torsionswinkel um die P-P-Doppelbindung (14.9°).

Wie in Abschnitt 3.3.2 erwähnt handelt es sich bei **22** vermutlich um ein Folgeprodukt von Komplex **21**. Dieser Sachverhalt könnte auch für das Vorliegen der *Z*-Konfiguration in **22** verantwortlich sein, denn wie in Abbildung 50 ersichtlich, ist in Komplex **21** die *Z*-Konfiguration der Supermesitylreste bereits vorgebildet. Unter Berücksichtigung der oben beschriebenen Valenzisomerie in **21** könnte durch die Extrusion der  $[\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_4\}]$ -Einheit Komplex **22** gebildet werden, der kinetisch an einer Umlagerung zum *trans*-Isomer gehindert ist.



**Schema 30:** Zerfall von **21** zu  $[(\text{CO})_5\text{W}(\eta^1\text{-Mes*P=PMes*})]$  (**22**).

### 3.4 Reaktivität von $[\text{Cp}^*\text{E}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (E = P, As) gegenüber Carbodiimiden

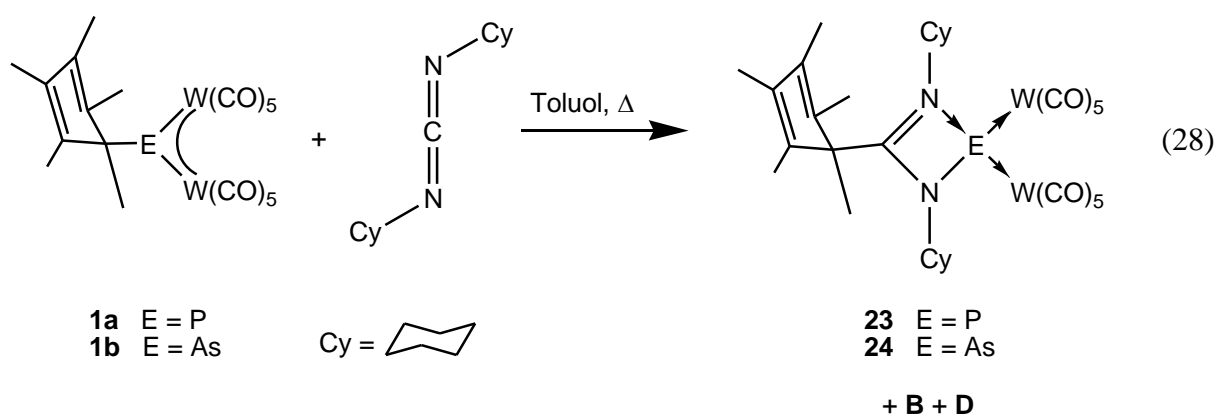
In der Einleitung wurde bereits beschrieben, dass die Pentelidenkomplexe  $[\text{Cp}^*\text{E}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**1a**, **1b** E = P, As) beim Erhitzen unter  $\text{Cp}^*$ -Wanderung zu einem Intermediat des Typs  $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{E}\rightarrow\{\text{W}(\text{CO})_5\}]$  mit Wolfram-Element-Dreifachbindung reagieren. Diese thermisch erzeugten Dreifachbindungsintermediate wurden *in situ* mit Alkinen und Phosphaalkinen zur Reaktion gebracht. Die Abfangprodukte sind dabei aus formalen [2+2]-Cycloadditionen entstanden (vgl. Abschnitt 1.3.1).

Die Substanzklasse der Carbodiimide besitzt die allgemeine Strukturformel  $\text{R}-\text{N}=\text{C}=\text{N}-\text{R}'$  (R, R' = organischer Rest) mit zwei kumulierten Doppelbindungen. Die Stammverbindung, das Carbodiimid ( $\text{H}-\text{N}=\text{C}=\text{N}-\text{H}$ ) ist unter Normalbedingungen instabil. Carbodiimide besitzen neben den reaktiven Doppelbindungen zwei freie Elektronenpaare an den Stickstoffatomen. Deshalb sollte sich diese Stoffklasse gut als Abfangreagenz für die oben beschriebenen Intermediate eignen, da die Carbodiimide sowohl Additionsreaktionen über die Doppelbindungen als auch Lewis-Säure/Base-Reaktionen über die freien Elektronenpaare eingehen können.

#### 3.4.1 Die Reaktion von $[\text{Cp}^*\text{E}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (**1**) (E = P, As) mit Dicyclohexylcarbodiimid (DCC)

Bei der Umsetzung von  $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**1a**) bzw.  $[\text{Cp}^*\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**1b**) mit  $\text{Cy}-\text{N}=\text{C}=\text{N}-\text{Cy}$  (DCC) bei Raumtemperatur ist über den Zeitraum von 16 Stunden keine Reaktion zu beobachten. Auch bei der photolytischen Aktivierung von **1** in Gegenwart von DCC ist keine Reaktion der *in situ* erzeugten Intermediate  $[\bullet\text{E}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (E: E = P, H: E = As) mit dem zugesetzten Diimid zu beobachten. Im Falle der Reaktion von **1a** kann das Edukt DCC sowie das reine Photolyse-Produkt von **1a**  $[\{\text{Cp}^*(\text{CO})_6\text{W}_2\}(\mu\text{-H})((\mu\text{-}\eta^1:\eta^1:\eta^1\text{-P}_2)\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2)]$  (**F**) spektroskopisch nachgewiesen werden. In siedendem Toluol dagegen vollzieht sich in beiden Fällen innerhalb von zwei Stunden eine Farbveränderung der Reaktionsmischung von blau nach braun. Nach dünnschichtchromatographischer

Aufarbeitung der Reaktionsmischung der Umsetzung von **1a** mit DCC, kann man neben den reinen Thermolyseprodukten  $[(\text{CO})_3\text{W}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2)\text{P}(\text{H})\text{W}(\text{CO})_5]$  (**B**, 20%) und  $[\text{Cp}^*_2(\text{CO})_4\text{W}_2(\mu, \eta^2: \eta^1\text{-P}_2\{\text{W}(\text{CO})_5\})]$  (**D**, 45%) den Komplex  $[\text{Cp}^*\text{C}(\text{NCy})_2\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**23**) als gelben kristallinen Feststoff in mäßigen Ausbeuten isolieren. Die Reaktion von **1b** mit DCC liefert den isostrukturellen Komplex  $[\text{Cp}^*\text{C}(\text{NCy})_2\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**24**) (Gleichung (28)), der nach dünnschichtchromatographischer Aufarbeitung neben nicht identifizierten Reaktionsprodukten als orangefarbener, kristalliner Feststoff in geringen Ausbeuten erhalten wird.



Die Verbindungen **23** und **24** sind in allen üblichen organischen Lösungsmitteln sehr gut löslich.

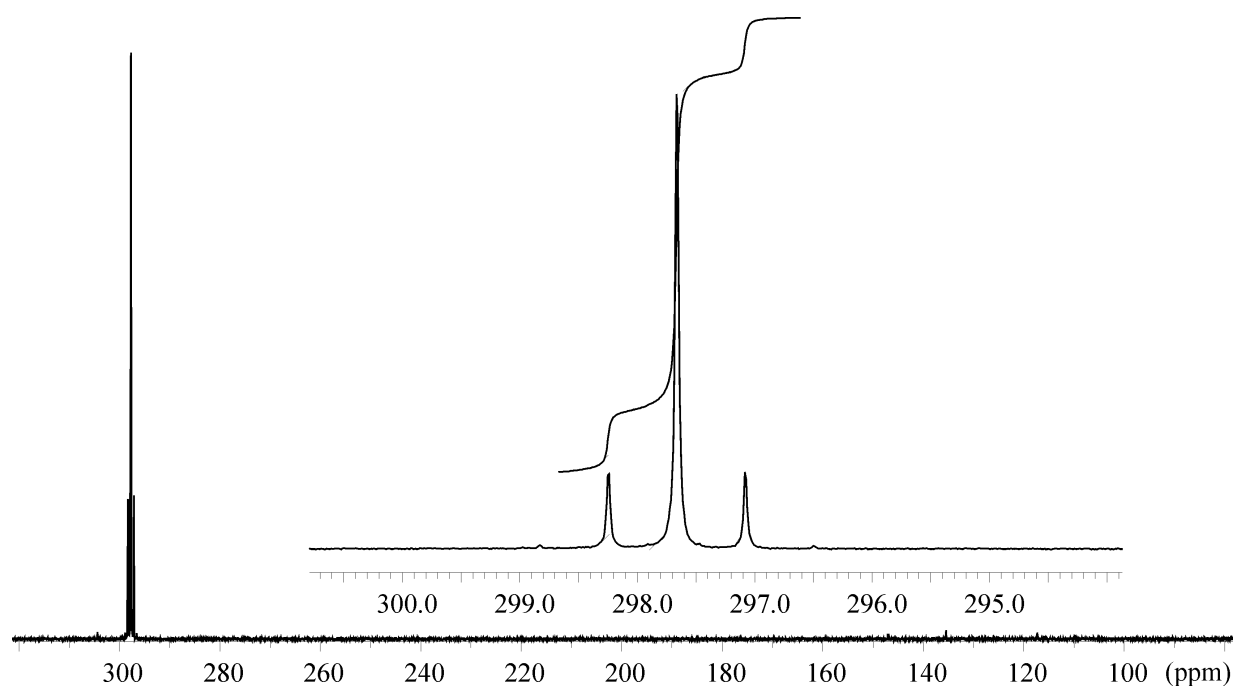
Die IR-Spektren beider Verbindungen zeigen die charakteristischen Banden der zwei  $[\text{W}(\text{CO})_5]$ -Gruppen mit lokaler  $\text{C}_{4v}$ -Symmetrie (**23**: 2075, 1976 und  $1942\text{ cm}^{-1}$ ; **24**: 2076, 1976 und  $1940\text{ cm}^{-1}$ ).

Die Molekulationenpeaks sind in den FD-Massenspektren für den phosphorhaltigen Komplex **23** bei  $m/z = 1021$  und für den arsenhaltigen Komplex **24** bei  $m/z = 1064$  detektierbar.

Die  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **23** ( $\delta = 158.8\text{ ppm}$ ) bzw. **24** ( $\delta = 161.7\text{ ppm}$ ) zeigen jeweils eine charakteristische Resonanz bei tiefem Feld für das DCC-Kohlenstoffatom. Die chemischen Verschiebungen der weiteren C-Atome sind in Abschnitt 4.6 aufgeführt.

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **23** und **24** zeigen die  $\text{CH}_2$ -Gruppen der Cyclohexylreste als Multipletts bei  $\delta = 1.0\text{-}2.0\text{ ppm}$  (**23**) bzw.  $\delta = 1.25\text{-}2.0\text{ ppm}$  (**24**). Die Resonanz der CH-Gruppe der Cyclohexylreste ist durch die Nachbarschaft der Stickstoffatome ins tiefe Feld verschoben (**23**:  $\delta = 3.10\text{-}3.25\text{ (m)}$ ; **24**:  $\delta = 2.35\text{-}2.45\text{ (m)}$ ). Die Methylgruppen des  $\text{Cp}^*$ -Restes von **23** sind als Singulets bei  $\delta = 1.54, 1.87$  und  $1.98\text{ ppm}$  sichtbar (**24**:  $\delta = 1.55, 1.85$  und  $1.99\text{ ppm}$ ).

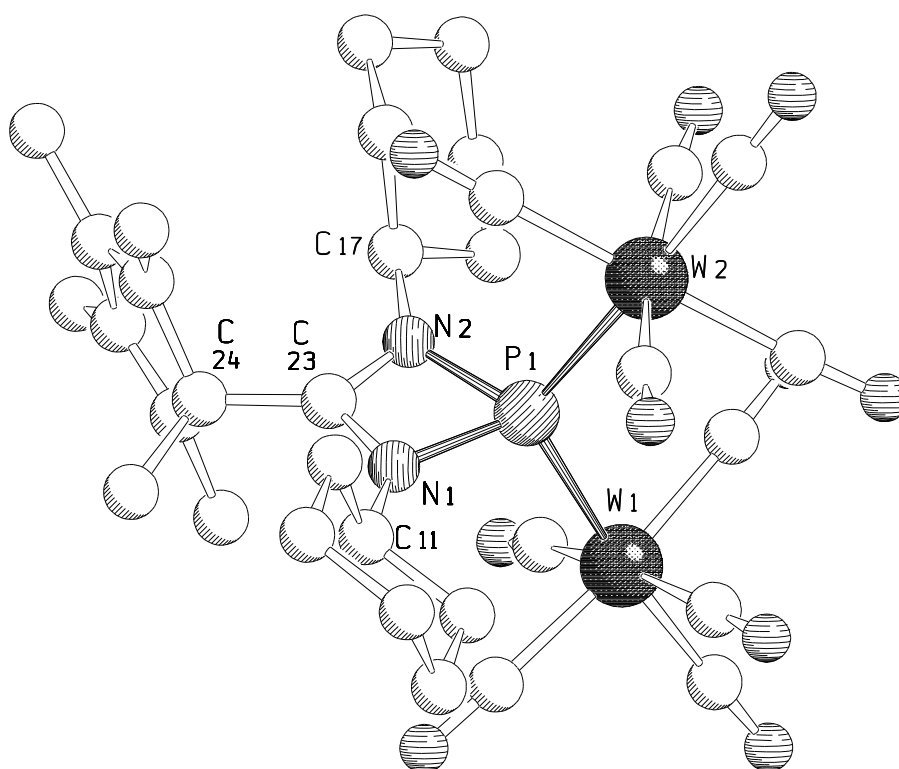
Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt **23** ein Singulett bei  $\delta = 297.7$  ppm. Die Kopplungskonstante zu den  $[\text{W}(\text{CO})_5]$ -Gruppen beträgt  $^1J_{\text{P,W}} = 188$  Hz. Durch die Integration des Hauptsignals und der Satellitenpaare erkennt man, dass zwei  $[\text{W}(\text{CO})_5]$ -Fragmente an das Phosphoratom gebunden sind (Abbildung 53).



**Abbildung 53:**  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von **23** ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 K).

### 3.4.1.1 Die Molekülstrukturen von $[\text{Cp}^*\text{C}(\text{NCy})_2\text{E}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ ( $\text{E} = \text{P}, \text{As}$ )

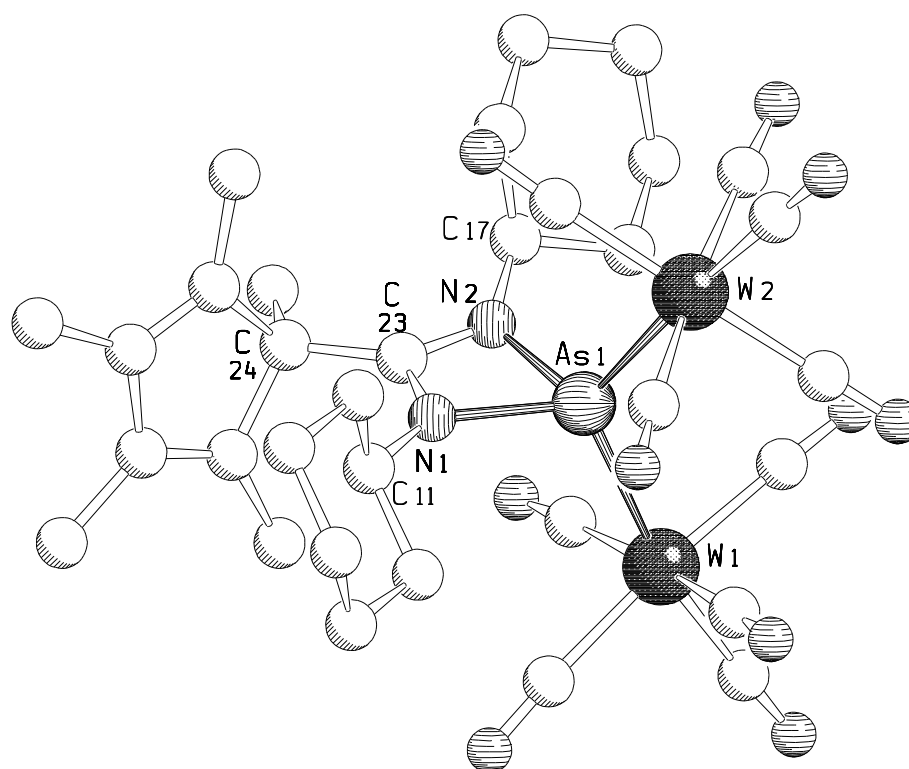
Aus Toluol/*n*-Hexan erhält man bei  $-25^\circ\text{C}$  für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **23** in Form von durchscheinenden gelben Prismen. Verbindung **23** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 54 gezeigt.



**Abbildung 54:** Molekülstruktur von **23** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und-winkel [ $^\circ$ ] sind in Tabelle 9 zusammengefasst.

Von Verbindung **24** erhält man aus *n*-Hexan bei  $-25^\circ\text{C}$  für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle in Form orangefarbener Plättchen. Sie kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle<sup>xxiv</sup>. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 55 dargestellt.

<sup>xxiv</sup> Es befinden sich zwei mit Lösungsmittelmolekülen besetzte Hohlräume in der Struktur von **24**. Allerdings war eine sinnvolle Verfeinerung dieser Moleküle nicht möglich, sodass mit dem Programm SQUEEZE diese Elektronendichte bestimmt und herausgerechnet wurde.



**Abbildung 55:** Molekülstruktur von **24** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und-winkel [°] sind in Tabelle 9 zusammengefasst.

**Tabelle 9:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **23** und **24**.

	<b>23</b>		<b>24</b>
W(1)-P(1)	2.5612(9)	2.6298(4)	W(1)-As(1)
W(2)-P(1)	2.5553(9)	2.6225(4)	W(2)-As(1)
P(1)-N(1)	1.806(4)	1.960(3)	As(1)-N(1)
P(1)-N(2)	1.797(3)	1.960(2)	As(1)-N(2)
N(1)-C(11)	1.478(5)	1.475(4)	N(1)-C(11)
N(1)-C(23)	1.351(4)	1.339(4)	N(1)-C(23)
N(2)-C(17)	1.469(5)	1.474(4)	N(2)-C(17)
N(2)-C(23)	1.339(6)	1.340(4)	N(2)-C(23)
C(23)-C(24)	1.528(6)	1.544(4)	C(23)-C(24)
W(1)-P(1)-W(2)	121.34(4)	124.83(2)	W(1)-As(1)-W(2)
N(1)-P(1)-N(2)	70.85(15)	66.14(12)	N(1)-As(1)-N(2)
P(1)-N(1)-C(23)	93.2(3)	93.92(19)	As(1)-N(1)-C(23)
P(1)-N(1)-C(11)	133.4(3)	135.2(2)	As(1)-N(1)-C(11)

<b>23</b>		<b>24</b>	
C(11)-N(1)-C(23)	132.5(4)	130.8(3)	C(11)-N(1)-C(23)
P(1)-N(2)-C(17)	135.9(3)	131.3(2)	As(1)-N(2)-C(17)
P(1)-N(2)-C(23)	94.0(2)	93.89(18)	As(1)-N(2)-C(23)
C(17)-N(2)-C(23)	130.1(3)	133.3(2)	C(17)-N(2)-C(23)
N(1)-C(23)-N(2)	101.9(3)	106.0(3)	N(1)-C(23)-N(2)

Zentrales Strukturmotiv in **23** bzw. **24** ist ein nahezu planarer (der Abstand des Pentels zur N-C-N-Ebene beträgt 0.08 Å in **23** bzw. 0.09 Å in **24**) viergliedriger Ring, der vom Pentelatom sowie den zwei Stickstoff- und dem Kohlenstoffatom des Carbodiimids aufgespannt wird. Durch Insertion des Dicyclohexylcarbodiimids in die E-C-Bindung (E = P, As) von **1** ist formal ein Carbodiaminato-Ligand entstanden, der das [E{W(CO)<sub>5</sub>]<sub>2</sub>]-Fragment als zweizähniger Chelat-Ligand koordiniert. Die N(1)-C(23)-N(2)-Bindungslängen liegen in **23** mit 1.351(4) Å und 1.339(6) Å (**24**: 1.339(4) Å und 1.340(4) Å) genau zwischen einer C-N-Einfach- (1.47 Å) und einer C-N-Doppelbindung (1.22 Å)<sup>[31]</sup> und passen damit sehr gut zu der Bindungsordnung von 1.5 des Allylsystems im Carbodiaminato-Liganden. Der Bindungswinkel um das Atom C(23) im N-C-N-Allylsystem beträgt in **23** 101.9(3)° (**24**: 106.0(3)°). Dies zeigt, dass sich die Hybridisierung des zentralen C-Atoms bei der Insertion des Carbodiimids von sp nach sp<sup>2</sup> geändert hat. Durch die Koordination der Stickstoffatome an das [E{W(CO)<sub>5</sub>]<sub>2</sub>]-Fragment kann die Abweichung vom idealen Winkel (120°) erklärt werden. Die α-C-Atome der zwei Cyclohexylgruppen liegen mit dem zentralen Vierring nahezu in einer Ebene. Der Abstand der Atome C(17) und C(11) zur besten Ebene durch diese vier Atome beträgt bei **23** 0.05 Å bzw. 0.25 Å (**24**: 0.11 Å bzw. 0.30 Å). Die Bindungslängen der Stickstoffatome zum Pentelatom betragen in **23** 1.802(1) Å<sup>xxv</sup> (**24**: 1.960(1) Å). Diese sind etwas länger als man für eine E-N-Einfachbindung erwarten würde.<sup>[31]</sup> Dies ist wahrscheinlich auf den hohen sterischen Anspruch der zwei [W(CO)<sub>5</sub>]-Gruppen und der zwei Cyclohexylreste zurückzuführen. Im Vergleich zu **1** nehmen die Pentel-Wolfram-Bindungslängen in **23** und **24** analog zu den in Abschnitt 3.1.1.1 diskutierten auf Grund der blockierten Rückbindung in das 4-Elektronen-3-Zentren-System stark zu (**23**: von 2.437(1) Å auf 2.558 Å<sup>xxv</sup>; **24**: von 2.548(1) Å auf 2.626 Å<sup>xxv</sup>).

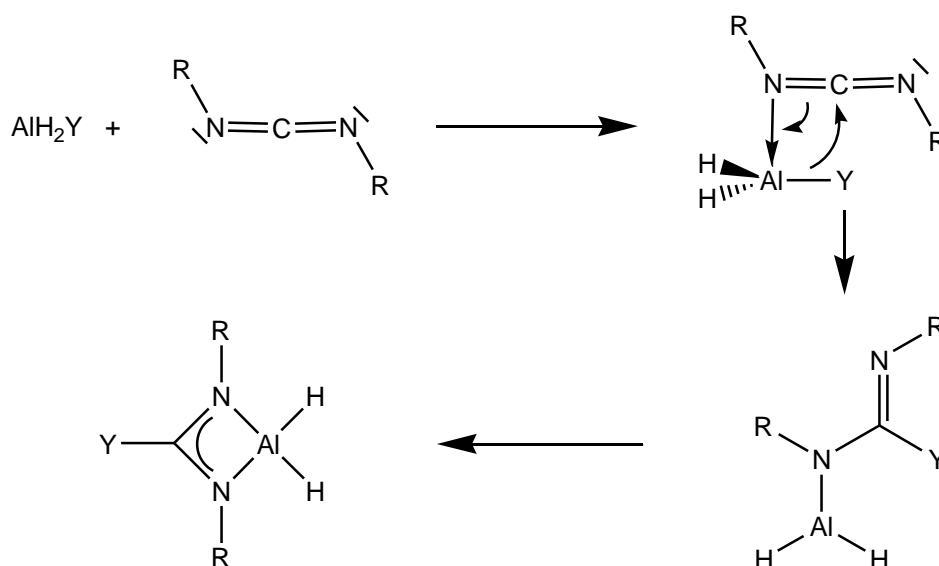
<sup>xxv</sup> Der Mittelwert wurde angegeben.



### 3.4.1.2 Diskussion des Reaktionsverlaufs

An der Struktur der Reaktionsprodukte **23** und **24** sowie **B** und **D** erkennt man, dass bei der Thermolyse von  $[\text{Cp}^*\text{E}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  ( $\text{E} = \text{P}, \text{As}$ ) (**1**) in Gegenwart von Dicyclohexylcarbodiimid die Bildung des Intermediats  $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{E}\rightarrow\text{W}(\text{CO})_5]$  (**C**:  $\text{E} = \text{P}$ ; **G**:  $\text{E} = \text{As}$ ) nicht der einzig mögliche Reaktionsweg ist (vgl. Abschnitt 1.3.1 und 1.4).

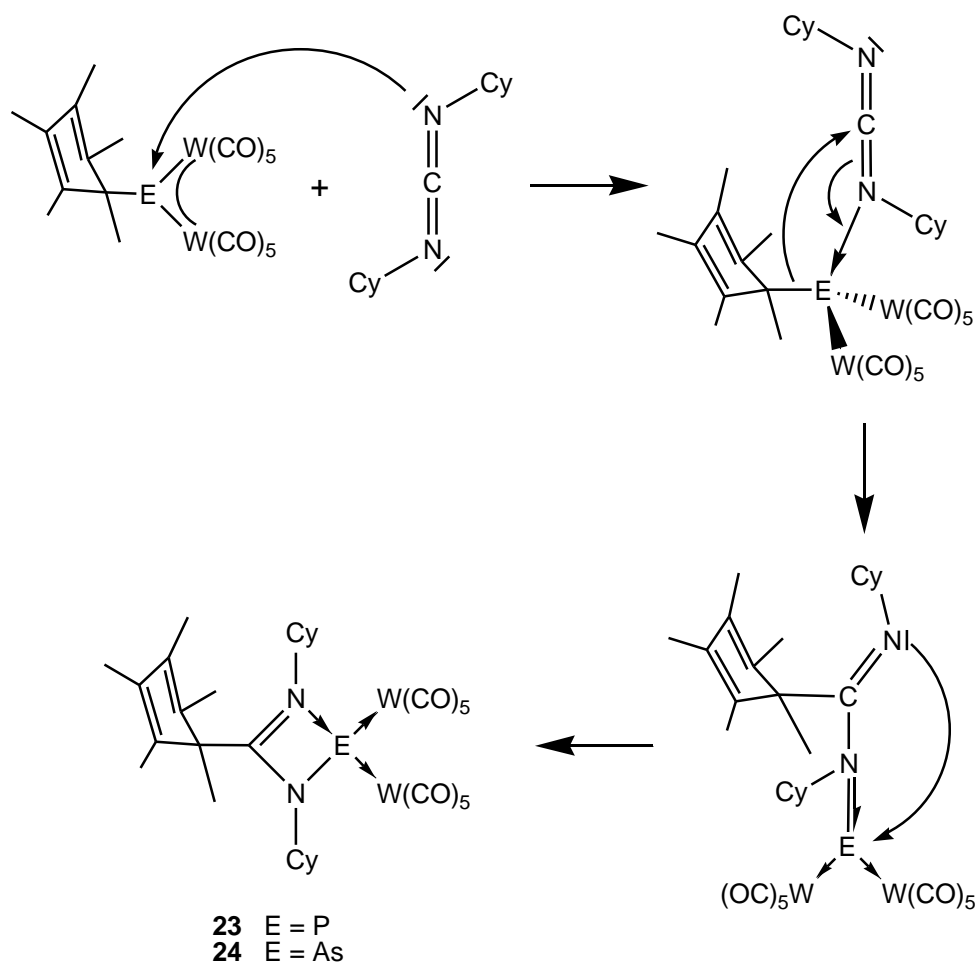
**23** und **24** sind formal durch die Insertion des Diimids in die Kohlenstoff-Element-Bindung des  $\text{Cp}^*$ -Substituenten zum Pentelatom der Komplexe **1a** und **1b** entstanden. Dabei bildet sich aus dem Carbodiimid ein zweizähliger Carbodiaminato-Ligand, der zusammen mit dem Pentelatom einen viergliedrigen Ring aufspannt. Die Insertion von Carbodiimiden in Element-Kohlenstoffbindungen, vor allem des Aluminiums, ist in der Literatur oft beschrieben und findet vielerlei synthetische Anwendungen.<sup>[61]</sup> Der Reaktionsmechanismus der Carbodiimid-Insertion in Aluminium-Alkyl-Bindungen wurde von Rowley *et al.* mit Hilfe von DFT-Rechnungen abgeleitet.<sup>[61]</sup>



**Schema 31:** Mechanismus der Carbodiimid-Insertion nach Rowley *et al.*<sup>[61]</sup> ( $\text{Y} = \text{NMe}_2$ )

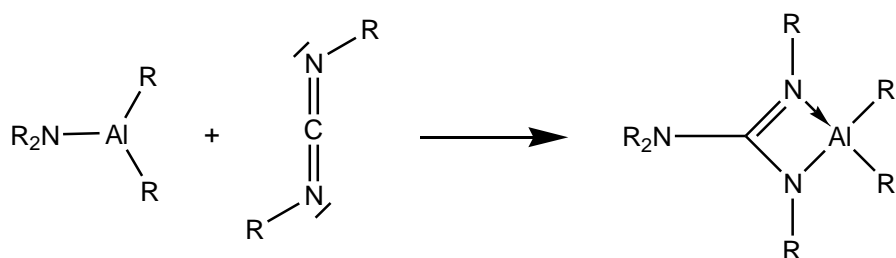
Basierend auf diesen Erkenntnissen kann ein wahrscheinlicher Reaktionsverlauf für die Insertion von DCC in Penteliden-Kohlenstoff-Bindung abgeleitet werden (Schema 32).

Im ersten Schritt der Reaktion wird ein Lewis-Säure/Base Addukt aus dem elektronenarmen Pentelatom und einem Stickstoffatom des Carbodiimids gebildet, gefolgt von einer Wanderung des  $\text{Cp}^*$ -Substituenten zum  $\text{sp}$ -hybridisierten C-Atom des Diimids. Das Produkt **23** bzw. **24** wird im letzten Schritt durch die Koordination des zweiten Stickstoffatoms des Diimids an das Pentel über das freie Elektronenpaar gebildet (Schema 32).



**Schema 32:** Möglicher Bildungsweg von **23** und **24**

Die große strukturelle Ähnlichkeit der Produkte aus der Insertion eines Carbodiimids in eine Al-N-Bindung bzw. in die E-C-Bindung ( $E = \text{P}, \text{As}$ ) von **1** verdeutlicht den ausgeprägten elektrophilen Charakter des Pentelatoms in **1**, der mit dem eines Elementes der 13. Gruppe vergleichbar ist (Schema 33).<sup>[61]</sup>



**Schema 33:** Insertion von Diimiden in Al-N-Bindungen ( $R = \text{Alkyl}, \text{H}$ ).

## 4 Experimenteller Teil

### 4.1 Arbeitstechnik

Alle nachfolgend beschriebenen Arbeitsschritte wurden mittels Schlenk-Technik<sup>[62]</sup> an einer Vakuumapparatur unter Stickstoff-Schutzgasatmosphäre bzw. in einer Glovebox mit Argon-Schutzgasatmosphäre durchgeführt.

Durch Überleiten über einen Kupferkatalysator wurde das Inertgas von Sauerstoffspuren befreit, durch Waschen mit konzentrierter Schwefelsäure sowie durch Überleiten über P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> 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 wurden Quecksilberdampflampen der Firma HANAU (Typ: TQ 150 bzw. TQ 718) verwendet.

### 4.2 Spektroskopie

Die Aufnahmen der **Kernresonanzspektren** erfolgte an Geräten der Firma BRUKER: AVANCE 300 (<sup>1</sup>H: 300.132 MHz, <sup>31</sup>P: 121.468 MHz), AVANCE 400 (<sup>1</sup>H: 400.13 MHz, <sup>31</sup>P: 161.976 MHz, <sup>13</sup>C: 400.13 MHz, <sup>11</sup>B: 128.378 MHz) und AVANCE 600 (<sup>1</sup>H: 600.13 MHz, <sup>31</sup>P: 242.937 MHz, <sup>13</sup>C: 600.13 MHz).

Die chemischen Verschiebungen sind nach der  $\delta$ -Skala angegeben und beziehen sich auf Tetramethylsilan (<sup>1</sup>H-NMR), F<sub>3</sub>B•OEt<sub>2</sub> (<sup>11</sup>B-NMR) bzw. 85%ige Phosphorsäure (<sup>31</sup>P-NMR) als externe Standards. Positive Vorzeichen relativ zum Standard kennzeichnen Tieffeldverschiebungen. Die Kopplungskonstanten *J* werden ohne Berücksichtigung der absoluten Vorzeichen in Hertz (Hz) angegeben.

Die **Infrarotspektren** wurden mit einem FT-IR-Spektrometer der Firma VARIAN (FTS 2000) aufgenommen. Dabei wurden KBr-Verreibungen bzw. Lösungen in KBr-Küvetten verwendet. Die Signale werden in  $\text{cm}^{-1}$  angegeben.

**CI-, ESI-, FD- und EI-MS Spektren** wurden von der analytischen Abteilung der Universität Regensburg angefertigt. Die Aufnahme der Massenspektren erfolgte an folgenden Geräten: Ionspec ULTIMA FT-ICR, ThermoQuest Finnigan TSQ 7000 (ESI-MS), Finnigan MAT 95 (FD-, EI-MS) und Finnigan MAT SSQ 710 A (CI-MS). Die 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.<sup>[63]</sup> Es wurde der Peak mit der höchsten relativen Intensität für die jeweilige Isotopenbande als Verhältnis von Masse zu Ladung ( $m/z$ ) angegeben.

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

Die **Elektronenresonanzspektren** wurden am Institut für Biophysik und physikalische Biochemie der Naturwissenschaftlichen Fakultät III – Biologie und Vorklinische Medizin der Universität Regensburg von Prof. E. Lang an einem ESR-Spektrometer der Firma Bruker (ER 200 D LR) aufgenommen.

Die **elektrochemischen Messungen**<sup>xxvi</sup> wurden mit Hilfe eines elektrochemischen Analysators des Typs „Epsilon“ von BASi (Bioanalytical Systems, Inc.) durchgeführt. Die Messanordnung bestand aus einer zylindrischen vakuumdichten Einkompartiment-Zelle mit Silberdraht-Pseudoreferenzelektrode. Als Leitelektrolyt kam 0,2 M  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zur Verwendung. Als interner Standard wurde Decamethylferrocen verwendet.

Die **IR-Spektroelektrochemie**<sup>xxvi</sup> wurde in einer OTTLE-Zelle, die dem Design von F. Hartel folgt, gemessen.<sup>[64]</sup> Zwischen den  $\text{CaF}_2$ -Fenstern befand sich eine Dreielektrodenanordnung aus Pt-Netz-Arbeitselektrode, einer Pt-Draht-Gegenelektrode und einer Silberdraht-Referenz-Elektrode, welche in einen Polyethylen-Abstandshalter eingeschweißt sind.

---

<sup>xxvi</sup> Die elektrochemischen Messungen wurden von M. Linseis, Mitarbeiter des Arbeitskreises von Prof. Dr. R. Winter an der Universität Regensburg durchgeführt.

### 4.3 Ausgangssubstanzen

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

Cp\*H, *n*-BuLi, Natrium, W(CO)<sub>6</sub>, PCl<sub>3</sub>, AsCl<sub>3</sub>, Magnesium, Brom, 2,4,6-tri-*tert* Butylbenzol (Supermesitylen), Mes\*Br,<sup>[65]</sup> Mes\*PCl<sub>2</sub>,<sup>[66]</sup> Mes\*P=PMes\*,<sup>[66]</sup> PH<sub>2</sub>BH<sub>2</sub>•NMe<sub>3</sub>,<sup>[29]</sup> Brombenzol, LiAlH<sub>4</sub>, 2-Chlor-2-methylpropan, 2-Chlor-propan, PhPCl<sub>2</sub>, PhPH<sub>2</sub>,<sup>[67]</sup> *t*BuPCl<sub>2</sub>,<sup>[68]</sup> *t*BuPH<sub>2</sub>, *i*PrPCl<sub>2</sub>,<sup>[68]</sup> *i*PrPH<sub>2</sub>, *i*Pr<sub>2</sub>PH, PEt<sub>3</sub>, *i*Pr<sub>2</sub>PMe, Dicyclohexylcarbodiimid (DCC).

#### 4.3.1 Darstellung von Na<sub>2</sub>[W<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub>]

In einem 500 ml Rundkolben werden 10 g (0.43 mol) fein geschnittenes Natrium in 200 ml THF vorgelegt und mit zwei Spatelspitzen 2',2'-Bipyridyl versetzt. Nach leichtem Erwärmen färbt sich die Lösung rot-violett. Es werden 25.5 g (0.072 mol) W(CO)<sub>6</sub> zur abgekühlten Lösung gegeben, die sich dabei gelb färbt. Nach ca. einer Woche Rühren bei Raumtemperatur wird das überschüssige Natrium über Kieselgur abfiltriert. Das Filtrat wird bis zur Bildung eines gelben Niederschlags von Na<sub>2</sub>[W<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub>] eingeeengt und zur vollständigen Fällung mit 100 ml Dioxan versetzt. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit 3 x 75 ml Dioxan gewaschen. Das Produkt wird im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 15.2 g (0.022 mol) = 61%

Analytische Daten von Na<sub>2</sub>[W<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub>]:

IR (KBr)

$\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2025(w), 1945(m), 1890(vs), 1846(s), 1775(s).

### 4.3.2 Darstellung von Cp\*Li

Zu einer Lösung von 20 ml (17.4 g, 128 mmol) Cp\*H in 100 ml *n*-Hexan werden bei 0°C 88 ml (128 mmol) einer 1.6 molaren Lösung von *n*-BuLi in Hexan zugegeben. Es bildet sich sofort ein weißer Niederschlag von Cp\*Li. Die Reaktionsmischung wird 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Das unlösliche Cp\*Li wird abfiltriert, mit Hexan (3 x 50 ml) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 17.2 g (0.122 mol) = 95 %.

### 4.3.3 Darstellung von Cp\*PCl<sub>2</sub>

In einem 250 ml Kolben werden 8.82 g (62 mmol) Cp\*Li in 80 ml Diethylether vorgelegt. Zu der Suspension werden bei 0 °C innerhalb einer Stunde 5.4 ml (8.5 g, 62 mmol) PCl<sub>3</sub> in 40 ml Diethylether zugetropft. Dabei färbt sich die Reaktionslösung gelb. Zur Vervollständigung der Reaktion wird 16 h Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend eine Stunde am Rückfluss erhitzt. Das Nebenprodukt LiCl wird über Kieselgur abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum (10<sup>-2</sup> mbar) abkondensiert. Der ölige Rückstand wird bei 10<sup>-3</sup> mbar fraktionierend destilliert, wobei das Produkt bei 59-62 °C als farblose bis schwachgelbe, ölige Flüssigkeit übergeht.

Ausbeute: 13.0 g (55 mmol) = 88 %

Analytische Daten von Cp\*PCl<sub>2</sub>:

<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)      δ [ppm] = 1.68 (s, 15H, C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>).

<sup>31</sup>P-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)      δ [ppm] = 126.3 (s).

#### 4.3.4 Darstellung von $\text{Cp}^*\text{AsCl}_2$

Zu einer Suspension von 4 g (0.028 mol)  $\text{Cp}^*\text{Li}$  in 80 ml Diethylether wird bei 0°C eine Lösung von 5.6 g (0.031 mol, 1.1 Äq)  $\text{AsCl}_3$  in 40 ml Diethylether zugetropft. Nach zehnstündigem Rühren bei Raumtemperatur, wird zur Vervollständigung der Reaktion weitere 1.5 h am Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der orangebraune Rückstand mit siedendem Toluol extrahiert (3 x 50 ml). Das Nebenprodukt  $\text{LiCl}$  wird über Kieselgur abfiltriert. Das gelbe Filtrat wird bis zur beginnenden Kristallisation eingeeengt und über Nacht bei -30°C gelagert. Die Mutterlauge wird abdekantiert und die gelben Kristalle im Vakuum getrocknet. Die Kristalle sind bei Raumtemperatur nur begrenzt, bei -25°C und unter Lichtausschluss jedoch unbegrenzt haltbar.

Ausbeute: 2.2 g (0.78 mmol) = 80 %

Analytische Daten von  $\text{Cp}^*\text{AsCl}_2$ :

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  [ppm] = 1.90 (s, 15H,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  [ppm] = 10.8 ppm (s,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ), 126.7 (s,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ).

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

In einem 500 ml Einhals-Rundkolben werden 6.8 g (9.8 mmol, 1.4 Äq)  $\text{Na}_2[\text{W}_2(\text{CO})_{10}]$  in 100 ml Hexan suspendiert und auf  $0^\circ\text{C}$  gekühlt. Zu dieser Mischung werden innerhalb von 2 h 1.4 ml (7 mmol, 1.6 g,  $\rho = 1.19 \text{ g/ml}$ )  $\text{Cp}^*\text{PCl}_2$  in 50 ml Hexan zugetropft. Es erfolgt ein langsamer Farbumschlag von gelb nach tiefblau. Nach beendeter Zugabe wird für weitere 16 h bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss gerührt. Das Nebenprodukt  $\text{NaCl}$  wird über ausgeheiztem ( $600^\circ\text{C}$ ) Kieselgur abfiltriert und das Filtrat auf ca. 25 ml eingeeengt. Bei  $-78^\circ\text{C}$  erhält man **1a** in Form schwarz-violetter Kristalle mit metallischem Glanz. Die Mutterlauge wird bei  $-78^\circ\text{C}$  über einen Teflonschlauch abdekantiert und die Kristalle werden im Vakuum getrocknet.

Ausbeute 2.4 g (2.9 mmol) = 41%

Analytische Daten von  $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ :

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  [ppm] = 1.68 (s, 15H,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ).

$^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  [ppm] = 1075.9 (s,  $^1J_{\text{W,P}} = 166 \text{ Hz}$  bzw.  $175 \text{ Hz}$ ).

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

In einem 500 ml Einhals-Rundkolben werden 5 g (7.2 mmol, 1.4 Äq)  $\text{Na}_2[\text{W}_2(\text{CO})_{10}]$  in 100 ml Hexan suspendiert und auf  $0^\circ\text{C}$  gekühlt. Zu dieser Mischung werden innerhalb von 1 h 1.4 g (5 mmol)  $\text{Cp}^*\text{AsCl}_2$  in 50 ml Hexan zugetropft. Es erfolgt ein schneller Farbumschlag von gelb nach tiefblau. Nach beendeter Zugabe wird für weitere 16 h bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss gerührt. Das Nebenprodukt  $\text{NaCl}$  wird über ausgeheiztem ( $600^\circ\text{C}$ ) Kieselgur abfiltriert und das Filtrat auf ca. 50 ml eingeeengt. Das Produkt kristallisiert in Form schwarz-violetter Kristalle mit metallischem Glanz bei  $-78^\circ\text{C}$ . Die Mutterlauge wird bei  $-78^\circ\text{C}$  über einen Teflonschlauch abdekantiert und die Kristalle werden im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 2.65g (3.1 mmol) = 62%

Analytische Daten von  $[\text{Cp}^*\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ :

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  [ppm] = 1.73 (s, 15H,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ).



## 4.4 Reaktionen von (1a) und (1b) mit Phosphanen

### 4.4.1 Darstellung von $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2\{\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3\}]$ (**2**)

In einem Schlenkrohr werden 163 mg (0.2 mmol)  $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**1a**) in 20 ml Toluol vorgelegt. Zur auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlten Lösung werden innerhalb von 15 min 3.3 ml einer Maßlösung von 122 mg  $\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3$  in 20 ml Toluol (0.2 mmol) über einen Teflonschlauch zugetropft. Es erfolgt ein schneller Farbumschlag von tiefblau nach hellgelb. Für kurze Zeit können zwei Phasen im Schlenkrohr beobachtet werden. Beim Erwärmen der Reaktionsmischung auf  $0^\circ\text{C}$  fällt ein gelber Niederschlag von  $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2\{\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3\}]$  (**2**) aus. Die Fällung wird durch die Zugabe von kaltem *n*-Hexan (5 ml) vervollständigt. Der Niederschlag wird mit Hilfe eines Teflonschlauchs auf eine Fritte überführt und mit 3 x 50 ml kaltem *n*-Hexan gewaschen. Das so erhaltene Produkt ist analysenrein. Gelbe Einkristalle von **2** erhält man durch langsames Überschieben der auf Raumtemperatur erwärmten Lösung mit 10 ml *n*-Hexan.

Ausbeute: 97 mg (0.1 mmol) = 53 %

Analytische Daten von **2**:

$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )	$\delta$ [ppm] = 1.41 (d, $^3J_{\text{H,P}} = 14$ Hz, 3H, $\text{CH}_3$ ), 1.80 (d, $^4J_{\text{H,P}} = 2$ Hz, 6H, $\text{CH}_3$ ), 2.03 (s, 6H, $\text{CH}_3$ ), 2.87 (s, 9H, $\text{NMe}_3$ ), 6.04 (m, 2H, $\text{PH}_2$ ).
$^{31}\text{P-NMR}$ ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )	$\delta$ [ppm] = $-53$ bis $-61.6$ (m, br)
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )	$\delta$ [ppm] = $-59.6$ (d, $^1J_{\text{P,P}} = 276$ Hz, $^1J_{\text{P,W}} = 153$ Hz), $-56.7$ (d, br, $^1J_{\text{P,P}} = 276$ Hz).
$^{11}\text{B-NMR}$ ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )	$\delta$ [ppm] = $-9.0$ (s, br, $\text{BH}_2$ ).
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )	$\delta$ [ppm] = $-9.0$ (s, br, $\text{BH}_2$ ).

<b><math>^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}</math>-NMR</b> ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )	$\delta$ [ppm] = 12.0 (s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ), 14.3 (s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ), 23.6 (s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ), 54.5 (m, $\text{NMe}_3$ ), 58.0 (d, $^1J_{\text{C,P}} = 19$ Hz, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ), 140.1 (s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ), 140.7 (s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ), 200.1 (d, $^1J_{\text{C,P}} = 16$ Hz, 2x <i>trans</i> -CO), 200.3 (s, $^1J_{\text{C,W}} = 126$ Hz, 8x <i>cis</i> -CO).		
<b>IR</b> ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )	$\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2415 (w, BH), 2399 (w, BH), 2340 (w, PH), 2300 (w, PH), 2067 (m, CO), 2055 (s, CO), 1974 (s, CO), 1932 (vs, CO), 1910 (vs, CO), 1873 (sh, CO).		
<b>MS</b> (FD, $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )	$m/z$ : 918.8 ( $[\text{M}]^+$ ).		
<b>Elementaranalyse</b>	Berechnet:	C: 30.06 %	H: 3.07 %    N: 1.52 %
$\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{BNO}_{10}\text{P}_2\text{W}_2$	Gefunden:	C: 30.19 %	H: 3.10 %    N: 1.50 %
$M = 918.8$ g/mol			

#### 4.4.2 Darstellung von $[\text{Cp}^*\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2\{\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3\}]$ (**3**)

In einem vor Licht geschützten Schlenkrohr werden 172 mg (0.2 mmol)  $[\text{Cp}^*\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**1b**) in 20 ml Toluol vorgelegt. Zu der auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlten Lösung werden 3.3 ml einer Maßlösung von 122 mg  $\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3$  in 20 ml Toluol (0.2 mmol) pipettiert. Dabei erfolgt ein schneller Farbumschlag von tiefblau nach orangefarben. Unmittelbar nach der Zugabe wird das Lösungsmittel im Vakuum auf 5 ml eingengt und mit kaltem *n*-Hexan versetzt. Der Niederschlag von  $[\text{Cp}^*\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2\{\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3\}]$  (**3**) wird bei  $-78^\circ\text{C}$  über einen Teflonschlauch auf eine Fritte überführt und mit 3 x 50 ml kaltem ( $-78^\circ\text{C}$ ) *n*-Hexan gewaschen. Das so erhaltene, sehr lichtempfindliche Produkt ist analysenrein. Man erhält für die Röntgenstrukturanalyse geeignete, orangefarbene Einkristalle von **3** durch langsames Übersichten der  $-78^\circ\text{C}$  kalten Reaktionslösung mit 10 ml *n*-Hexan direkt nach der Zugabe von  $\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ . Bei  $-25^\circ\text{C}$  zersetzen sich die Kristalle in der Mutterlauge schon nach kurzer Zeit zu einem braunen Öl. Daneben beobachtet man die Bildung weniger orangefarbener Kristalle von 1,4,5,6,7-Pentamethyl-2-(trimethylaminboranyl)-3-bis(pentacarbonylwolfram)-2-phospha-3-arsa-bicyclo[2.2.1]hept-5-en (**4**).

Ausbeute von **3**: 141 mg (0.15 mmol) = 73 %

Analytische Daten von **3**:

<b><math>^1\text{H}</math>-NMR</b> ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )	$\delta$ [ppm] = 1.52 (s, 3H, $\text{CH}_3$ ), 1.81 (s, 6H, $\text{CH}_3$ ), 1.95 (s, 6H, $\text{CH}_3$ ), 2.85 (s, 9H, $\text{NMe}_3$ ), 5.38 (m, 2H, $\text{PH}_2$ ).		
<b><math>^{31}\text{P}</math>-NMR</b> ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )	$\delta$ [ppm] = -95.1 (t, $^1J_{\text{P,H}} = 346$ Hz).		
<b><math>^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}</math>-NMR</b> ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )	$\delta$ [ppm] = -95.1 (s).		
<b><math>^{11}\text{B}</math>-NMR</b> ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )	$\delta$ [ppm] = -9.6 (s, br, $\text{BH}_2$ ).		
<b><math>^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}</math>-NMR</b> ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )	$\delta$ [ppm] = -9.6 (s, br, $\text{BH}_2$ ).		
<b><math>^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}</math>-NMR</b> ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )	$\delta$ [ppm] = 1.1 (s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ), 11.6 (s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ), 14.3 (s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ), 51.9 (m, $\text{NMe}_3$ ), 54.3 (s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ), 134.4 (s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ), 138.0 (s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ), 200.2 (s, 8x <i>cis</i> -CO).		
<b>IR</b> ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )	$\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2339(w, PH), 2298(w, PH), 2068(m, CO), 2056(s, CO), 1974(s, CO), 1934(vs, CO), 1912(vs, CO).		
<b>MS</b> (EI, 70 eV)	$m/z$ : 351.9 ( $[\text{W}(\text{CO})_6]^+$ , 16%), 299.7 ( $[\text{As}_4]^+$ , 12%), 224.8 ( $[\text{As}_3]^+$ , 20%), 136.1 ( $[\text{Cp}^*\text{H}]^+$ , 56%), 105.1 ( $[\text{H}_2\text{PBH}_2\text{NMe}_3]^+$ ).		
<b>Elementaranalyse</b>	Berechnet: C: 28.69 %    H: 2.93 %    N: 1.45 %		
$\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{AsBNO}_{10}\text{PW}_2$	Gefunden: C: 28.66 %    H: 2.94 %    N: 1.42 %		
M = 962.84 g/mol			

Analytische Daten von **4**:

<b><math>^{31}\text{P}</math>-NMR</b> ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )	$\delta$ [ppm] = -125.4 ppm (d, $^1J_{\text{P,H}} = 273$ Hz).
<b><math>^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}</math>-NMR</b> ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )	$\delta$ [ppm] = -125.4 ppm (s).

#### 4.4.3 Darstellung von 1,4,5,6,7-Pentamethyl-2-isopropyl-3-bis(pentacarbonylwolfram)-2,3-diphospha-bicyclo[2.2.1]hept-5-en (5)

Zu einer Lösung von 163 mg (0.2 mmol)  $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**1a**) in 30 ml Toluol werden bei  $-78^\circ\text{C}$  30 mg (0.4 mmol, 2 Äq.)  $i\text{PrPH}_2$  zugegeben. Die blaue Farbe von **1a** ist nach 1 h Rühren bei  $-78^\circ\text{C}$  verblasst. Zur Vervollständigung der Reaktion wird weitere 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Dabei ändert sich die Farbe von blau nach braun. Die Reaktionsmischung wird im Vakuum bis zur beginnenden Kristallisation eingeeengt und anschließend mit 5 ml *n*-Hexan versetzt. Man erhält 1,4,5,6,7-Pentamethyl-2-isopropyl-3-bis(pentacarbonylwolfram)-2,3-diphospha-bicyclo[2.2.1]hept-5-en (**5**) als gelbes Pulver. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhält man durch Umkristallisation aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-Hexan}$  bei  $-25^\circ\text{C}$ .

Ausbeute: 36 mg (0.04 mmol) = 20 %

Analytische Daten von **5**:

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  [ppm] = 0.77 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 6$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$  apikal), 1.49 (dd,  $^3J_{\text{H,P}} = 21$  Hz,  $^4J_{\text{H,P}} = 2.5$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$  basal), 1.58 (dd,  $^3J_{\text{H,P}} = 7$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}} = 3$  Hz, 3H,  $i\text{Pr-CH}_3$ ), 1.62 (dd,  $^3J_{\text{H,P}} = 7$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}} = 3$  Hz, 3H,  $i\text{Pr-CH}_3$ ), 1.72 (m,  $\text{CH}_3$  basal), 1.65 (d,  $^3J_{\text{H,P}} = 16$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$  basal), 1.95 (m,  $\text{CH}_3$  basal), 2.49 (dq,  $^2J_{\text{H,P}} = 8$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}} = 3$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}} = 3$  Hz, 1 H,  $i\text{Pr-H}$ ), 2.59 (qd,  $^3J_{\text{H,P}} = 2$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}} = 6$  Hz, 1H, H apikal), 5.69 (ddd,  $^1J_{\text{H,P}} = 416$  Hz,  $^2J_{\text{H,P}} = 16$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}} = 9$  Hz, 1H, PH).

**$^{31}\text{P-NMR}$**  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  [ppm] =  $-40.8$  (d,  $^1J_{\text{P,P}} = 278$  Hz,  $^1J_{\text{P,W}} = 153$  bzw.  $174$  Hz,  $\text{P}_\text{M}$ ),  $64.8$  (dd,  $^1J_{\text{P,P}} = 278$  Hz,  $^1J_{\text{P,H}} = 418$  Hz,  $\text{P}_\text{A}$ ).  
(vgl. Abschnitt 3.1.3, Abbildung 13)

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  [ppm] =  $-40.8$  (d,  $^1J_{\text{P,P}} = 278$  Hz,  $^1J_{\text{P,W}} = 153$  bzw.  $174$  Hz),  $64.8$  (d,  $^1J_{\text{P,P}} = 278$  Hz).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  [ppm] =  $9.6$  (dd,  $^3J_{\text{C,P}} = 4$  bzw.  $10$  Hz,  $\text{CH}_3$ , apikal),  $12.3$  (s,  $\text{CH}_3$  basal),  $14.9$  (d,  $^3J_{\text{C,P}} = 4$  Hz,  $\text{CH}_3$  basal),  $14.5$  (dd,  $^3J_{\text{C,P}} = 6, 22$  Hz,  $\text{CH}_3$  basal),  $15.8$  (s,  $\text{CH}_3$  basal),  $20.2$  (d,  $^2J_{\text{C,P}} = 5$  Hz,  $i\text{Pr-CH}_3$ ),

23.2 (d,  $^2J_{C,P} = 2$  Hz,  $i$ Pr-CH<sub>3</sub>), 26.8 (d,  $^1J_{C,P} = 24$  Hz,  $i$ Pr-CH), 32.0 (s, C basal), 59.3 (dd,  $^3J_{C,P} = 3, 13$  Hz, C basal), 63.9 (dd,  $^3J_{C,P} = 6, 17$  Hz, CH apikal), 126.4 (m, C basal), 147.79 (m, C basal), 199.3 (d,  $^2J_{C,P} = 5$  Hz, 2x *trans*-CO), 200.6 (s,  $^1J_{C,W} = 127$  Hz, 8x *cis*-CO).

**IR** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2070 (m, CO), 2056 (m, CO), 1975 (m, CO), 1934 (vs, CO), 1910 (s, CO).

**MS** (FD, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $m/z$ : 890.5 ([M]<sup>+</sup>, 100 %).

**Elementaranalyse** Berechnet: C: 31.04 % H: 2.72 %

C<sub>23</sub>H<sub>24</sub>O<sub>10</sub>P<sub>2</sub>W<sub>2</sub> • 0.5 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> Gefunden: C: 30.99 % H: 2.59 %

M = 938.0 g/mol

#### 4.4.4 Darstellung von 1,4,5,6,7-Pentamethyl-2-phenyl-3-bis(pentacarbonylwolfram)-2,3-diphospha-bicyclo[2.2.1]hept-5-en (6)

Zu einer Lösung von 163 mg (0.2 mmol) [Cp\*P{W(CO)<sub>5</sub>}<sub>2</sub>] (**1a**) in 20 ml Toluol werden bei -78°C 0.05 ml (0.4 mmol, 44 mg, 2 Äq.) PhPH<sub>2</sub> zugegeben. Die Intensität der blauen Farbe von **1a** lässt nach 15 min. Rühren bei -78°C nach. Zur Vervollständigung der Reaktion wird weitere 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Dabei ändert sich die Farbe von blau nach gelbbraun. Die Reaktionsmischung wird im Vakuum bis zur beginnenden Kristallisation eingeengt und anschließend mit 5 ml *n*-Hexan versetzt. Man erhält 1,4,5,6,7-Pentamethyl-2-phenyl-3-bis(pentacarbonylwolfram)-2,3-diphospha-bicyclo[2.2.1]hept-5-en (**6**) als gelbes Pulver. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch Umkristallisation aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/*n*-Hexan bei -25°C gewonnen.

Ausbeute: 85 mg (0.092 mmol) = 46 %

Analytische Daten von **6**

<b><math>^1\text{H-NMR}</math></b> ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )	$\delta$ [ppm] = 0.85 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6$ Hz, 3H, $\text{CH}_3$ apikal), 1.51 (d, $^3J_{\text{H,P}} = 18$ Hz, 3H, $\text{CH}_3$ basal), 1.56 (dd, $^3J_{\text{H,P}} = 20$ Hz, $^4J_{\text{H,P}} = 3$ Hz, 3H, $\text{CH}_3$ basal), 1.75 (m, 3H, $\text{CH}_3$ basal), 2.05 (m, 3H, $\text{CH}_3$ basal), 2.84 (dq, $^3J_{\text{H,H}} = 6$ Hz, $^3J_{\text{H,P}} = 15$ Hz, 1H, H apikal), 6.95 (dd, $^1J_{\text{H,P}} = 432$ Hz, $^2J_{\text{H,P}} = 18$ Hz, 1H, PH), 7.59-7.81 (m, 5H, $\text{C}_6\text{H}_5$ ).
<b><math>^{31}\text{P-NMR}</math></b> ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )	$\delta$ [ppm] = -19.0 (d, $^1J_{\text{P,P}} = 282$ Hz, $^1J_{\text{P,W}} = 151$ bzw. 175 Hz), 54.1 (dd, $^1J_{\text{P,P}} = 272$ Hz, $^1J_{\text{P,H}} = 435$ Hz).
<b><math>^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}</math>-NMR</b> ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )	$\delta$ [ppm] = -19.0 (d, $^1J_{\text{P,P}} = 282$ Hz, $^1J_{\text{P,W}} = 151$ bzw. 175 Hz), 54.1 (d, $^1J_{\text{P,P}} = 272$ Hz).
<b><math>^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}</math>-NMR</b> ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )	$\delta$ [ppm] = 9.6 (d, $\text{CH}_3$ apikal), 13.3 (s, $\text{CH}_3$ basal), 14.1 (s, $\text{CH}_3$ basal), 14.9 (d, $\text{CH}_3$ basal), 15.0 (d, $\text{CH}_3$ basal), 15.1 d, $\text{CH}_3$ basal), 60.3 (d, C basal), 64.5 (d, C basal), 63.7 (d, C apikal), 128.5 (s, C basal), 129.3 (s, C basal), 134.8 (m, $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 130.7 (d, $\text{C}_6\text{H}_5$ ),
<b>IR</b> ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )	$\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2070 (m, CO), 2057 (s, CO), 1979 (s, CO), 1936 (vs, CO), 1914 (vs, CO).
<b>MS</b> (EI, 70 eV)	$m/z$ : 924 ( $[\text{M}]^+$ , 2 %), 896 ( $[\text{M-CO}]^+$ , 1 %), 136 ( $[\text{Cp}^*\text{H}]^+$ , 60%), 121 ( $[\text{C}_5\text{Me}_4]^+$ , 100%).
<b>Elementaranalyse</b>	Berechnet: C: 36.52 %    H: 2.70 %
$\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{O}_{10}\text{P}_2\text{W}_2$	Gefunden: C: 36.56 %    H: 2.74 %
M = 924.06 g/mol	

#### 4.4.5 Darstellung von 1,4,5,6,7-Pentamethyl-2-phenyl-2,3-bis(pentacarbonylwolfram)-2,3-diphospha-bicyclo[2.2.1]hept-5-en (7)

56 mg (0.06 mmol) 1,4,5,6,7-Pentamethyl-2-phenyl-3-di(pentacarbonylwolfram)-2,3-diphospha-bicyclo[2.2.1]hept-5-en (**6**) werden in 5 ml Toluol 15 min. am Rückfluss erhitzt. Dabei ändert sich die Farbe der Lösung von schwach gelb nach rot. Die Reaktionsmischung wird im Vakuum auf ca. 0.5 ml eingengt und anschließend mit dem gleichen Volumen *n*-Hexan überschichtet. Man erhält wenige farblose Kristalle von 1,4,5,6,7-Pentamethyl-2-phenyl-2,3-bis(pentacarbonylwolfram)-2,3-diphospha-bicyclo[2.2.1]hept-5-en (**7**) durch die Lagerung der Lösung bei  $-25^{\circ}\text{C}$ .

Ausbeute von **7**: 10 mg (verunreinigt, 0.011 mmol) = 18 %.

Analytische Daten von **7**:

<b><math>^1\text{H-NMR}</math></b> (Toluol- $\text{d}_8$ )	$\delta$ [ppm] = 0.68 (m, 3H, $\text{CH}_3$ apikal), 0.80 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7$ Hz, 3H, $\text{CH}_3$ basal), 1.45 (d, $^3J_{\text{H,P}} = 20$ Hz, 3H, $\text{CH}_3$ basal), 1.58 (d, $^3J_{\text{H,P}} = 20$ Hz, 3H, $\text{CH}_3$ basal), 1.87 (m, 3H, $\text{CH}_3$ basal), 2.84 (q, $^3J_{\text{H,H}} = 6$ Hz, 1H, H apikal), 6.95 (dd, $^1J_{\text{H,P}} = 310$ Hz, $^2J_{\text{H,P}} = 24$ Hz, 1H, PH), 7.50-7.80 (m, 5H, $\text{C}_6\text{H}_5$ ).
<b><math>^{31}\text{P-NMR}</math></b> (Toluol- $\text{d}_8$ ), (vgl. Abschnitt 3.1.3.2, Abbildung 15)	$\delta$ [ppm] = 0.6 (d, $^1J_{\text{P,P}} = 107$ Hz, $^1J_{\text{P,H}} = 310$ Hz, $\text{P}_\text{M}$ ), 30.4 (d, $^1J_{\text{P,P}} = 107$ Hz, $\text{P}_\text{A}$ ).
<b><math>^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}</math></b> (Toluol- $\text{d}_8$ )	$\delta$ [ppm] = 0.6 (d, $^1J_{\text{P,P}} = 107$ Hz, $^1J_{\text{P,W}} = 212$ Hz), 30.4 (d, $^1J_{\text{P,P}} = 107$ Hz, $^1J_{\text{P,W}} = 230$ Hz).
<b>MS</b> (EI, 70 eV)	$m/z$ : 924 ( $[\text{M}]^+$ , 5 %), 896 ( $[\text{M-CO}]^+$ , 2 %).

#### 4.4.6 Darstellung von $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{}^t\text{BuP(H)P(H)P(H)}\text{}^t\text{Bu})\text{W}(\text{CO})_5]$ (**8**)

In einem Schlenkgefäß werden 163 mg (0.2 mmol)  $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**1a**) in 20 ml Toluol gelöst. Bei Raumtemperatur werden 0.05 ml (0.4 mmol, 40 mg,  $\rho = 0.738$  g/ml, 2 Äq.)  $\text{}^t\text{BuPH}_2$  zugegeben. Die Reaktionsmischung wird für 1.5 h bei einer Ölbad-Temperatur von 90°C erhitzt. In diesem Zeitraum ändert sich die Farbe von blau nach hellgelb. Die Reaktionsmischung wird im Vakuum auf 5 ml eingeeengt und mit 5 ml *n*-Hexan überschichtet. Man erhält für die Röntgenstrukturanalyse geeignete, schwach gelb gefärbte Einkristalle von  $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{}^t\text{BuP(H)P(H)P(H)}\text{}^t\text{Bu})\text{W}(\text{CO})_5]$  (**8**).

Ausbeute: 46 mg (0.05 mmol) = 27 %

Analytische Daten von **8**:

**$^1\text{H}$ -NMR** ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  [ppm] = 1.39 (d,  $^3J_{\text{H,P}} = 17$  Hz, 18H,  $\text{}^t\text{Bu}$ ), 3.74 (dm,  $^1J_{\text{H,P}} = 224$  Hz, 1H, PH), 5.14 (dm,  $^1J_{\text{H,P}} = 316$  Hz, 2H, PH).

**$^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR** ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  [ppm] = 1.39 (s, 18H,  $\text{}^t\text{Bu}$ ), 3.74 (s, 1H, PH), 5.14 (s, 2H, PH).

**$^{31}\text{P}$ -NMR** ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  [ppm] = -90.7 (ddd,  $^1J_{\text{P,P}} = 196$  bzw. 198 Hz,  $^1J_{\text{P,H}} = 224$  Hz,  $\text{P}_\text{M}$ ), -13.4 (dd, br,  $^1J_{\text{P,P}} = 197$  Hz,  $^1J_{\text{P,H}} = 316$  Hz,  $\text{P}_\text{A}$ ).

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR** ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  [ppm] = -90.7 (dd,  $^1J_{\text{P,P}} = 196$  bzw. 198 Hz,  $\text{P}_\text{M}$ ), -13.4 (d,  $^1J_{\text{P,P}}$  (vgl. Abschnitt 3.1.4 = 197 Hz,  $^1J_{\text{P,W}} = 209, 235$  Hz,  $\text{P}_\text{A}$ ).

Abbildung 20)

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  [ppm] = 29.4 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 34.5-34.9 (m,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 196.8 (s,  $^1J_{\text{C,W}} = 119, 132$  Hz 8 x CO), 198.2 (m, CO).

**IR** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2075 (m, CO), 2072 (m, CO), 1985 (s, CO), 1948 (vs, CO), 1927 (m, CO).

**MS** (EI, 70 eV)  $m/z$ : 857.6 ( $[\text{M}]^+$ , 4%), 829.6 ( $[\text{M-CO}]^+$ , 3%).

**Elementaranalyse** Berechnet: C: 25.20 % H: 2.47 %

$\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{O}_{10}\text{P}_3\text{W}_2$  Gefunden: C: 25.21 % H: 2.49 %

$M = 857.94$  g/mol



#### 4.4.7 Darstellung von $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{}^t\text{BuP(H)As(H)P(H)}^t\text{Bu})\text{W}(\text{CO})_5]$ (**9**)

Zu einer Lösung von 172 mg (0.2 mmol)  $[\text{Cp}^*\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  **1a** in 40 ml Toluol werden bei Raumtemperatur 0.05 ml (0.4 mmol,  $\rho = 0.738 \text{ g/ml}$ , 2 Äq.)  $\text{}^t\text{BuPH}_2$  gegeben. Die Reaktionsmischung wird für 1.5 h bei einer Ölbad-Temperatur von  $90^\circ\text{C}$  erhitzt, dabei ändert sich die Farbe von tiefblau nach orangefarben. Das Lösungsmittel wird im Vakuum auf 5 ml eingengt. Durch Übersichten mit 5 ml *n*-Hexan man erhält für die Röntgenstrukturanalyse geeignete, schwach orange gefärbte Einkristalle von  $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{}^t\text{BuP(H)As(H)P(H)}^t\text{Bu})\text{W}(\text{CO})_5]$  (**9**).

Ausbeute: 23 mg (0.03 mmol) = 13 %

Analytische Daten von **9**:

<b>MS</b> (EI, 70 eV)	$m/z$ : 902 ( $[\text{M}]^+$ , 2%)
<b>Elementaranalyse</b>	Berechnet: C: 23.97 %    H: 2.35 %
$\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{AsO}_{10}\text{P}_2\text{W}_2$	Gefunden: C: 24.03 %    H: 2.49 %
$M = 901.91 \text{ g/mol}$	

NMR-spektroskopische Daten des symmetrischen Enantiomers von **9**:

<b><math>^1\text{H-NMR}</math></b> ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )	$\delta$ [ppm] = 1.40 (d, $^3J_{\text{H,P}} = 17 \text{ Hz}$ , 18H, $\text{}^t\text{Bu}$ ), 3.81 (tt, $^2J_{\text{H,P}} = 4 \text{ Hz}$ , $^3J_{\text{H,H}} = 3 \text{ Hz}$ , 1H, AsH), 5.17 (ddd, $^1J_{\text{H,P}} = 313 \text{ Hz}$ , $^3J_{\text{H,P}} = 7 \text{ Hz}$ , $^3J_{\text{H,H}} = 3 \text{ Hz}$ , 2H, PH).
<b><math>^{31}\text{P-NMR}</math></b> ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )	$\delta$ [ppm] = $-17.2$ (dm, $^1J_{\text{P,H}} = 312 \text{ Hz}$ ).
<b><math>^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}</math></b> ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )	$\delta$ [ppm] = $-17.2$ (s, $^1J_{\text{P,W}} = 207$ bzw. $231 \text{ Hz}$ ).
<b>IR</b> ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )	$\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2393 (PH), 2150 (AsH), 2070 (m, CO), 2062 (sh, CO), 1976 (vs, CO), 1946 (s, CO) und 1922 (m, CO).

NMR-spektroskopische Daten des asymmetrischen Enantiomers von **9**:

<b><math>^1\text{H-NMR}</math></b> ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )	$\delta$ [ppm] = 1.43 (d, $^3J_{\text{H,P}} = 17 \text{ Hz}$ , $^4J_{\text{H,H}} = 2 \text{ Hz}$ , 18H, $\text{}^t\text{Bu}$ ), 4.48 (dddd, $^2J_{\text{H,P}} = 10 \text{ Hz}$ , 1H, AsH), 5.06 (ddd, $^1J_{\text{H,P}} = 312 \text{ Hz}$ , $^3J_{\text{H,P}} = 8 \text{ Hz}$ , $^3J_{\text{H,H}} = 5 \text{ Hz}$ , 1H, PH), 5.26 (ddd, $^1J_{\text{H,P}} = 313 \text{ Hz}$ , $^3J_{\text{H,P}} = 6 \text{ Hz}$ , $^3J_{\text{H,H}} = 5 \text{ Hz}$ , 1H, PH).
<b><math>^{31}\text{P-NMR}</math></b> ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )	$\delta$ [ppm] = $-20.8$ (dm, $^1J_{\text{P,H}} = 312 \text{ Hz}$ ), $-18.7$ (dm, $^1J_{\text{P,H}} = 312 \text{ Hz}$ ).
<b><math>^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}</math></b> ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )	$\delta$ [ppm] = $-20.8$ (d, $^2J_{\text{P,P}} = 3 \text{ Hz}$ , $^1J_{\text{P,W}} = 220 \text{ Hz}$ ), $-18.7$ (d, $^2J_{\text{P,P}} = 3 \text{ Hz}$ , $^1J_{\text{P,W}} = 226 \text{ Hz}$ ).

#### 4.4.8 Darstellung von Bis[1,3-bis(pentacarbonylwolfram)-benzotriphosphol] (10)

In einem Schlenkrohr werden 175 mg (0.22 mmol)  $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**1a**) in 20 ml Toluol gelöst. Bei Raumtemperatur werden 62 mg (0.44 mmol, 2 Äq.) 1,2-Phenylendiphosphan zugegeben. Die blaue Farbe von **1a** ist nach 16 h Rühren bei Raumtemperatur nach orangefarben umgeschlagen. Die Reaktionsmischung wird im Vakuum auf ca. 2 ml eingeeengt und mit 5 ml *n*-Hexan überschichtet. Man erhält für die Röntgenstrukturanalyse geeignete, schwach gelb gefärbte Einkristalle von **10**.

Ausbeute von **10**: 27 mg (0.017 mmol) = 8 %

Analytische Daten von (**10**):

**MS** (EI, 70 eV)  $m/z$ : 1636 ( $[\text{M}]^+$ , 2%), 1312 ( $[\text{M}-\text{W}(\text{CO})_5]^+$ , 2%).

**IR** (KBr)  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2068 (m, br, CO), 1998 (vs, CO) und 1946 (s, CO).

#### 4.4.9 Umsetzung von $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (**1a**) mit $^i\text{Pr}_2\text{PH}$

Zu einer Lösung von 163 mg (0.2 mmol)  $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**1a**) in 20 ml Toluol werden bei  $-78^\circ\text{C}$  0.48 ml einer Lösung von 10%  $^i\text{Pr}_2\text{PH}$  in *n*-Hexan (0.4 mmol, 48 mg) zugegeben. Man lässt die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur kommen und rührt für weitere 16 Stunden. Dabei ändert sich die Farbe der Lösung von blau nach orangerot. Die Reaktionsmischung wird im Vakuum auf ca. 5 ml eingeeengt und anschließend mit 2 ml *n*-Hexan versetzt. Bei Raumtemperatur erhält man  $[(\text{CO})_5\text{W}(^i\text{Pr}_2\text{P}-\text{P}(\text{H})-\text{P}^i\text{Pr}_2)\text{W}(\text{CO})_5]$  (**12**) als gelb gefärbten mikrokristallinen Feststoff.

Ausbeute von **12**: 15 mg (0.017 mmol) = 9% (verunreinigt mit  $[\text{W}[(\text{CO})_5\text{P}^i\text{Pr}_2\text{H}]$  und  $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}\{\text{P}^i\text{Pr}_2\text{H}\}]$  (**11**)).

<sup>31</sup>P-NMR-spektroskopische Daten von **11**:

<sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H}-NMR (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )	δ [ppm] = 42.8 (d, <sup>1</sup> J <sub>P,P</sub> = 298 Hz, <sup>1</sup> J <sub>P,W</sub> = 221 Hz, P <sub>A</sub> ), -67.7 (d, <sup>1</sup> J <sub>P,P</sub> = 298 Hz, P <sub>M</sub> ).
<sup>31</sup> P-NMR (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )	δ [ppm] = 42.8 (d, <sup>1</sup> J <sub>P,P</sub> = 298 Hz, <sup>1</sup> J <sub>P,W</sub> = 221 Hz, P <sub>A</sub> ), -67.7 (dd, br, <sup>1</sup> J <sub>P,P</sub> = 298 Hz, <sup>1</sup> J <sub>P,H</sub> = 297 Hz, P <sub>M</sub> ).

NMR-spektroskopische Daten von **12**:

<sup>1</sup> H-NMR (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )	δ [ppm] = 0.91 (dd, <sup>3</sup> J <sub>H,P</sub> = 3 Hz, <sup>3</sup> J <sub>H,H</sub> = 7 Hz, 12H, 4 x HC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ), 2.01 (sept, <sup>3</sup> J <sub>H,H</sub> = 7 Hz, 4H, 4 x HC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ), 3.90 (ddd, <sup>1</sup> J <sub>H,P</sub> = 259 Hz, <sup>2</sup> J <sub>H,P</sub> = 9 Hz, 1H, PH).
<sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H}-NMR (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )	δ [ppm] = 62.2 (d, <sup>1</sup> J <sub>P,P</sub> = 325 Hz, <sup>1</sup> J <sub>P,W</sub> = 24, 206 bzw. 255 Hz, P <sub>A</sub> bzw. P <sub>A'</sub> ), -103.9 (dd, <sup>1</sup> J <sub>P,P</sub> = 325 Hz, P <sub>M</sub> ).
<sup>31</sup> P-NMR (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )	δ [ppm] = 62.2 (d, br, <sup>1</sup> J <sub>P,P</sub> = 325 Hz, P <sub>A</sub> bzw. P <sub>A'</sub> ), -103.9 (ddd, <sup>1</sup> J <sub>P,P</sub> = 325 Hz, <sup>1</sup> J <sub>P,H</sub> = 259 Hz, P <sub>M</sub> ).

#### 4.4.10 Darstellung von [HP{W(CO)<sub>5</sub>}<sub>2</sub>{PEt<sub>3</sub>}] (**14**)

Zu einer Lösung von 163 mg (0.2 mmol) [Cp\*P{W(CO)<sub>5</sub>}]<sub>2</sub> (**1a**) in 20 ml Toluol werden bei -78°C 0.04 ml (0.3 mmol, 36 mg) PEt<sub>3</sub> in 5 ml Toluol über einen Teflonschlauch zugegeben. Man beobachtet einen sehr schnellen Farbumschlag von blau nach gelb-braun. Zur Vervollständigung der Reaktion wird weitere 15 min. bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wird im Vakuum auf ca. 2 ml eingeeengt und anschließend mit 2 ml *n*-Hexan überschichtet. Bei Raumtemperatur erhält man [HP{W(CO)<sub>5</sub>}]<sub>2</sub>{PEt<sub>3</sub>} (**14**) als schwach gelb gefärbte Kristalle, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind. In der Mutterlauge befinden sich noch die Hauptprodukte [Cp\*P{W(CO)<sub>5</sub>}]<sub>2</sub>{PEt<sub>3</sub>} (**13**) und [W(CO)<sub>5</sub>PEt<sub>3</sub>] der Reaktion (vgl. Abschnitt 3.2.2, Abbildung 29).

Ausbeute von **14**: 18 mg (0.022 mmol) = 11 %

Analytische Daten von **14**

<b><math>^1\text{H-NMR}</math></b> ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )	$\delta$ [ppm] = 1.36 (td, $^3J_{\text{H,H}} = 15$ Hz, $^3J_{\text{H,P}} = 8$ Hz, 9H, Et), 2.25 (qdd, $^3J_{\text{H,H}} = 15$ Hz, $^2J_{\text{H,P}} = 8$ Hz, $^3J_{\text{H,P}} = 3$ Hz, 6H, Et), 3.50 (dd, $^1J_{\text{H,P}} = 259$ Hz, $^2J_{\text{H,P}} = 6$ Hz, $^2J_{\text{H,W}} = 3$ Hz, 1H, PH).
<b><math>^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}</math>-NMR</b> ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )	$\delta$ [ppm] = 37.4 (d, $^1J_{\text{P,P}} = 260$ Hz), -190.7 (d, $^1J_{\text{P,P}} = 260$ Hz, $^1J_{\text{P,W}} = 156$ Hz).
<b><math>^{31}\text{P-NMR}</math></b> ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )	$\delta$ [ppm] = 37.4 (db, $^1J_{\text{P,P}} = 260$ Hz), -190.7 (dd, $^1J_{\text{P,P}} = 260$ Hz, $^1J_{\text{P,H}} = 260$ Hz, $^1J_{\text{P,W}} = 156$ Hz).
<b><math>^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}</math>-NMR</b> ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )	$\delta$ [ppm] = 7.4 ppm (d, $^2J_{\text{C,P}} = 6$ Hz, $\text{CH}_3$ ), 17.1 ppm (d, $^1J_{\text{C,P}} = 38$ Hz, $\text{CH}_2$ ), 198.9 ppm (dd, $^2J_{\text{C,P}} = 3$ Hz, $^3J_{\text{C,P}} = 3$ Hz, $^1J_{\text{C,W}} = 126$ Hz, <i>cis</i> -CO), 199.1 ppm (dd, $^2J_{\text{C,P}} = 16$ Hz, $^3J_{\text{C,P}} = 2$ Hz, <i>trans</i> -CO).
<b>IR</b> ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )	$\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2262 (w, PH), 2075 (m, CO), 2061 (m, CO), 1980 (m, CO), 1941 (vs, CO), 1919 (vs, CO).
<b>MS</b> (EI, 70 eV)	$m/z$ : 798.0 ( $[\text{M}]^+$ , 35 %), 770.0 ( $[\text{M-CO}]^+$ , 40 %), 135 ( $[\text{Cp}^*]^+$ , 35%).
<b>Elementaranalyse</b>	Berechnet: C: 24.08 %    H: 2.02 %
$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_{10}\text{P}_2\text{W}_2$	Gefunden: C: 24.92 %    H: 2.28 %
$M = 797.91$ g/mol	

**4.4.11 Umsetzung von  $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**1a**) mit  $\text{P}^i\text{Pr}_2\text{Me}$** 

Zu einer Lösung von 163 mg (0.2 mmol)  $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**1a**) in 20 ml Toluol werden bei  $-78^\circ\text{C}$  0.4 ml einer 0.76 molaren Lösung von  $\text{P}^i\text{Pr}_2\text{Me}$  in *n*-Hexan (0.3 mmol, 40 mg) zugegeben. Man lässt die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur kommen und rührt für weitere 16 Stunden. Dabei ändert sich die Farbe der Lösung von blau nach gelb-braun. Die Reaktionsmischung wird im Vakuum auf ca. 2 ml eingeeengt und anschließend mit 2 ml *n*-Hexan überschichtet. Bei Raumtemperatur erhält man  $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}\{\text{P}^i\text{Pr}_2\text{Me}\}]$  (**15**) als schwach gelb gefärbte Kristalle, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind. Darunter befindet sich ein orangefarbener mikrokristalliner Feststoff von  $[\text{HP}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2\{\text{P}^i\text{Pr}_2\text{Me}\}]$  (**16**).

Ausbeute von **15**: 57 mg (0.09 mmol) = 46% (verunreinigt mit [HP{W(CO)<sub>5</sub>}<sub>2</sub>{P<sup>*i*</sup>Pr<sub>2</sub>Me}] (**16**)).

#### Analytische Daten von **15**

**<sup>1</sup>H-NMR** (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$  [ppm] = 1.05 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,P</sub> = 19 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 3 Hz, 3H, P-CH<sub>3</sub>), 1.23 (m, 12H, <sup>*i*</sup>Pr), 1.50 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,P</sub> = 12 Hz, 3H, C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>), 1.77 (s, 6H, C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>), 1.99 (s, 6H, C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>), 2.15-2.35 (m, 2H, <sup>*i*</sup>Pr-H).

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR** (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$  [ppm] = 40.8 (d, br, <sup>1</sup>J<sub>P,P</sub> = 490 Hz), -99.8 (d, br, <sup>1</sup>J<sub>P,P</sub> = 490 Hz).

**MS** (EI, 70 eV)  $m/z$ : 622.0 ([M]<sup>+</sup>, 65 %).

#### Analytische Daten von **16**

**<sup>1</sup>H-NMR** (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$  [ppm] = 1.43 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,P</sub> = 7 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 1 Hz, 6H, <sup>*i*</sup>Pr), 1.48 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,P</sub> = 7 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 2 Hz, 6H, <sup>*i*</sup>Pr), 1.76 (dd, <sup>2</sup>J<sub>H,P</sub> = 11 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,P</sub> = 3 Hz, 3H, Me), 2.72 (m, 2H, <sup>*i*</sup>Pr-H), 3.69 (dd, <sup>1</sup>J<sub>H,P</sub> = 265 Hz, <sup>2</sup>J<sub>H,P</sub> = 5 Hz, <sup>2</sup>J<sub>H,W</sub> = 3 Hz, 1H, PH).

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR** (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$  [ppm] = 40.3 (d, <sup>1</sup>J<sub>P,P</sub> = 267 Hz), -182.3 (d, <sup>1</sup>J<sub>P,P</sub> = 267 Hz, <sup>1</sup>J<sub>P,W</sub> = 156 Hz).

**<sup>31</sup>P-NMR** (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$  [ppm] = 40.3 (d, <sup>1</sup>J<sub>P,P</sub> = 267 Hz), -182.3 (dd, <sup>1</sup>J<sub>P,P</sub> = 267 Hz, <sup>1</sup>J<sub>P,H</sub> = 265 Hz, <sup>1</sup>J<sub>P,W</sub> = 156 Hz).

**MS** (EI, 70 eV)  $m/z$ : 811.7 ([M]<sup>+</sup>, 42%), 783.6 ([M-CO]<sup>+</sup>, 42%), 755.7 ([M-2CO]<sup>+</sup>, 42%).

## 4.5 Reaktionen von 1a und 1b mit (Mes\*P)<sub>2</sub>

### 4.5.1 Darstellung von $[(\text{CO})_5\text{W}(\mu, \eta^1: \eta^1: \eta^1\text{-P}_3\text{Mes}^*_2)\text{W}(\text{CO})_4]$ (**17**) und $[(\text{CO})_5\text{W}(\mu, \eta^1: \eta^1: \eta^1\text{-P}_3(\text{H})\text{Mes}^*_2)\text{W}(\text{CO})_4]$ (**18**)

In einer Photolyseapparatur mit Wasserkühlung wird eine Lösung von 300 mg (0.37 mmol)  $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**1a**) und 203 mg (0.37 mmol) Supermesityldiphosphen in 100 ml Toluol für 5 Stunden bestrahlt. Dabei ändert sich die Farbe der Reaktionsmischung von tiefblau nach grünbraun. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Hochvakuum ( $10^{-2}$  mbar) entfernt. Der Rückstand wird in ca. 1.5 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen und in einer Glovebox dünnschichtchromatographisch aufgetrennt. Mit einem Laufmittelgemisch aus *n*-Hexan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2:1) erhält man eine grünschwärze Fraktion ( $R_f = 0.89$ ), die Verbindung  $[(\text{CO})_5\text{W}(\mu, \eta^1: \eta^1: \eta^1\text{-P}_3\text{Mes}^*_2)\text{W}(\text{CO})_4]$  (**17**) enthält, und eine blaue Fraktion ( $R_f = 0.85$ ), die Verbindung  $[(\text{CO})_5\text{W}(\mu, \eta^1: \eta^1: \eta^1\text{-P}_3(\text{H})\text{Mes}^*_2)\text{W}(\text{CO})_4]$  (**18**) enthält. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **17** erhält man durch Umkristallisation aus 2 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei  $-25^\circ\text{C}$ . Einkristalle von **18** werden aus Toluol/*n*-Hexan (1:1) bei  $-25^\circ\text{C}$  erhalten.

Ausbeute von **17**: 97 mg (0.08 mmol) = 22 %

**18**: 157 mg (0.13 mmol) = 35 %

Analytische Daten von **17**:

**ESR** (*n*-Hexan,  $g = 2.0176$  ( $a_P = 89.1$  G bzw. 21.1 G).

9.65 GHz, 20 mW)

**CV** ( $\text{Cp}_2\text{Fe}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $E_{1/2}(\text{Ox.}) = 0.17$  V,  $E_{1/2}(\text{Red.}) = -0.81$  V.

**IR** (Toluol)  $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 2076$  (m, CO), 2023 (s, CO), 1995 (w, CO), 1959 (vs, CO), 1944 (vs, CO), 1914 (m, CO).

**MS** (FD,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $m/z$ : 1204.2 ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 100 %).

**Elementaranalyse** Berechnet: C: 42.88 % H: 4.69 %

$\text{C}_{45}\text{H}_{58}\text{O}_9\text{P}_3\text{W}_2$  Gefunden: C: 42.95 % H: 5.12 %

$M = 1203.50$  g/mol

Analytische Daten von **18**:

<b><sup>1</sup>H-NMR</b> (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	$\delta$ [ppm] = 1.30 (s, 9H, p- <sup>t</sup> Bu), 1.32 (s, 9H, p- <sup>t</sup> Bu), 1.66 (s, 9H, o- <sup>t</sup> Bu), 1.67 (s, 9H, o- <sup>t</sup> Bu), 1.68 (s, 9H, o- <sup>t</sup> Bu), 6.89 (ddd, <sup>1</sup> J <sub>H,P</sub> = 346 Hz, <sup>2</sup> J <sub>H,P</sub> = 20 Hz, <sup>3</sup> J <sub>H,P</sub> = 9 Hz, 1H, PH), 7.40 - 7.50 (m, 4H, Ph-H).
<b><sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR</b> (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ) (vgl. Abschnitt 3.3.1, Abbildung 36)	$\delta$ [ppm] = -62.4 (dd, <sup>1</sup> J <sub>P,P</sub> = 132 Hz, <sup>2</sup> J <sub>P,P</sub> = 100 Hz, <sup>1</sup> J <sub>P,W</sub> = 196 Hz, P <sub>X</sub> ), 382.4 (dd, <sup>1</sup> J <sub>P,P</sub> = 271 Hz, <sup>1</sup> J <sub>P,P</sub> = 132 Hz, P <sub>M</sub> ), 450.6 (dd, <sup>1</sup> J <sub>P,P</sub> = 271 Hz, <sup>2</sup> J <sub>P,P</sub> = 100 Hz, <sup>1</sup> J <sub>P,W</sub> = 232 Hz, P <sub>A</sub> ).
<b><sup>31</sup>P-NMR</b> (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ) (vgl. Abschnitt 3.3.1, Abbildung 36)	$\delta$ [ppm] = -62.4 (ddd, <sup>1</sup> J <sub>P,P</sub> = 271 Hz, <sup>2</sup> J <sub>P,P</sub> = 100, <sup>1</sup> J <sub>P,H</sub> = 346 Hz, P <sub>X</sub> ), 382.4 (ddd, <sup>1</sup> J <sub>P,P</sub> = 271 Hz, <sup>1</sup> J <sub>P,P</sub> = 132 Hz, <sup>1</sup> J <sub>P,H</sub> = 19 Hz, P <sub>M</sub> ), 450.6 (ddd, <sup>1</sup> J <sub>P,P</sub> = 132 Hz, <sup>2</sup> J <sub>P,P</sub> = 100 Hz, <sup>1</sup> J <sub>P,H</sub> = 8 Hz, P <sub>A</sub> ).
<b><sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR</b> (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	$\delta$ [ppm] = 31.0 (s, C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ), 31.1 (s, C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ), 31.2 (s, C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ), 33.8 (s, C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ), 34.3 (s, C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ), 34.5 (s, C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ).
<b>IR</b> (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	$\tilde{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ] = 2075 (m, CO), 2019 (vs, CO), 1998 (w, CO), 1960 (vs, CO), 1938 (s, CO), 1925 (s, CO), 1908 (m, CO).
<b>MS</b> (EI, 70 eV)	$m/z$ : 1204.1 ([M] <sup>+</sup> , 50 %), 1290.6 ([M-4CO] <sup>+</sup> , 5 %), 1006.7 ([M-7CO] <sup>+</sup> , 5 %), 978.8 ([M-8CO] <sup>+</sup> , 10 %), 929.9 ([M-9CO] <sup>+</sup> , 40 %).
<b>Elementaranalyse</b>	Berechnet: C: 44.87 %    H: 4.94 %
C <sub>45</sub> H <sub>59</sub> O <sub>9</sub> P <sub>3</sub> W <sub>2</sub>	Gefunden: C: 42.58 %    H: 5.02 %
M = 1204.52 g/mol	

4.5.1.1 Darstellung von [CoCp<sub>2</sub>]<sup>+</sup>[(CO)<sub>5</sub>W(μ,η<sup>1</sup>:η<sup>1</sup>:η<sup>1</sup>-P<sub>3</sub>Mes\*<sub>2</sub>)W(CO)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> (**19**)

In einem Schlenkgefäß werden 65 mg (0.05 mmol) [(CO)<sub>5</sub>W(μ,η<sup>1</sup>:η<sup>1</sup>:η<sup>1</sup>-P<sub>3</sub>Mes\*<sub>2</sub>)W(CO)<sub>4</sub>] (**17**) in 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und auf -78°C gekühlt. Über einen Teflonschlauch wird eine Lösung von 10 mg (0.05 mmol) CoCp<sub>2</sub> in 5ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> zugetropft. Es erfolgt ein schneller Farbumschlag von grünlich-schwarz nach grün. Zur Vervollständigung der Reaktionsmischung wird eine Stunde bei -78°C gerührt. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **19** erhält man durch Einengen der Reaktionslösung.

Ausbeute von **19**: 40 mg (0.028 mmol) = 57 %

Analytische Daten von  $[\text{CoCp}_2]^+[(\text{CO})_5\text{W}(\mu, \eta^1: \eta^1: \eta^1\text{-P}_3\text{Mes}^*_2)\text{W}(\text{CO})_4]^-$  (**19**):

<b><math>^1\text{H-NMR}</math></b> ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )	$\delta$ [ppm] = 1.33 (s, 18H, $p\text{-}^t\text{Bu}$ ), 1.60 (s, 36H, $o\text{-}^t\text{Bu}$ ), 7.34 (s, 4H, Ph-H).
<b><math>^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}</math></b> ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) (vgl. Abschnitt 3.3.1.5, Abbildung 45)	$\delta$ [ppm] = 108.3 (d, $^1J_{\text{P,P}} = 378$ Hz, $^1J_{\text{P,W}} = 157$ Hz, $\text{P}_\text{M}$ ), 468.5 (t, $^1J_{\text{P,P}} = 378$ Hz, $^1J_{\text{P,W}} = 207$ Hz, $\text{P}_\text{A}$ ).
<b>IR</b> ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )	$\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2067 (m, CO), 1998 (s, CO), 1942 (vs, CO), 1891 (s, CO), 1870 (sh, CO), 1828 (m, CO).
<b>MS</b> (ESI, $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )	Anion: $m/z$ : 1203.5 $[\text{A}]^-$ 100 %, 1175.4 $[\text{A-CO}]^-$ 5 %, 1147.5 $[\text{A-2CO}]^-$ 10 %, 1119.5 $[\text{A-3CO}]^-$ 26 %. Kation: $m/z$ : 188.9 $[\text{K}]^+$ .

#### 4.5.1.2 Darstellung von $[(\text{CO})_5\text{W}(\mu, \eta^1: \eta^1: \eta^1\text{-P}_3\text{Mes}^*_2)\text{W}(\text{CO})_4]^+[\text{SbF}_6]^-$ (**20**)

In einem Schlenkrohr werden 27 mg (0.02 mmol)  $[(\text{CO})_5\text{W}(\mu, \eta^1: \eta^1: \eta^1\text{-P}_3\text{Mes}^*_2)\text{W}(\text{CO})_4]$  (**17**) vorgelegt und in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst. Über einen Teflonschlauch wird eine Lösung von 8 mg (0.02 mmol)  $\text{AgSbF}_6$  in 5 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zu der auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlten Lösung von **17** getropft. Es erfolgt ein schneller Farbumschlag von grünlich schwarz nach violett. Beim Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum beobachtet man die Bildung eines Silberspiegels an der Schlenkwandung. Die violette Lösung wird sofort für analytische Verfahren verwendet, da nach ca. 30 min. Zersetzung eintritt.

Analytische Daten von  $[(\text{CO})_5\text{W}(\mu, \eta^1: \eta^1: \eta^1\text{-P}_3\text{Mes}^*_2)\text{W}(\text{CO})_4]^+[\text{SbF}_6]^-$  (**20**):

<b><math>^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}</math></b> ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) (vgl. Abschnitt 3.3.1.7, Abbildung 47)	$\delta$ [ppm] = 4.4 (dd, $^1J_{\text{P,P}} = 130$ Hz, $^2J_{\text{P,P}} = 117$ Hz, $^1J_{\text{P,W}} = 206$ Hz, $\text{P}_\text{X}$ ), 394.8 (dd, $^1J_{\text{P,P}} = 287$ Hz, $^2J_{\text{P,P}} = 117$ Hz, $^1J_{\text{P,W}} = 217$ Hz, $\text{P}_\text{M}$ ), 469.4 (dd, $^1J_{\text{P,P}} = 287$ Hz, $^1J_{\text{P,P}} = 130$ Hz, $^1J_{\text{P,W}} = 232$ Hz, $\text{P}_\text{A}$ ).
<b>IR</b> ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )	$\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2071 (m, CO), 2021 (s, CO), 1959 (vs, CO), 1942 (sh, CO), 1903 (sh, CO).
<b>MS</b> (ESI, $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )	Kation: $m/z$ : 1216 $[\text{K-CO+MeCN}]^+$ Anion: $m/z$ : 235 $[\text{A}]^-$ .



### 4.5.2 Darstellung von $[(\text{CO})_5\text{W}(\mu, \eta^1: \eta^1: \eta^1\text{-AsP}_2\text{Mes}^*_2)\text{W}(\text{CO})_4]$ (**21**) und $[(\text{CO})_5\text{W}(\eta^1\text{-Mes}^*\text{P}=\text{PMes}^*)]$ (**22**)

In einer Photolyseapparatur mit Wasserkühlung wird eine Lösung von 300 mg (0.35 mmol)  $[\text{Cp}^*\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  und 195 mg (0.35 mmol) Supermesityldiphosphen in 100 ml Toluol für 2 Stunden bestrahlt. Dabei ändert sich die Farbe der Reaktionsmischung von tiefblau nach intensiv grün. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum ( $10^{-2}$  mbar) entfernt. Der Rückstand wird in ca. 1.5 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen und in einer Glovebox dünnschichtchromatographisch aufgetrennt. Mit einem Laufmittelgemisch aus *n*-Hexan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2:1) erhält man eine grünschwärze Fraktion ( $R_f = 0.83$ ), die Verbindung  $[(\text{CO})_5\text{W}(\mu, \eta^1: \eta^1: \eta^1\text{-AsP}_2\text{Mes}^*_2)\text{W}(\text{CO})_4]$  (**21**) enthält, und eine orangefarbene Fraktion ( $R_f = 0.80$ ), die Verbindung  $[(\text{CO})_5\text{W}(\eta^1\text{-Mes}^*\text{P}=\text{PMes}^*)]$  (**22**) enthält. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **21** und **22** erhält man durch Umkristallisation aus 2 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei  $-25^\circ\text{C}$ .

Die gemeinsame Ausbeute von **21** und **22** beträgt 136 mg. Unter den isolierten Kristallen beider Verbindungen befinden sich ca. 25% von Komplex **21** (optisch am Mikroskop bestimmt).

#### Analytische Daten von **21**:

<b>ESR</b> ( <i>n</i> -Hexan, 9.65 GHz, 20 mW)	$g = 2.0063$ ( $a_{\text{As}} = 49.2$ G).
<b>IR</b> (Toluol)	$\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 2074$ (m, CO), 2023 (s, CO), 1996 (w, CO), 1958 (vs, CO), 1942 (s, CO), 1915 (m, CO).
<b>MS</b> (EI, $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )	$m/z$ : 1248.1 ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 60 %). 1163.3 ( $[\text{M}+\text{H}-3\text{CO}]^+$ , 40 %), 1136.3 ( $[\text{M}+\text{H}-4\text{CO}]^+$ , 5 %).

Die für **22** gefundenen spektroskopischen Daten (NMR, IR) stimmen mit den denen von *Yoshifuji* beschriebenen überein.<sup>[56]</sup>

<sup>31</sup>P-NMR-spektroskopische Daten für das *Z*-Isomer von **22**:

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)     $\delta$  [ppm] = 307.6 (d, <sup>1</sup>J<sub>P,P</sub> = 569 Hz, <sup>1</sup>J<sub>P,W</sub> = 252 Hz, P<sub>M</sub>(*Z*)), 392.2 (d, <sup>1</sup>J<sub>P,P</sub> = 569 Hz, P<sub>A</sub>(*Z*)).

<sup>31</sup>P-NMR-spektroskopische Daten für das *E*-Isomer von **22**:

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)     $\delta$  [ppm] = 375.6 (d, <sup>1</sup>J<sub>P,P</sub> = 562 Hz, P<sub>A</sub>(*E*)), 485.3 (d, <sup>1</sup>J<sub>P,P</sub> = 562 Hz, P<sub>M</sub>(*E*)).

## 4.6 Reaktionen mit Carbodiimiden

### 4.6.1 Darstellung von $[\text{Cp}^*\text{C}(\text{NCy})_2\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (**23**)

In einem Schlenkgefäß werden 244 mg (0.3 mmol)  $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**1a**) in 30 ml Toluol gelöst. Es werden 75 mg (0.36 mmol, 1.2 Äq.) Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) zugegeben. Es wird für 4 Stunden am Rückfluss erhitzt, dabei ändert sich die Farbe von blau nach dunkelbraun. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Hochvakuum ( $10^{-2}$  mbar) entfernt und der Rückstand zur dünnschichtchromatographischen Aufarbeitung in einer Glovebox in ca. 1 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen. Mit einem Laufmittelgemisch aus *n*-Hexan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2:1) erhält man eine schwach gelbe Fraktion ( $R_f = 0.81$ ), die den Komplex  $[\text{Cp}^*\text{C}(\text{NCy})_2\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**23**) enthält, eine gelbe Fraktion ( $R_f = 0.7$ ) von  $[(\text{CO})_3\text{W}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2)\text{P}(\text{H})\text{W}(\text{CO})_5]$  (**B**) und eine leuchtend orangefarbene Fraktion ( $R_f = 0.66$ ), die die Verbindung  $[\{\text{W}(\text{CO})_2\text{Cp}^*\text{WP}\}_2\{\eta^1\text{-W}(\text{CO})_5\}]$  (**D**) enthält. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **23** erhält man durch Umkristallisation aus 2 ml *n*-Hexan/Toluol (1:1) bei  $-25^\circ\text{C}$ .

Ausbeute von **23**: 35 mg (0.03 mmol) = 11 %

**B**: ca. 45 mg (0.06 mmol) = ca. 20 % (verunreinigt)

**D**: ca. 148 mg (0.13 mmol) = ca. 45 % (verunreinigt)

Analytische Daten von  $[\text{Cp}^*\text{C}(\text{NCy})_2\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**23**):

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  [ppm] = 1.0-2.0 (m, Cy, 20H), 1.54 (s, Me, 3H), 1.87(s, Me, 6H), 1.98 (s, Me, 6H), 3.10-3.25 (m, Cy, 2H).

$^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  [ppm] = 297.7 (s,  $^1J_{\text{P,W}} = 188$  Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  [ppm] = 1.1 (s,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ), 11.5 (d,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ), 22.0 (d,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ), 24.5 (d, Cy), 26.4 (d, Cy), 33.4 (d, Cy), 47.0 (d, Cy), 63.4 (s,  $\text{Cp}^*$ ), 139.0 (s,  $\text{Cp}^*$ ), 139.3 (s,  $\text{Cp}^*$ ), 158.8 (s, DCC), 200.5 (s, CO).

**IR** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2075 (m, CO), 1976 (vs, CO), 1942 (vs, CO).

**MS** (FD)  $m/z$ : 1020.6  $[\text{M}]^+$

#### 4.6.2 Darstellung von $[\text{Cp}^*\text{C}(\text{NCy})_2\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (**24**)

In einem Schlenkgefäß werden 258 mg (0.3 mmol)  $[\text{Cp}^*\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  in 30 ml Toluol gelöst. Es werden 75 mg (0.36 mmol, 1.2 Äq.) Dicyclohexylcarbodiimid zugegeben und für 4 Stunden am Rückfluss erhitzt, dabei ändert sich die Farbe von blau nach dunkelbraun. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Hochvakuum ( $10^{-2}$  mbar) entfernt und der Rückstand zur dünnschichtchromatographischen Aufarbeitung in einer Glovebox in ca. 1 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen. Mit einem Laufmittelgemisch aus *n*-Hexan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2:1) erhält man eine intensiv orangefarbene Fraktion ( $R_f = 0.74$ ), die den Komplex  $[\text{Cp}^*\text{C}(\text{NCy})_2\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**24**) enthält. Die weiteren, sehr dünnen schwach braun gefärbten Fraktionen (vermutlich Zersetzung von **24** auf  $\text{SiO}_2$ ,  $R_f = 0.5-0.7$ ) werden verworfen. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **24** erhält man durch Umkristallisation aus 2 ml *n*-Hexan bei  $-25^\circ\text{C}$ .

Ausbeute von **24**: 20 mg (0.02 mmol) = 6 %

Analytische Daten von  $[\text{Cp}^*\text{C}(\text{NCy})_2\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**24**):

$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )	$\delta[\text{ppm}] = 1.25-2.0$ (m, Cy, 20H), 1.55 (s, Me, 3H), 1.85(s, Me, 6H), 1.99 (s, Me, 6H), 2.35-2.45 (m, Cy, 2H).
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )	$\delta[\text{ppm}] = 1.1$ (s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ), 10.2 (d, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ), 21.5 (d, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ), 23.4 (d, Cy), 24.7 (d, Cy), 29.9 (d, Cy), 33.1 (d, Cy), 56.0 (s, Cp*), 137.1 (s, Cp*), 138.8 (s, Cp*), 161.7 (s, DCC), 199.6 (s, CO).
IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )	$\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 2076$ (m, CO), 1976 (s, CO), 1940 (vs, CO).
MS (FD)	$m/z$ : 1064 $[\text{M}]^+$

## 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) durchgeführt.

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 bzw. Cu-Anode und nachgeschaltetem Graphitmonochromator (Mo-K $\alpha$ :  $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ , Ag-K $\alpha$ :  $\lambda = 0,56087 \text{ \AA}$ , Cu-K $\alpha$ :  $\lambda = 1,54180 \text{ \AA}$ ).

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<sup>[69]</sup> SHELXS-97<sup>[70]</sup>, SHELXL-97<sup>[71]</sup> an einem SGI System. Die Atomformfaktoren wurden, soweit sie nicht Bestandteil der zitierten Programme sind, von *Cromer* und *Mann* übernommen.<sup>[72]</sup>
  - 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*<sup>[73]</sup> und *Waller*<sup>[74]</sup> 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.<sup>[75]</sup> In den folgenden Tabellen sind die  $U_{iso}$ -,  $U_{ij}$ - und  $U_{eq}$ - Werte in [ $\text{\AA}^2$ ] angegeben.

## 5.2 Kristallographische Daten

### 5.2.1 $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2\{\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3\}] (2)$

Verbindung **2** kristallisiert in Form gelber Prismen aus Toluol/*n*-Hexan. Die Lagen der W-, P-, B-, N-, C- und O-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die phosphor- und borgebundenen Wasserstoffatome wurden anhand der Restelektronendichte lokalisiert und isotrop verfeinert. Die Koordinaten der übrigen Wasserstoffatome wurden für idealisierte Positionen berechnet.

Summenformel	$\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{BNO}_{10}\text{P}_2\text{W}_2$
Molekulargewicht [g/mol]	918.89
Kristalldimensionen [mm]	$0.25 \times 0.19 \times 0.15$
Messtemperatur [K]	123(1)
Kristallsystem	monoklin
Diffraktometer	STOE-IPDS
Strahlungsart	Mo-K $\alpha$
Raumgruppe	<i>Cc</i>
Zelldimensionen	$a = 10.523(1) \text{ \AA}$ $b = 17.616(1) \text{ \AA}$ $c = 16.965(1) \text{ \AA}$ $\beta = 105.264(8)^\circ$ $V = 3033.8(4) \text{ \AA}^3$
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	2.012
$\mu(\text{Mo-K}\alpha)$ [mm <sup>-1</sup> ]	7.733
Messbereich $2\theta$ [°]	4.62 - 53.7
Gemessene Reflexe	11659
Unabhängige Reflexe	6161 [R(int) = 0.0280]
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	6087
Parameter	364
GOF in $F^2$	1.043
$R_1/wR_2$ (beobachtete Reflexe)	0.0283/0.0716
$R_1/wR_2$ (alle Reflexe)	0.0287/0.0718
min. / max. Restelektronendichte [e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup> ]	-0.532/1.537
Code-Nummer	E238



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

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{eq}$ bzw. $U_{iso}$
W(1)	3054(1)	1311(1)	3558(1)	16(1)
W(2)	5614(1)	3322(1)	4581(1)	17(1)
P(1)	3208(1)	2714(1)	4108(1)	15(1)
P(2)	2429(2)	3382(1)	2961(1)	17(1)
O(1)	2544(6)	494(3)	5127(3)	37(2)
O(2)	-61(5)	1347(3)	2761(3)	29(2)
O(3)	3583(6)	1801(3)	1863(3)	38(2)
O(4)	6066(5)	892(3)	4371(3)	32(2)
O(5)	2882(6)	-344(3)	2838(4)	38(2)
O(6)	6675(5)	1980(3)	5840(3)	34(2)
O(7)	6213(5)	2433(3)	3073(3)	33(2)
O(8)	5267(6)	4814(4)	3488(5)	52(2)
O(9)	5347(6)	4389(4)	6054(4)	42(2)
O(10)	8584(5)	3848(3)	5074(4)	33(2)
N(1)	1638(5)	4883(3)	2096(3)	23(1)
C(1)	2706(6)	835(4)	4591(4)	23(2)
C(2)	1054(7)	1383(3)	3060(4)	21(2)
C(3)	3402(7)	1650(4)	2486(4)	25(2)
C(4)	5009(6)	1085(4)	4084(4)	20(2)
C(5)	2939(6)	256(4)	3108(4)	26(2)
C(6)	6241(6)	2442(3)	5368(4)	22(2)
C(7)	5973(6)	2734(4)	3619(4)	22(2)
C(8)	5294(6)	4279(4)	3857(5)	31(2)
C(9)	5371(6)	3990(4)	5527(4)	25(2)
C(10)	7514(6)	3656(4)	4898(5)	25(2)
C(11)	1946(6)	2936(3)	4724(4)	18(2)
C(12)	578(5)	2625(4)	4300(4)	20(2)
C(13)	271(6)	2081(3)	4768(4)	21(2)
C(14)	1330(6)	1991(4)	5526(4)	23(2)
C(15)	2321(6)	2472(3)	5509(4)	21(2)
C(16)	1903(6)	3786(3)	4914(4)	22(2)
C(17)	-326(6)	2969(4)	3553(4)	24(2)
C(18)	-972(7)	1599(4)	4596(5)	30(2)
C(19)	1213(8)	1488(5)	6220(5)	32(2)
C(20)	3540(7)	2616(5)	6193(4)	31(2)
C(21)	1484(7)	5714(4)	2259(4)	31(2)
C(22)	2761(7)	4801(4)	1710(4)	26(2)
C(23)	388(7)	4622(5)	1498(4)	32(2)
B(1)	1866(7)	4466(4)	2967(4)	21(2)

Koeffizienten  $U_{ij}$  ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) der Schwingungstensoren in **2**

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
W(1)	16(1)	14(1)	18(1)	-2(1)	2(1)	-1(1)
W(2)	16(1)	15(1)	19(1)	1(1)	3(1)	-2(1)
P(1)	17(1)	13(1)	15(1)	0(1)	3(1)	-1(1)
P(2)	19(1)	17(1)	16(1)	3(1)	5(1)	1(1)
O(1)	53(3)	27(3)	35(3)	10(2)	21(2)	6(2)
O(2)	23(2)	28(3)	32(3)	1(2)	-2(2)	2(2)
O(3)	44(3)	46(3)	25(3)	5(2)	10(2)	10(2)
O(4)	24(2)	31(3)	38(3)	-4(2)	2(2)	-1(2)
O(5)	42(3)	20(3)	48(3)	-12(2)	5(2)	0(2)
O(6)	44(3)	31(3)	25(2)	3(2)	4(2)	7(2)
O(7)	31(2)	38(3)	29(3)	-7(2)	9(2)	-5(2)
O(8)	31(3)	45(3)	73(4)	35(3)	-1(3)	-9(2)
O(9)	43(3)	42(3)	46(3)	-18(3)	19(3)	-8(2)
O(10)	20(2)	35(3)	44(3)	-6(2)	7(2)	-5(2)
N(1)	25(2)	19(2)	24(2)	4(2)	7(2)	5(2)
C(1)	27(3)	16(3)	25(3)	0(2)	7(2)	4(2)
C(2)	26(3)	16(3)	21(3)	1(2)	5(2)	3(2)
C(3)	26(3)	27(3)	20(3)	0(2)	4(2)	6(2)
C(4)	20(3)	16(3)	22(3)	0(2)	3(2)	0(2)
C(5)	20(3)	27(3)	29(3)	-1(3)	1(2)	1(2)
C(6)	28(3)	14(3)	22(3)	-2(2)	3(2)	-1(2)
C(7)	15(3)	24(3)	26(3)	3(2)	4(2)	-4(2)
C(8)	21(3)	24(3)	43(4)	10(3)	-2(3)	-8(2)
C(9)	24(3)	25(3)	28(3)	-7(3)	9(2)	-6(2)
C(10)	19(3)	21(3)	33(4)	-3(2)	4(3)	-3(2)
C(11)	19(2)	18(3)	19(3)	0(2)	8(2)	0(2)
C(12)	16(2)	22(3)	21(3)	-6(2)	3(2)	2(2)
C(13)	22(3)	20(3)	22(3)	-4(2)	7(2)	-3(2)
C(14)	25(3)	23(3)	24(3)	2(2)	11(2)	4(2)
C(15)	24(3)	21(3)	17(3)	0(2)	5(2)	3(2)
C(16)	27(3)	18(3)	23(3)	-3(2)	9(2)	1(2)
C(17)	21(3)	28(3)	24(3)	1(2)	7(2)	2(2)
C(18)	25(3)	28(4)	38(4)	5(3)	10(3)	-8(3)
C(19)	40(4)	31(3)	28(3)	9(3)	14(3)	-3(3)
C(20)	28(3)	44(4)	18(3)	4(3)	0(3)	-2(3)
C(21)	43(4)	21(3)	28(3)	1(2)	9(3)	4(3)
C(22)	33(3)	26(3)	21(3)	4(2)	10(2)	0(3)
C(23)	26(3)	40(4)	25(3)	0(3)	-1(3)	3(3)
B(1)	23(3)	19(3)	21(3)	2(2)	6(2)	3(2)

### 5.2.2 [Cp\*As{W(CO)<sub>5</sub>}<sub>2</sub>{H<sub>2</sub>PBH<sub>2</sub>•NMe<sub>3</sub>}] (3)

Verbindung **3** kristallisiert in Form gelber Würfel aus Toluol/*n*-Hexan. Die Lagen der W-, P-, As, B-, N-, C- und O-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die phosphor- und borgebundenen Wasserstoffatome wurden anhand der Restelektronendichte lokalisiert und isotrop verfeinert. Die Koordinaten der übrigen Wasserstoffatome wurden für idealisierte Positionen berechnet.

Summenformel	C <sub>23</sub> H <sub>28</sub> AsBNO <sub>10</sub> PW <sub>2</sub>
Molekulargewicht [g/mol]	962.84
Kristalldimensionen [mm]	0.70 x 0.21 x 0.14
Messtemperatur [K]	123(1)
Kristallsystem	monoklin
Diffraktometer	Oxford Diffraction Gemini R Ultra
Strahlungsart	Cu-K <sub>α</sub>
Raumgruppe	<i>Cc</i>
Zelldimensionen	<i>a</i> = 10.468(1) Å <i>b</i> = 17.672(1) Å <i>c</i> = 16.979(1) Å <i>β</i> = 105.104(2)° <i>V</i> = 3032.6(1) Å <sup>3</sup>
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	2.109
<i>μ</i> (Cu-K <sub>α</sub> ) [mm <sup>-1</sup> ]	15.974
Messbereich 2 $\theta$ [°]	4.98 - 124.20
Gemessene Reflexe	5967
Unabhängige Reflexe	3402 [R(int) = 0.0296]
Unabhängige Reflexe mit <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )	3347
Parameter	192
GOF in <i>F</i> <sup>2</sup>	1.063
<i>R</i> <sub>1</sub> / <i>wR</i> <sub>2</sub> (beobachtete Reflexe)	0.0364/0.0959
<i>R</i> <sub>1</sub> / <i>wR</i> <sub>2</sub> (alle Reflexe)	0.0368/0.0961
min./max. Restelektronendichte [e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup> ]	-1.538/2.153
Code-Nummer	joker

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

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{eq}$ bzw. $U_{iso}$
W(1)	8167(1)	1253(1)	2761(1)	9(1)
W(2)	5519(1)	3317(1)	1725(1)	9(1)
As(1)	7965(1)	2678(1)	2195(1)	7(1)
P(1)	8812(3)	3376(1)	3398(2)	10(1)
O(1)	8727(9)	467(5)	1191(5)	27(2)
O(2)	11266(9)	1324(5)	3549(5)	23(2)
O(3)	7636(9)	1783(5)	4438(5)	28(2)
O(4)	5133(9)	874(5)	1933(5)	29(2)
O(5)	8332(11)	-392(6)	3478(6)	38(2)
O(6)	4497(9)	1965(5)	482(5)	26(2)
O(7)	5884(10)	4365(5)	278(6)	34(2)
O(8)	5946(11)	4769(6)	2855(6)	39(2)
O(9)	4989(9)	2403(5)	3216(5)	26(2)
O(10)	2569(9)	3856(5)	1223(5)	23(2)
N(1)	9621(9)	4874(5)	4238(5)	14(3)
C(1)	8546(11)	792(6)	1734(6)	13(2)
C(2)	10139(11)	1336(6)	3259(6)	11(2)
C(3)	7837(11)	1603(6)	3829(7)	12(2)
C(4)	6223(11)	1052(7)	2240(6)	13(2)
C(5)	8256(10)	213(5)	3206(5)	6(2)
C(6)	4932(11)	2450(7)	953(7)	17(2)
C(7)	5815(13)	3988(7)	799(7)	22(2)
C(8)	5866(12)	4233(7)	2473(7)	19(2)
C(9)	5177(11)	2721(6)	2672(7)	15(2)
C(10)	3617(11)	3658(6)	1411(6)	13(2)
C(11)	9320(10)	2945(6)	1566(6)	12(2)
C(12)	8902(11)	2492(6)	767(6)	15(2)
C(13)	9856(11)	1980(6)	760(6)	15(2)
C(14)	10931(11)	2051(6)	1520(6)	14(2)
C(15)	10662(10)	2623(5)	1989(5)	8(2)
C(16)	9338(11)	3784(5)	1411(7)	14(2)
C(17)	7695(13)	2666(7)	101(7)	25(3)
C(18)	9966(13)	1470(8)	83(7)	24(3)
C(19)	12152(13)	1548(7)	1699(7)	22(3)
C(20)	11556(12)	2933(7)	2745(6)	18(2)
C(21)	10854(12)	4605(7)	4845(7)	23(3)
C(22)	9763(12)	5696(7)	4054(7)	21(2)
C(23)	8484(12)	4798(6)	4622(7)	17(2)
B(1)	9380(12)	4439(7)	3383(7)	12(2)

Koeffizienten  $U_{ij}$  (Å<sup>2</sup>) der Schwingungstensoren in **3**

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
W1	21,37(18)	19,8(2)	27,5(2)	2,03(17)	4,93(15)	-0,56(19)
W2	22(18)	18,8(2)	25,4(2)	0,19(17)	3,65(15)	1,64(19)
As1	20,4(4)	19(5)	21,2(5)	0(4)	4,6(4)	0,9(4)
P1	24,4(11)	22,6(12)	25,7(12)	0(9)	7(9)	-1,6(10)
B1	24(5)	25(6)	25(5)	-4(4)	8(4)	-2(4)
N1	30(4)	19(4)	33(4)	-5(3)	16(3)	1(3)
C1	27(4)	39(6)	17(5)	-7(4)	5(4)	2(4)
C2	31(5)	23(5)	27(5)	-3(4)	9(4)	-5(4)
C3	27(4)	28(5)	25(5)	0(4)	9(4)	-2(4)
C4	24(4)	28(5)	24(5)	-6(4)	9(4)	0(4)
C5	28(4)	23(5)	25(5)	2(4)	14(4)	1(4)
C6	38(5)	50(6)	28(5)	-4(4)	4(4)	-3(5)
C7	41(5)	44(6)	27(5)	9(4)	6(4)	1(4)
C8	30(5)	26(5)	49(6)	10(4)	20(4)	-2(4)
C9	22(4)	32(5)	25(5)	2(4)	4(4)	0(4)
C10	30(4)	26(5)	27(5)	-4(4)	10(4)	2(4)
C11	24(5)	28(5)	31(6)	-2(4)	6(4)	-13(4)
C12	28(5)	25(5)	52(7)	2(4)	16(5)	-3(5)
C13	28(5)	34(6)	54(7)	-2(4)	16(5)	-15(5)
C14	23(5)	32(6)	25(5)	3(4)	3(4)	6(4)
C15	30(5)	21(5)	40(6)	-5(4)	9(4)	1(4)
C21	32(5)	22(5)	30(5)	6(4)	10(4)	8(4)
C22	28(5)	20(5)	34(6)	7(4)	8(4)	2(4)
C23	31(5)	29(6)	30(5)	-2(4)	3(4)	-4(4)
C24	53(7)	22(6)	23(5)	0(4)	12(5)	-1(4)
C25	35(5)	25(5)	27(6)	-12(4)	11(4)	-3(4)
C31	30(5)	48(6)	29(5)	-5(4)	-5(4)	-11(5)
C32	31(5)	38(6)	25(5)	0(4)	11(4)	-6(4)
C33	45(5)	25(5)	31(5)	-12(4)	5(4)	-9(4)
O11	38(4)	49(4)	37(4)	4(3)	13(3)	5(4)
O12	48(4)	41(4)	58(5)	11(3)	21(4)	18(4)
O13	31(4)	37(4)	93(6)	9(3)	4(4)	-36(4)
O14	55(4)	35(4)	28(4)	-10(3)	7(3)	-7(3)
O15	22(3)	28(4)	61(5)	7(3)	8(3)	5(3)
O21	28(4)	33(4)	54(4)	-10(3)	4(3)	2(3)
O22	57(4)	32(4)	42(4)	-6(3)	21(3)	-11(3)
O23	44(4)	24(4)	56(4)	1(3)	4(3)	20(3)
O24	20(3)	33(4)	41(4)	3(3)	-2(3)	-2(3)
O25	47(4)	61(5)	28(4)	-10(3)	10(3)	-5(3)

### 5.2.3 1,4,5,6,7-Pentamethyl-2-(trimethylaminboranyl)-3-bis(pentacarbonyl wolfram)-2-phospha-3-arsa-bicyclo[2.2.1]hept-5-en (4)

Verbindung **4** kristallisiert in Form orangefarbener Plättchen aus Toluol mit 1.5 Molekülen Toluol pro Formeleinheit. Die Lagen der W-, P-, B-, As, N-, C- und O-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die phosphor- und borgebundenen Wasserstoffatome wurden anhand der Restelektronendichte lokalisiert und isotrop verfeinert. Die Koordinaten der übrigen Wasserstoffatome wurden für idealisierte Positionen berechnet.

Summenformel	$C_{33.50}H_{38}AsBNO_{10}PW_2$
Molekulargewicht [g/mol]	1113.06
Kristalldimensionen [mm]	$0.10 \times 0.08 \times 0.04$
Messtemperatur [K]	123(1)
Kristallsystem	triklin
Diffraktometer	Oxford Diffraction Gemini R Ultra
Strahlungsart	Mo-K $\alpha$
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zelldimensionen	$a = 11.956(1) \text{ \AA}$ $b = 12.259(1) \text{ \AA}$ $c = 15.357(1) \text{ \AA}$ $\alpha = 89.206(6)^\circ$ $\beta = 105.264(8)^\circ$ $\gamma = 67.514(5)^\circ$ $V = 1959.9(2) \text{ \AA}^3$
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1.886
$\mu(\text{Mo-K}\alpha)$ [mm <sup>-1</sup> ]	6.797
Messbereich $2\theta$ [°]	6.16 - 60.22
Gemessene Reflexe	63403
Unabhängige Reflexe	11482 [R(int) = 0.0347]
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	6087
Parameter	481
GOF in $F^2$	1.115
$R_1/wR_2$ (beobachtete Reflexe)	0.0314/0.0715
$R_1/wR_2$ (alle Reflexe)	0.0393/0.0737
min./max. Restelektronendichte [e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup> ]	-1.293/2.326
Code-Nummer	CPB1

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

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{eq}$ bzw. $U_{iso}$
W(1)	6712(1)	1750(1)	5232(1)	21(1)
C(1)	6981(4)	3280(3)	5388(3)	25(1)
O(1)	7120(3)	4128(3)	5506(2)	36(1)
C(2)	5383(4)	2561(3)	4599(3)	26(1)
O(2)	4704(3)	2973(3)	4194(2)	40(1)
C(3)	6433(3)	230(3)	5167(3)	25(1)
O(3)	6315(3)	-651(3)	5117(2)	36(1)
C(4)	8115(4)	831(4)	5777(3)	31(1)
O(4)	8910(3)	277(3)	6053(3)	53(1)
C(5)	8020(4)	1271(4)	3970(3)	30(1)
O(5)	8747(3)	1020(4)	3241(2)	50(1)
W(2)	5931(1)	3000(1)	8282(1)	24(1)
C(6)	7678(4)	2741(4)	7348(3)	28(1)
O(6)	8678(3)	2596(3)	6868(2)	39(1)
C(7)	5326(4)	4763(4)	8111(3)	33(1)
O(7)	5053(3)	5743(3)	8005(3)	49(1)
C(8)	4225(4)	3221(4)	9281(3)	33(1)
O(8)	3311(3)	3324(4)	9868(2)	49(1)
C(9)	6673(4)	1213(4)	8363(3)	33(1)
O(9)	7124(4)	211(3)	8392(3)	49(1)
C(10)	6548(5)	3365(4)	9246(3)	39(1)
O(10)	6897(4)	3601(4)	9810(3)	55(1)
As	5074(1)	2580(1)	6966(1)	17(1)
P	3904(1)	1405(1)	7412(1)	23(1)
B	3821(5)	568(4)	8516(3)	31(1)
N	4269(3)	-841(3)	8283(2)	25(1)
C(11)	3343(3)	3874(3)	6954(2)	19(1)
C(12)	2767(3)	3169(3)	6541(2)	21(1)
C(13)	2342(3)	2524(3)	7373(3)	22(1)
C(14)	1846(3)	3487(3)	8176(2)	22(1)
C(15)	2415(3)	4248(3)	7936(2)	23(1)
C(16)	3603(4)	4861(3)	6431(3)	27(1)
C(17)	1650(4)	3963(4)	6234(3)	32(1)
C(18)	1437(4)	1936(4)	7328(3)	32(1)
C(19)	860(4)	3517(4)	9080(3)	33(1)
C(20)	2131(4)	5365(3)	8502(3)	29(1)
C(21)	5588(4)	-1424(4)	7620(3)	40(1)

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{eq}$ bzw. $U_{iso}$
C(22)	3359(5)	-1116(4)	7918(4)	39(1)
C(23)	4222(6)	-1352(4)	9174(3)	46(1)
C(24)	902(4)	3119(4)	3675(3)	30(1)
C(25)	1428(4)	3941(4)	3730(3)	30(1)
C(26)	1865(4)	4458(4)	2971(3)	37(1)
C(27)	1788(5)	4175(5)	2129(3)	43(1)
C(28)	1275(5)	3369(5)	2055(4)	48(1)
C(29)	832(4)	2845(4)	2824(3)	37(1)
C(30)	429(5)	2571(4)	4523(4)	42(1)
C(31)	494(6)	9175(5)	10379(4)	54(1)
C(32)	-161(8)	9520(7)	9671(6)	32(2)
C(33)	-39(8)	8779(7)	9015(5)	83(2)
C(34)	614(9)	8467(9)	9743(7)	41(2)
C(35)	-362(9)	10108(11)	8986(7)	44(2)

Koeffizienten  $U_{ij}$  ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) der Schwingungstensoren in **4**

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
W(1)	16(1)	26(1)	19(1)	0(1)	-3(1)	-7(1)
C(1)	25(2)	30(2)	22(2)	7(1)	-8(1)	-11(2)
O(1)	43(2)	34(2)	39(2)	10(1)	-18(1)	-20(1)
C(2)	26(2)	30(2)	21(2)	1(1)	-5(1)	-12(2)
O(2)	37(2)	47(2)	33(2)	6(1)	-18(1)	-10(1)
C(3)	19(2)	29(2)	23(2)	-2(1)	-4(1)	-7(1)
O(3)	31(2)	28(1)	44(2)	-5(1)	-8(1)	-10(1)
C(4)	22(2)	29(2)	38(2)	-7(2)	-9(2)	-7(2)
O(4)	43(2)	39(2)	72(3)	-5(2)	-36(2)	2(2)
C(5)	23(2)	44(2)	24(2)	0(2)	-1(2)	-19(2)
O(5)	34(2)	79(3)	30(2)	-8(2)	1(1)	-23(2)
W(2)	22(1)	30(1)	21(1)	3(1)	-10(1)	-9(1)
C(6)	25(2)	30(2)	31(2)	3(2)	-13(2)	-12(2)
O(6)	24(1)	51(2)	45(2)	2(2)	-9(1)	-19(1)
C(7)	26(2)	34(2)	39(2)	1(2)	-10(2)	-12(2)
O(7)	41(2)	33(2)	73(3)	8(2)	-15(2)	-17(2)
C(8)	32(2)	42(2)	22(2)	4(2)	-8(2)	-14(2)
O(8)	37(2)	75(3)	26(2)	5(2)	-1(1)	-20(2)
C(9)	32(2)	39(2)	35(2)	9(2)	-19(2)	-16(2)
O(9)	49(2)	36(2)	70(3)	19(2)	-33(2)	-15(2)



Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
C(10)	39(2)	42(2)	38(2)	3(2)	-19(2)	-12(2)
O(10)	61(2)	63(2)	50(2)	-2(2)	-33(2)	-22(2)
As	14(1)	19(1)	17(1)	4(1)	-5(1)	-5(1)
P	16(1)	20(1)	30(1)	7(1)	-5(1)	-6(1)
B	33(2)	32(2)	27(2)	4(2)	-6(2)	-13(2)
N	28(2)	24(2)	25(2)	8(1)	-8(1)	-12(1)
C(11)	18(1)	17(1)	21(2)	4(1)	-8(1)	-3(1)
C(12)	16(1)	22(2)	22(2)	1(1)	-6(1)	-4(1)
C(13)	13(1)	24(2)	25(2)	0(1)	-3(1)	-5(1)
C(14)	16(2)	22(2)	22(2)	-1(1)	-3(1)	-3(1)
C(15)	17(2)	22(2)	21(2)	1(1)	-5(1)	-2(1)
C(16)	28(2)	22(2)	27(2)	8(1)	-9(2)	-6(1)
C(17)	25(2)	37(2)	34(2)	6(2)	-15(2)	-9(2)
C(18)	21(2)	36(2)	39(2)	-2(2)	-7(2)	-14(2)
C(19)	24(2)	34(2)	30(2)	-1(2)	3(2)	-9(2)
C(20)	27(2)	25(2)	27(2)	-6(1)	-2(2)	-7(2)
C(21)	33(2)	30(2)	47(3)	3(2)	-10(2)	-4(2)
C(22)	39(2)	36(2)	48(3)	8(2)	-17(2)	-19(2)
C(23)	64(3)	39(2)	40(3)	22(2)	-23(2)	-24(2)
C(24)	18(2)	29(2)	36(2)	-1(2)	-7(2)	-6(1)
C(25)	26(2)	30(2)	34(2)	0(2)	-10(2)	-12(2)
C(26)	30(2)	36(2)	41(2)	0(2)	-6(2)	-13(2)
C(27)	35(2)	46(3)	37(2)	3(2)	-7(2)	-9(2)
C(28)	43(3)	62(3)	36(2)	-7(2)	-14(2)	-16(2)
C(29)	31(2)	40(2)	42(2)	-7(2)	-11(2)	-15(2)
C(30)	35(2)	38(2)	51(3)	8(2)	-11(2)	-16(2)
C(31)	56(3)	40(3)	37(3)	8(2)	-4(2)	1(2)
C(32)	25(4)	30(4)	32(4)	-2(3)	3(3)	-11(3)
C(33)	96(6)	65(4)	42(3)	2(3)	-1(3)	-1(4)
C(34)	34(4)	42(5)	48(5)	4(4)	-3(4)	-26(4)
C(35)	28(4)	80(7)	35(5)	16(5)	-12(4)	-32(5)

### 5.2.4 1,4,5,6,7-Pentamethyl-2-isopropyl-3-bis(pentacarbonylwolfram)-2,3-diphospha-bicyclo[2.2.1]hept-5-en (5)

Verbindung **5** kristallisiert in Form gelber Plättchen aus Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Die Lagen der W-, P-, N-, C- und O-Atome wurden anisotrop verfeinert. Das phosphorgebundene Wasserstoffatom wurde anhand der Restelektronendichte lokalisiert und isotrop verfeinert. Die Koordinaten der übrigen Wasserstoffatome wurden für idealisierte Positionen berechnet.

Summenformel	C <sub>23</sub> H <sub>24</sub> O <sub>10</sub> P <sub>2</sub> W <sub>2</sub> • 0.5 CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
Molekulargewicht [g/mol]	938.0
Kristalldimensionen [mm]	0.10 × 0.08 × 0.04
Messtemperatur [K]	123(1)
Kristallsystem	triklin
Diffraktometer	Oxford Diffraction Gemini R Ultra
Strahlungsart	Mo-K <sub>α</sub>
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zelldimensionen	$a = 9.712(2) \text{ \AA}$ $b = 10.504(17) \text{ \AA}$ $c = 16.726(1) \text{ \AA}$ $\alpha = 96.286(5)^\circ$ $\beta = 103.873(11)^\circ$ $\gamma = 113.439(13)^\circ$ $V = 1479.1(4) \text{ \AA}^3$
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	2.094
$\mu(\text{Mo-K}_{\alpha}) [\text{mm}^{-1}]$	8.020
Messbereich $2\theta [^\circ]$	5.92 - 58.08
Gemessene Reflexe	43669
Unabhängige Reflexe	7198 [R(int) = 0.0264]
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	6205
Parameter	448
GOF in $F^2$	1.095
$R_1/wR_2$ (beobachtete Reflexe)	0.0183/0.0407
$R_1/wR_2$ (alle Reflexe)	0.0241/0.0416
min./max. Restelektronendichte [e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup> ]	-1.132/1.070
Code-Nummer	PW2IPRH2

Lageparameter ( $\times 10^4$ ) und Koeffizienten  $U_{eq}$  bzw.  $U_{iso}$  [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] in **5**

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{eq}$ bzw. $U_{iso}$
W(1)	8996(1)	2076(1)	1103(1)	15(1)
W(2)	10951(1)	2704(1)	3919(1)	15(1)
P(1)	11363(1)	3352(1)	2505(1)	14(1)
P(2)	12454(1)	5686(1)	2725(1)	17(1)
O(1)	9982(2)	-449(2)	873(1)	28(1)
O(2)	10702(2)	3884(2)	-77(1)	31(1)
O(3)	7160(2)	3985(2)	1170(1)	35(1)
O(4)	6671(2)	-25(2)	1925(1)	34(1)
O(5)	6259(2)	313(2)	-589(1)	35(1)
O(6)	9923(2)	-436(2)	2886(1)	30(1)
O(7)	14471(2)	3284(2)	4859(1)	30(1)
O(8)	11740(2)	5825(2)	4853(1)	33(1)
O(9)	7417(3)	2298(3)	3360(1)	47(1)
O(10)	10286(3)	1564(2)	5511(1)	40(1)
C(1)	9722(3)	514(3)	963(2)	19(1)
C(2)	10183(3)	3271(3)	380(2)	21(1)
C(3)	7897(3)	3363(3)	1183(2)	22(1)
C(4)	7558(3)	777(3)	1674(2)	23(1)
C(5)	7256(3)	965(3)	30(2)	24(1)
C(6)	10309(3)	676(3)	3267(2)	20(1)
C(7)	13210(3)	3060(3)	4483(2)	22(1)
C(8)	11483(3)	4715(3)	4518(2)	21(1)
C(9)	8677(3)	2432(3)	3524(2)	26(1)
C(10)	10504(3)	1982(3)	4924(2)	26(1)
C(11)	13385(3)	3477(2)	2405(1)	16(1)
C(12)	14642(3)	4839(2)	3070(2)	17(1)
C(13)	14403(3)	5985(3)	2618(2)	19(1)
C(14)	14144(3)	5344(3)	1704(2)	20(1)
C(15)	13589(3)	3924(3)	1591(2)	18(1)
C(16)	13499(3)	2099(3)	2505(2)	21(1)
C(17)	16315(3)	4975(3)	3250(2)	25(1)
C(18)	15667(3)	7516(3)	3007(2)	25(1)
C(19)	14507(4)	6236(3)	1074(2)	32(1)
C(20)	13319(3)	2883(3)	814(2)	23(1)
C(21)	11298(3)	6488(3)	2148(2)	24(1)
C(22)	10065(4)	6407(3)	2595(2)	31(1)
C(23)	12285(4)	8015(3)	2100(2)	35(1)
Cl(1)	3388(2)	-375(1)	4574(1)	103(1)
C(24)	5350(10)	561(7)	4521(5)	62(3)

Koeffizienten  $U_{ij}$  ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) der Schwingungstensoren in **5**

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
W(1)	15(1)	16(1)	13(1)	4(1)	4(1)	6(1)
W(2)	19(1)	15(1)	12(1)	4(1)	6(1)	7(1)
P(1)	15(1)	13(1)	14(1)	3(1)	5(1)	6(1)
P(2)	21(1)	14(1)	18(1)	5(1)	8(1)	7(1)
O(1)	35(1)	24(1)	24(1)	1(1)	3(1)	17(1)
O(2)	31(1)	39(1)	26(1)	17(1)	13(1)	15(1)
O(3)	31(1)	38(1)	41(1)	5(1)	8(1)	22(1)
O(4)	30(1)	31(1)	29(1)	12(1)	9(1)	-1(1)
O(5)	28(1)	37(1)	23(1)	0(1)	-5(1)	8(1)
O(6)	43(1)	17(1)	28(1)	4(1)	9(1)	12(1)
O(7)	27(1)	33(1)	25(1)	4(1)	0(1)	13(1)
O(8)	43(1)	22(1)	32(1)	1(1)	17(1)	12(1)
O(9)	30(1)	59(2)	47(1)	-11(1)	3(1)	26(1)
O(10)	56(2)	34(1)	23(1)	12(1)	18(1)	7(1)
C(1)	20(1)	21(1)	15(1)	3(1)	2(1)	8(1)
C(2)	19(1)	23(1)	20(1)	5(1)	6(1)	9(1)
C(3)	19(1)	23(1)	21(1)	4(1)	6(1)	8(1)
C(4)	20(1)	22(1)	19(1)	5(1)	2(1)	5(1)
C(5)	25(1)	26(1)	21(1)	7(1)	8(1)	11(1)
C(6)	24(1)	21(1)	19(1)	8(1)	9(1)	10(1)
C(7)	32(2)	18(1)	15(1)	5(1)	8(1)	11(1)
C(8)	24(1)	23(1)	18(1)	6(1)	10(1)	9(1)
C(9)	31(2)	25(1)	21(1)	-1(1)	7(1)	13(1)
C(10)	31(2)	20(1)	19(1)	3(1)	7(1)	4(1)
C(11)	15(1)	18(1)	14(1)	2(1)	5(1)	7(1)
C(12)	17(1)	17(1)	16(1)	3(1)	5(1)	6(1)
C(13)	19(1)	18(1)	17(1)	5(1)	6(1)	5(1)
C(14)	18(1)	25(1)	17(1)	4(1)	7(1)	6(1)
C(15)	13(1)	23(1)	18(1)	4(1)	7(1)	6(1)
C(16)	21(1)	20(1)	21(1)	1(1)	4(1)	11(1)
C(17)	16(1)	28(2)	26(2)	2(1)	1(1)	8(1)
C(18)	24(2)	18(1)	26(2)	5(1)	8(1)	3(1)
C(19)	40(2)	28(2)	25(2)	11(1)	18(1)	7(1)
C(20)	21(1)	26(1)	18(1)	0(1)	7(1)	8(1)
C(21)	29(2)	19(1)	26(2)	8(1)	6(1)	12(1)
C(22)	30(2)	25(2)	40(2)	4(1)	11(1)	16(1)
C(23)	44(2)	24(2)	42(2)	18(1)	14(2)	17(1)
Cl(1)	59(1)	66(1)	142(1)	9(1)	-14(1)	16(1)
C(24)	79(6)	21(3)	97(7)	11(4)	64(5)	13(4)

### 5.2.5 1,4,5,6,7-Pentamethyl-2-phenyl-3-bis(pentacarbonylwolfram)-2,3-diphospha-bicyclo[2.2.1]hept-5-en (6)

Verbindung **6** kristallisiert in Form schwach brauner Prismen aus Toluol/*n*-Hexan. Die Lagen der W-, P-, N-, C- und O-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die phosphorgebundenen Wasserstoffatome wurden anhand der Restelektronendichte lokalisiert und isotrop verfeinert. Die Koordinaten der übrigen Wasserstoffatome wurden für idealisierte Positionen berechnet.

Summenformel	C <sub>26</sub> H <sub>22</sub> O <sub>10</sub> P <sub>2</sub> W <sub>2</sub>
Molekulargewicht [g/mol]	924.06
Kristalldimensionen [mm]	0.140 x 0.060 x 0.040
Messtemperatur [K]	123(1)
Kristallsystem	monoklin
Diffraktometer	Oxford Diffraction Gemini R Ultra
Strahlungsart	Cu-K <sub>α</sub>
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
Zelldimensionen	<i>a</i> = 16.906 (1) Å <i>b</i> = 9.810(1) Å <i>c</i> = 17.967 (1) Å <i>β</i> = 102.354(1)° <i>V</i> = 1479.1(4) Å <sup>3</sup>
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	2.109
<i>μ</i> (Cu-K <sub>α</sub> ) [mm <sup>-1</sup> ]	15.907
Messbereich 2 $\theta$ [°]	5.36 - 124.48
Gemessene Reflexe	22685
Unabhängige Reflexe	4567 [R(int) = 0.0252]
Unabhängige Reflexe mit <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )	4031
Parameter	369
GOF in <i>F</i> <sup>2</sup>	1.024
<i>R</i> <sub>1</sub> / <i>wR</i> <sub>2</sub> (beobachtete Reflexe)	0.0201/0.0511
<i>R</i> <sub>1</sub> / <i>wR</i> <sub>2</sub> (alle Reflexe)	0.0234/0.0529
min./max. Restelektronendichte [e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup> ]	-0.410/1.354
Code-Nummer	PWPhPH2I

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

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{eq}$ bzw. $U_{iso}$
W(1)	8677(1)	-1431(1)	8513(1)	25(1)
W(2)	6418(1)	-468(1)	6778(1)	26(1)
P(1)	7265(1)	-277(1)	8169(1)	23(1)
P(2)	7348(1)	1905(1)	8451(1)	25(1)
O(1)	9195(2)	-335(3)	10216(2)	37(1)
O(2)	9554(2)	959(3)	7803(2)	46(1)
O(3)	8532(2)	-2972(3)	6936(2)	48(1)
O(4)	7948(2)	-4108(3)	9088(2)	56(1)
O(5)	10405(2)	-2744(3)	8862(2)	44(1)
O(6)	6636(2)	-3661(3)	7074(2)	52(1)
O(7)	8050(2)	-105(3)	6175(2)	45(1)
O(8)	6004(2)	2656(3)	6438(2)	45(1)
O(9)	4695(2)	-496(4)	7202(2)	68(2)
O(10)	5589(2)	-1119(3)	5082(2)	41(1)
C(1)	8972(2)	-669(4)	9599(2)	28(1)
C(2)	9210(2)	170(4)	8074(2)	31(1)
C(3)	8541(2)	-2382(4)	7486(2)	34(1)
C(4)	8196(2)	-3136(4)	8886(2)	34(1)
C(5)	9768(2)	-2284(4)	8739(2)	32(1)
C(6)	6564(2)	-2517(4)	6965(2)	32(1)
C(7)	7485(2)	-251(4)	6411(2)	31(1)
C(8)	6166(2)	1546(5)	6572(2)	32(1)
C(9)	5324(3)	-521(5)	7067(2)	42(1)
C(10)	5878(2)	-871(4)	5701(2)	31(1)
C(11)	6588(2)	-432(4)	8928(2)	28(1)
C(12)	6101(2)	904(4)	8854(2)	29(1)
C(13)	6791(2)	1912(4)	9236(2)	30(1)
C(14)	7242(2)	1043(4)	9887(2)	30(1)
C(15)	7118(2)	-274(4)	9715(2)	30(1)
C(16)	6117(2)	-1758(4)	8797(2)	35(1)
C(17)	5396(2)	889(5)	9266(2)	40(1)
C(18)	6552(2)	3340(4)	9434(2)	38(1)
C(19)	7710(2)	1649(5)	10616(2)	40(1)
C(20)	7379(3)	-1455(4)	10237(2)	41(1)
C(21)	8293(2)	2785(4)	8564(2)	28(1)
C(22)	8416(2)	3542(4)	7942(2)	32(1)
C(23)	9150(2)	4176(4)	7970(3)	41(1)
C(24)	9753(3)	4093(4)	8620(3)	43(1)
C(25)	9629(2)	3371(4)	9252(3)	38(1)
C(26)	8901(2)	2713(4)	9224(2)	32(1)

Koeffizienten  $U_{ij}$  ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) der Schwingungstensoren in **6**

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
W(1)	22(1)	25(1)	25(1)	-2(1)	1(1)	1(1)
W(2)	21(1)	35(1)	21(1)	0(1)	2(1)	0(1)
P(1)	21(1)	26(1)	21(1)	0(1)	3(1)	-3(1)
P(2)	22(1)	27(1)	24(1)	1(1)	4(1)	0(1)
O(1)	32(2)	47(2)	30(2)	-6(1)	-1(1)	-1(1)
O(2)	49(2)	35(2)	63(2)	-2(2)	34(2)	1(1)
O(3)	49(2)	56(2)	33(2)	-12(1)	-6(1)	15(1)
O(4)	70(2)	33(2)	73(2)	3(2)	34(2)	-2(2)
O(5)	29(2)	44(2)	53(2)	-11(1)	-4(1)	8(1)
O(6)	60(2)	39(2)	52(2)	3(1)	4(2)	-8(1)
O(7)	31(2)	55(2)	54(2)	16(2)	19(1)	8(1)
O(8)	45(2)	43(2)	47(2)	10(1)	8(1)	18(1)
O(9)	25(2)	137(4)	42(2)	-6(2)	9(1)	-5(2)
O(10)	44(2)	48(2)	27(2)	-6(1)	-3(1)	13(1)
C(1)	23(2)	22(2)	39(2)	2(2)	5(2)	5(1)
C(2)	25(2)	29(2)	41(2)	-2(2)	12(2)	3(2)
C(3)	31(2)	36(2)	31(2)	0(2)	-5(2)	8(2)
C(4)	40(2)	25(2)	37(2)	-1(2)	11(2)	-1(2)
C(5)	31(2)	31(2)	30(2)	-5(2)	-4(2)	3(2)
C(6)	33(2)	31(3)	31(2)	-2(2)	5(2)	-7(2)
C(7)	29(2)	32(2)	30(2)	5(2)	2(2)	8(2)
C(8)	24(2)	53(3)	19(2)	-4(2)	3(2)	5(2)
C(9)	29(2)	70(3)	26(2)	-5(2)	2(2)	-4(2)
C(10)	26(2)	39(2)	28(2)	0(2)	5(2)	4(2)
C(11)	20(2)	40(2)	24(2)	3(2)	7(1)	-6(2)
C(12)	24(2)	39(2)	22(2)	0(2)	3(1)	-3(2)
C(13)	24(2)	36(2)	30(2)	-2(2)	7(2)	1(2)
C(14)	25(2)	41(2)	25(2)	0(2)	7(2)	-4(2)
C(15)	24(2)	44(2)	23(2)	3(2)	7(2)	-1(2)
C(16)	31(2)	42(2)	31(2)	5(2)	5(2)	-12(2)
C(17)	25(2)	59(3)	36(2)	-1(2)	8(2)	-2(2)
C(18)	31(2)	45(2)	38(2)	-5(2)	8(2)	6(2)
C(19)	33(2)	57(3)	30(2)	-9(2)	5(2)	-1(2)
C(20)	40(2)	52(3)	30(2)	10(2)	5(2)	-5(2)
C(21)	29(2)	22(2)	35(2)	-3(2)	9(2)	-2(2)
C(22)	31(2)	26(2)	40(2)	2(2)	12(2)	2(2)
C(23)	39(2)	33(2)	57(3)	8(2)	25(2)	0(2)
C(24)	33(2)	26(2)	72(3)	0(2)	17(2)	-3(2)
C(25)	25(2)	37(2)	51(3)	-8(2)	4(2)	-4(2)
C(26)	30(2)	29(2)	36(2)	-5(2)	6(2)	-2(2)

### 5.2.6 1,4,5,6,7-Pentamethyl-2-phenyl-2,3-bis(pentacarbonylwolfram)-2,3-diphospha-bicyclo[2.2.1]hept-5-en (7)

Verbindung **7** kristallisiert in Form farbloser Plättchen aus Toluol/*n*-Hexan. Die Lagen der W-, P-, C- und O-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die phosphorgebundenen Wasserstoffatome wurden anhand der Restelektronendichte lokalisiert und isotrop verfeinert. Die Koordinaten der übrigen Wasserstoffatome wurden für idealisierte Positionen berechnet.

Summenformel	C <sub>26</sub> H <sub>22</sub> O <sub>10</sub> P <sub>2</sub> W <sub>2</sub>
Molekulargewicht [g/mol]	924.06
Kristalldimensionen [mm]	0.20 x 0.10 x 0.03
Messtemperatur [K]	123(1)
Kristallsystem	monoklin
Diffraktometer	Oxford Diffraction Gemini R Ultra
Strahlungsart	Mo-K $\alpha$
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
Zelldimensionen	<i>a</i> = 11.717(5) Å <i>b</i> = 15.063(5) Å <i>c</i> = 16.907(5) Å $\beta$ = 96.156(5)° <i>V</i> = 2966.8(18) Å <sup>3</sup>
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	2.069
$\mu$ (Mo-K $\alpha$ ) [mm <sup>-1</sup> ]	7.909
Messbereich 2 $\theta$ [°]	3.64 - 48.14
Gemessene Reflexe	18493
Unabhängige Reflexe	4632 [R(int) = 0.0373]
Unabhängige Reflexe mit <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )	3660
Parameter	366
GOF in <i>F</i> <sup>2</sup>	0.957
<i>R</i> <sub>1</sub> / <i>wR</i> <sub>2</sub> (beobachtete Reflexe)	0.0315/0.0760
<i>R</i> <sub>1</sub> / <i>wR</i> <sub>2</sub> (alle Reflexe)	0.0411/0.0777
min./max. Restelektronendichte [e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup> ]	-0.738/1.644
Code-Nummer	PH2W2



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

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{eq}$ bzw. $U_{iso}$
W(1)	5602(1)	1835(1)	1042(1)	25(1)
W(2)	1500(1)	3475(1)	1901(1)	24(1)
P(1)	5108(1)	2882(1)	2129(1)	12(1)
P(2)	3331(1)	2718(1)	2479(1)	12(1)
O(1)	8285(4)	2135(4)	1422(3)	37(2)
O(2)	5798(5)	143(4)	2159(3)	36(2)
O(3)	2969(4)	1522(4)	470(3)	51(2)
O(4)	5565(5)	3456(4)	-163(3)	44(2)
O(5)	6025(4)	542(4)	-353(3)	37(2)
O(6)	1960(4)	5306(4)	2778(3)	37(2)
O(7)	40(4)	2986(3)	3323(3)	30(2)
O(8)	728(4)	1628(4)	1091(3)	33(2)
O(9)	2848(4)	4093(4)	459(3)	47(2)
O(10)	-806(4)	4246(4)	1038(3)	37(2)
C(1)	7333(6)	2027(5)	1308(4)	23(3)
C(2)	5710(6)	753(5)	1781(4)	20(2)
C(3)	3881(6)	1628(6)	696(4)	32(3)
C(4)	5561(6)	2888(5)	267(4)	26(2)
C(5)	5892(6)	1015(5)	154(4)	24(3)
C(6)	1815(5)	4648(5)	2455(4)	21(2)
C(7)	595(5)	3145(5)	2829(4)	20(2)
C(8)	1042(5)	2270(5)	1372(4)	21(2)
C(9)	2372(6)	3858(5)	967(4)	28(3)
C(10)	34(6)	3972(5)	1351(4)	25(3)
C(11)	5337(5)	4057(5)	1944(3)	16(2)
C(12)	6315(6)	4308(5)	1609(4)	22(2)
C(13)	6566(6)	5188(5)	1500(4)	30(3)
C(14)	5832(6)	5836(5)	1706(4)	26(2)
C(15)	4850(6)	5596(5)	2049(4)	24(3)
C(16)	4611(5)	4717(5)	2161(4)	19(2)
C(17)	5758(5)	2724(5)	3208(3)	19(2)
C(18)	4985(6)	2000(5)	3519(4)	20(2)
C(19)	3881(5)	2557(5)	3571(3)	19(2)
C(20)	4379(6)	3435(5)	3869(3)	21(2)
C(21)	5428(6)	3543(5)	3666(3)	21(2)
C(22)	7024(5)	2529(5)	3239(4)	26(2)
C(23)	5473(7)	1604(5)	4314(4)	37(3)
C(24)	2957(6)	2144(6)	4015(4)	32(3)
C(25)	3676(6)	4073(5)	4303(4)	30(3)
C(26)	6229(6)	4309(5)	3839(4)	30(3)

Koeffizienten  $U_{ij}$  ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) der Schwingungstensoren in **7**

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
W(1)	23(1)	28(1)	25(1)	-6(1)	7(1)	-1(1)
W(2)	20(1)	26(1)	27(1)	0(1)	4(1)	0(1)
P(1)	11(1)	12(1)	13(1)	-1(1)	2(1)	1(1)
P(2)	13(1)	11(1)	14(1)	0(1)	4(1)	0(1)
O(1)	18(3)	38(4)	58(3)	-4(3)	15(2)	-1(3)
O(2)	42(3)	25(4)	44(3)	6(3)	14(3)	2(3)
O(3)	17(3)	89(6)	47(3)	-40(3)	1(3)	-3(3)
O(4)	68(4)	42(4)	24(3)	12(3)	12(3)	11(3)
O(5)	40(3)	35(4)	40(3)	-14(3)	22(3)	-9(3)
O(6)	34(3)	21(4)	58(3)	-4(3)	8(3)	3(3)
O(7)	28(3)	27(4)	37(3)	0(2)	16(2)	-3(2)
O(8)	26(3)	36(4)	38(3)	-13(3)	11(2)	-9(3)
O(9)	32(3)	81(5)	28(3)	17(3)	0(2)	-23(3)
O(10)	25(3)	42(4)	42(3)	4(3)	-1(2)	10(3)
C(1)	24(4)	20(5)	28(4)	-5(3)	13(3)	1(3)
C(2)	24(4)	11(4)	27(4)	-5(3)	8(3)	-4(3)
C(3)	23(4)	49(6)	25(4)	-16(4)	9(3)	4(4)
C(4)	32(4)	26(5)	20(3)	-3(3)	6(3)	4(4)
C(5)	23(4)	26(5)	25(4)	-12(3)	12(3)	-3(3)
C(6)	12(3)	20(5)	31(4)	5(3)	1(3)	3(3)
C(7)	15(3)	15(4)	29(4)	-2(3)	1(3)	3(3)
C(8)	14(3)	24(5)	25(3)	-4(3)	6(3)	0(3)
C(9)	16(4)	36(5)	30(4)	6(4)	-5(3)	-4(3)
C(10)	22(4)	24(5)	28(4)	-2(3)	1(3)	-3(3)
C(11)	12(3)	17(4)	19(3)	-1(3)	-2(3)	-6(3)
C(12)	19(4)	20(5)	26(3)	-1(3)	2(3)	0(3)
C(13)	19(4)	34(5)	37(4)	8(4)	6(3)	-5(4)
C(14)	22(4)	13(4)	42(4)	4(3)	-5(3)	-7(3)
C(15)	21(4)	21(5)	30(4)	-6(3)	0(3)	0(3)
C(16)	17(3)	15(5)	26(3)	1(3)	2(3)	-5(3)
C(17)	20(3)	23(5)	12(3)	-2(3)	-2(3)	4(3)
C(18)	26(4)	22(5)	13(3)	2(3)	1(3)	8(3)
C(19)	19(3)	23(5)	14(3)	8(3)	1(3)	9(3)
C(20)	28(4)	25(5)	10(3)	0(3)	-2(3)	10(3)
C(21)	28(4)	25(5)	10(3)	-1(3)	-1(3)	5(3)
C(22)	23(4)	34(5)	19(3)	-1(3)	0(3)	11(3)
C(23)	54(5)	31(6)	26(4)	5(4)	3(4)	13(4)
C(24)	34(4)	41(6)	24(4)	7(4)	15(3)	2(4)
C(25)	33(4)	39(6)	20(3)	-3(3)	8(3)	9(4)
C(26)	30(4)	37(6)	21(3)	-13(3)	-5(3)	4(4)

### 5.2.7 $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{tBuP}(\text{H})\text{P}(\text{H})\text{P}(\text{H})\text{tBu})\text{W}(\text{CO})_5]$ (**8**)

Verbindung **8** kristallisiert in Form farbloser Prismen aus Toluol/*n*-Hexan. Die Lagen der W-, P-, C- und O-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die phosphorgebundenen Wasserstoffatome wurden anhand der Restelektronendichte lokalisiert und isotrop verfeinert. Die Koordinaten der übrigen Wasserstoffatome wurden für idealisierte Positionen berechnet.

Summenformel	$\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{O}_{10}\text{P}_3\text{W}_2$
Molekulargewicht [g/mol]	857.94
Kristalldimensionen [mm]	0.34 x 0.20 x 0.16
Messtemperatur [K]	123(1)
Kristallsystem	orthorhombisch
Diffraktometer	Oxford Diffraction Gemini R Ultra
Strahlungsart	Mo- $\text{K}_\alpha$
Raumgruppe	$Pna2_1$
Zelldimensionen	$a = 21.107(1) \text{ \AA}$ $b = 9.426(1) \text{ \AA}$ $c = 13.809(1) \text{ \AA}$ $V = 2747.5(4) \text{ \AA}^3$
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	2.074
$\mu(\text{Mo-}\text{K}_\alpha)$ [mm <sup>-1</sup> ]	8.586
Messbereich $2\theta$ [°]	4.74 - 53.68
Gemessene Reflexe	36144
Unabhängige Reflexe	5839 [R(int) = 0.0510]
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	5796
Parameter	307
GOF on $F^2$	1.050
$R_1/wR_2$ (beobachtete Reflexe)	0.0271/0.0694
$R_1/wR_2$ (alle Reflexe)	0.0274/0.0696
min./max. Restelektronendichte [e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup> ]	-0.618/1.816
Code-Nummer	F037

Lageparameter ( $\times 10^4$ ) und Koeffizienten  $U_{eq}$  bzw.  $U_{iso}$  [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] in **8**

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{eq}$ bzw. $U_{iso}$
W(1)	2662(1)	9508(1)	7837(1)	20(1)
W(2)	4631(1)	8802(1)	11016(1)	19(1)
P(1)	2953(1)	7391(1)	8877(1)	18(1)
P(2)	3945(1)	6719(2)	8627(1)	21(1)
P(3)	4340(1)	6544(1)	10127(1)	19(1)
O(1)	3510(2)	8311(6)	6095(4)	45(2)
O(2)	1396(2)	8235(6)	6921(4)	50(2)
O(3)	1941(2)	10776(7)	9674(5)	49(2)
O(4)	3884(3)	11181(5)	8574(4)	42(2)
O(5)	2313(2)	12192(5)	6569(4)	42(2)
O(6)	3302(2)	10297(5)	10589(3)	32(1)
O(7)	4048(2)	7306(6)	12887(4)	46(2)
O(8)	6057(2)	7888(6)	11490(4)	42(2)
O(9)	5231(2)	10174(5)	9106(4)	36(1)
O(10)	4929(2)	11575(5)	12214(4)	39(2)
C(1)	3191(3)	8715(6)	6710(5)	28(2)
C(2)	1847(3)	8636(7)	7271(5)	31(2)
C(3)	2187(3)	10304(7)	9021(5)	31(2)
C(4)	3455(3)	10562(6)	8318(4)	25(2)
C(5)	2440(3)	11209(6)	7040(5)	27(2)
C(6)	5535(3)	8156(7)	11336(5)	30(2)
C(7)	4262(3)	7853(6)	12231(4)	29(2)
C(8)	3772(3)	9712(6)	10729(4)	23(2)
C(9)	5006(3)	9688(6)	9782(5)	25(2)
C(10)	4816(3)	10577(6)	11784(5)	27(2)
C(11)	2488(3)	5700(6)	8788(5)	25(2)
C(12)	2474(4)	5208(8)	7738(7)	42(2)
C(13)	2787(3)	4536(6)	9448(6)	33(2)
C(14)	1823(3)	6040(8)	9173(7)	41(2)
C(15)	4941(3)	5082(6)	9963(5)	31(2)
C(16)	4626(3)	3760(6)	9504(8)	41(2)
C(17)	5468(3)	5669(8)	9306(7)	40(2)
C(18)	5187(4)	4678(7)	10973(7)	44(2)

Koeffizienten  $U_{ij}$  ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) der Schwingungstensoren in **8**

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
W(1)	18(1)	20(1)	21(1)	-2(1)	-4(1)	-1(1)
W(2)	20(1)	19(1)	18(1)	0(1)	-3(1)	-3(1)
P(1)	17(1)	19(1)	19(1)	-2(1)	-1(1)	-3(1)
P(2)	17(1)	27(1)	20(1)	-1(1)	0(1)	0(1)
P(3)	16(1)	17(1)	25(1)	1(1)	-3(1)	-1(1)
O(1)	49(3)	50(3)	35(3)	-4(3)	8(2)	15(2)
O(2)	32(2)	56(3)	62(4)	2(3)	-24(2)	-8(2)
O(3)	31(2)	65(3)	51(3)	-22(3)	7(2)	-2(2)
O(4)	43(3)	43(3)	41(3)	10(2)	-13(2)	-21(2)
O(5)	58(3)	30(3)	37(3)	-1(2)	-10(2)	9(2)
O(6)	30(2)	41(2)	26(2)	-7(2)	-3(2)	6(2)
O(7)	53(3)	51(3)	33(2)	14(3)	-1(3)	-10(2)
O(8)	25(2)	51(3)	51(3)	-12(2)	-11(2)	1(2)
O(9)	32(2)	42(2)	33(3)	7(2)	7(2)	1(2)
O(10)	49(3)	32(2)	35(3)	-4(2)	-13(2)	-8(2)
C(1)	29(3)	32(3)	24(3)	1(2)	-7(2)	2(2)
C(2)	28(3)	33(3)	32(3)	5(3)	-2(2)	2(2)
C(3)	20(2)	40(3)	32(3)	-11(3)	0(2)	0(2)
C(4)	28(3)	28(3)	20(3)	3(2)	-1(2)	-5(2)
C(5)	31(3)	24(3)	27(3)	-6(2)	-4(2)	1(2)
C(6)	26(3)	31(3)	33(3)	0(2)	-6(2)	-1(2)
C(7)	30(3)	31(3)	26(3)	7(2)	-5(2)	-3(2)
C(8)	30(3)	20(2)	19(3)	-5(2)	-1(2)	-2(2)
C(9)	24(3)	23(3)	28(3)	2(2)	-2(2)	-4(2)
C(10)	33(3)	22(3)	26(3)	-6(2)	-5(2)	-4(2)
C(11)	20(2)	19(3)	37(3)	-2(2)	-3(2)	-7(2)
C(12)	46(3)	32(3)	49(5)	-14(3)	-15(4)	-9(3)
C(13)	31(3)	20(3)	47(4)	3(2)	-6(3)	-6(2)
C(14)	20(3)	42(4)	60(5)	9(3)	5(3)	-8(2)
C(15)	24(3)	18(2)	50(4)	-5(3)	-9(3)	7(2)
C(16)	26(3)	23(3)	73(6)	-11(3)	-3(3)	0(2)
C(17)	24(3)	35(3)	61(5)	-15(3)	9(3)	3(2)
C(18)	37(3)	27(3)	68(5)	10(4)	-18(4)	8(2)

### 5.2.8 $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{tBuP}(\text{H})\text{As}(\text{H})\text{P}(\text{H})\text{tBu})\text{W}(\text{CO})_5]$ (9)

Verbindung **9** kristallisiert in Form farbloser Prismen aus Toluol/*n*-Hexan. Die Lagen der W-, P-, As-, C- und O-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die phosphor- und arsengebundenen Wasserstoffatome wurden anhand der Restelektronendichte lokalisiert und isotrop verfeinert. Die Koordinaten der übrigen Wasserstoffatome wurden für idealisierte Positionen berechnet.

Summenformel	$\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{AsO}_{10}\text{P}_2\text{W}_2$
Molekulargewicht [g/mol]	901.91
Kristalldimensionen [mm]	0.20 x 0.20 x 0.06
Messtemperatur [K]	123(1)
Kristallsystem	orthorhombisch
Diffraktometer	Oxford Diffraction Gemini R Ultra
Strahlungsart	Mo- $\text{K}_\alpha$
Raumgruppe	$Pna2_1$
Zelldimensionen	$a = 21.260(4) \text{ \AA}$ $b = 9.4260(19) \text{ \AA}$ $c = 13.954(3) \text{ \AA}$ $V = 2796.3(10) \text{ \AA}^3$
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	2.142
$\mu(\text{Mo-}\text{K}_\alpha)$ [mm <sup>-1</sup> ]	9.553
Messbereich $2\theta$ [°]	3.84 - 49.78
Gemessene Reflexe	11946
Unabhängige Reflexe	4732 [R(int) = 0.0686]
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	5796
Parameter	316
GOF in $F^2$	1.016
$R_1/wR_2$ (beobachtete Reflexe)	0.0390/0.0937
$R_1/wR_2$ (alle Reflexe)	0.0423/0.0950
min./max. Restelektronendichte [e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup> ]	-1.493/2.341
Code-Nummer	As1

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

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{eq}$ bzw. $U_{iso}$
W(1)	7647(1)	9557(1)	4377(1)	36(1)
W(2)	9620(1)	8819(1)	7573(1)	34(1)
P(1)	7930(1)	7428(3)	5404(2)	34(1)
P(2)	9346(1)	6539(3)	6697(2)	33(1)
As	8960(1)	6692(1)	5108(1)	38(1)
O(1)	8493(5)	8373(11)	2660(7)	60(2)
O(2)	6400(5)	8307(13)	3451(9)	72(3)
O(3)	6942(5)	10825(14)	6204(8)	69(3)
O(5)	7311(5)	12237(11)	3112(6)	59(3)
O(4)	8849(5)	11227(11)	5155(7)	55(2)
O(6)	8292(4)	10276(10)	7129(6)	45(2)
O(7)	9047(5)	7314(11)	9438(7)	62(2)
O(8)	11028(5)	7973(13)	8045(7)	63(3)
O(9)	10209(4)	10167(11)	5666(7)	52(2)
O(10)	9870(5)	11622(11)	8763(7)	55(2)
C(1)	8177(6)	8764(14)	3260(9)	43(3)
C(2)	6830(7)	8693(16)	3806(9)	51(3)
C(3)	7176(7)	10389(17)	5561(10)	50(3)
C(4)	8438(7)	10612(14)	4892(9)	47(3)
C(5)	7444(7)	11263(16)	3582(9)	48(3)
C(6)	8754(7)	9706(14)	7279(7)	44(3)
C(7)	9267(7)	7856(14)	8785(9)	47(3)
C(8)	10510(7)	8205(15)	7890(9)	48(3)
C(9)	9985(6)	9678(13)	6342(8)	37(3)
C(10)	9793(6)	10575(16)	8343(9)	46(3)
C(11)	7454(7)	5731(13)	5329(8)	41(3)
C(12)	7449(7)	5223(15)	4282(12)	57(3)
C(13)	7761(6)	4566(15)	5993(11)	49(3)
C(14)	6816(7)	6095(16)	5735(12)	56(3)
C(15)	9930(6)	5091(15)	6570(9)	44(3)
C(16)	9639(7)	3732(14)	6111(11)	52(3)
C(17)	10467(7)	5621(17)	5931(12)	57(4)
C(18)	10186(7)	4711(15)	7601(13)	61(4)

Koeffizienten  $U_{ij}$  ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) der Schwingungstensoren in **9**

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
W(1)	30(1)	38(1)	41(1)	-1(1)	-6(1)	-2(1)
W(2)	32(1)	35(1)	35(1)	0(1)	-3(1)	-3(1)
P(1)	27(1)	36(2)	39(1)	-2(1)	-3(1)	-5(1)
P(2)	28(1)	33(1)	39(1)	-1(1)	-3(1)	-1(1)
As	29(1)	47(1)	38(1)	-3(1)	0(1)	-1(1)
O(1)	64(6)	70(6)	45(4)	0(5)	9(5)	25(5)
O(2)	52(6)	64(7)	101(8)	10(6)	-39(6)	-12(6)
O(3)	55(6)	85(8)	68(6)	-27(6)	3(5)	2(6)
O(5)	83(7)	48(5)	47(5)	5(4)	-25(5)	18(5)
O(4)	44(5)	60(6)	60(5)	6(5)	-22(4)	-21(5)
O(6)	31(4)	55(6)	50(4)	0(4)	-6(3)	17(4)
O(7)	68(6)	64(6)	55(5)	20(5)	4(5)	-6(5)
O(8)	40(5)	73(7)	76(6)	-16(5)	-9(5)	-5(5)
O(9)	46(5)	54(6)	55(5)	6(4)	6(4)	-5(5)
O(10)	68(6)	40(5)	57(5)	-7(4)	-11(5)	-4(5)
C(1)	40(7)	40(7)	50(6)	4(5)	-8(6)	1(6)
C(2)	41(7)	60(9)	51(7)	-1(6)	-20(6)	12(7)
C(3)	38(7)	61(9)	51(7)	1(6)	-6(6)	-11(7)
C(4)	54(9)	39(7)	46(7)	5(5)	1(6)	7(7)
C(5)	47(7)	59(9)	39(6)	-15(6)	-14(6)	-8(7)
C(6)	69(9)	39(6)	25(5)	-3(4)	11(5)	-23(7)
C(7)	50(8)	41(7)	50(7)	-7(5)	-6(6)	-2(6)
C(8)	49(8)	41(7)	55(7)	-7(5)	-14(5)	-21(6)
C(9)	30(6)	39(6)	41(6)	-9(5)	-2(5)	-3(5)
C(10)	32(6)	61(9)	47(6)	15(7)	-6(5)	-7(6)
C(11)	57(8)	27(6)	40(6)	3(5)	19(5)	-2(6)
C(12)	60(8)	49(7)	61(8)	-13(7)	-14(8)	-14(7)
C(13)	33(7)	41(7)	71(8)	8(6)	8(6)	-6(6)
C(14)	42(7)	48(8)	79(9)	8(7)	-13(7)	-15(7)
C(15)	29(6)	40(6)	64(8)	-16(6)	-5(6)	4(6)
C(16)	52(8)	42(8)	63(8)	-10(6)	-5(6)	6(7)
C(17)	32(7)	48(8)	89(10)	-11(7)	8(6)	6(6)
C(18)	54(8)	52(8)	76(9)	11(9)	-24(8)	11(6)



### 5.2.9 Bis[1,3-bis(pentacarbonylwolfram)-benzotriphosphol] (10)

Verbindung **10** kristallisiert in Form gelber flacher Prismen aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/*n*-Hexan. Die Lagen der W-, P-, C- und O-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die phosphorgebundenen Wasserstoffatome wurden anhand der Restelektronendichte lokalisiert und isotrop verfeinert. Die Koordinaten der übrigen Wasserstoffatome wurden für idealisierte Positionen berechnet.

Summenformel	C <sub>32</sub> H <sub>10</sub> O <sub>20</sub> P <sub>6</sub> W <sub>4</sub> , 1.5(CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )
Molekulargewicht [g/mol]	1763.01
Kristalldimensionen [mm]	0.13 x 0.09 x 0.04
Messtemperatur [K]	123(1)
Kristallsystem	triklin
Diffraktometer	Oxford Diffraction Gemini R Ultra
Strahlungsart	Cu-K <sub>α</sub>
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$
Zelldimensionen	<i>a</i> = 11.547(3) Å <i>b</i> = 14.237(3) Å <i>c</i> = 17.070(7) Å $\alpha$ = 111.295(6)° $\beta$ = 104.846(7)° $\gamma$ = 99.201(18)° <i>V</i> = 2425.6(13) Å <sup>3</sup>
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	2.414
$\mu$ (Cu-K <sub>α</sub> ) [mm <sup>-1</sup> ]	21.133
Messbereich 2 $\theta$ [°]	5.92-124.24
Gemessene Reflexe	10270
Unabhängige Reflexe	6061 [R(int) = 0.0267]
Unabhängige Reflexe mit <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )	4738
Parameter	611
GOF in <i>F</i> <sup>2</sup>	0.927
<i>R</i> <sub>1</sub> / <i>wR</i> <sub>2</sub> (beobachtete Reflexe)	0.0305 / 0.0699
<i>R</i> <sub>1</sub> / <i>wR</i> <sub>2</sub> (alle Reflexe)	0.0405 / 0.0721
min. / max. Restelektronendichte [e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup> ]	-1.229 / 1.134

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

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{eq}$ bzw. $U_{iso}$
W(1)	8392(1)	1443(1)	-787(1)	15(1)
W(2)	13455(1)	5529(1)	3536(1)	18(1)
W(3)	6487(1)	2401(1)	1926(1)	16(1)
W(4)	9294(1)	7459(1)	3844(1)	19(1)
P(1)	9267(2)	2566(2)	845(1)	14(1)
P(2)	10763(2)	3948(2)	1169(2)	24(1)
P(3)	11370(2)	4269(2)	2590(1)	14(1)
P(4)	8150(2)	3416(1)	1625(2)	14(1)
P(5)	9661(2)	4560(1)	2908(2)	15(1)
P(6)	9562(2)	5970(2)	2653(2)	16(1)
O(1)	8445(6)	3479(5)	-1147(4)	33(2)
O(2)	5545(6)	1013(5)	-909(4)	31(2)
O(3)	8239(6)	-768(4)	-685(4)	32(2)
O(4)	11198(5)	1705(4)	-732(4)	26(2)
O(5)	7461(6)	193(5)	-2885(4)	30(2)
O(6)	14572(6)	3782(5)	3929(5)	37(2)
O(7)	14189(6)	4761(5)	1775(5)	34(2)
O(8)	12827(6)	7487(5)	3212(5)	38(2)
O(9)	12591(6)	6185(6)	5260(5)	38(3)
O(10)	16210(6)	6967(6)	4681(5)	46(3)
O(11)	6461(5)	163(5)	543(5)	32(2)
O(12)	8562(6)	2256(5)	3486(5)	37(3)
O(13)	6547(5)	4675(5)	3237(4)	28(2)
O(14)	4217(6)	2454(5)	428(5)	35(2)
O(15)	4440(7)	1317(5)	2488(5)	48(3)
O(16)	8857(6)	6096(5)	4934(4)	38(2)
O(17)	12156(7)	8300(6)	5060(5)	51(3)
O(18)	9986(6)	8803(5)	2808(5)	37(3)
O(19)	6408(6)	6661(5)	2686(5)	45(3)
O(20)	8747(9)	9379(5)	5209(6)	63(4)
C(1)	8408(7)	2781(6)	-985(6)	20(3)
C(2)	6566(8)	1195(6)	-851(6)	22(3)
C(3)	8305(7)	28(6)	-700(6)	19(3)
C(4)	10206(8)	1606(6)	-755(6)	26(3)
C(5)	7797(7)	625(6)	-2149(6)	15(3)

Atom	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>U<sub>eq</sub></i> bzw. <i>U<sub>iso</sub></i>
C(6)	14123(7)	4391(7)	3779(6)	22(3)
C(7)	13939(7)	5058(7)	2398(7)	24(3)
C(8)	12996(7)	6778(7)	3322(6)	22(3)
C(9)	12907(8)	5957(7)	4653(8)	31(3)
C(10)	15209(8)	6478(7)	4270(6)	28(3)
C(11)	6477(7)	956(6)	1029(6)	20(3)
C(12)	7837(8)	2311(6)	2928(6)	22(3)
C(13)	6518(7)	3853(6)	2781(6)	18(3)
C(14)	5060(8)	2440(6)	949(6)	22(3)
C(15)	5180(8)	1706(6)	2278(7)	27(3)
C(16)	8999(8)	6570(6)	4537(6)	26(3)
C(17)	11150(8)	7967(7)	4608(6)	28(3)
C(18)	9710(8)	8320(7)	3161(6)	25(3)
C(19)	7431(8)	6962(6)	3102(6)	22(3)
C(20)	8967(10)	8681(7)	4731(6)	31(3)
C(21)	10027(7)	2162(6)	1693(6)	13(3)
C(22)	9606(7)	1139(6)	1621(6)	16(3)
C(23)	10133(7)	902(6)	2325(6)	19(3)
C(24)	11071(7)	1634(6)	3075(6)	20(3)
C(25)	11492(7)	2659(6)	3176(6)	18(3)
C(26)	10985(7)	2921(5)	2477(5)	12(3)
C(27)	7737(7)	4305(6)	1117(6)	16(3)
C(28)	6774(7)	3898(6)	293(6)	21(3)
C(29)	6447(8)	4553(7)	-106(6)	27(3)
C(30)	7056(8)	5621(7)	312(6)	29(3)
C(31)	7994(8)	6030(6)	1129(6)	25(3)
C(32)	8358(7)	5368(6)	1541(6)	17(3)
Cl(1)	5032(4)	8502(4)	2722(3)	96(2)
Cl(2)	7186(4)	9166(7)	2338(6)	226(5)
C(40)	6320(20)	9536(13)	2985(11)	129(9)
C(41)	5224(12)	9318(16)	5121(9)	33(4)
C(42)	5690(15)	9675(12)	5098(10)	66(4)
C(43)	4935(16)	8913(11)	5552(19)	18(5)
Cl(3)	5135(15)	8909(16)	5227(18)	32(7)

Koeffizienten  $U_{ij}$  ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) der Schwingungstensoren in **10**

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
W(1)	17(1)	12(1)	12(1)	2(1)	2(1)	0(1)
W(2)	13(1)	20(1)	13(1)	4(1)	0(1)	-1(1)
W(3)	14(1)	13(1)	17(1)	5(1)	4(1)	0(1)
W(4)	26(1)	10(1)	19(1)	4(1)	8(1)	1(1)
P(1)	15(1)	12(1)	11(1)	4(1)	3(1)	0(1)
P(2)	25(1)	23(1)	12(1)	7(1)	-3(1)	-11(1)
P(3)	12(1)	14(1)	12(1)	3(1)	2(1)	2(1)
P(4)	12(1)	12(1)	13(1)	3(1)	1(1)	2(1)
P(5)	14(1)	11(1)	14(1)	4(1)	1(1)	2(1)
P(6)	18(1)	10(1)	17(1)	6(1)	1(1)	2(1)
O(1)	62(4)	22(3)	21(4)	16(3)	14(4)	10(3)
O(2)	20(3)	37(4)	29(4)	11(3)	7(3)	2(3)
O(3)	53(4)	18(3)	28(4)	9(3)	20(4)	9(3)
O(4)	19(3)	31(3)	23(4)	6(3)	10(3)	3(3)
O(5)	37(4)	34(3)	9(4)	-2(3)	8(3)	13(3)
O(6)	29(3)	51(4)	47(5)	32(4)	15(3)	20(3)
O(7)	31(4)	47(4)	15(4)	4(4)	8(3)	6(3)
O(8)	39(4)	24(3)	36(5)	11(3)	-1(3)	-2(3)
O(9)	41(4)	53(4)	31(5)	18(4)	23(4)	25(3)
O(10)	21(4)	59(5)	40(5)	18(4)	-1(4)	-6(3)
O(11)	29(3)	19(3)	35(5)	5(3)	5(3)	-1(3)
O(12)	40(4)	51(4)	32(5)	26(4)	14(4)	21(3)
O(13)	27(3)	23(3)	31(4)	3(3)	15(3)	9(3)
O(14)	28(3)	32(3)	34(4)	11(3)	-2(3)	8(3)
O(15)	47(4)	39(4)	58(6)	18(4)	29(4)	-3(3)
O(16)	60(4)	28(3)	21(4)	9(3)	13(4)	6(3)
O(17)	44(4)	60(5)	32(5)	18(4)	0(4)	-6(4)
O(18)	46(4)	31(4)	38(5)	23(4)	14(4)	3(3)
O(19)	24(4)	48(4)	67(6)	30(4)	14(4)	8(3)
O(20)	108(7)	24(4)	67(7)	6(4)	64(6)	21(4)
C(1)	25(4)	14(4)	12(5)	-3(4)	6(4)	1(3)
C(2)	19(5)	17(4)	22(6)	4(4)	0(4)	7(3)
C(3)	24(4)	18(4)	12(5)	-3(4)	15(4)	7(3)
C(4)	19(5)	18(4)	26(6)	6(4)	-7(4)	1(4)
C(5)	15(4)	22(4)	6(6)	3(4)	8(4)	2(3)
C(6)	10(4)	38(5)	24(6)	20(5)	7(4)	5(4)
C(7)	11(4)	21(4)	26(7)	8(5)	-7(5)	-3(4)

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
C(8)	22(4)	23(5)	13(5)	6(4)	0(4)	3(4)
C(9)	14(4)	29(5)	44(8)	22(5)	-7(5)	1(4)
C(10)	14(4)	38(5)	13(6)	1(4)	-1(4)	-9(4)
C(11)	19(4)	16(4)	19(6)	7(4)	0(4)	-2(3)
C(12)	21(4)	18(4)	32(6)	14(4)	15(5)	4(4)
C(13)	16(4)	23(5)	12(5)	6(4)	4(4)	2(3)
C(14)	20(4)	20(4)	18(6)	2(4)	6(4)	3(4)
C(15)	26(5)	16(4)	32(6)	7(4)	7(5)	-3(4)
C(16)	30(5)	17(4)	26(6)	12(4)	3(4)	1(4)
C(17)	28(5)	32(5)	16(6)	10(4)	1(5)	-4(4)
C(18)	26(5)	22(4)	27(6)	10(5)	10(4)	9(4)
C(19)	28(5)	22(4)	27(6)	12(4)	20(5)	12(4)
C(20)	66(7)	17(5)	18(6)	5(4)	29(6)	11(4)
C(21)	16(4)	12(4)	11(5)	3(4)	5(4)	6(3)
C(22)	15(4)	17(4)	15(5)	7(4)	6(4)	3(3)
C(23)	24(4)	17(4)	13(5)	2(4)	9(4)	7(3)
C(24)	30(5)	28(5)	10(5)	11(4)	9(4)	20(4)
C(25)	17(4)	20(4)	13(5)	6(4)	1(4)	8(3)
C(26)	17(4)	8(4)	12(5)	1(3)	7(4)	8(3)
C(27)	15(4)	18(4)	19(5)	13(4)	2(4)	8(3)
C(28)	19(4)	18(4)	23(6)	5(4)	5(4)	9(3)
C(29)	19(4)	31(5)	19(6)	7(4)	-6(4)	6(4)
C(30)	38(5)	22(5)	29(6)	15(4)	5(5)	13(4)
C(31)	35(5)	16(4)	20(6)	8(4)	5(5)	7(4)
C(32)	16(4)	17(4)	9(5)	0(4)	2(4)	0(3)
Cl(1)	88(3)	138(4)	141(4)	110(4)	70(3)	66(3)
Cl(2)	81(3)	374(10)	458(12)	377(11)	135(5)	121(5)
C(40)	170(20)	93(12)	58(12)	-8(10)	-9(13)	38(13)

### 5.2.10 [HP{W(CO)<sub>5</sub>}<sub>2</sub>{PEt<sub>3</sub>}] (14)

Verbindung **14** kristallisiert in Form schwach gelber länglicher Prismen aus Toluol/*n*-Hexan. Die Lagen der W- und P-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die C- und O-Atome wurden isotrop verfeinert. Die phosphor- und kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome wurden für idealisierte Position berechnet.

Summenformel	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> O <sub>10</sub> P <sub>2</sub> W <sub>2</sub>
Molekulargewicht [g/mol]	797.91
Kristalldimensionen [mm]	0.170 x 0.110 x 0.090
Messtemperatur [K]	123(1)
Kristallsystem	monoklin
Diffraktometer	Oxford Diffraction Gemini R Ultra
Strahlungsart	Cu-K <sub>α</sub>
Raumgruppe	<i>Cc</i>
Zelldimensionen	<i>a</i> = 10.104(1) Å <i>b</i> = 17.303(1) Å <i>c</i> = 13.544(1) Å <i>β</i> = 98.577(5)° <i>V</i> = 2341.3(1) Å <sup>3</sup>
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	2.264
<i>μ</i> (Cu-K <sub>α</sub> ) [mm <sup>-1</sup> ]	19.622
Messbereich 2 $\theta$ [°]	10.22 - 124.24
Gemessene Reflexe	10547
Unabhängige Reflexe	3296 [R(int) = 0.0645]
Unabhängige Reflexe mit <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )	3040
Parameter	144
GOF in <i>F</i> <sup>2</sup>	1.086
<i>R</i> <sub>1</sub> / <i>wR</i> <sub>2</sub> (beobachtete Reflexe)	0.0652/0.1652
<i>R</i> <sub>1</sub> / <i>wR</i> <sub>2</sub> (alle Reflexe)	0.0694/0.1697
min. / max. Restelektronendichte [e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup> ]	-2.150/5.281
Code-Nummer	PW2PEt3

Lageparameter ( $\times 10^4$ ) und Koeffizienten  $U_{eq}$  bzw.  $U_{iso}$  [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] in **14**

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{eq}$ bzw. $U_{iso}$
W(1)	1637(1)	2480(1)	4171(1)	30(1)
W(2)	704(1)	119(1)	2680(1)	25(1)
P(1)	2326(6)	1129(3)	3592(4)	26(2)
P(2)	4267(6)	1194(3)	3081(5)	34(2)
O(1)	4420(20)	3379(10)	4329(14)	49(4)
O(2)	2410(20)	1864(12)	6411(15)	58(5)
O(3)	-1320(20)	1878(11)	4140(14)	53(5)
O(4)	740(20)	3021(12)	1925(15)	61(5)
O(5)	550(20)	4039(11)	4948(14)	57(5)
O(6)	-1207(19)	1432(11)	1647(13)	48(4)
O(7)	-850(20)	148(10)	4538(14)	48(5)
O(8)	2560(20)	-1230(11)	3694(13)	45(4)
O(9)	2050(19)	-24(10)	697(13)	42(4)
O(10)	-1312(19)	-1169(11)	1779(13)	45(4)
C(1)	3430(20)	3017(12)	4269(15)	26(4)
C(2)	2170(20)	2078(12)	5624(15)	30(5)
C(3)	-230(20)	2064(13)	4165(17)	36(5)
C(4)	1070(20)	2837(13)	2736(17)	36(5)
C(5)	1000(30)	3459(14)	4643(18)	40(5)
C(6)	-510(20)	966(12)	2029(15)	28(5)
C(7)	-290(20)	137(10)	3893(14)	18(4)
C(8)	1880(20)	-741(13)	3364(16)	31(5)
C(9)	1550(20)	48(12)	1411(16)	25(5)
C(10)	-550(20)	-685(11)	2116(14)	21(4)
C(11)	4730(20)	259(12)	2617(16)	31(5)
C(12)	6220(30)	236(15)	2370(20)	43(6)
C(13)	5580(30)	1508(16)	4050(20)	51(6)
C(14)	5860(30)	944(15)	4938(18)	43(6)
C(15)	4240(30)	1919(15)	2098(19)	46(6)
C(16)	3170(30)	1800(20)	1210(20)	65(8)

Koeffizienten  $U_{ij}$  ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) der Schwingungstensoren in **14**

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
W(1)	29(1)	13(1)	48(1)	-2(1)	8(1)	-5(1)
W(2)	21(1)	12(1)	40(1)	-1(1)	3(1)	-2(1)
P(1)	24(3)	15(2)	40(3)	-1(2)	6(2)	-1(2)
P(2)	26(3)	17(3)	59(4)	2(2)	11(3)	-3(2)

### 5.2.11 [Cp\*P{W(CO)<sub>5</sub>}{P'Pr<sub>2</sub>Me}] (15)

Verbindung **15** kristallisiert in Form hellgelber Plättchen aus Toluol/*n*-Hexan. Die Lagen der W-, P-, C- und O-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome wurden für idealisierte Position berechnet.

Summenformel	C <sub>22</sub> H <sub>32</sub> O <sub>5</sub> P <sub>2</sub> W
Molekulargewicht [g/mol]	622.26
Kristalldimensionen [mm]	0.300 x 0.280 x 0.090
Messtemperatur [K]	123(1)
Kristallsystem	orthorhombisch
Diffraktometer	Oxford Diffraction Gemini R Ultra
Strahlungsart	Cu-K <sub>α</sub>
Raumgruppe	<i>Pbca</i>
Zelldimensionen	<i>a</i> = 10.430(1) Å <i>b</i> = 17.742(1) Å <i>c</i> = 27.240(1) Å <i>V</i> = 5040.77(13) Å <sup>3</sup>
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	8
Röntgenographische Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1.640
$\mu$ (Cu-K <sub>α</sub> ) [mm <sup>-1</sup> ]	9.932
Messbereich 2 $\theta$ [°]	6.48 - 124.60
Gemessene Reflexe	17557
Unabhängige Reflexe	3939 [R(int) = 0.0398]
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	2937
Parameter	281
GOF in $F^2$	0.908
$R_1/wR_2$ (beobachtete Reflexe)	0.0312/0.0767
$R_1/wR_2$ (alle Reflexe)	0.0415/0.0794
min. / max. Restelektronendichte [e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup> ]	-1.041/1.554
Code-Nummer	PW2iPr2



Lageparameter ( $\times 10^4$ ) und Koeffizienten  $U_{eq}$  bzw.  $U_{iso}$  [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] in **15**

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{eq}$ bzw. $U_{iso}$
W(1)	3767(1)	2232(1)	927(1)	19(1)
P(1)	1842(1)	1684(1)	1443(1)	18(1)
P(2)	133(1)	2362(1)	1357(1)	18(1)
O(1)	3851(3)	1080(2)	30(1)	40(1)
O(2)	5438(3)	1085(2)	1553(1)	39(1)
O(3)	4171(4)	3425(2)	1782(1)	40(1)
O(4)	2229(4)	3403(2)	268(1)	42(1)
O(5)	6324(3)	2903(2)	502(2)	43(1)
C(1)	3756(5)	1479(3)	352(2)	29(2)
C(2)	4823(5)	1480(3)	1334(2)	26(2)
C(3)	3973(5)	2995(3)	1479(2)	25(2)
C(4)	2745(5)	2982(3)	508(2)	27(2)
C(5)	5367(5)	2650(3)	650(2)	28(2)
C(6)	1256(4)	683(2)	1281(2)	21(1)
C(7)	320(5)	630(3)	865(2)	21(1)
C(8)	-796(5)	349(3)	1028(2)	23(2)
C(9)	-671(5)	173(2)	1558(2)	21(2)
C(10)	499(5)	363(2)	1708(2)	21(1)
C(11)	2455(5)	197(2)	1198(2)	30(2)
C(12)	683(5)	822(3)	347(2)	30(2)
C(13)	-2013(5)	205(3)	750(2)	33(2)
C(14)	-1714(5)	-189(3)	1853(2)	32(2)
C(15)	1102(5)	233(3)	2205(2)	27(2)
C(16)	-614(5)	2410(3)	754(2)	26(2)
C(17)	-1171(4)	2058(2)	1765(2)	22(2)
C(18)	-739(5)	1887(3)	2296(2)	29(2)
C(19)	-2347(5)	2579(3)	1767(2)	31(2)
C(20)	658(5)	3336(2)	1495(2)	25(2)
C(21)	921(6)	3459(3)	2039(2)	39(2)
C(22)	-225(5)	3938(3)	1281(2)	36(2)

Koeffizienten  $U_{ij}$  ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) der Schwingungstensoren in **15**

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
W(1)	18(1)	22(1)	18(1)	2(1)	1(1)	-2(1)
P(1)	17(1)	18(1)	20(1)	0(1)	0(1)	-1(1)
P(2)	19(1)	18(1)	18(1)	-1(1)	1(1)	0(1)
O(1)	48(2)	44(2)	27(2)	-11(2)	14(2)	-5(2)
O(2)	40(2)	31(2)	46(2)	9(2)	-6(2)	9(2)
O(3)	52(3)	28(2)	39(2)	-4(2)	-15(2)	-3(2)
O(4)	42(2)	50(2)	33(2)	16(2)	-2(2)	9(2)
O(5)	20(2)	69(3)	41(2)	22(2)	0(2)	-6(2)
C(1)	23(3)	36(3)	29(3)	1(2)	6(2)	-5(2)
C(2)	26(3)	28(3)	24(3)	2(2)	8(2)	1(2)
C(3)	24(3)	20(2)	32(3)	8(2)	-3(2)	-2(2)
C(4)	24(3)	40(3)	18(3)	6(2)	5(2)	-5(2)
C(5)	20(3)	39(3)	25(3)	4(2)	-5(2)	0(2)
C(6)	21(3)	17(2)	24(2)	-2(2)	0(2)	1(2)
C(7)	27(3)	19(2)	17(2)	-4(2)	1(2)	-2(2)
C(8)	27(3)	18(2)	24(3)	-9(2)	1(2)	0(2)
C(9)	23(3)	16(2)	25(3)	-2(2)	6(2)	-2(2)
C(10)	28(3)	17(2)	19(2)	4(2)	2(2)	4(2)
C(11)	32(3)	20(2)	39(3)	1(2)	6(3)	4(2)
C(12)	35(3)	29(3)	25(3)	-8(2)	3(2)	-7(2)
C(13)	30(3)	39(3)	30(3)	-5(2)	2(3)	-7(2)
C(14)	30(3)	33(3)	32(3)	6(2)	3(2)	-4(2)
C(15)	30(3)	25(2)	27(3)	7(2)	0(2)	-1(2)
C(16)	24(3)	29(3)	24(3)	3(2)	0(2)	0(2)
C(17)	19(3)	20(2)	27(3)	-4(2)	5(2)	-2(2)
C(18)	33(3)	28(3)	27(3)	-1(2)	10(2)	-1(2)
C(19)	23(3)	37(3)	33(3)	-1(2)	6(3)	1(2)
C(20)	22(3)	19(2)	33(3)	2(2)	2(2)	-2(2)
C(21)	61(4)	30(3)	25(3)	-11(2)	6(3)	-16(3)
C(22)	30(3)	19(2)	60(4)	2(2)	6(3)	3(2)

### 5.2.12 $[(\text{CO})_5\text{W}(\mu, \eta^1: \eta^1\text{-P}_3\text{Mes}^*_2)\text{W}(\text{CO})_4]$ (17)

Verbindung **17** kristallisiert in Form braunschwarzer Prismen aus *n*-Hexan. Die Lagen der W-, P-, C- und O-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die Koordinaten der Wasserstoffatome wurden für idealisierte Positionen berechnet.

Summenformel	$\text{C}_{45}\text{H}_{58}\text{O}_9\text{P}_3\text{W}_2$
Molekulargewicht [g/mol]	1203.50
Kristalldimensionen [mm]	0.26 x 0.22 x 0.13
Messtemperatur [K]	123(1)
Kristallsystem	monoklin
Diffraktometer	STOE-IPDS Diffraktometer
Strahlungsart	Mo- $\text{K}_\alpha$
Raumgruppe	$\text{C2}/c$
Zelldimensionen	$a = 15.233(1) \text{ \AA}$ $b = 20.720(1) \text{ \AA}$ $c = 15.969(1) \text{ \AA}$ $\beta = 95.350(11)^\circ$ $V = 5018.2(7) \text{ \AA}^3$
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1.593
$\mu(\text{Mo-}\text{K}_\alpha)$ [mm <sup>-1</sup> ]	4.725
Messbereich $2\theta$ [°]	4.70 - 53.80
Gemessene Reflexe	27710
Unabhängige Reflexe	404 [R(int) = 0.0272]
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	4814
Parameter	269
GOF in $F^2$	1.024
$R_1/wR_2$ (beobachtete Reflexe)	0.0225/0.0569
$R_1/wR_2$ (alle Reflexe)	0.0257/0.0579
min./max. Restelektronendichte [e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup> ]	-0.377/1.612
Code-Nummer	E261

Lageparameter ( $\times 10^4$ ) und Koeffizienten  $U_{eq}$  bzw.  $U_{iso}$  [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] in **17**

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{eq}$ bzw. $U_{iso}$
W(1)	0	3075(1)	7500	20(1)
W(2)	0	143(1)	7500	33(1)
P(1)	821(1)	2096(1)	7163(1)	23(1)
P(2)	0	1336(1)	7500	23(1)
O(1)	976(2)	3186(1)	9362(1)	45(1)
O(2)	-1424(2)	4071(1)	8016(1)	45(1)
O(3)	715(2)	17(1)	5686(2)	56(1)
O(4)	0	-1383(2)	7500	101(2)
O(5)	-1989(2)	63(1)	6648(2)	61(1)
C(1)	624(2)	3131(1)	8697(2)	29(1)
C(2)	-891(2)	3722(1)	7832(2)	29(1)
C(3)	465(2)	93(2)	6331(2)	43(1)
C(4)	0	-827(3)	7500	63(2)
C(5)	-1278(2)	112(2)	6953(2)	43(1)
C(6)	1775(2)	1753(1)	6699(2)	24(1)
C(7)	2548(2)	1588(1)	7231(2)	26(1)
C(8)	3117(2)	1130(1)	6929(2)	30(1)
C(9)	2967(2)	849(1)	6137(2)	27(1)
C(10)	2273(2)	1093(1)	5593(2)	28(1)
C(11)	1680(2)	1556(1)	5837(2)	24(1)
C(12)	2832(2)	1928(2)	8091(2)	32(1)
C(13)	2251(2)	1730(2)	8799(2)	36(1)
C(14)	3789(2)	1751(2)	8420(2)	50(1)
C(15)	2806(2)	2658(2)	7967(2)	38(1)
C(16)	3528(2)	292(2)	5841(2)	35(1)
C(17)	4329(2)	145(2)	6475(2)	37(1)
C(18)	3862(3)	455(2)	4985(2)	61(1)
C(19)	2936(2)	-314(2)	5742(3)	57(1)
C(20)	1016(2)	1864(1)	5144(2)	28(1)
C(21)	1122(2)	2601(1)	5174(2)	29(1)
C(22)	1230(2)	1660(2)	4250(2)	44(1)
C(23)	40(2)	1673(2)	5216(2)	35(1)

Koeffizienten  $U_{ij}$  ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) der Schwingungstensoren in **17**

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
W(1)	27(1)	17(1)	18(1)	0	3(1)	0
W(2)	37(1)	18(1)	40(1)	0	-16(1)	0
P(1)	21(1)	20(1)	26(1)	-1(1)	3(1)	0(1)
P(2)	23(1)	19(1)	27(1)	0	-2(1)	0
O(1)	61(1)	47(1)	25(1)	0(1)	-5(1)	-21(1)
O(2)	55(1)	40(1)	41(1)	-3(1)	14(1)	17(1)
O(3)	59(2)	50(2)	56(2)	-20(1)	-4(1)	5(1)
O(4)	166(5)	21(2)	96(3)	0	-97(4)	0
O(5)	47(1)	53(2)	78(2)	11(1)	-27(1)	-14(1)
C(1)	38(1)	23(1)	25(1)	0(1)	3(1)	-9(1)
C(2)	39(1)	23(1)	25(1)	-1(1)	8(1)	5(1)
C(3)	43(2)	25(2)	56(2)	-12(1)	-16(1)	6(1)
C(4)	92(4)	27(2)	60(3)	0	-52(3)	0
C(5)	46(2)	27(2)	52(2)	8(1)	-16(1)	-7(1)
C(6)	21(1)	26(1)	23(1)	-2(1)	2(1)	3(1)
C(7)	23(1)	33(2)	20(1)	-1(1)	0(1)	1(1)
C(8)	25(1)	39(2)	23(1)	3(1)	-2(1)	6(1)
C(9)	25(1)	31(1)	25(1)	2(1)	3(1)	6(1)
C(10)	30(1)	31(1)	21(1)	-3(1)	-1(1)	6(1)
C(11)	23(1)	27(1)	22(1)	-1(1)	-2(1)	1(1)
C(12)	27(1)	46(2)	21(1)	-6(1)	-4(1)	2(1)
C(13)	38(2)	45(2)	25(1)	-3(1)	1(1)	1(1)
C(14)	31(2)	86(3)	32(2)	-18(2)	-9(1)	7(2)
C(15)	34(1)	48(2)	31(1)	-7(1)	-1(1)	-11(1)
C(16)	34(1)	43(2)	29(1)	1(1)	1(1)	19(1)
C(17)	33(1)	44(2)	35(2)	5(1)	2(1)	16(1)
C(18)	61(2)	90(3)	32(2)	7(2)	13(2)	47(2)
C(19)	48(2)	44(2)	76(3)	-17(2)	-12(2)	18(2)
C(20)	30(1)	30(2)	22(1)	-2(1)	-5(1)	9(1)
C(21)	30(1)	32(1)	25(1)	4(1)	1(1)	5(1)
C(22)	52(2)	56(2)	20(1)	-5(1)	-10(1)	24(2)
C(23)	31(1)	33(2)	38(2)	1(1)	-13(1)	4(1)

### 5.2.13 $[(\text{CO})_5\text{W}(\mu, \eta^1: \eta^1: \eta^1\text{-P}_3\text{Mes}^*_2)\text{W}(\text{CO})_4] \cdot (\text{CH}_2\text{Cl}_2) (17 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2)$

Verbindung  $17 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  kristallisiert in Form dunkelgrüner Nadeln aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mit einem Molekül  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  pro Formeleinheit. Die Lagen der W-, P-, C-, Cl- und O-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die Koordinaten der Wasserstoffatome wurden für idealisierte Positionen berechnet.

Summenformel	$\text{C}_{45}\text{H}_{58}\text{O}_9\text{P}_3\text{W}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$
Molekulargewicht [g/mol]	1288.43
Kristalldimensionen [mm]	0.454 x 0.074 x 0.033
Messtemperatur [K]	150(1)
Kristallsystem	monoklin
Diffraktometer	Oxford Diffraction Gemini R Ultra
Strahlungsart	Mo- $\text{K}_\alpha$
Raumgruppe	$P2_1/c$
Zelldimensionen	$a = 16.942(1) \text{ \AA}$ $b = 11.189(1) \text{ \AA}$ $c = 28.280(1) \text{ \AA}$ $\beta = 105.750(5)^\circ$ $V = 5159.8(4) \text{ \AA}^3$
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1.659
$\mu(\text{Mo-}\text{K}_\alpha)$ [mm <sup>-1</sup> ]	4.701
Messbereich $2\theta$ [°]	6.48 - 50.22
Gemessene Reflexe	28905
Unabhängige Reflexe	7804 [R(int) = 0.0395]
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	6644
Parameter	577
GOF in $F^2$	1.232
$R_1/wR_2$ (beobachtete Reflexe)	0.0408/0.0845
$R_1/wR_2$ (alle Reflexe)	0.0540/0.0875
min./max. Restelektronendichte [e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup> ]	-0.893/1.245
Code-Nummer	CP3

Lageparameter ( $\times 10^4$ ) und Koeffizienten  $U_{eq}$  bzw.  $U_{iso}$  [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] in **17**•CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{eq}$ bzw. $U_{iso}$
W(1)	3759(1)	3879(1)	1581(1)	16(1)
W(2)	1593(1)	906(1)	-34(1)	15(1)
P(1)	3274(1)	3589(2)	675(1)	16(1)
P(2)	2473(1)	2130(2)	613(1)	14(1)
P(3)	2790(1)	2189(2)	1385(1)	15(1)
O(1)	4046(4)	3774(7)	2725(2)	44(3)
O(2)	2377(4)	5756(6)	1634(3)	41(3)
O(3)	4882(4)	6118(6)	1560(3)	39(3)
O(4)	5346(4)	2218(6)	1720(3)	40(3)
O(5)	3090(4)	-795(6)	-51(3)	36(2)
O(6)	1106(5)	-883(6)	711(2)	42(2)
O(7)	100(4)	2669(6)	-61(2)	36(2)
O(8)	1873(4)	2280(7)	-965(2)	42(3)
O(9)	441(4)	-823(6)	-801(2)	36(2)
C(1)	3247(5)	4123(7)	59(3)	15(2)
C(2)	3756(5)	3580(7)	-207(3)	15(3)
C(3)	3559(5)	3759(7)	-710(3)	19(3)
C(4)	2914(5)	4471(7)	-965(3)	20(3)
C(5)	2506(5)	5099(7)	-687(3)	18(3)
C(6)	2648(5)	4981(7)	-184(3)	16(3)
C(7)	4548(5)	2849(8)	36(3)	19(3)
C(8)	5093(5)	3544(8)	466(3)	25(3)
C(9)	4352(6)	1599(8)	199(4)	29(3)
C(10)	5077(6)	2643(9)	-326(3)	29(3)
C(11)	2686(6)	4625(8)	-1523(3)	26(3)
C(12)	3090(7)	5754(9)	-1645(3)	39(3)
C(13)	2957(6)	3554(9)	-1782(3)	32(3)
C(14)	1746(6)	4739(10)	-1736(3)	36(3)
C(15)	2175(5)	5825(7)	89(3)	20(3)
C(16)	1544(5)	5150(8)	289(4)	28(3)
C(17)	2792(6)	6507(7)	494(3)	25(3)
C(18)	1686(6)	6787(8)	-269(3)	29(3)
C(19)	2233(5)	1055(7)	1638(3)	15(2)
C(20)	2566(5)	-132(7)	1733(3)	17(3)
C(21)	2052(5)	-1025(7)	1819(3)	19(3)
C(22)	1246(5)	-816(7)	1825(3)	17(3)
C(23)	977(5)	351(8)	1786(3)	17(3)

Atom	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>U<sub>eq</sub></i> bzw. <i>U<sub>iso</sub></i>
C(24)	1441(5)	1315(7)	1695(3)	15(2)
C(25)	3493(5)	-449(7)	1795(3)	19(3)
C(26)	3740(5)	-336(9)	1314(3)	27(3)
C(27)	4031(5)	352(8)	2199(3)	22(3)
C(28)	3683(6)	-1740(8)	1961(4)	31(3)
C(29)	686(5)	-1863(8)	1882(3)	24(3)
C(30)	515(6)	-2655(8)	1420(3)	28(3)
C(31)	1126(6)	-2633(8)	2329(3)	27(3)
C(32)	-126(5)	-1438(8)	1958(3)	28(3)
C(33)	1093(5)	2595(8)	1710(3)	20(3)
C(34)	961(6)	3285(8)	1225(3)	26(3)
C(35)	245(6)	2582(8)	1814(4)	28(3)
C(36)	1667(5)	3282(8)	2139(3)	23(3)
C(37)	2847(6)	5056(8)	1597(3)	26(3)
C(38)	3961(5)	3816(7)	2297(3)	21(3)
C(39)	4772(6)	2788(8)	1654(3)	24(3)
C(40)	4478(6)	5294(8)	1581(3)	26(3)
C(41)	2569(6)	-184(8)	-38(3)	25(3)
C(42)	1309(5)	-180(8)	465(3)	24(3)
C(43)	635(6)	2029(9)	-48(3)	25(3)
C(44)	1805(5)	1835(8)	-614(4)	25(3)
C(45)	861(5)	-168(8)	-529(3)	21(3)
Cl(1)	6338(3)	-114(5)	1141(2)	99(2)
Cl(2)	7975(2)	897(4)	1454(2)	93(2)
C(46)	7094(10)	418(16)	1627(5)	87(7)



Koeffizienten  $U_{ij}$  ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) der Schwingungstensoren in **17•CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>**

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
W(1)	15(1)	16(1)	16(1)	-3(1)	3(1)	-4(1)
W(2)	14(1)	15(1)	14(1)	-1(1)	3(1)	-3(1)
P(1)	14(1)	14(1)	20(1)	1(1)	6(1)	0(1)
P(2)	13(1)	14(1)	14(1)	-1(1)	3(1)	-1(1)
P(3)	14(1)	16(1)	14(1)	-1(1)	4(1)	-2(1)
O(1)	38(4)	79(6)	14(4)	-7(4)	7(3)	-21(4)
O(2)	43(4)	21(4)	66(5)	1(3)	25(4)	8(4)
O(3)	35(4)	28(4)	54(5)	1(3)	14(3)	-13(3)
O(4)	24(4)	41(4)	58(5)	11(4)	16(3)	8(4)
O(5)	29(4)	20(3)	61(5)	1(3)	17(3)	5(3)
O(6)	62(5)	40(4)	22(3)	2(3)	10(3)	-29(4)
O(7)	25(4)	42(4)	38(4)	-3(3)	4(3)	12(3)
O(8)	50(5)	54(5)	19(4)	16(3)	6(3)	-24(4)
O(9)	35(4)	31(4)	33(4)	-9(3)	-8(3)	-10(3)
C(1)	16(4)	9(4)	19(4)	0(3)	1(3)	-4(4)
C(2)	8(4)	13(4)	25(5)	-1(4)	7(3)	-6(3)
C(3)	20(5)	17(4)	20(4)	4(4)	4(4)	-3(4)
C(4)	15(5)	17(4)	26(5)	5(4)	3(4)	-7(4)
C(5)	14(4)	19(4)	22(5)	2(4)	6(4)	2(4)
C(6)	12(4)	14(4)	24(5)	1(4)	11(4)	-3(4)
C(7)	19(5)	22(5)	19(5)	1(4)	8(4)	4(4)
C(8)	14(5)	32(5)	28(5)	3(4)	4(4)	0(4)
C(9)	30(5)	20(5)	38(6)	5(4)	11(4)	8(4)
C(10)	23(5)	32(5)	32(5)	7(4)	9(4)	3(4)
C(11)	24(5)	30(5)	23(5)	-1(4)	4(4)	-7(4)
C(12)	57(7)	35(6)	24(5)	7(5)	12(5)	-3(5)
C(13)	48(6)	42(6)	7(4)	-11(4)	7(4)	-8(5)
C(14)	30(6)	58(7)	20(5)	9(5)	5(4)	11(5)
C(15)	20(5)	15(4)	24(5)	2(4)	7(4)	4(4)
C(16)	21(5)	22(5)	45(6)	7(4)	16(4)	6(4)
C(17)	31(5)	16(4)	29(5)	-4(4)	8(4)	1(4)
C(18)	29(5)	27(5)	30(5)	1(4)	8(4)	6(4)
C(19)	19(4)	17(4)	9(4)	-1(3)	3(3)	-3(4)
C(20)	17(5)	20(4)	10(4)	1(3)	-2(3)	0(4)
C(21)	22(5)	14(4)	18(4)	0(4)	0(3)	2(4)
C(22)	21(5)	21(5)	8(4)	6(4)	2(3)	-1(4)
C(23)	14(4)	32(5)	9(4)	-4(4)	10(3)	0(4)

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
C(24)	16(4)	18(4)	8(4)	-1(3)	0(3)	-3(4)
C(25)	14(4)	20(4)	21(5)	0(4)	3(4)	3(4)
C(26)	14(5)	38(6)	31(5)	6(4)	9(4)	13(4)
C(27)	17(5)	28(5)	21(5)	2(4)	4(4)	-3(4)
C(28)	21(5)	24(5)	45(6)	4(4)	4(4)	11(4)
C(29)	26(5)	27(5)	23(5)	4(4)	13(4)	-10(4)
C(30)	33(6)	31(5)	20(5)	0(4)	8(4)	-13(4)
C(31)	29(5)	24(5)	34(5)	10(4)	17(4)	1(4)
C(32)	18(5)	35(5)	34(5)	12(4)	13(4)	-4(4)
C(33)	23(5)	27(5)	15(4)	-3(4)	12(4)	-3(4)
C(34)	25(5)	25(5)	31(5)	3(4)	14(4)	11(4)
C(35)	26(5)	30(5)	34(6)	-6(4)	19(4)	0(4)
C(36)	26(5)	21(5)	24(5)	-7(4)	10(4)	1(4)
C(37)	24(5)	21(5)	31(5)	1(4)	5(4)	-7(5)
C(38)	5(4)	18(4)	35(6)	-2(4)	-2(4)	-9(4)
C(39)	23(5)	32(5)	19(5)	-1(4)	11(4)	-9(5)
C(40)	24(5)	27(5)	24(5)	-5(4)	4(4)	2(5)
C(41)	31(6)	17(5)	24(5)	-2(4)	5(4)	-6(5)
C(42)	20(5)	27(5)	19(5)	-4(4)	-3(4)	-10(4)
C(43)	18(5)	38(6)	13(5)	-1(4)	-6(4)	-3(5)
C(44)	15(5)	18(5)	41(6)	-10(4)	4(4)	-11(4)
C(45)	21(5)	22(5)	24(5)	12(4)	12(4)	5(4)
Cl(1)	85(3)	138(4)	67(2)	-12(3)	11(2)	-31(3)
Cl(2)	63(2)	118(3)	98(3)	-53(3)	22(2)	-5(2)
C(46)	95(13)	97(12)	69(11)	8(9)	20(9)	-5(10)

### 5.2.14 $[(\text{CO})_5\text{W}(\mu, \eta^1: \eta^1: \eta^1\text{-P}_3(\text{H})\text{Mes}^*_2)\text{W}(\text{CO})_4]$ (18)

Verbindung **18** kristallisiert in Form dunkelgrüner Plättchen aus *n*-Hexan. Die Lagen der W-, P-, C- und O-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die Koordinaten aller Wasserstoffatome wurden für idealisierte Positionen berechnet.

Summenformel	$\text{C}_{45}\text{H}_{59}\text{O}_9\text{P}_3\text{W}_2$
Molekulargewicht [g/mol]	1204.52
Kristalldimensionen [mm]	0.129 x 0.076 x 0.042
Messtemperatur [K]	150(1)
Kristallsystem	triklin
Diffraktometer	Oxford Diffraction Gemini R Ultra
Strahlungsart	$\text{Cu-K}\alpha$
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zelldimensionen	$a = 9.765(5) \text{ \AA}$ $b = 10.916(5) \text{ \AA}$ $c = 24.443(5) \text{ \AA}$ $\alpha = 80.883(5)^\circ$ $\beta = 80.772(5)^\circ$ $\gamma = 77.931(5)^\circ$ $V = 2493.8(18) \text{ \AA}^3$
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1.604
$\mu(\text{Cu-K}\alpha)$ [mm <sup>-1</sup> ]	9.709
Messbereich $2\theta$ [°]	8.36 - 102.48
Gemessene Reflexe	49135
Unabhängige Reflexe	5352 [R(int) = 0.0492]
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	4363
Parameter	553
GOF in $F^2$	1.018
$R_1/wR_2$ (beobachtete Reflexe)	0.0329/0.0822
$R_1/wR_2$ (alle Reflexe)	0.0420/0.0846
min./max. Restelektronendichte [e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup> ]	-0.821/1.281
Code-Nummer	PW2PPhvF1

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

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{eq}$ bzw. $U_{iso}$
W(1)	7504(1)	730(1)	7941(1)	38(1)
W(2)	12562(1)	-2902(1)	6947(1)	37(1)
P(1)	11024(2)	-754(2)	6785(1)	54(1)
P(2)	9513(2)	-775(2)	7550(1)	36(1)
P(3)	10792(2)	-2495(2)	7777(1)	44(1)
O(1)	8618(6)	3094(5)	7209(2)	64(2)
O(2)	5680(5)	842(5)	6963(2)	58(2)
O(3)	6006(5)	-1421(5)	8656(2)	66(2)
O(4)	8922(6)	945(5)	8997(2)	74(2)
O(5)	4927(6)	2683(5)	8457(2)	73(2)
O(6)	14474(5)	-2665(5)	5779(2)	61(2)
O(7)	14900(5)	-1757(5)	7369(2)	68(2)
O(8)	14253(6)	-5543(5)	7407(2)	87(2)
O(9)	10778(6)	-4473(5)	6434(2)	70(2)
C(1)	8291(7)	2231(8)	7463(3)	47(3)
C(2)	6371(7)	761(6)	7304(3)	43(3)
C(3)	6587(8)	-675(7)	8398(3)	46(3)
C(4)	8477(7)	828(7)	8615(3)	51(3)
C(5)	5867(8)	1981(7)	8267(3)	52(3)
C(6)	13780(7)	-2781(6)	6197(3)	44(3)
C(7)	14027(8)	-2133(7)	7227(3)	51(3)
C(8)	13648(8)	-4601(8)	7239(3)	57(3)
C(9)	11367(8)	-3877(7)	6626(3)	50(3)
C(10)	10236(7)	460(6)	6251(2)	36(2)
C(11)	10719(7)	1618(6)	6155(3)	39(2)
C(12)	9802(6)	2692(6)	5962(3)	35(2)
C(13)	8473(7)	2667(6)	5844(2)	32(2)
C(14)	8148(6)	1493(6)	5845(2)	35(2)
C(15)	9005(6)	366(6)	6032(2)	32(2)
C(16)	12256(7)	1810(7)	6201(3)	53(3)
C(17)	12320(9)	2244(9)	6740(4)	98(5)
C(18)	13371(7)	660(6)	6068(3)	46(3)
C(19)	12658(8)	2887(7)	5729(4)	75(4)
C(20)	7406(6)	3845(6)	5712(3)	39(3)
C(21)	7947(8)	5070(6)	5727(4)	66(3)
C(22)	6053(7)	3853(7)	6116(4)	66(3)
C(23)	7014(9)	3916(7)	5106(3)	70(3)

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{eq}$ bzw. $U_{iso}$
C(24)	8672(7)	-893(6)	5928(3)	39(2)
C(25)	8242(8)	-1741(6)	6472(3)	58(3)
C(26)	9960(7)	-1619(6)	5592(3)	46(3)
C(27)	7458(8)	-674(7)	5565(4)	62(3)
C(28)	10187(7)	-3008(6)	8515(3)	38(2)
C(29)	9088(7)	-3703(6)	8651(3)	38(2)
C(30)	8290(7)	-3657(6)	9179(3)	41(2)
C(31)	8561(7)	-2972(6)	9571(3)	45(3)
C(32)	9769(8)	-2451(6)	9453(3)	45(3)
C(33)	10634(7)	-2479(6)	8941(3)	44(3)
C(34)	8802(7)	-4593(7)	8272(3)	50(3)
C(35)	10173(7)	-5430(6)	8054(3)	52(3)
C(36)	8065(9)	-3883(8)	7776(4)	81(4)
C(37)	7853(9)	-5503(8)	8595(4)	78(4)
C(38)	7607(8)	-2852(7)	10124(3)	55(3)
C(39)	6992(13)	-1488(10)	10165(5)	165(6)
C(40)	8329(11)	-3544(13)	10581(4)	157(6)
C(41)	6269(10)	-3453(12)	10149(4)	121(6)
C(42)	12091(7)	-2068(7)	8885(3)	53(3)
C(43)	12446(8)	-1896(8)	9449(3)	85(4)
C(44)	12202(8)	-806(7)	8486(4)	72(3)
C(45)	13255(7)	-3153(6)	8673(3)	51(3)

Koeffizienten  $U_{ij}$  ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) der Schwingungstensoren in **18**

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
W(1)	37(1)	41(1)	34(1)	-13(1)	-4(1)	2(1)
W(2)	39(1)	32(1)	34(1)	-5(1)	-2(1)	6(1)
P(1)	60(1)	49(1)	33(1)	2(1)	2(1)	21(1)
P(2)	38(1)	38(1)	32(1)	-11(1)	-4(1)	-1(1)
P(3)	49(1)	38(1)	36(1)	0(1)	3(1)	3(1)
O(1)	93(4)	51(3)	53(4)	-14(3)	3(3)	-30(3)
O(2)	53(3)	71(4)	49(3)	-12(3)	-18(3)	-1(3)
O(3)	56(3)	70(4)	69(4)	4(3)	-11(3)	-11(3)
O(4)	77(4)	92(4)	57(4)	-32(3)	-27(3)	2(3)
O(5)	74(4)	74(4)	50(3)	-16(3)	5(3)	32(3)
O(6)	64(3)	69(4)	38(3)	-11(3)	15(3)	2(3)
O(7)	48(3)	94(4)	67(4)	-4(3)	-14(3)	-23(3)
O(8)	93(4)	53(4)	78(4)	12(3)	0(3)	42(4)
O(9)	85(4)	44(3)	89(4)	-25(3)	-26(3)	-5(3)
C(1)	54(5)	52(5)	37(5)	-28(4)	4(4)	-9(4)
C(2)	40(4)	47(5)	38(5)	-12(4)	2(4)	3(4)
C(3)	45(5)	49(5)	40(5)	-6(4)	-2(4)	-3(4)
C(4)	49(5)	62(5)	43(5)	-19(4)	-8(4)	-3(4)
C(5)	63(5)	51(5)	32(4)	1(4)	-4(4)	5(4)
C(6)	45(4)	32(4)	46(5)	-3(4)	-5(4)	12(4)
C(7)	48(5)	51(5)	39(5)	5(4)	5(4)	7(4)
C(8)	56(5)	50(5)	49(5)	-3(4)	5(4)	12(4)
C(9)	59(5)	33(4)	48(5)	-8(4)	1(4)	8(4)
C(10)	41(4)	38(4)	25(4)	-10(3)	-5(3)	6(3)
C(11)	41(4)	33(4)	42(4)	-15(3)	-8(3)	4(4)
C(12)	33(4)	31(4)	41(4)	-11(3)	-5(3)	-3(3)
C(13)	39(4)	34(4)	21(4)	-4(3)	0(3)	-3(4)
C(14)	34(4)	34(4)	35(4)	-10(3)	1(3)	-2(4)
C(15)	37(4)	26(4)	28(4)	-8(3)	4(3)	-1(3)
C(16)	40(4)	63(5)	58(5)	-28(4)	-18(4)	11(4)
C(17)	51(5)	125(9)	135(9)	-87(8)	-20(6)	3(6)
C(18)	43(4)	42(4)	47(5)	-6(4)	-7(4)	6(4)
C(19)	52(5)	54(5)	117(8)	2(5)	-18(5)	-11(4)
C(20)	31(4)	30(4)	58(5)	-28(3)	7(4)	-6(3)

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
C(21)	57(5)	40(5)	97(7)	2(4)	-18(5)	-1(4)
C(22)	41(5)	43(5)	102(7)	-23(4)	4(5)	16(4)
C(23)	83(6)	58(5)	61(6)	-4(4)	-24(5)	14(5)
C(24)	39(4)	34(4)	39(4)	-8(3)	-2(3)	1(3)
C(25)	78(5)	46(5)	49(5)	-20(4)	11(4)	-11(4)
C(26)	55(5)	39(4)	39(4)	-13(3)	-1(4)	5(4)
C(27)	62(5)	39(5)	90(6)	-30(4)	-7(5)	-8(4)
C(28)	48(4)	29(4)	35(4)	-3(3)	-9(3)	-1(4)
C(29)	46(4)	32(4)	35(4)	-3(3)	-6(4)	-5(4)
C(30)	40(4)	44(4)	35(4)	1(4)	0(4)	-6(3)
C(31)	49(5)	44(4)	33(4)	-4(4)	-9(4)	13(4)
C(32)	55(5)	50(5)	30(4)	-13(3)	-6(4)	-6(4)
C(33)	43(4)	40(4)	45(5)	-5(4)	-9(4)	0(4)
C(34)	52(5)	55(5)	47(5)	-17(4)	-6(4)	-10(4)
C(35)	63(5)	44(4)	47(5)	-14(4)	2(4)	-10(4)
C(36)	90(7)	68(6)	93(7)	-31(5)	-42(6)	7(5)
C(37)	81(6)	75(6)	91(7)	-46(5)	21(5)	-42(5)
C(38)	62(5)	62(5)	37(5)	-11(4)	4(4)	-7(4)
C(39)	232(15)	88(8)	110(9)	-22(7)	108(10)	21(9)
C(40)	98(8)	262(16)	41(6)	44(8)	27(6)	45(9)
C(41)	87(8)	199(13)	69(7)	-25(7)	9(6)	-21(8)
C(42)	53(5)	54(5)	57(5)	-14(4)	-11(4)	-13(4)
C(43)	64(6)	116(9)	86(7)	-45(6)	-12(5)	-18(6)
C(44)	59(5)	60(6)	102(7)	-16(5)	-13(5)	-15(5)
C(45)	44(4)	47(5)	59(5)	-4(4)	-13(4)	0(4)

### 5.2.15 $[\text{CoCp}_2]^+[(\text{CO})_5\text{W}(\mu, \eta^1: \eta^1: \eta^1\text{-P}_3\text{Mes}^*_2)\text{W}(\text{CO})_4]^-$ (19)

Verbindung **19** kristallisiert in Form grüner Stäbchen aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mit 2.5 Molekülen  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  pro Formeleinheit. Die Lagen der W-, P-, C-, Cl-, Co und O-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die Koordinaten der Wasserstoffatome wurden für idealisierte Positionen berechnet.

Summenformel	$(\text{C}_{45}\text{H}_{58}\text{O}_9\text{P}_3\text{W}_2)$ , $(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Co})$ , $2.5(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$
Molekulargewicht [g/mol]	1604.95
Kristalldimensionen [mm]	0.35 x 0.06 x 0.03 mm
Messtemperatur [K]	123(1)
Kristallsystem	tetragonal
Diffraktometer	Oxford Diffraction Gemini R Ultra
Strahlungsart	Cu- $\text{K}_\alpha$
Raumgruppe	$P4_2/n$
Zelldimensionen	$a = 30.031(1) \text{ \AA}$ $b = 30.031(1) \text{ \AA}$ $c = 14.586(1) \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $V = 13155.1(2) \text{ \AA}^3$
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	8
Röntgenographische Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1.621
$\mu(\text{Cu-K}_\alpha)$ [mm <sup>-1</sup> ]	11.238
Messbereich $2\theta$ [°]	4.15 - 124.20
Gemessene Reflexe	28824
Unabhängige Reflexe	9891 [R(int) = 0.0388]
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	7633
Parameter	723
GOF in $F^2$	1.094
$R_1/wR_2$ (beobachtete Reflexe)	0.0498/0.0996
$R_1/wR_2$ (alle Reflexe)	0.0730/0.1113
min./max. Restelektronendichte [e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup> ]	-0.822/1.751
Code-Nummer	P3CoCp2



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

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{eq}$ bzw. $U_{iso}$
W(1)	1047(1)	6766(1)	2563(1)	22(1)
W(2)	487(1)	4819(1)	2698(1)	28(1)
P(1)	392(1)	6233(1)	2837(2)	29(1)
P(2)	700(1)	5623(1)	2647(1)	24(1)
P(3)	1292(1)	5955(1)	2428(1)	27(1)
O(1)	1123(2)	6890(2)	4715(4)	44(2)
O(2)	1978(2)	7231(2)	2473(6)	60(2)
O(3)	1093(2)	6851(2)	403(4)	45(2)
O(4)	474(2)	7635(2)	2624(4)	40(2)
O(5)	1230(2)	4506(2)	1280(5)	59(3)
O(6)	-215(2)	4896(2)	1077(4)	42(2)
O(7)	-329(2)	4965(2)	4065(4)	45(2)
O(8)	1132(2)	4657(2)	4404(5)	47(2)
O(9)	317(2)	3782(2)	2719(4)	45(2)
C(1)	1094(3)	6821(3)	3958(6)	29(3)
C(2)	1629(2)	7065(2)	2504(6)	33(3)
C(3)	1058(3)	6808(3)	1160(5)	30(3)
C(4)	689(2)	7319(3)	2596(6)	30(3)
C(5)	977(3)	4636(3)	1789(6)	39(3)
C(6)	49(3)	4880(3)	1650(6)	30(3)
C(7)	-31(3)	4932(3)	3576(6)	32(3)
C(8)	910(3)	4725(2)	3779(6)	30(3)
C(9)	369(3)	4163(3)	2721(6)	39(3)
C(10)	-209(2)	6160(2)	2589(5)	26(3)
C(11)	-494(2)	6139(2)	3338(5)	25(2)
C(12)	-898(3)	5918(2)	3256(6)	28(3)
C(13)	-1036(2)	5729(2)	2428(5)	29(3)
C(14)	-783(3)	5822(3)	1662(6)	35(3)
C(15)	-373(3)	6049(3)	1701(5)	31(3)
C(16)	-396(3)	6361(3)	4282(6)	34(3)
C(17)	-826(3)	6425(3)	4841(6)	47(3)
C(18)	-86(3)	6083(3)	4893(6)	52(4)
C(19)	-205(3)	6837(3)	4148(7)	44(3)
C(20)	-1450(3)	5437(3)	2389(6)	36(3)
C(21)	-1743(3)	5465(4)	3213(7)	68(4)
C(22)	-1742(3)	5563(4)	1559(7)	63(4)

Atom	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>U<sub>eq</sub></i> bzw. <i>U<sub>iso</sub></i>
C(23)	-1297(3)	4961(3)	2241(11)	81(5)
C(24)	-158(3)	6198(3)	778(5)	34(3)
C(25)	-99(3)	6708(3)	831(6)	33(3)
C(26)	-459(3)	6105(4)	-33(6)	51(4)
C(27)	290(3)	5978(3)	566(6)	37(3)
C(28)	1751(2)	5562(2)	2606(5)	25(3)
C(29)	1923(2)	5348(3)	1816(5)	26(2)
C(30)	2132(3)	4934(3)	1942(6)	34(3)
C(31)	2203(3)	4748(3)	2794(6)	35(3)
C(32)	2095(3)	4997(3)	3551(6)	31(3)
C(33)	1885(2)	5413(3)	3496(5)	25(2)
C(34)	1914(3)	5548(3)	842(5)	33(3)
C(35)	2060(3)	6042(3)	887(6)	41(3)
C(36)	1456(3)	5511(4)	356(6)	48(3)
C(37)	2251(3)	5313(3)	209(6)	47(3)
C(38)	2397(3)	4270(3)	2901(7)	48(3)
C(39)	2040(5)	3979(4)	3218(18)	169(11)
C(40)	2613(6)	4107(5)	2027(11)	127(8)
C(41)	2782(5)	4287(4)	3590(11)	113(7)
C(42)	1853(3)	5700(3)	4371(5)	26(2)
C(43)	1377(3)	5759(3)	4748(5)	31(3)
C(44)	2058(3)	6158(3)	4164(6)	32(3)
C(45)	2135(3)	5499(3)	5159(6)	39(3)
Co(1)	6200(1)	1595(1)	2433(1)	27(1)
C(51)	5718(3)	1176(3)	1982(6)	37(3)
C(52)	5629(3)	1613(3)	1689(6)	37(3)
C(53)	5588(3)	1884(3)	2471(6)	35(3)
C(54)	5652(3)	1612(3)	3254(6)	40(3)
C(55)	5730(3)	1175(3)	2947(6)	37(3)
C(56)	6791(3)	1399(3)	1873(6)	38(3)
C(57)	6692(3)	1849(3)	1638(6)	41(3)
C(58)	6659(3)	2093(3)	2469(7)	42(3)
C(59)	6728(3)	1793(4)	3199(7)	49(4)
C(60)	6809(3)	1365(3)	2835(6)	46(3)
C(62)	7500	2500	4810(40)	260(20)
C(63)	7199(6)	2821(6)	4514(10)	61(6)
C(64)	7000(6)	2643(8)	4730(14)	31(8)
C(65)	7084(3)	2369(3)	5395(8)	33(3)
Cl(3)	7001(3)	2442(4)	5071(9)	44(4)

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{eq}$ bzw. $U_{iso}$
Cl(1)	2222(2)	1319(2)	6125(4)	162(3)
Cl(2)	1862(2)	1784(2)	7694(4)	144(2)
C(61)	1999(8)	1257(6)	7192(12)	187(12)
Cl(4)	1958(4)	2891(4)	4700(8)	175(7)
C(66)	1359(6)	2368(5)	5354(11)	102(5)
C(69)	1855(12)	2456(15)	5200(30)	264(16)
C(68)	1486(10)	1859(9)	4657(19)	195(10)
C(70)	1990(20)	2060(20)	4220(50)	190(40)
C(67)	2789(9)	2828(9)	2919(18)	191(10)

Koeffizienten  $U_{ij}$  ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) der Schwingungstensoren in **19**

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
W(1)	22(1)	20(1)	24(1)	0(1)	1(1)	-2(1)
W(2)	28(1)	22(1)	34(1)	-3(1)	2(1)	-4(1)
P(1)	27(1)	25(1)	36(1)	-1(1)	1(1)	-1(1)
P(2)	23(1)	21(1)	28(1)	-2(1)	2(1)	-3(1)
P(3)	22(1)	24(1)	36(1)	2(1)	-1(1)	-2(1)
O(1)	66(5)	42(4)	24(3)	-3(3)	-1(3)	9(3)
O(2)	30(3)	32(3)	119(6)	-3(4)	7(4)	-6(3)
O(3)	62(4)	50(4)	24(4)	6(3)	-2(3)	6(3)
O(4)	39(3)	28(3)	53(4)	2(3)	6(3)	10(3)
O(5)	41(4)	65(5)	71(5)	-27(4)	15(4)	-14(3)
O(6)	46(4)	35(3)	44(4)	-4(3)	-11(3)	2(3)
O(7)	44(4)	47(4)	43(4)	-1(3)	16(3)	1(3)
O(8)	44(4)	41(4)	55(4)	9(3)	-14(3)	-6(3)
O(9)	50(4)	25(3)	60(4)	-10(3)	3(3)	-5(3)
C(1)	35(5)	26(4)	26(5)	4(4)	7(4)	3(4)
C(2)	23(4)	22(4)	55(6)	-3(4)	0(4)	-4(3)
C(3)	41(5)	34(5)	15(4)	-2(3)	-3(4)	0(4)
C(4)	22(4)	28(4)	39(5)	-1(4)	4(4)	6(3)
C(5)	38(5)	33(5)	45(5)	-7(4)	1(4)	-15(4)
C(6)	29(4)	30(5)	30(5)	2(4)	-7(4)	-1(3)
C(7)	34(5)	23(4)	38(5)	5(4)	-2(4)	-6(4)
C(8)	27(4)	12(4)	52(6)	1(4)	11(4)	-6(3)
C(9)	26(4)	53(6)	37(5)	-3(4)	-2(4)	9(4)
C(10)	26(4)	20(4)	33(5)	-1(3)	6(4)	2(3)

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
C(11)	27(4)	18(4)	29(4)	3(3)	-2(3)	-1(3)
C(12)	27(4)	24(4)	34(5)	-2(3)	7(4)	-3(3)
C(13)	26(4)	27(4)	34(5)	-7(4)	-4(4)	-5(3)
C(14)	39(5)	39(5)	27(4)	-4(4)	-3(4)	-11(4)
C(15)	32(5)	35(5)	26(4)	-3(4)	9(4)	-1(4)
C(16)	41(5)	28(4)	33(5)	-8(4)	-1(4)	-7(4)
C(17)	56(6)	46(6)	39(5)	-23(4)	13(5)	-19(5)
C(18)	59(7)	62(7)	34(5)	-4(5)	-13(5)	-3(5)
C(19)	42(5)	32(5)	58(6)	-14(4)	14(5)	-10(4)
C(20)	27(4)	35(4)	46(5)	-11(4)	-3(4)	-10(3)
C(21)	50(6)	97(9)	58(7)	-16(6)	18(5)	-47(6)
C(22)	42(6)	92(9)	56(7)	-3(6)	-2(5)	-24(6)
C(23)	40(6)	32(5)	171(13)	-23(7)	8(7)	-25(4)
C(24)	32(5)	42(5)	28(4)	-5(4)	10(4)	-6(4)
C(25)	36(5)	25(4)	39(5)	3(4)	0(4)	-5(4)
C(26)	60(7)	63(7)	30(5)	8(5)	-3(5)	-18(5)
C(27)	41(5)	45(5)	25(4)	3(4)	1(4)	-7(4)
C(28)	23(4)	18(4)	35(5)	2(3)	0(3)	-7(3)
C(29)	20(4)	27(4)	30(4)	-8(3)	2(3)	-5(3)
C(30)	32(5)	38(5)	33(5)	-12(4)	3(4)	4(4)
C(31)	26(4)	27(4)	51(6)	-5(4)	-3(4)	2(3)
C(32)	28(4)	29(4)	37(5)	3(4)	-3(4)	3(3)
C(33)	23(4)	27(4)	24(4)	-3(3)	2(3)	-4(3)
C(34)	30(5)	43(5)	27(4)	-2(4)	1(4)	-5(4)
C(35)	33(5)	55(6)	36(5)	12(4)	6(4)	-1(4)
C(36)	36(5)	78(7)	29(5)	4(5)	-2(4)	-5(5)
C(37)	42(5)	66(7)	32(5)	-11(5)	5(4)	-5(5)
C(38)	52(6)	30(5)	63(6)	-10(5)	-3(5)	13(4)
C(39)	96(11)	21(6)	390(30)	40(12)	61(16)	-3(7)
C(40)	178(18)	64(9)	139(14)	-7(9)	39(13)	71(11)
C(41)	147(15)	64(9)	127(13)	-10(9)	-53(11)	59(9)
C(42)	29(4)	24(4)	26(4)	-4(3)	0(3)	3(3)
C(43)	34(5)	32(5)	26(4)	-7(4)	9(4)	-5(4)
C(44)	28(4)	30(4)	37(5)	-3(4)	-3(4)	-4(3)
C(45)	38(5)	48(6)	31(5)	2(4)	1(4)	8(4)
Co(1)	28(1)	30(1)	24(1)	-1(1)	-1(1)	6(1)
C(51)	40(5)	30(5)	42(5)	-3(4)	-6(4)	2(4)
C(52)	30(5)	51(6)	30(5)	-1(4)	-5(4)	6(4)
C(53)	26(4)	33(4)	45(5)	-2(4)	-3(4)	10(3)

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
C(54)	41(5)	46(6)	33(5)	-9(4)	9(4)	-6(4)
C(55)	31(5)	41(5)	40(5)	11(4)	-3(4)	-8(4)
C(56)	34(5)	48(5)	32(5)	-5(4)	8(4)	8(4)
C(57)	31(5)	58(6)	33(5)	9(4)	1(4)	6(4)
C(58)	27(4)	41(5)	58(6)	-1(5)	3(4)	-1(4)
C(59)	26(5)	82(8)	40(6)	-19(5)	-3(4)	7(5)
C(60)	29(5)	68(7)	42(6)	19(5)	3(4)	20(4)
Cl(1)	184(5)	121(4)	180(5)	-19(4)	57(4)	-39(4)
Cl(2)	115(3)	141(4)	176(5)	-39(4)	9(3)	-8(3)
C(61)	330(30)	108(13)	122(14)	-52(12)	101(18)	-144(18)

### 5.2.16 $[(\text{CO})_5\text{W}(\mu, \eta^1: \eta^1\text{-AsP}_2\text{Mes}^*_2)\text{W}(\text{CO})_4]$ (21)

Verbindung **21** kristallisiert in Form schwarzer Prismen aus *n*-Hexan. Die Lagen der W-, As-, P-, C- und O-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die Koordinaten Wasserstoffatome wurden für idealisierte Positionen berechnet.

Summenformel	$\text{C}_{45}\text{H}_{58}\text{AsO}_9\text{P}_2\text{W}_2$
Molekulargewicht [g/mol]	1247.45
Kristalldimensionen [mm]	0.22 x 0.20 x 0.16
Messtemperatur [K]	123(1)
Kristallsystem	monoklin
Diffraktometer	Oxford Diffraction Gemini R Ultra
Strahlungsart	Cu-K $\alpha$
Raumgruppe	$C2/c$
Zelldimensionen	$a = 15.251(3) \text{ \AA}$ $b = 20.732(4) \text{ \AA}$ $c = 15.836(3) \text{ \AA}$ $\beta = 94.95(3)^\circ$ $V = 4988.3(17) \text{ \AA}^3$
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1.691
$\mu(\text{Cu-K}\alpha)$ [mm <sup>-1</sup> ]	10.142
Messbereich $2\theta$ [°]	7.22 - 125.52
Gemessene Reflexe	18318
Unabhängige Reflexe	3955 [R(int) = 0.0636]
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	3214
Parameter	278
GOF in $F^2$	0.955
$R_1/wR_2$ (beobachtete Reflexe)	0.0320/0.0753
$R_1/wR_2$ (alle Reflexe)	0.0397/0.0770
min./max. Restelektronendichte [e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup> ]	-0.957/1.224
Code-Nummer	AsW2PP_2

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

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{eq}$ bzw. $U_{iso}$
W(1)	0	1914(1)	2500	24(1)
W(2)	0	4923(1)	2500	35(1)
As(1)	0	3690(1)	2500	26(1)
P(1)	843(1)	2878(1)	2153(1)	25(1)
C(1)	883(3)	1268(2)	2172(3)	30(1)
O(2)	-953(3)	1805(2)	631(2)	45(1)
C(2)	-607(3)	1861(2)	1301(3)	31(1)
C(11)	1704(3)	3429(2)	826(3)	25(1)
C(7)	2563(3)	3384(2)	2225(3)	28(1)
C(16)	3533(3)	4692(3)	852(3)	38(1)
C(12)	2834(3)	3044(3)	3091(3)	34(1)
C(22)	1274(4)	3326(3)	-763(3)	44(1)
C(20)	1049(3)	3127(2)	131(3)	31(1)
C(6)	1800(3)	3218(2)	1687(3)	25(1)
O(5)	-1964(3)	4969(2)	1637(3)	66(1)
O(3)	729(3)	5022(2)	678(3)	59(1)
C(14)	2260(3)	3265(3)	3796(3)	38(1)
C(10)	2285(3)	3891(2)	591(3)	28(1)
C(23)	1131(3)	2389(2)	151(3)	33(1)
C(5)	-1270(4)	4939(2)	1947(4)	42(1)
C(15)	3791(4)	3201(3)	3398(4)	55(2)
C(8)	3126(3)	3845(2)	1923(3)	32(1)
C(18)	4324(3)	4839(3)	1492(3)	43(1)
C(13)	2786(3)	2312(3)	2982(3)	41(1)
C(9)	2972(3)	4132(2)	1138(3)	30(1)
C(19)	2943(4)	5306(3)	774(4)	63(2)
C(17)	3865(4)	4547(4)	-10(4)	68(2)
C(3)	474(4)	4963(2)	1323(4)	44(1)
O(1)	1417(3)	916(2)	1986(2)	49(1)
C(21)	79(3)	3328(2)	199(3)	38(1)
O(4)	0	6449(3)	2500	98(3)
C(4)	0	5887(3)	2500	64(3)

Koeffizienten  $U_{ij}$  ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) der Schwingungstensoren in **21**

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
W(1)	29(1)	22(1)	20(1)	0	-2(1)	0
W(2)	35(1)	22(1)	44(1)	0	-20(1)	0
As(1)	23(1)	22(1)	31(1)	0	-6(1)	0
P(1)	22(1)	26(1)	26(1)	1(1)	-2(1)	1(1)
C(1)	38(3)	33(3)	17(2)	-1(2)	-1(2)	2(2)
O(2)	60(3)	51(2)	22(2)	-2(2)	-6(2)	-21(2)
C(2)	36(3)	28(2)	30(3)	-4(2)	10(2)	-8(2)
C(11)	24(2)	28(2)	22(2)	-1(2)	-8(2)	-2(2)
C(7)	23(2)	35(3)	24(3)	1(2)	-4(2)	4(2)
C(16)	32(3)	48(3)	32(3)	1(2)	-4(2)	-19(2)
C(12)	25(3)	51(3)	24(3)	2(2)	-9(2)	-2(2)
C(22)	54(4)	55(4)	21(3)	5(2)	-17(3)	-21(3)
C(20)	32(3)	34(3)	26(3)	1(2)	-9(2)	-7(2)
C(6)	24(2)	27(2)	24(3)	-2(2)	-4(2)	-2(2)
O(5)	50(3)	56(3)	85(4)	-10(2)	-34(3)	13(2)
O(3)	59(3)	63(3)	55(3)	20(2)	-7(2)	-6(2)
C(14)	40(3)	51(3)	21(3)	8(2)	-7(2)	-2(2)
C(10)	29(2)	33(3)	22(2)	3(2)	-8(2)	-1(2)
C(23)	34(3)	36(3)	29(3)	-6(2)	-5(2)	-4(2)
C(5)	36(3)	37(3)	48(4)	-5(2)	-20(3)	8(2)
C(15)	33(3)	92(5)	37(3)	18(3)	-15(3)	-5(3)
C(8)	25(2)	42(3)	26(3)	-6(2)	-11(2)	-3(2)
C(18)	39(3)	50(3)	39(3)	-2(2)	-5(3)	-15(3)
C(13)	35(3)	52(3)	34(3)	9(3)	-6(2)	10(3)
C(9)	28(3)	36(3)	25(3)	-5(2)	-1(2)	-3(2)
C(19)	56(4)	46(4)	81(5)	18(3)	-21(4)	-19(3)
C(17)	66(4)	105(6)	34(3)	-4(3)	3(3)	-54(4)
C(3)	41(3)	29(3)	56(4)	7(3)	-21(3)	-4(2)
O(1)	56(2)	46(2)	44(2)	-5(2)	8(2)	20(2)
C(21)	36(3)	37(3)	38(3)	-2(2)	-21(2)	-5(2)
O(4)	139(7)	36(4)	101(6)	0	-98(5)	0
C(4)	90(7)	19(4)	72(6)	0	-55(6)	0



### 5.2.17 $[(\text{CO})_5\text{W}(\eta^1\text{-Mes}^*\text{P}=\text{PMes}^*)]$ (22)

Verbindung **22** kristallisiert in Form gelber Prismen aus *n*-Hexan. Die Lagen der W-, P-, C- und O-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die Koordinaten der Wasserstoffatome wurden für idealisierte Positionen berechnet.

Summenformel	$\text{C}_{41}\text{H}_{58}\text{O}_5\text{P}_2\text{W}$
Molekulargewicht [g/mol]	876.65
Kristalldimensionen [mm]	0.190 x 0.150 x 0.120
Messtemperatur [K]	123(1)
Kristallsystem	triklin
Diffraktometer	Oxford Diffraction Gemini R Ultra
Strahlungsart	$\text{Cu-K}\alpha$
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zelldimensionen	$a = 9.587(1) \text{ \AA}$ $b = 10.871(1) \text{ \AA}$ $c = 20.044(1) \text{ \AA}$ $\alpha = 80.744(3)^\circ$ $\beta = 83.601(2)^\circ$ $\gamma = 84.600(2)^\circ$ $V = 2042.85(11) \text{ \AA}^3$
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1.409
$\mu(\text{Cu-K}\alpha)$ [mm <sup>-1</sup> ]	6.226
Messbereich $2\theta$ [°]	4.48 - 102.38
Gemessene Reflexe	12704
Unabhängige Reflexe	4384 [R(int) = 0.0282]
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	4118
Parameter	460
GOF in $F^2$	1.066
$R_1/wR_2$ (beobachtete Reflexe)	0.0228/0.0609
$R_1/wR_2$ (alle Reflexe)	0.0245/0.0615
min./max. Restelektronendichte [e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup> ]	-0.521/0.762
Code-Nummer	AsW2PP

Lageparameter ( $\times 10^4$ ) und Koeffizienten  $U_{eq}$  bzw.  $U_{iso}$  [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] in **22**

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{eq}$ bzw. $U_{iso}$
W(1)	3393(1)	-1534(1)	1388(1)	16(1)
P(1)	2125(1)	70(1)	2090(1)	13(1)
P(2)	101(1)	419(1)	1830(1)	16(1)
O(1)	6392(3)	-694(2)	1595(1)	29(1)
O(2)	3291(3)	474(3)	36(1)	31(1)
O(3)	510(3)	-2543(3)	1149(1)	38(1)
O(4)	3583(3)	-3830(2)	2583(1)	27(1)
O(5)	4958(3)	-3419(3)	467(2)	42(1)
C(1)	5311(4)	-989(3)	1530(2)	21(1)
C(2)	3312(3)	-219(4)	529(2)	20(1)
C(3)	1516(4)	-2135(4)	1240(2)	23(1)
C(4)	3499(4)	-2962(4)	2170(2)	20(1)
C(5)	4394(4)	-2732(4)	792(2)	27(1)
C(6)	2691(3)	908(3)	2743(2)	13(1)
C(7)	2652(3)	306(3)	3434(2)	14(1)
C(8)	2622(3)	1055(3)	3932(2)	16(1)
C(9)	2662(3)	2355(3)	3806(2)	16(1)
C(10)	2892(3)	2873(3)	3132(2)	16(1)
C(11)	2966(3)	2183(3)	2592(2)	14(1)
C(12)	2831(3)	-1137(3)	3666(2)	14(1)
C(13)	1688(3)	-1880(3)	3483(2)	17(1)
C(14)	4295(3)	-1585(3)	3362(2)	20(1)
C(15)	2834(4)	-1484(3)	4437(2)	24(1)
C(16)	2500(4)	3101(3)	4393(2)	19(1)
C(17)	1018(4)	3008(4)	4759(2)	30(1)
C(18)	3582(4)	2577(3)	4897(2)	30(1)
C(19)	2722(4)	4482(3)	4163(2)	30(1)
C(20)	3486(3)	2925(3)	1894(2)	14(1)
C(21)	3774(4)	2178(3)	1309(2)	21(1)
C(22)	4911(3)	3418(3)	1973(2)	20(1)
C(23)	2430(4)	4040(3)	1694(2)	22(1)
C(24)	-876(3)	1810(3)	2128(2)	15(1)
C(25)	-1054(3)	2900(3)	1630(2)	16(1)
C(26)	-1412(3)	4030(3)	1868(2)	17(1)
C(27)	-1655(3)	4147(3)	2555(2)	17(1)
C(28)	-1714(3)	3041(3)	3004(2)	19(1)
C(29)	-1412(3)	1866(3)	2808(2)	15(1)

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{eq}$ bzw. $U_{iso}$
C(30)	-1012(3)	2874(3)	856(2)	17(1)
C(31)	461(3)	2612(3)	507(2)	22(1)
C(32)	-1600(4)	4133(3)	482(2)	25(1)
C(33)	-1979(4)	1897(3)	739(2)	23(1)
C(34)	-1888(4)	5420(3)	2799(2)	21(1)
C(35)	-456(4)	5827(4)	2895(3)	55(2)
C(36)	-2579(4)	6415(3)	2283(2)	39(2)
C(37)	-2845(6)	5367(4)	3460(2)	61(2)
C(38)	-1873(3)	762(3)	3349(2)	16(1)
C(39)	-977(4)	611(3)	3948(2)	22(1)
C(40)	-3426(3)	1068(4)	3608(2)	25(1)
C(41)	-1834(4)	-481(3)	3082(2)	20(1)

Koeffizienten  $U_{ij}$  ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) der Schwingungstensoren in **22**

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
W(1)	17(1)	17(1)	14(1)	-6(1)	1(1)	-2(1)
P(1)	14(1)	14(1)	12(1)	-4(1)	0(1)	-2(1)
P(2)	15(1)	18(1)	16(1)	-6(1)	-2(1)	-2(1)
O(1)	19(2)	35(2)	34(2)	2(1)	-6(1)	-9(1)
O(2)	39(2)	34(2)	16(2)	2(1)	0(1)	-1(1)
O(3)	30(2)	54(2)	35(2)	-16(2)	-3(1)	-19(2)
O(4)	40(2)	18(2)	22(2)	-2(1)	0(1)	-1(1)
O(5)	52(2)	36(2)	37(2)	-18(2)	9(2)	9(2)
C(1)	29(3)	19(2)	10(2)	2(2)	2(2)	5(2)
C(2)	11(2)	28(2)	23(2)	-19(2)	6(2)	-2(2)
C(3)	29(3)	27(2)	14(2)	-7(2)	3(2)	-4(2)
C(4)	14(2)	28(3)	22(2)	-18(2)	7(2)	-7(2)
C(5)	24(2)	31(2)	25(2)	-6(2)	5(2)	-5(2)
C(6)	8(2)	17(2)	14(2)	-6(2)	-1(1)	-2(2)
C(7)	9(2)	16(2)	18(2)	-4(2)	-1(1)	-4(2)
C(8)	16(2)	20(2)	11(2)	1(2)	-2(2)	0(2)
C(9)	13(2)	17(2)	17(2)	-1(2)	-2(2)	-4(2)
C(10)	14(2)	14(2)	21(2)	-3(2)	0(2)	-4(2)
C(11)	9(2)	18(2)	15(2)	-2(2)	-2(1)	0(2)
C(12)	18(2)	15(2)	10(2)	-5(2)	-1(2)	-2(2)
C(13)	19(2)	13(2)	18(2)	0(2)	-1(2)	-2(2)
C(14)	21(2)	15(2)	25(2)	-6(2)	-5(2)	-2(2)

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
C(15)	40(2)	12(2)	20(2)	2(2)	-4(2)	-3(2)
C(16)	27(2)	16(2)	16(2)	-7(2)	-2(2)	-3(2)
C(17)	34(2)	24(2)	33(2)	-11(2)	4(2)	-5(2)
C(18)	38(2)	28(2)	27(2)	-15(2)	-9(2)	0(2)
C(19)	45(3)	24(2)	24(2)	-13(2)	-1(2)	-5(2)
C(20)	14(2)	13(2)	17(2)	-4(2)	-2(2)	-3(2)
C(21)	20(2)	25(2)	17(2)	-2(2)	5(2)	-5(2)
C(22)	18(2)	22(2)	19(2)	-4(2)	1(2)	-2(2)
C(23)	23(2)	24(2)	19(2)	-3(2)	-3(2)	-8(2)
C(24)	12(2)	14(2)	20(2)	-3(2)	-4(2)	-4(2)
C(25)	9(2)	21(2)	20(2)	-5(2)	-1(2)	-5(2)
C(26)	15(2)	16(2)	20(2)	2(2)	-3(2)	-3(2)
C(27)	12(2)	18(2)	22(2)	-2(2)	-4(2)	-4(2)
C(28)	16(2)	24(2)	16(2)	-7(2)	3(2)	-2(2)
C(29)	9(2)	19(2)	18(2)	-6(2)	-4(2)	0(2)
C(30)	17(2)	22(2)	14(2)	-3(2)	-3(2)	-4(2)
C(31)	21(2)	32(2)	11(2)	-3(2)	0(2)	-3(2)
C(32)	29(2)	27(2)	17(2)	1(2)	-2(2)	0(2)
C(33)	21(2)	34(2)	15(2)	-4(2)	-3(2)	-4(2)
C(34)	23(2)	16(2)	26(2)	-8(2)	-2(2)	-2(2)
C(35)	44(3)	28(3)	105(4)	-36(3)	-33(3)	6(2)
C(36)	46(3)	24(2)	48(3)	-15(2)	-11(2)	10(2)
C(37)	105(4)	26(3)	47(3)	-16(2)	20(3)	7(3)
C(38)	17(2)	15(2)	17(2)	-3(2)	0(2)	-4(2)
C(39)	22(2)	24(2)	19(2)	-6(2)	2(2)	-4(2)
C(40)	20(2)	25(2)	30(2)	-3(2)	3(2)	-5(2)
C(41)	19(2)	21(2)	17(2)	0(2)	3(2)	-5(2)

### 5.2.18 [Cp\*C(NCy)<sub>2</sub>P{W(CO)<sub>5</sub>}<sub>2</sub>] (23)

Verbindung **23** kristallisiert in Form durchscheinend gelber Prismen aus *n*-Hexan/Toluol. Die Lagen der W-, P-, C-, N- und O-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die Koordinaten der Wasserstoffatome wurden für idealisierte Positionen berechnet. Aufgrund einer Phasenumwandlung der Kristalle bei 248 K wurde bei einer Temperatur 273 K gemessen.

Summenformel	C <sub>33</sub> H <sub>37</sub> N <sub>2</sub> O <sub>10</sub> PW <sub>2</sub>
Molekulargewicht [g/mol]	1020.30
Kristalldimensionen [mm]	0.35 x 0.26 x 0.09
Messtemperatur [K]	273(1)
Kristallsystem	triklin
Diffraktometer	STOE-IPDS Diffraktometer
Strahlungsart	Mo-K <sub>α</sub>
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$
Zelldimensionen	<i>a</i> = 10.4668(10) Å <i>b</i> = 11.2654(11) Å <i>c</i> = 17.8098(18) Å <i>α</i> = 88.609(12)° <i>β</i> = 74.308(11)° <i>γ</i> = 69.408(11)° <i>V</i> = 1886.7(4) Å <sup>3</sup>
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1.796
<i>μ</i> (Mo-K <sub>α</sub> ) [mm <sup>-1</sup> ]	6.188
Messbereich 2 $\theta$ [°]	4.32 - 51.86
Gemessene Reflexe	22013
Unabhängige Reflexe	6832 [R(int) = 0.0269]
Unabhängige Reflexe mit <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )	6051
Parameter	433
GOF in <i>F</i> <sup>2</sup>	1.002
<i>R</i> <sub>1</sub> / <i>wR</i> <sub>2</sub> (beobachtete Reflexe)	0.0253/0.0648
<i>R</i> <sub>1</sub> / <i>wR</i> <sub>2</sub> (alle Reflexe)	0.0288/0.0661
min./max. Restelektronendichte [e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup> ]	-0.641/1.201
Code-Nummer	D172

Lageparameter ( $\times 10^4$ ) und Koeffizienten  $U_{eq}$  bzw.  $U_{iso}$  [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] in **23**

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{eq}$ bzw. $U_{iso}$
W(1)	-99(1)	889(1)	1691(1)	35(1)
W(2)	-1353(1)	3050(1)	4001(1)	36(1)
P(1)	-1810(1)	2736(1)	2694(1)	30(1)
O(1)	411(5)	2121(4)	73(2)	84(2)
O(2)	2353(4)	1702(3)	2000(2)	70(1)
O(3)	-255(5)	-917(4)	3091(2)	77(1)
O(4)	-2603(5)	470(5)	1176(2)	81(2)
O(5)	2164(4)	-1546(3)	660(2)	79(1)
O(6)	791(4)	4437(4)	3261(2)	68(1)
O(7)	-4077(4)	5588(4)	4350(2)	69(1)
O(8)	-3088(5)	1502(4)	5055(2)	78(2)
O(9)	1354(4)	510(4)	3745(3)	78(1)
O(10)	-657(5)	3611(5)	5532(2)	98(2)
N(1)	-3626(3)	3050(3)	2696(2)	34(1)
N(2)	-2455(3)	4207(3)	2261(2)	32(1)
C(1)	180(5)	1757(4)	674(3)	52(1)
C(2)	1481(5)	1389(4)	1913(2)	46(1)
C(3)	-222(5)	-247(4)	2609(3)	48(1)
C(4)	-1727(5)	595(5)	1384(2)	52(2)
C(5)	1338(5)	-666(4)	1028(2)	49(1)
C(6)	-12(5)	3952(4)	3494(2)	44(1)
C(7)	-3104(5)	4691(4)	4219(2)	46(1)
C(8)	-2508(5)	2064(5)	4649(2)	49(2)
C(9)	380(5)	1405(5)	3815(3)	52(2)
C(10)	-925(6)	3406(5)	4986(2)	59(2)
C(11)	-4693(4)	2490(4)	3087(2)	39(1)
C(12)	-5664(5)	3259(4)	3850(2)	47(1)
C(13)	-6763(5)	2676(5)	4266(3)	62(2)
C(14)	-6037(5)	1310(5)	4416(3)	62(2)
C(15)	-5068(6)	535(5)	3664(3)	62(2)
C(16)	-3953(5)	1106(4)	3240(2)	48(1)
C(17)	-1884(4)	5188(3)	1937(2)	35(1)
C(18)	-2253(5)	6266(4)	2555(3)	47(1)
C(19)	-1716(6)	7303(4)	2181(4)	67(2)
C(20)	-122(6)	6755(5)	1806(4)	68(2)
C(21)	265(5)	5661(5)	1220(3)	61(2)
C(22)	-285(4)	4624(4)	1561(2)	42(1)

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{eq}$ bzw. $U_{iso}$
C(23)	-3727(4)	4127(3)	2327(2)	32(1)
C(24)	-4876(4)	4997(4)	1979(2)	39(1)
C(25)	-5455(4)	6374(4)	2324(2)	49(1)
C(26)	-5223(5)	7132(4)	1760(2)	48(1)
C(27)	-4441(4)	6361(4)	1006(2)	42(1)
C(28)	-4202(4)	5132(4)	1115(2)	38(1)
C(29)	-6108(5)	4538(5)	2013(3)	58(2)
C(30)	-6295(6)	6741(6)	3166(3)	74(2)
C(31)	-5632(7)	8542(5)	1841(3)	73(2)
C(32)	-3996(6)	6937(5)	261(3)	64(2)
C(33)	-3410(5)	3992(4)	539(2)	54(1)

Koeffizienten  $U_{ij}$  ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) der Schwingungstensoren in **23**

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
W(1)	37(1)	27(1)	37(1)	-2(1)	-7(1)	-8(1)
W(2)	37(1)	41(1)	33(1)	0(1)	-10(1)	-17(1)
P(1)	30(1)	27(1)	32(1)	1(1)	-7(1)	-11(1)
O(1)	120(4)	70(2)	46(2)	15(2)	-9(2)	-27(2)
O(2)	46(2)	59(2)	110(3)	-3(2)	-24(2)	-22(2)
O(3)	119(3)	63(2)	76(2)	35(2)	-48(2)	-53(2)
O(4)	75(3)	117(4)	74(2)	3(2)	-33(2)	-52(3)
O(5)	69(2)	54(2)	89(3)	-31(2)	-3(2)	-6(2)
O(6)	61(2)	85(3)	78(2)	20(2)	-26(2)	-46(2)
O(7)	61(2)	59(2)	59(2)	-8(2)	-2(2)	1(2)
O(8)	103(3)	95(3)	65(2)	32(2)	-32(2)	-64(3)
O(9)	69(2)	58(2)	102(3)	-5(2)	-46(2)	0(2)
O(10)	111(4)	151(5)	55(2)	-8(2)	-34(2)	-67(3)
N(1)	31(2)	38(2)	35(1)	6(1)	-7(1)	-16(1)
N(2)	30(2)	27(1)	39(1)	5(1)	-8(1)	-10(1)
C(1)	61(3)	40(2)	46(2)	-1(2)	-9(2)	-13(2)
C(2)	40(2)	34(2)	54(2)	-1(2)	-7(2)	-6(2)
C(3)	58(3)	36(2)	56(2)	3(2)	-24(2)	-18(2)
C(4)	53(3)	57(3)	45(2)	-1(2)	-11(2)	-22(2)
C(5)	49(2)	32(2)	54(2)	-10(2)	-7(2)	-7(2)
C(6)	41(2)	50(2)	47(2)	5(2)	-15(2)	-21(2)
C(7)	47(2)	49(2)	35(2)	-4(2)	-5(2)	-15(2)
C(8)	54(3)	59(3)	45(2)	12(2)	-19(2)	-30(2)

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
C(9)	54(3)	52(3)	53(2)	3(2)	-25(2)	-17(2)
C(10)	63(3)	83(3)	40(2)	-1(2)	-15(2)	-37(3)
C(11)	36(2)	51(2)	40(2)	10(2)	-11(2)	-27(2)
C(12)	39(2)	53(2)	46(2)	8(2)	-3(2)	-18(2)
C(13)	45(3)	84(4)	61(3)	22(2)	-6(2)	-34(3)
C(14)	58(3)	80(3)	61(3)	29(2)	-15(2)	-44(3)
C(15)	73(3)	64(3)	66(3)	23(2)	-18(2)	-47(3)
C(16)	56(3)	46(2)	49(2)	7(2)	-12(2)	-30(2)
C(17)	32(2)	29(2)	46(2)	9(1)	-12(1)	-13(1)
C(18)	41(2)	30(2)	65(2)	-1(2)	-9(2)	-11(2)
C(19)	62(3)	31(2)	103(4)	2(2)	-16(3)	-16(2)
C(20)	61(3)	49(3)	104(4)	13(3)	-16(3)	-37(2)
C(21)	52(3)	52(3)	72(3)	13(2)	3(2)	-28(2)
C(22)	37(2)	37(2)	46(2)	3(2)	-2(2)	-15(2)
C(23)	30(2)	36(2)	31(2)	1(1)	-5(1)	-13(1)
C(24)	30(2)	44(2)	38(2)	4(2)	-9(1)	-8(2)
C(25)	37(2)	49(2)	44(2)	-6(2)	-11(2)	3(2)
C(26)	44(2)	39(2)	52(2)	-3(2)	-21(2)	2(2)
C(27)	39(2)	42(2)	41(2)	7(2)	-15(2)	-8(2)
C(28)	35(2)	41(2)	36(2)	3(2)	-11(1)	-9(2)
C(29)	42(2)	77(3)	63(3)	23(2)	-22(2)	-26(2)
C(30)	57(3)	80(4)	50(3)	-12(2)	-5(2)	12(3)
C(31)	84(4)	40(3)	88(4)	-1(2)	-44(3)	2(2)
C(32)	65(3)	63(3)	63(3)	24(2)	-18(2)	-23(2)
C(33)	56(3)	47(2)	49(2)	-4(2)	-12(2)	-9(2)



### 5.2.19 [Cp\*C(NCy)<sub>2</sub>As{W(CO)<sub>5</sub>}<sub>2</sub>] (24)

Verbindung **24** kristallisiert in Form orangefarbener Plättchen aus *n*-Hexan. Die Lagen der W-, P-, As-, C-, N- und O-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die Koordinaten der Wasserstoffatome wurden für idealisierte Positionen berechnet. Es wurden zwei für Lösungsmittelmoleküle geeignete Lücken in der Struktur gefunden. Allerdings war eine sinnvolle Verfeinerung dieser Moleküle nicht möglich, sodass mit dem Programm SQUEEZE<sup>[76]</sup> diese Elektronendichte bestimmt und herausgerechnet wurde.

Summenformel	C <sub>33</sub> H <sub>37</sub> AsN <sub>2</sub> O <sub>10</sub> W <sub>2</sub>
Molekulargewicht [g/mol]	1064.25
Kristalldimensionen [mm]	0.380 x 0.360 x 0.120
Messtemperatur [K]	173(1)
Kristallsystem	monoklin
Diffraktometer	STOE-IPDS Diffraktometer
Strahlungsart	Mo-K <sub>α</sub>
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
Zelldimensionen	<i>a</i> = 10.213(1) Å <i>b</i> = 18.478(1) Å <i>c</i> = 23.419(1) Å <i>β</i> = 90.201(9)° <i>V</i> = 4419.7(5) Å <sup>3</sup>
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1.599
<i>μ</i> (Mo-K <sub>α</sub> ) [mm <sup>-1</sup> ]	5.990
Messbereich 2 $\theta$ [°]	4.34 - 54.98
Gemessene Reflexe	36181
Unabhängige Reflexe	10080 [R(int) = 0.040]
Unabhängige Reflexe mit <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )	8217
Parameter	428
GOF on <i>F</i> <sup>2</sup>	0.929
<i>R</i> <sub>1</sub> / <i>wR</i> <sub>2</sub> (beobachtete Reflexe)	0.0244/0.0582
<i>R</i> <sub>1</sub> / <i>wR</i> <sub>2</sub> (alle Reflexe)	0.0330/0.0597
min./max. Restelektronendichte [e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup> ]	-0.650/1.118
Code-Nummer	D240

Lageparameter ( $\times 10^4$ ) und Koeffizienten  $U_{eq}$  bzw.  $U_{iso}$  [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] in **24**

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{eq}$ bzw. $U_{iso}$
W(1)	5228(1)	4681(1)	7469(1)	30(1)
W(2)	4968(1)	2167(1)	7529(1)	27(1)
As(1)	5978(1)	3407(1)	7850(1)	23(1)
O(1)	8191(3)	5220(2)	7592(2)	56(1)
O(2)	5672(3)	4013(2)	6228(1)	61(1)
O(3)	2297(3)	4101(2)	7557(2)	58(1)
O(4)	4671(4)	5578(2)	8609(2)	64(1)
O(5)	4308(4)	6056(2)	6776(2)	71(1)
O(6)	6933(3)	1733(2)	6532(1)	56(1)
O(7)	6853(3)	1341(2)	8409(1)	58(1)
O(8)	2645(3)	2392(2)	8417(1)	51(1)
O(9)	3338(3)	3027(2)	6585(1)	44(1)
O(10)	3520(4)	730(2)	7152(2)	71(1)
N(1)	6552(3)	3429(2)	8649(1)	27(1)
N(2)	7884(2)	3441(1)	7947(1)	25(1)
C(1)	7132(4)	5027(2)	7533(2)	39(1)
C(2)	5527(4)	4237(2)	6675(2)	39(1)
C(3)	3343(3)	4306(2)	7508(2)	37(1)
C(4)	4877(4)	5229(2)	8215(2)	43(1)
C(5)	4649(4)	5571(2)	7037(2)	45(1)
C(6)	6275(3)	1913(2)	6894(2)	36(1)
C(7)	6162(4)	1638(2)	8108(2)	37(1)
C(8)	3503(3)	2323(2)	8109(2)	35(1)
C(9)	3912(3)	2722(2)	6925(2)	32(1)
C(10)	4045(4)	1244(2)	7298(2)	46(1)
C(11)	5895(3)	3376(2)	9208(1)	32(1)
C(12)	5687(4)	2586(2)	9382(2)	41(1)
C(13)	5046(5)	2542(3)	9972(2)	59(2)
C(14)	3753(5)	2930(4)	9976(2)	73(2)
C(15)	3913(5)	3703(3)	9788(2)	71(2)
C(16)	4586(4)	3777(3)	9202(2)	49(1)
C(17)	8957(3)	3298(2)	7543(1)	28(1)
C(18)	9413(3)	2512(2)	7582(2)	32(1)
C(19)	10539(3)	2362(3)	7166(2)	43(1)
C(20)	10132(4)	2538(3)	6554(2)	47(1)
C(21)	9640(4)	3322(3)	6510(2)	46(1)

Atom	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>U<sub>eq</sub></i> bzw. <i>U<sub>iso</sub></i>
C(22)	8526(3)	3474(2)	6931(2)	35(1)
C(23)	7824(3)	3474(2)	8518(1)	26(1)
C(24)	8922(3)	3620(2)	8958(1)	30(1)
C(25)	8552(3)	4270(2)	9335(2)	36(1)
C(26)	8651(4)	4064(2)	9887(2)	42(1)
C(27)	8991(4)	3289(2)	9923(2)	42(1)
C(28)	9110(3)	3012(2)	9394(2)	35(1)
C(29)	10267(3)	3796(2)	8689(2)	36(1)
C(30)	8177(4)	4990(2)	9082(2)	49(1)
C(31)	8395(5)	4527(3)	10412(2)	60(2)
C(32)	9175(6)	2903(3)	10483(2)	67(2)
C(33)	9494(4)	2257(2)	9227(2)	45(1)

Koeffizienten  $U_{ij}$  ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) der Schwingungstensoren in **24**

Atom	<i>U<sub>11</sub></i>	<i>U<sub>22</sub></i>	<i>U<sub>33</sub></i>	<i>U<sub>23</sub></i>	<i>U<sub>13</sub></i>	<i>U<sub>12</sub></i>
W(1)	33(1)	25(1)	34(1)	5(1)	-4(1)	0(1)
W(2)	25(1)	26(1)	32(1)	-3(1)	-2(1)	-2(1)
As(1)	23(1)	24(1)	22(1)	1(1)	0(1)	0(1)
O(1)	49(2)	49(2)	69(2)	9(2)	-8(2)	-18(1)
O(2)	61(2)	88(2)	34(2)	2(2)	1(1)	2(2)
O(3)	37(1)	51(2)	85(2)	-11(2)	10(1)	-2(1)
O(4)	93(3)	49(2)	50(2)	-8(2)	2(2)	14(2)
O(5)	99(3)	37(2)	78(2)	14(2)	-32(2)	1(2)
O(6)	47(2)	69(2)	51(2)	-25(2)	8(1)	-5(1)
O(7)	70(2)	53(2)	50(2)	-3(2)	-18(2)	20(2)
O(9)	41(1)	51(2)	39(2)	-1(1)	-8(1)	4(1)
O(10)	71(2)	44(2)	99(3)	-13(2)	-8(2)	-24(2)
N(1)	27(1)	34(1)	20(1)	0(1)	0(1)	1(1)
N(2)	21(1)	31(1)	22(1)	0(1)	0(1)	-1(1)
C(1)	38(2)	34(2)	45(2)	9(2)	-3(2)	-7(2)
C(2)	40(2)	48(2)	30(2)	9(2)	-1(1)	-1(2)
C(3)	33(2)	33(2)	44(2)	-4(2)	0(2)	4(1)
C(4)	52(2)	31(2)	45(2)	3(2)	-2(2)	6(2)
C(5)	59(2)	26(2)	48(2)	11(2)	-12(2)	-1(2)
C(6)	30(2)	41(2)	38(2)	-11(2)	-2(1)	-3(1)

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
C(7)	42(2)	31(2)	37(2)	-5(2)	-5(2)	5(1)
C(8)	30(2)	43(2)	33(2)	-2(2)	4(1)	0(1)
C(9)	29(1)	34(2)	32(2)	-4(1)	-1(1)	1(1)
C(10)	43(2)	37(2)	58(3)	-7(2)	-3(2)	-11(2)
C(11)	32(2)	42(2)	21(2)	-2(1)	2(1)	1(1)
C(12)	47(2)	49(2)	28(2)	7(2)	5(2)	1(2)
C(13)	58(3)	80(3)	38(2)	17(2)	9(2)	-5(2)
C(14)	57(3)	117(5)	46(3)	20(3)	25(2)	3(3)
C(15)	65(3)	94(4)	54(3)	-3(3)	27(2)	24(3)
C(16)	50(2)	54(2)	43(2)	6(2)	15(2)	16(2)
C(17)	23(1)	38(2)	22(2)	-2(1)	2(1)	0(1)
C(18)	26(1)	41(2)	28(2)	-4(1)	-1(1)	6(1)
C(19)	29(2)	64(3)	36(2)	-13(2)	1(1)	8(2)
C(20)	33(2)	77(3)	31(2)	-16(2)	6(1)	4(2)
C(21)	40(2)	71(3)	26(2)	-1(2)	5(2)	-2(2)
C(22)	33(2)	46(2)	27(2)	1(2)	1(1)	-3(1)
C(23)	29(1)	26(2)	23(2)	-1(1)	-1(1)	1(1)
C(24)	29(2)	35(2)	27(2)	-5(1)	-5(1)	1(1)
C(25)	36(2)	39(2)	32(2)	-10(2)	-5(1)	-3(1)
C(26)	40(2)	53(2)	33(2)	-15(2)	-3(2)	-4(2)
C(27)	44(2)	58(2)	25(2)	-1(2)	-8(2)	-3(2)
C(28)	32(2)	43(2)	29(2)	0(2)	-7(1)	0(1)
C(29)	29(2)	47(2)	33(2)	-9(2)	-4(1)	-6(1)
C(30)	55(2)	39(2)	52(3)	-13(2)	-6(2)	4(2)
C(31)	66(3)	76(3)	39(2)	-24(2)	-5(2)	0(2)
C(32)	82(3)	87(4)	31(2)	7(2)	-13(2)	0(3)
C(33)	48(2)	43(2)	43(2)	8(2)	-7(2)	6(2)

## 6 Zusammenfassung

### 6.1 Die Reaktivität von $[\text{Cp}^*\text{E}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ ( $\text{E} = \text{P}, \text{As}$ ) gegenüber Phosphanen

Ziel des ersten Teils der vorliegenden Arbeit war es, das Reaktionsverhalten von  $[\text{Cp}^*\text{E}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**1**) ( $\text{E} = \text{P}, \text{As}$ ) gegenüber nucleophilen P-haltigen Reagenzien zu untersuchen. Dabei erwiesen sich die Umsetzungen mit den primären Phosphanen  $\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ ,  $i\text{PrPH}_2$ ,  $\text{PhPH}_2$ ,  $t\text{BuPH}_2$  und  $o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{PH}_2)_2$  als erfolgreich (Schema 34).

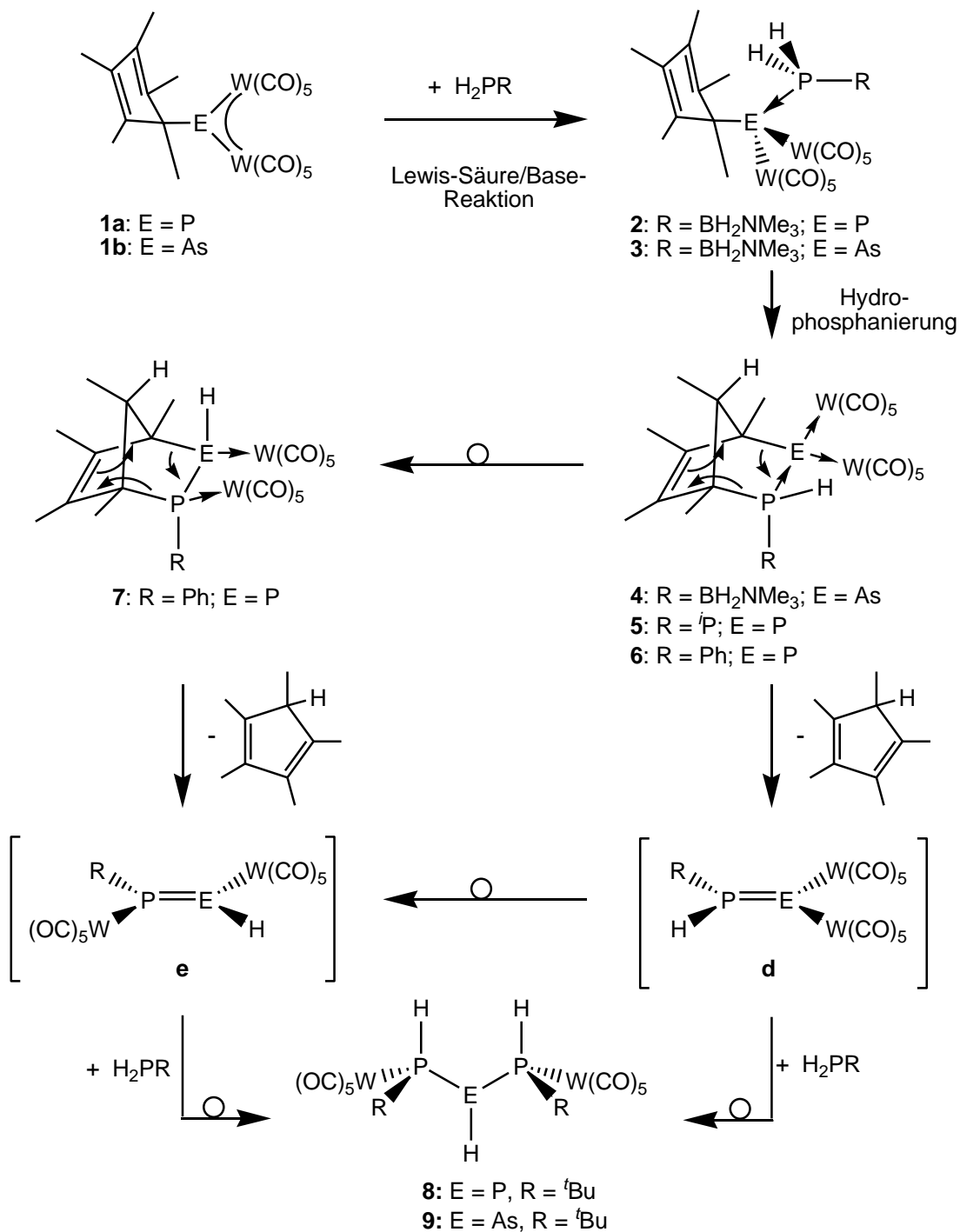
Es zeigte sich, dass die Komplexe **1** mit dem trimethylamin-stabilisierten Phosphanylboran  $\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3$  bevorzugt zu den Lewis-Säure/Base-Addukten **2** und **3** reagieren. Die dabei gebildete koordinative P-E-Bindung ist sehr empfindlich gegenüber Lichteinstrahlung, sodass **2** und **3** unter Einwirkung von Tageslicht zu den Edukten dissoziieren. **2** und **3** zeigen eine hohe Folgereaktivität. In Lösung reagiert **3** zum Heteronorbornen **4**, welches durch eine intramolekulare Hydrophosphanierungsreaktion an einer Doppelbindung des  $\text{Cp}^*$ -Rests gebildet wird. Die Koordination eines P-Atoms an ein elektronenarmes Arsen-Zentrum im Falle von **3** und **4** ist neuartig und in der Literatur noch nicht beschrieben.

Die Reaktion von **1a** mit den Phosphanen  $i\text{PrPH}_2$  und  $\text{PhPH}_2$  bleibt nicht auf der Stufe des Lewis-Säure/Base-Addukts stehen. Bei diesen Umsetzungen wurden die Komplexe **5** und **6** isoliert, die eine Heteronorbornen-Struktur analog zu **4** besitzen. Die Strukturen dieser Verbindungen lassen darauf schließen, dass **5** und **6** über ein Lewis-Säure/Base-Addukt des Typs  $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2\cdot\text{PH}_2\text{R}]$  ( $\text{R} = i\text{Pr}, \text{Ph}$ ), vergleichbar mit **2** und **3**, gebildet werden.

In Reaktivitätsuntersuchungen an Komplex **6** hat sich gezeigt, dass sich dieser in siedendem Toluol zu seinem Konstitutionsisomer **7** umlagert. Im Vergleich zu **6**, haben in Komplex **7** ein Proton und eine  $[\text{W}(\text{CO})_5]$ -Gruppe ihre Positionen an den zwei benachbarten Phosphoratomen im Heteronorbornen-Käfig getauscht. Formal wird dadurch aus der koordinativen P-P-Bindung eine kovalente  $\sigma$ -Bindung, deren Auswirkungen in der Struktur und in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **7** beobachtet werden können.

Daneben wurde in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren die Bildung von freiem  $\text{Cp}^*\text{H}$  beobachtet, das durch eine Retro-Diels-Alder-Reaktion entstehen kann. Die von A. Timoshkin zu dieser Reaktion durchgeführten quantenmechanischen Rechnungen zeigen, dass die Eliminierung von  $\text{Cp}^*\text{H}$  aus **6** und **7** vor allem durch den Beitrag der Entropie thermodynamisch begünstigt

ist. Für das Element Phosphor stellt das postulierte Intermediat **e**, ein Diphosphenkomplex, ein energetisches Minimum dar. Für das Arsenanalogon wäre den Berechnungen zufolge das Intermediat **d** thermodynamisch bevorzugt.



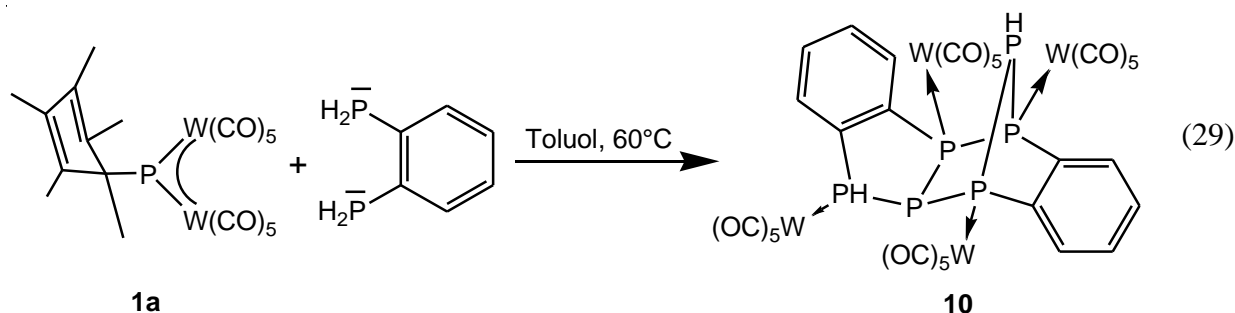
**Schema 34:** Postulierter Reaktionsverlauf der Umsetzung von **1** mit ausgewählten primären Phosphanen

Aus Umsetzungen von **1** mit  $t\text{BuPH}_2$  bei  $90^\circ\text{C}$  konnten die Komplexe **8** und **9** isoliert werden, deren zentrales Strukturmotiv von einem Triphosphan abgeleitet werden kann. Bei Raumtemperatur ist keine Reaktion von **1** mit  $t\text{BuPH}_2$  zu beobachten. Auf die vermuteten Vorstufen (Schema 34) von **8** und **9** konnten in den NMR-Spektren keine Hinweise erhalten werden.

In den Komplexen **8** und **9** sind alle drei Pentelatome chiral. Bei der Reaktion von  $[\text{Cp}^*\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**1b**) mit  $t\text{BuPH}_2$  wurde in den  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren die Bildung zweier Diastereomere von **9** beobachtet. Im Gegensatz dazu wird **8** diastereomerenrein gebildet.

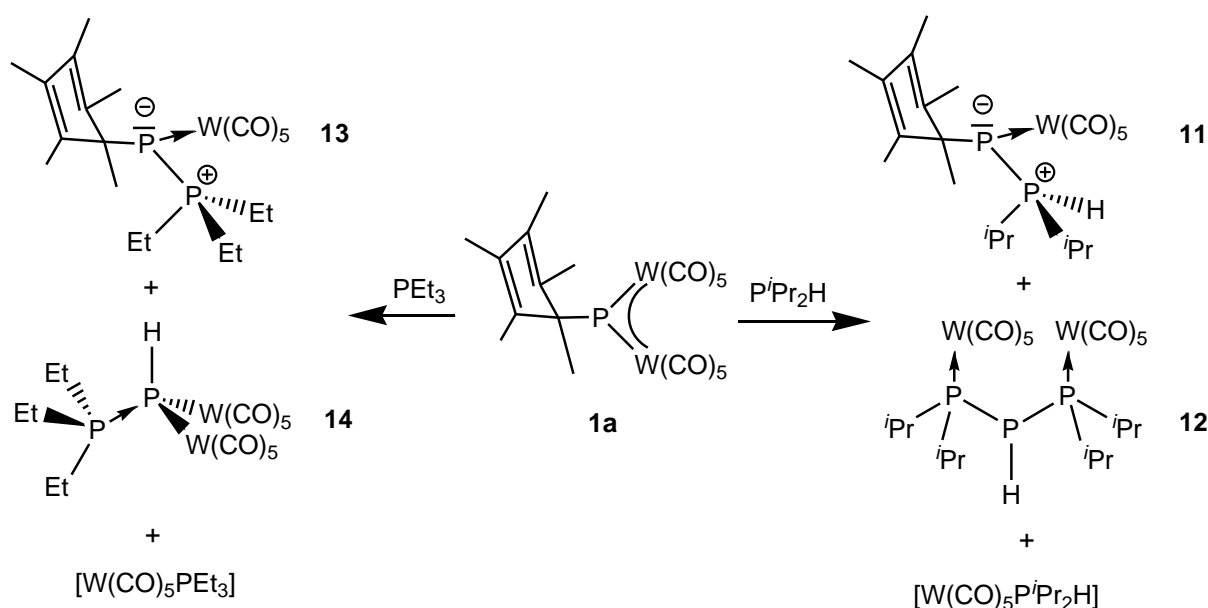
Die Verbindungen **2** - **9** wurden mit Ausnahme von Komplex **4** vollständig charakterisiert. **4** konnte durch Röntgenstrukturanalyse und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie charakterisiert werden.

Die Umsetzung von  $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**1a**) mit  $o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{PH}_2)_2$  führt zur Bildung des Komplexes **10** (Gleichung(29)), der sechs Phosphoratome enthält.



Die Struktur dieser Verbindung lässt darauf schließen, dass **10** über einen zu Schema 34 analogen Reaktionsweg gebildet wird. Durch die Reaktion von **1a** mit einem Äquivalent  $o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{PH}_2)_2$  könnte zunächst ein Triphosphaindan-Komplex entstehen, der in einer Diels-Alder-Reaktion zu **10** dimerisiert. **10** ist in organischen Lösungsmitteln schwer löslich und konnte durch Röntgenstrukturanalyse sowie Massenspektrometrie charakterisiert werden.

Bei der Umsetzung von **1a** mit dem sekundären Phosphan  $P^iPr_2H$  zeigte sich, dass ein weiterer Reaktionspfad eingeschlagen wird (Schema 35, rechts).  $^{31}P$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen der Reaktionslösung lassen erkennen, dass der Triphosphankomplex **12**, wie er analog in der Reaktion von **1a** mit  $tBuPH_2$  entsteht (Schema 34), nur in geringen Konzentrationen gebildet wird. Die Hauptprodukte der Umsetzung von **1a** mit  $P^iPr_2H$  sind der Komplex  $[W(CO)_5P^iPr_2H]$  sowie der Phosphanyl-Phosphinidenkomplex  $[Cp^*P\{W(CO)_5\}\{P^iPr_2H\}]$  (**11**).

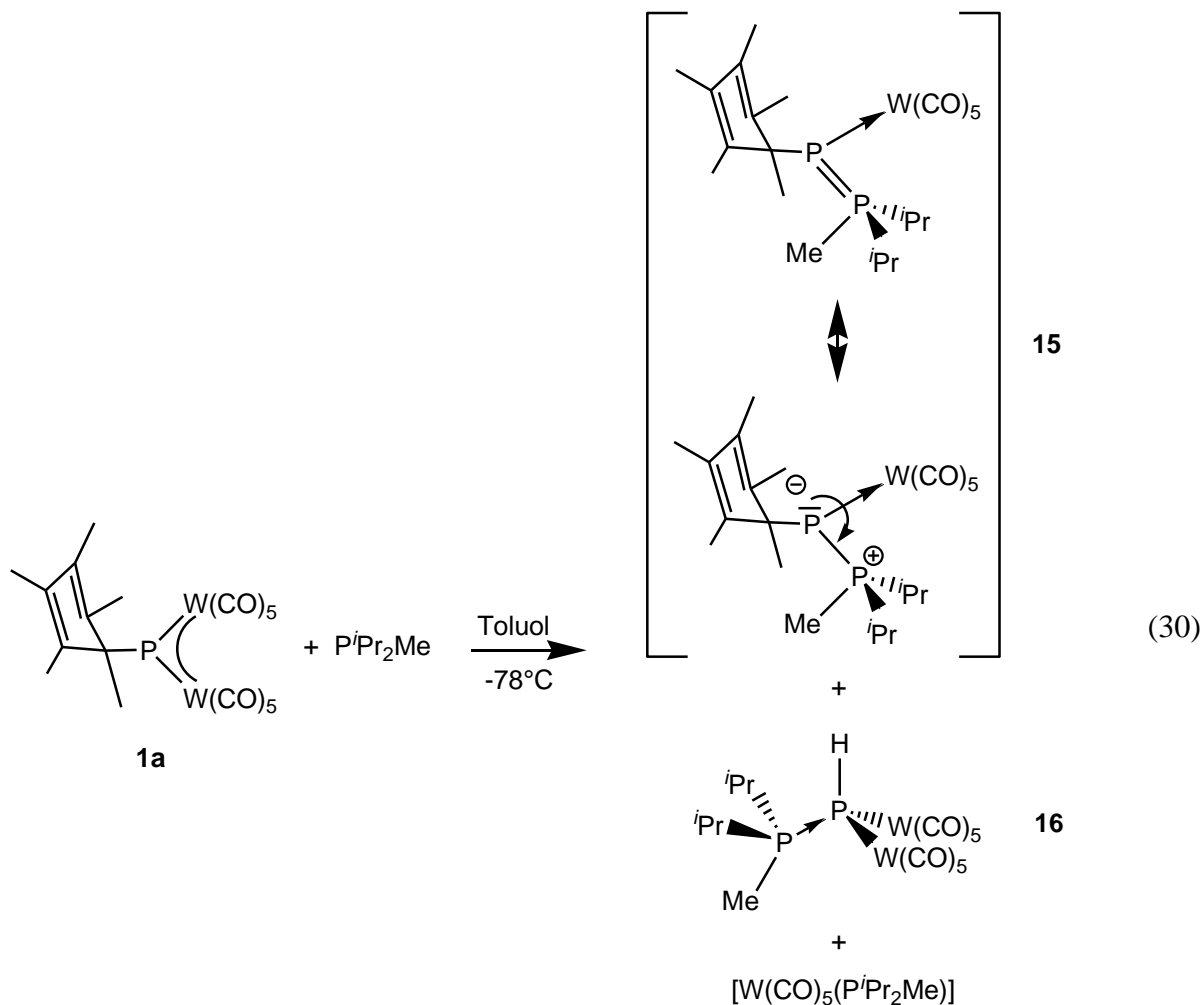


**Schema 35:** Die Reaktion von **1a** mit  $P^iPr_2H$  bzw. mit  $PEt_3$

Bei der Umsetzung von **1a** mit dem tertiären Phosphan  $PEt_3$  sind wiederum der Phosphan-Komplex  $[W(CO)_5PEt_3]$  und der Phosphanyl-Phosphinidenkomplex  $[Cp^*P\{W(CO)_5\}\{PEt_3\}]$  (**13**) die Hauptprodukte der Reaktion (Schema 35, links). Aufgrund der geringeren Löslichkeit konnte der Phosphinidenkomplex  $[HP\{W(CO)_5\}_2\{PEt_3\}]$  (**14**) aus dem Reaktionsgemisch isoliert und vollständig charakterisiert werden. In **14** liegt die komplexgebundene Stammverbindung (HP) der Phosphinidene vor. Das Phosphiniden-Zentrum in **14** besitzt wie **1a** elektrophile Eigenschaften und wird durch ein koordinierendes  $PEt_3$ -Molekül stabilisiert.



Ein zu **11** und **13** analoger Phosphanyl-Phosphinidenkomplex  $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}\{\text{P}^i\text{Pr}_2\text{Me}\}]$  (**15**) konnte durch die Umsetzung von **1a** mit dem tertiären Phosphan  $\text{P}^i\text{Pr}_2\text{Me}$  isoliert werden (Gleichung (30)), die im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ein vergleichbares Produktspektrum zur Reaktion von **1a** mit  $\text{PEt}_3$  aufweist (vgl. Schema 35).



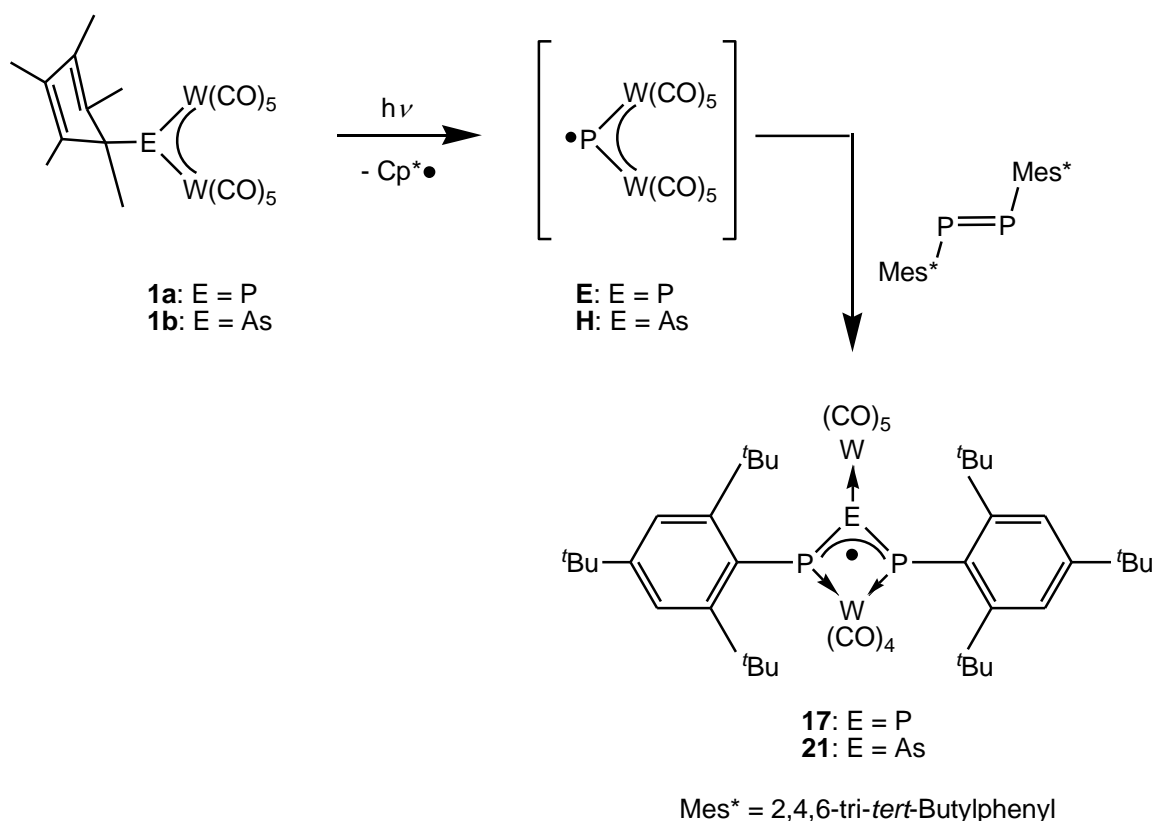
**15** wurde durch die Röntgenstrukturanalyse und durch die NMR-Spektroskopie bzw. Massenspektrometrie charakterisiert. Die P-P-Bindung in **15** ist mit 2.163(1) Å im Vergleich zu einer P-P-Einfachbindung etwas verkürzt, sodass auch aufgrund der großen  $^1J_{\text{P,P}}$ -Kopplungskonstanten von 490 Hz eine partielle Doppelbindung formuliert werden kann, wie es die mesomeren Grenzstrukturen von **15** in Gleichung (30) verdeutlichen.

## 6.2 Die Photolyse von $[\text{Cp}^*\text{E}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ ( $\text{E} = \text{P}, \text{As}$ ) in Gegenwart von $\text{Mes}^*\text{P}=\text{PMes}^*$

Im zweiten Teil der vorliegenden Arbeit wurde das Reaktionsverhalten des Diphosphens  $\text{Mes}^*\text{P}=\text{PMes}^*$  gegenüber den aus  $[\text{Cp}^*\text{E}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**1**) ( $\text{E} = \text{P}, \text{As}$ ) thermolytisch bzw. photolytisch erzeugten Intermediaten  $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{W}=\text{E} \rightarrow \text{W}(\text{CO})_5]$  (**C**:  $\text{E} = \text{P}$ , **G**:  $\text{E} = \text{As}$ ) bzw.  $[\bullet\text{E}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**E**:  $\text{E} = \text{P}$ , **H**:  $\text{E} = \text{As}$ ) untersucht.

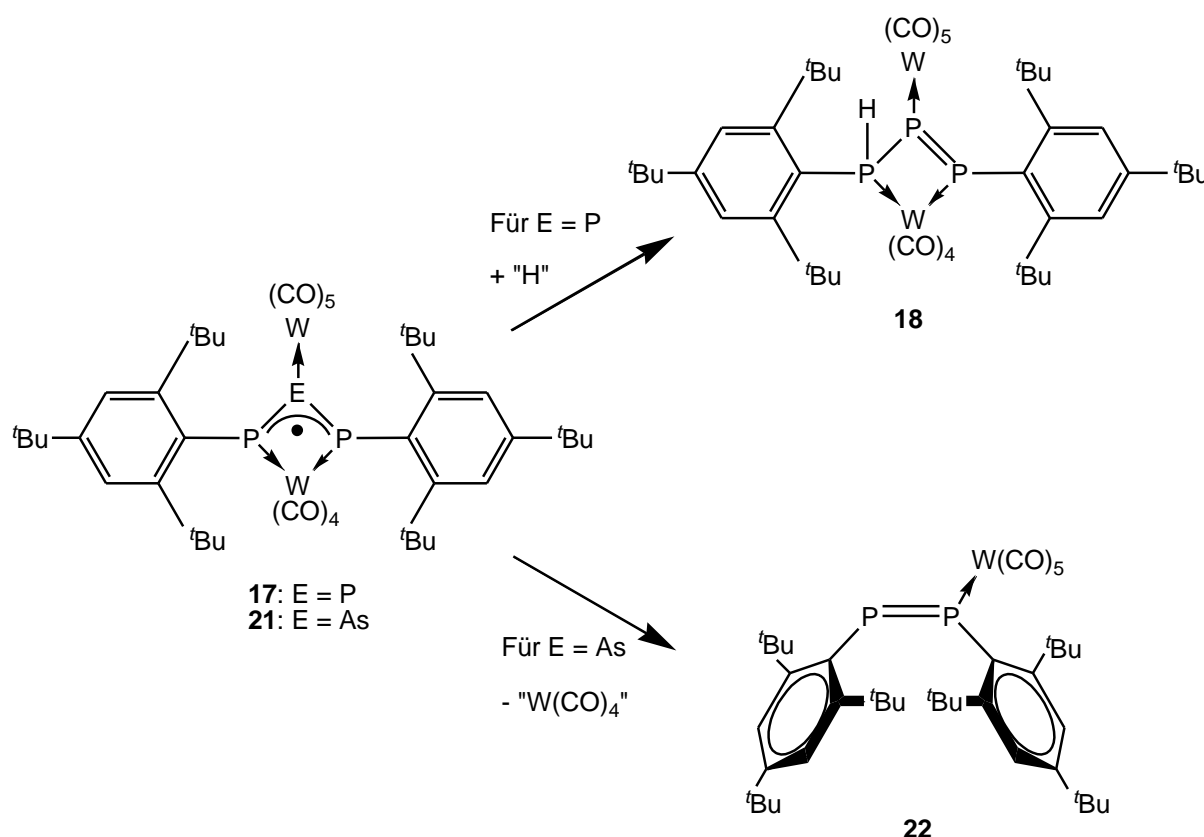
Es zeigte sich, dass  $\text{Mes}^*\text{P}=\text{PMes}^*$  gegenüber den thermisch erzeugten Intermediaten **C** und **G** inert ist.

Die photolytische Aktivierung von **1** führt hingegen zur Insertion der radikalischen Intermediate **E** bzw. **H** in die P-P-Doppelbindung und zur Bildung von  $[(\text{CO})_5\text{W}(\mu, \eta^1: \eta^1\text{-P}_3\text{Mes}^*_2)\text{W}(\text{CO})_4]$  (**17**) bzw.  $[(\text{CO})_5\text{W}(\mu, \eta^1: \eta^1\text{-AsP}_2\text{Mes}^*_2)\text{W}(\text{CO})_4]$  (**21**), in denen das ungepaarte Elektron in einem Hetero-Allylsystem stabilisiert ist. (Schema 36).



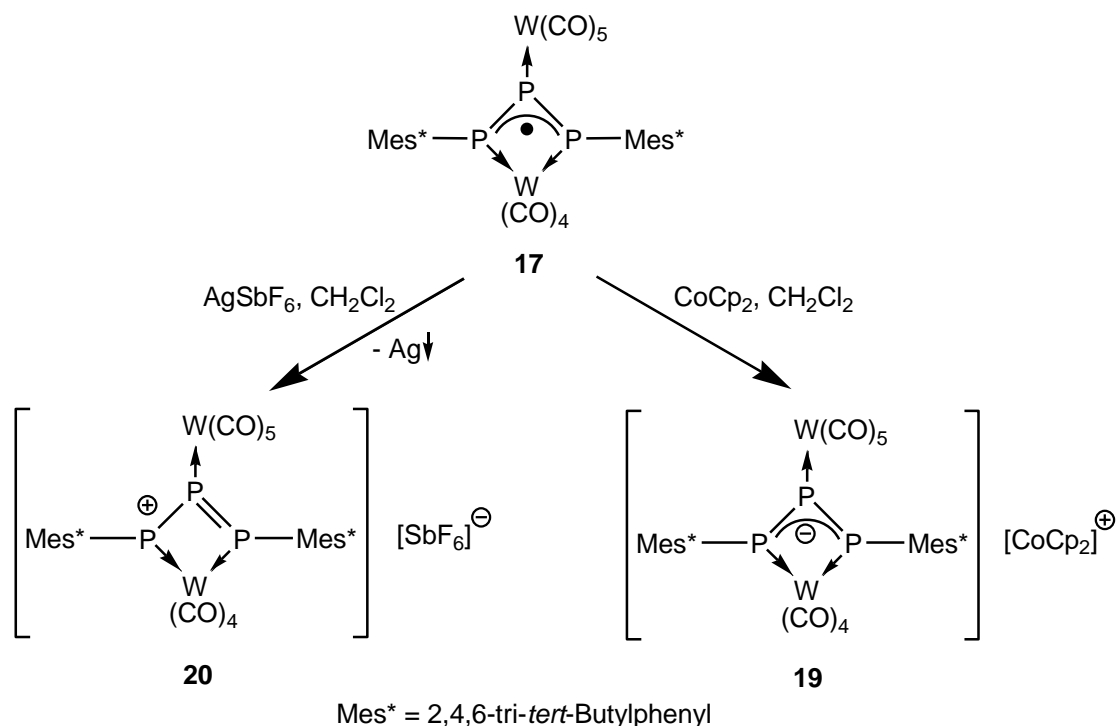
**Schema 36:** Die Photolyse von  $[\text{Cp}^*\text{E}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  ( $\text{E} = \text{P}, \text{As}$ ) in Gegenwart von  $\text{Mes}^*\text{P}=\text{PMes}^*$

**17** und **21** sind intensiv grün-schwarz gefärbte Verbindungen. Während **21** als Feststoff und in Lösung sehr empfindlich gegenüber Luft ist, kann **17** als Feststoff für mehrere Tage an der Luft aufbewahrt werden ohne Zersetzung zu zeigen. Neben **17** und **21** können durch dünnschichtchromatographische Auftrennung der Reaktionsmischungen die Komplexe  $[(\text{CO})_5\text{W}(\mu, \eta^1: \eta^1: \eta^1\text{-P}_3(\text{H})\text{Mes}^*_2)\text{W}(\text{CO})_4]$  (**18**) bzw.  $[(\text{CO})_5\text{W}(\eta^1\text{-Mes}^*\text{P}=\text{PMes}^*)]$  (**22**) erhalten werden, wobei es sich in beiden Fällen wahrscheinlich um Folgeprodukte von **17** bzw. **21** handelt (Schema 37). Als Folge des „Zerfalls“ von **21** wird **22** in der ungewöhnlicheren Z-Konfiguration gebildet.



**Schema 37:** Folgereaktionen von **17** und **21**

**17** und **18** wurden vollständig charakterisiert. Das ESR-Spektrum von **17** zeigt ein Dublett eines Triplets. Dieses Hyperfeinkopplungsmuster ist im Einklang mit der von *M. Sierka* mit DFT-Methoden berechneten Spindichtenverteilung in **17**. Elektrochemische Untersuchungen zeigen, dass die Reduktion von **17** bei einem Halbstufenpotential von  $E_{1/2}(\text{Red.}) = -0.81$  V stattfindet. Das Halbstufenpotential der Oxidation liegt bei  $E_{1/2}(\text{Ox.}) = 0.17$  V. In weiteren Reaktivitätsuntersuchungen wurde **17** durch  $\text{CoCp}_2$  bzw.  $\text{AgSbF}_6$  reduziert bzw. oxidiert, wobei der anionische Komplex  $[(\text{CO})_5\text{W}(\mu, \eta^1: \eta^1: \eta^1\text{-P}_3\text{Mes}^*_2)\text{W}(\text{CO})_4]^-$  mit  $[\text{CoCp}_2]^+$  als Gegenion (**19**) bzw. der kationische Komplex  $[(\text{CO})_5\text{W}(\mu, \eta^1: \eta^1: \eta^1\text{-P}_3\text{Mes}^*_2)\text{W}(\text{CO})_4]^+$  mit  $[\text{SbF}_6]^-$  als Gegenion (**20**) erhalten wurde (Schema 38).

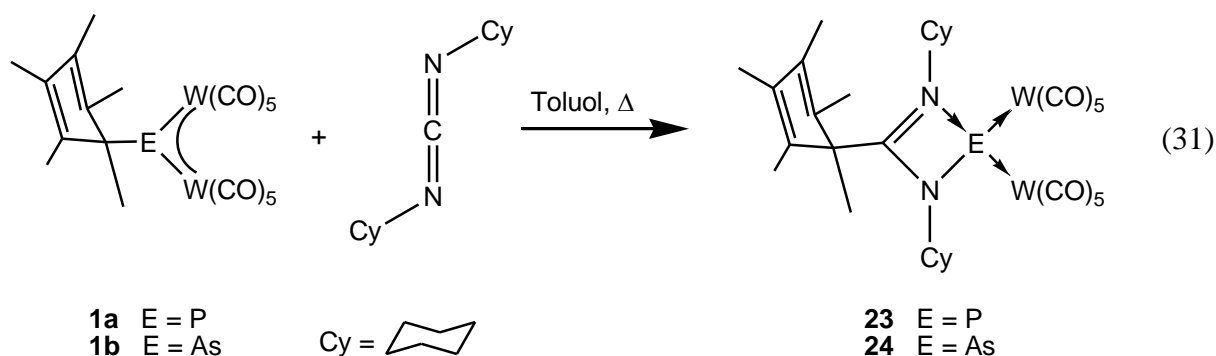


**Schema 38:** Reduktion und Oxidation von **17**

### 6.3 Die Reaktivität von $[\text{Cp}^*\text{E}\{\text{W(CO)}_5\}_2]$ (E = P, As) in Gegenwart von Dicyclohexylcarbodiimid (DCC)

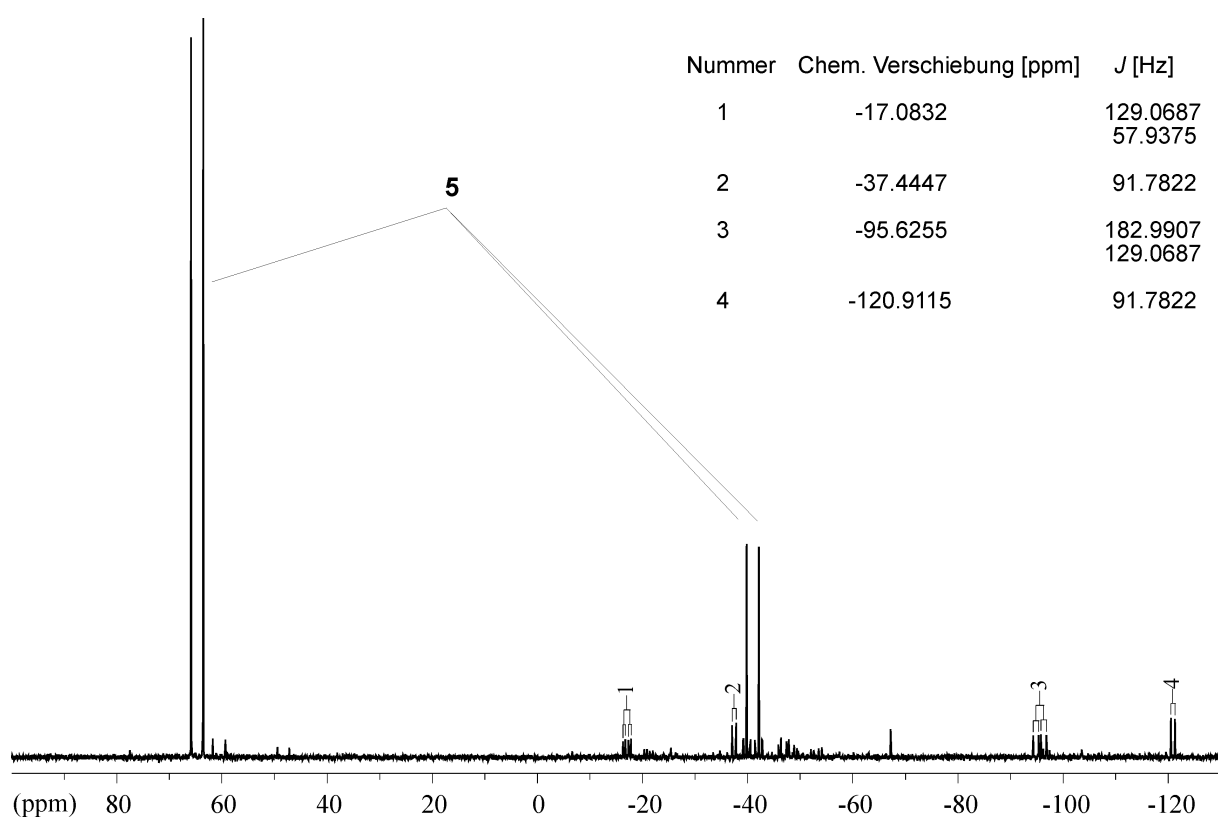
Im Verlauf der Arbeit sollte das Reaktionsverhalten von  $[\text{Cp}^*\text{E}\{\text{W(CO)}_5\}_2]$  (**1**) (E = P, As) gegenüber Carbodiimiden untersucht werden. Hierzu wurde Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) ausgewählt, da die Verbindung kommerziell erhältlich und einfach handhabbar ist.

Die Reaktion von **1** mit DCC verläuft unter Insertion des Carbodiimids in die Kohlenstoff-Element-Bindung in **1** (Gleichung (31)). Die dabei entstehenden isostrukturellen Verbindungen  $[\text{Cp}^*\text{C}(\text{NCy})_2\text{P}\{\text{W(CO)}_5\}_2]$  (**23**) und  $[\text{Cp}^*\text{C}(\text{NCy})_2\text{As}\{\text{W(CO)}_5\}_2]$  (**24**) wurden vollständig charakterisiert.

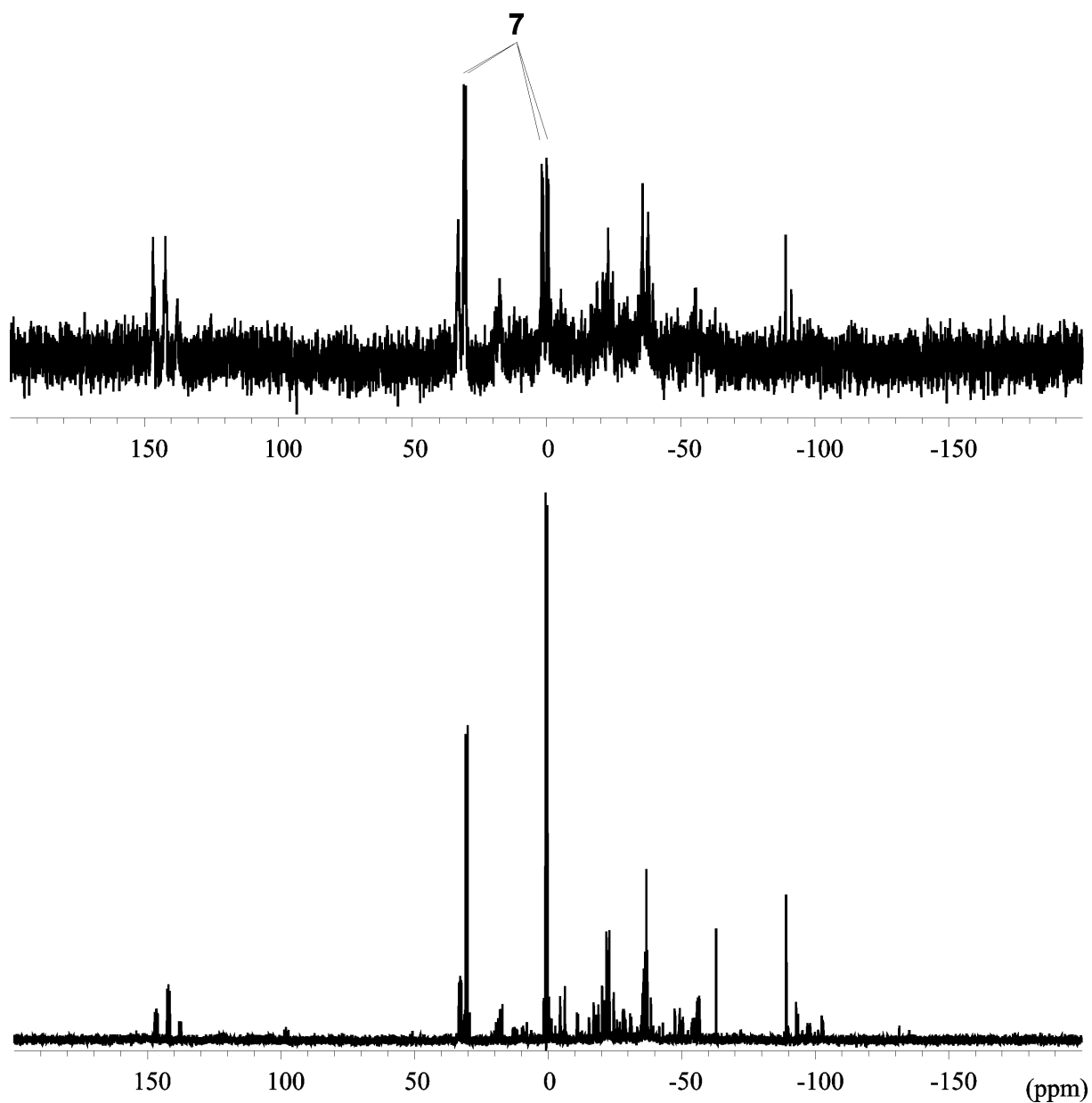


## 7 Anhang

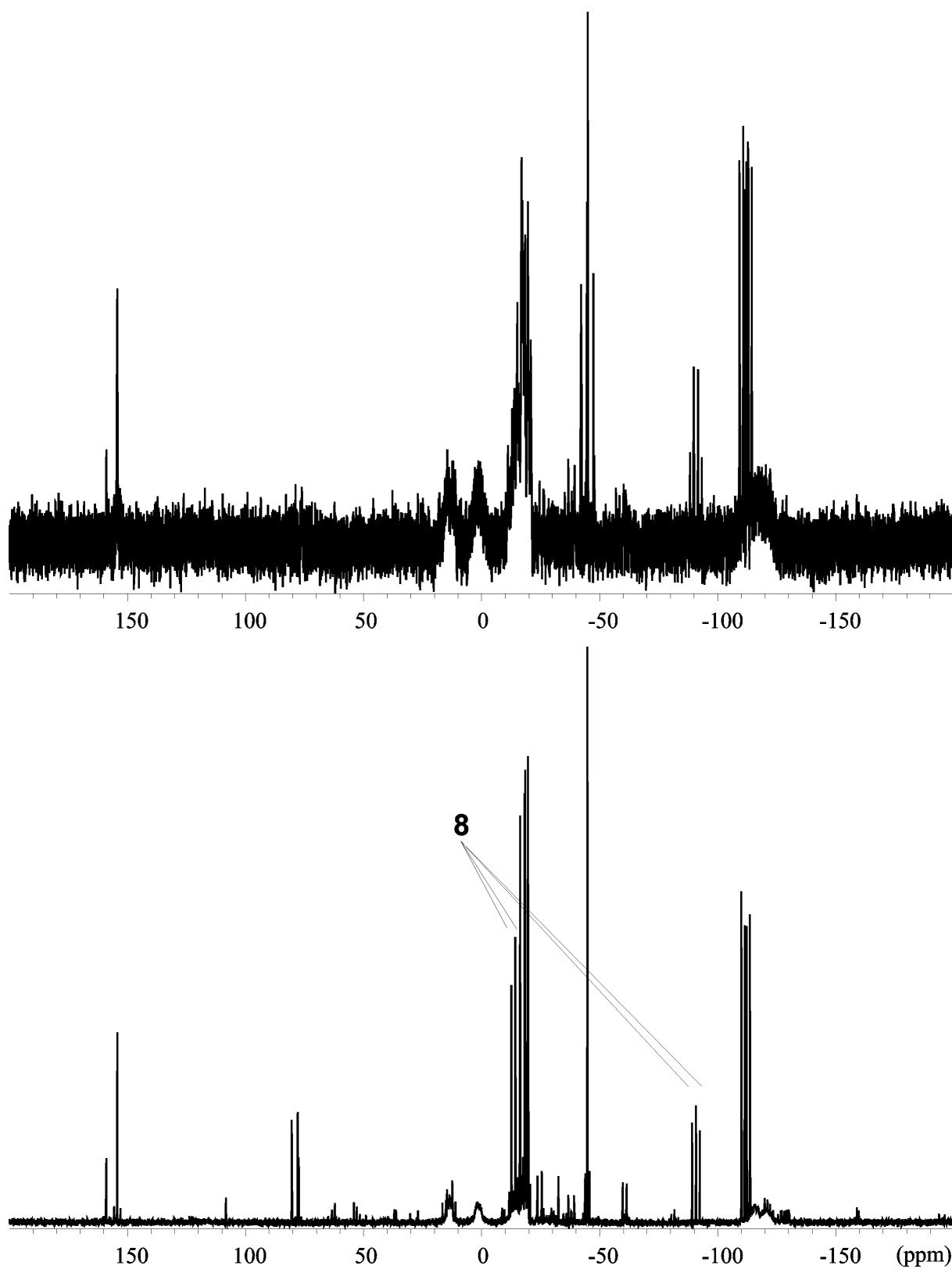
### 7.1 $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren von Reaktionsmischungen ausgewählter Umsetzungen



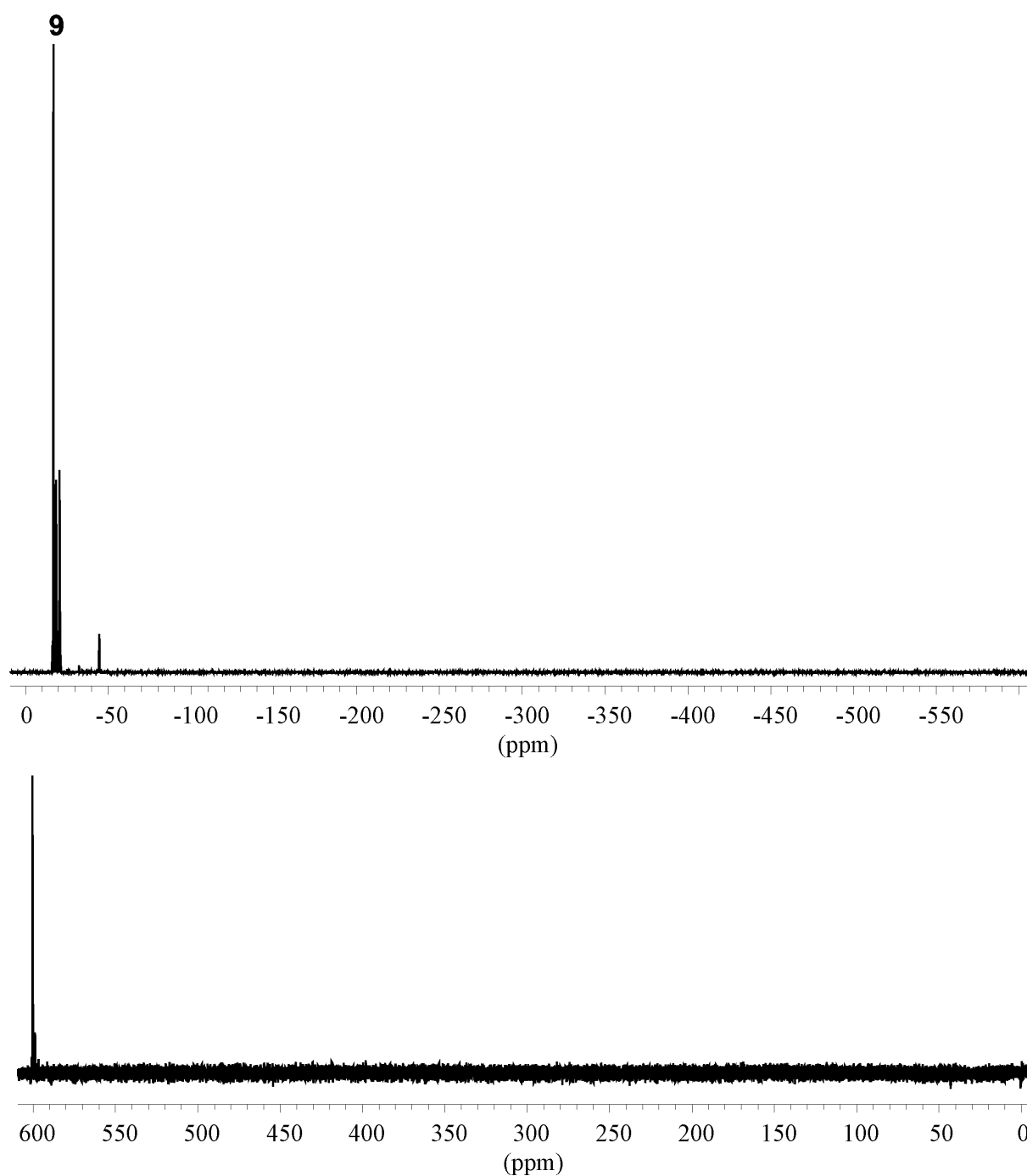
**Abbildung A 1:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Umsetzung von **1a** mit  $i\text{PrPH}_2$  zu **5** und weiteren P-haltigen Produkten ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 K).



**Abbildung A2:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - (unten) und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum (oben) der Thermolyse von **6** zu **7** und weiteren P-haltigen Produkten (Toluol- $\text{d}_8$ , 300 K).

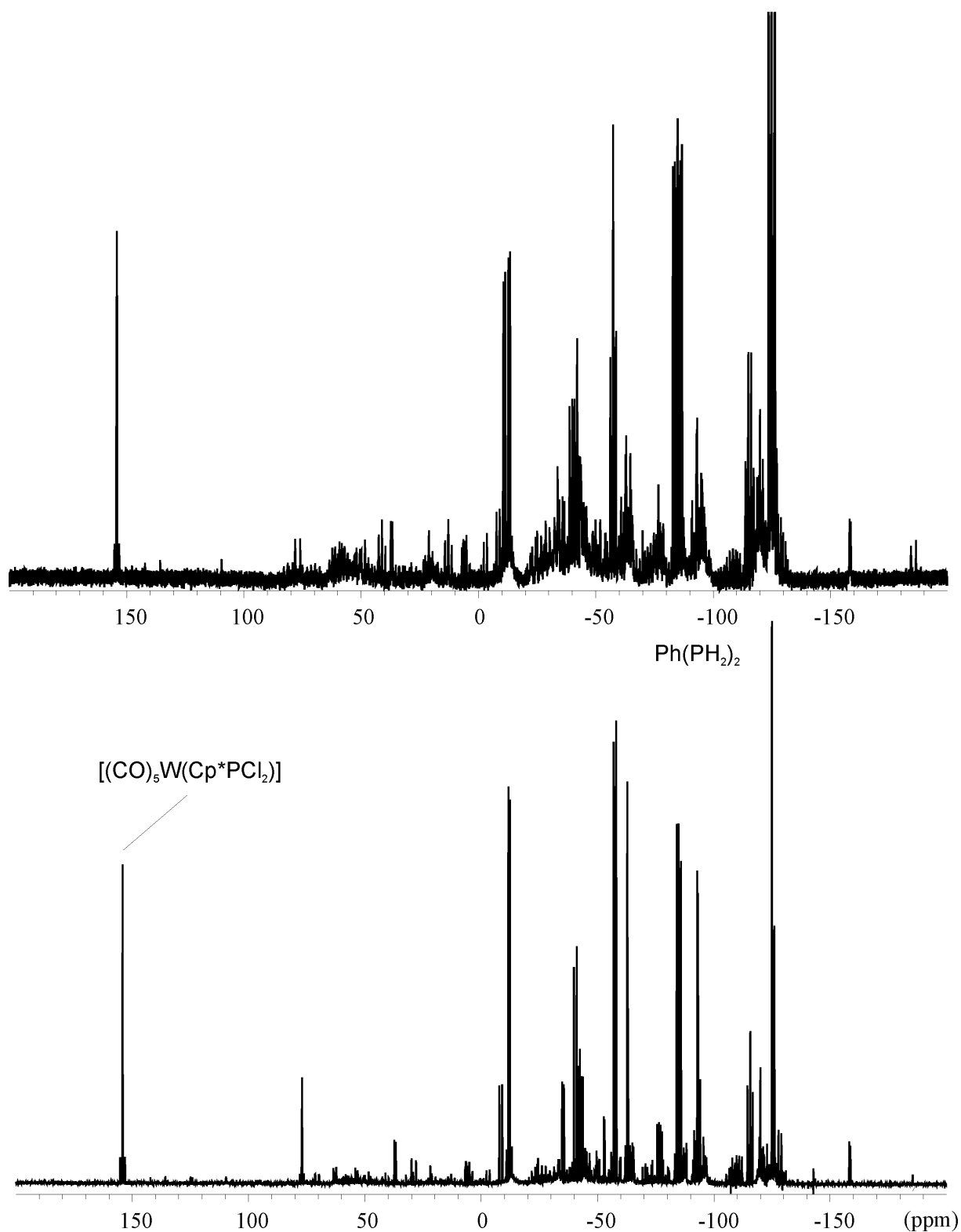


**Abbildung A3:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - (unten) und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum (oben) der Umsetzung von **1a** mit  $t\text{BuPH}_2$  zu **8** und weiteren P-haltigen Produkten ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 K).



**Abbildung A4:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - (unten) und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum (oben) der Umsetzung von **1b** mit  $t\text{BuPH}_2$  zu **9** und weiteren P-haltigen Produkten ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 K).





**Abbildung A5:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - (unten) und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum (oben) der Umsetzung von **1a** mit  $\text{Ph}(\text{PH}_2)_2$  zu **10** und weiteren P-haltigen Produkten ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 K).

## 7.2 Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

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

$\Delta$	Thermische Energie	
$\text{\AA}$	Angström [ $1 \cdot 10^{-10}$ m]	
$t\text{Bu}$	<i>tert</i> -Butyl	$-\text{C}(\text{CH}_3)_3$
Cp	Cyclopentadienyl	$-\text{C}_5\text{H}_5$
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl	$-\text{C}_5\text{Me}_5$
Cy	Cyclohexyl	$-\text{C}_6\text{H}_{11}$
DCC	Dicyclohexylcarbodiimid	$\text{Cy}-\text{N}=\text{C}=\text{N}-\text{Cy}$
E	Pentel: P, As	
Et	Ethyl	$-\text{CH}_2\text{CH}_3$
exc.	Überschuss	
G	Magnetische Flussdichte	
h	Stunde	
Hz	Hertz	
I	Stromstärke [A]	
IR	Infrarot	
m	milli [ $10^{-3}$ ]	
$\mu$	mikro [ $10^{-6}$ ]	
M	Metall	
Me	Methyl	$-\text{CH}_3$
Mes	Mesityl	2,4,6-trimethylphenyl
Mes*	Supermesityl	2,4,6-tri- <i>tert</i> -Butylphenyl
NMR	Kernmagnetische Resonanz	
Ph	Phenyl	$-\text{C}_6\text{H}_5$
pm	Picometer [ $1 \cdot 10^{-12}$ m]	
ppm	parts per million	
$i\text{Pr}$	<i>iso</i> -Propyl	$-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
R	Organischer Rest	
rt	Raumtemperatur	

---

s	Sekunde
Sdp	Siedepunkt
THF, thf	Tetrahydrofuran
U	Spannung [V]

### 7.3 Indizierung von NMR-Spektren

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

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

<b>1a</b>	$[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$
<b>1b</b>	$[\text{Cp}^*\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$
<b>2</b>	$[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2\{\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3\}]$
<b>3</b>	$[\text{Cp}^*\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2\{\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3\}]$
<b>4</b>	1,4,5,6,7-Pentamethyl-2-(trimethylaminboranyl)-3-bis(pentacarbonylwolfram)-2-phospha-3-arsa-bicyclo[2.2.1]hept-5-en
<b>5</b>	1,4,5,6,7-Pentamethyl-2-isopropyl-3-bis(pentacarbonylwolfram)-2,3-diphospha-bicyclo[2.2.1]hept-5-en
<b>6</b>	1,4,5,6,7-Pentamethyl-2-phenyl-3-bis(pentacarbonylwolfram)-2,3-diphospha-bicyclo[2.2.1]hept-5-en
<b>7</b>	1,4,5,6,7-Pentamethyl-2-phenyl-2,3-bis(pentacarbonylwolfram)-2,3-diphospha-bicyclo[2.2.1]hept-5-en
<b>8</b>	$[(\text{CO})_5\text{W}(\text{}^t\text{BuP}(\text{H})\text{P}(\text{H})\text{P}(\text{H})\text{}^t\text{Bu})\text{W}(\text{CO})_5]$
<b>9</b>	$[(\text{CO})_5\text{W}(\text{}^t\text{BuP}(\text{H})\text{As}(\text{H})\text{P}(\text{H})\text{}^t\text{Bu})\text{W}(\text{CO})_5]$
<b>10</b>	Bis[1,3-bis(pentacarbonylwolfram)-benzotriphosphol]
<b>11</b>	$[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}\{\text{P}^i\text{Pr}_2\text{H}\}]$
<b>12</b>	$[(\text{CO})_5\text{W}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{P}-\text{P}(\text{H})-\text{P}^i\text{Pr}_2)\text{W}(\text{CO})_5]$
<b>13</b>	$[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}\{\text{PEt}_3\}]$
<b>14</b>	$[\text{HP}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2\{\text{PEt}_3\}]$
<b>15</b>	$[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}\{\text{P}^i\text{Pr}_2\text{Me}\}]$
<b>16</b>	$[\text{HP}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2\{\text{P}^i\text{Pr}_2\text{Me}\}]$

<b>17</b>	$[(\text{CO})_5\text{W}(\mu, \eta^1: \eta^1: \eta^1\text{-P}_3\text{Mes}^*_2)\text{W}(\text{CO})_4]$
<b>18</b>	$[(\text{CO})_5\text{W}(\mu, \eta^1: \eta^1: \eta^1\text{-P}_3(\text{H})\text{Mes}^*_2)\text{W}(\text{CO})_4]$
<b>19</b>	$[\text{CoCp}_2]^+[(\text{CO})_5\text{W}(\mu, \eta^1: \eta^1: \eta^1\text{-P}_3\text{Mes}^*_2)\text{W}(\text{CO})_4]^-$
<b>20</b>	$[(\text{CO})_5\text{W}(\mu, \eta^1: \eta^1: \eta^1\text{-P}_3\text{Mes}^*_2)\text{W}(\text{CO})_4]^+[\text{SbF}_6]^-$
<b>21</b>	$[(\text{CO})_5\text{W}(\mu, \eta^1: \eta^1: \eta^1\text{-AsP}_2\text{Mes}^*_2)\text{W}(\text{CO})_4]$
<b>22</b>	$[(\text{CO})_5\text{W}(\eta^1\text{-Mes}^*\text{P}=\text{PMes}^*)]$
<b>23</b>	$[\text{Cp}^*\text{C}(\text{NCy})_2\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$
<b>24</b>	$[\text{Cp}^*\text{C}(\text{NCy})_2\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$
<b>A</b>	$[\{\text{Cp}^*\text{W}(\text{CO})_3\}\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}]$
<b>B</b>	$[(\text{CO})_3\text{W}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2)\text{P}(\text{H})\text{W}(\text{CO})_5]$
<b>C</b>	$[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{P}\rightarrow\text{W}(\text{CO})_5]$
<b>D</b>	$[\text{Cp}^*_2(\text{CO})_4\text{W}_2(\mu, \eta^2: \eta^1\text{-P}_2\{\text{W}(\text{CO})_5\})]$
<b>E</b>	$[\bullet\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$
<b>F</b>	$[\{\text{Cp}^*(\text{CO})_6\text{W}_2\}(\mu\text{-H})((\mu\text{-}\eta^1: \eta^1: \eta^1\text{-P}_2)\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2)]$
<b>G</b>	$[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{As}\rightarrow\text{W}(\text{CO})_5]$
<b>H</b>	$[\bullet\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$
<b>I</b>	$[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{W}(\eta^3\text{-As}_3)]$
<b>J</b>	$[(\text{Cp}^*\text{W})_2\{\text{W}(\text{CO})_3\}_2(\mu_3\text{-As})_4]$
<b>K</b>	$[(\text{Cp}^*\text{W})_2\{\text{W}(\text{CO})_3\}_2(\mu_3\text{-As})_3\{\mu_3\text{-AsW}(\text{CO})_5\}]$
<b>L</b>	$[\text{As}_2\{\text{W}(\text{CO})_5\}_3]$

## 8 Literaturverzeichnis

- [1] U. Schmidt, *Angew. Chem.* **1975**, 87, 535-540.
- [2] F. Mathey, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 285-296.
- [3] K. Lammertsma, *Top. Curr. Chem.* **2003**, 229, 95-119.
- [4] A. H. Cowley, R. L. Geerts, C. M. Nunn, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 6523-6524.
- [5] B. T. Sterenberg, K. A. Udachin, A. J. Carty, *Organometallics* **2001**, 20, 4463-4465.
- [6] B. T. Sterenberg, K. A. Udachin, A. J. Carty, *Organometallics* **2001**, 20, 2657-2659.
- [7] B. T. Sterenberg, A. J. Carty, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 617/618, 696-701.
- [8] G. Huttner, H.-D. Müller, A. Frank, H. Lorenz, *Angew. Chem.* **1975**, 87, 714-715.
- [9] G. Huttner, J. Borm, L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 263, C33-C36.
- [10] G. Huttner, H.-G. Schmid, *Angew. Chem.* **1975**, 87, 454-455.
- [11] R. Kroos, Dissertation, **1989**, Universität Bielefeld.
- [12] P. Jutzi, T. Wipparman, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 287, C5.
- [13] P. Jutzi, U. Meyer, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 326, C8.
- [14] P. Jutzi, G. Reumann, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 2237-2244.
- [15] P. Jutzi, R. Kroos, *Chem. Ber.* **1998**, 121, 1399.
- [16] H. Lang, M. Winter, M. Leise, O. Walter, L. Zsolnai, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 595-596.
- [17] O. C. Presly, M. Green, J. C. Jeffery, E. Leiner, M. Murray, C. A. Russell, M. Scheer, U. Vogel, *Chem. Comm.* **2006**, 4542-4544.
- [18] M. Scheer, D. Himmel, Brian P. Johnson, C. Kuntz, M. Schiffer, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 4045-4049. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 3971-3975.
- [19] P. Jutzi, N. Brusdeilins, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 476, C1-C5.
- [20] P. Jutzi, R. Kroos, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 390, 317-322.
- [21] M. Scheer, E. Leiner, P. Kramkowski, M. Schiffer, G. Baum, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 1917-1923.
- [22] M. Schiffer, M. Scheer, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 1855-1861.
- [23] M. Schiffer, E. Leiner, M. Scheer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1661-1663.
- [24] B. P. Johnson, M. Schiffer, M. Scheer, *Organometallics* **2000**, 19, 3404-3409.
- [25] M. Schiffer, Dissertation, **2000**, Universität Karlsruhe.
- [26] D. Himmel, Dissertation, **2004**, Universität Karlsruhe.

- 
- [27] C. Kuntz, Diplomarbeit, **2004**, Universität Karlsruhe.
- [28] M. Schiffer, M. Scheer, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3520-3523. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3413-3416.
- [29] K.-C. Schwan, A. Y. Timoskin, M. Zabel, M. Scheer, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 4900-4908.
- [30] U. Vogel, Dissertation, **2001**, Universität Karlsruhe.
- [31] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Vol. 101, **1995**.
- [32] M. J. M. Vlaar, F. J. J. de Kanter, M. Schakel, M. Lutz, A. L. Spek, K. Lammertsma, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617-618*, 311-317.
- [33] K.-C. Schwan, Dissertation, **2006**, Universität Regensburg.
- [34] O. Delacroix, A. C. Gaumont, *Curr. Org. Chem.* **2005**, *9*, 1851-1882.
- [35] W. Malisch, B. Klupfel, D. Schumacher, M. Nieger, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *661*, 95-110.
- [36] A. Simon, H. Borrmann, J. Horakh, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 1235-1240.
- [37] L. Weber, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1839-1906.
- [38] J. Borm, G. Huttner, O. Orama, L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *282*, 53-67.
- [39] E. Niecke, R. Pietsching, *Organometallics* **1996**, *15*, 891-893.
- [40] M. Baudler, K. Glinka, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1273-1297.
- [41] M. Baudler, D. Koch, B. Carlsohn, *Chem. Ber.* **1978**, *111*, 1217-1220.
- [42] M. Baudler, G. Reuschenbach, D. Koch, B. Carlsohn, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 1264-1271.
- [43] M. J. Aroney, I. E. Buys, M. S. Davies, T. W. Hambley, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 2827-2834.
- [44] M. Baudler, D. Düster, *Z. Naturforsch* **1987**, *42b*, 330.
- [45] R. Demuth, J. Grobe, *Z. Naturforsch* **1973**, *Teil B*, *28*, 219-220.
- [46] K. M. Abraham, J. R. Van Wazer, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *113*, 265-271.
- [47] M. Baudler, C. Gruner, H. Tschaebunin, J. Hahn, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 1739-1745.
- [48] M. Peruzzini, I. d. I. Rios, A. Romerosa, F. Vizza, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 593-608.
- [49] W. A. Herrmann, B. Koumbouris, E. Herdtweck, M. L. Ziegler, P. Weber, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 931-936.
- [50] A. Strube, J. Heuser, G. Huttner, H. Lang, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *356*, C9-C11.
- [51] R. G. Austin, G. Urry, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 3359-3360.

- [52] P. Le Floch, A. Marinetti, L. Ricard, F. Mathey, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2407-2410.
- [53] S. Ito, M. Kikuchi, M. Yoshifuji, A. J. Arduengo, I. I. I. Tatyana, A. Konovalova, L. D. Kispert, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4447-4451. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *40*, 4341-4345.
- [54] E. Niecke, A. Fuchs, F. Baumeister, M. Nieger, W. W. Schoeller, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 640-642. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 555-557.
- [55] N. G. Connelly, W. E. Geiger, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 877-910.
- [56] M. Yoshifuji, N. Shinohara, K. Toyota, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 7815-7818.
- [57] L. Mahe, J.-C. Barthelat, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 6819-6827.
- [58] M. Yoshifuji, T. Hashida, N. Inamoto, K. Hirotsu, T. Horiuchi, T. Higuchi, K. Ito, S. Nagase, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1985**, *24*, 211-212. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1985**, *97*, 230-231.
- [59] E. Niecke, B. Kramer, M. Nieger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1989**, *28*, 215-217. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1989**, *101*, 217-219.
- [60] H. Lang, O. Orama, G. Huttner, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *291*, 293-309.
- [61] C. N. Rowley, G. A. DiLabio, S. T. Barry, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1983-1991.
- [62] W. P. Fehlhammer, W. A. Herrmann, K. Öfele, G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, Band III, 3. Auflage, Vol. 3*, **1981**.
- [63] <http://www.shef.ac.uk/chemistry/chemputer/isotopes.html>.
- [64] M. Krejčík, M. Daněk, F. Hart, *J. Electroanal. Chem.* **1991**, *317*, 179-187.
- [65] D. E. Pearson, M. G. Frazer, V. S. Frazer, L. C. Washburn, *Synthesis* **1976**, 621.
- [66] M. Yoshifuji, I. Shima, N. Inamoto, K. Hirotsu, T. Higuchi, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4587-4589.
- [67] K. Bourumeau, A.-C. Gaumont, J.-M. Denis, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *529*, 205-213.
- [68] W. A. Herrmann, G. Brauer, *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry, Vol. 3*, **1996**.
- [69] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, *J. Appl. Cryst.* **1993**, *26*, 343-350.
- [70] G. Sheldrick, „*SHELXS-97 - A Program for the Solution of Crystal Structures*“ **1986**.
- [71] G. Sheldrick, „*SHELXL-97 - A Program for the Refinement of Crystal Structures*“, Göttingen, **1997**.
- [72] D. T. Cromer, J. B. Mann, *Acta Crystallogr.* **1968**, *24A*, 321ff.



- 
- [73] P. Debye, *Ann. Phys.* **1913**, 43, 49ff.
- [74] I. Waller, *Ann. Phys.* **1927**, 81, 154ff.
- [75] E. Keller, „*SCHAKAL99 – A Fortran Program for Graphical Representation of Molecular Graphics*“, Universität Freiburg, **1997**.
- [76] P. v. d. Sluis, A. L. Spek, *Acta Crystallogr.* **1990**, A46, 194.

## Danken möchte ich an dieser Stelle

- Herrn Prof. Dr. M. Scheer für die interessante Aufgabenstellung und die jederzeit gute Unterstützung dieser Arbeit
- Den Mitarbeitern des Lehrstuhls für das angenehme Arbeitsklima und die Hilfsbereitschaft in allen Bereichen
- Andrea Schindler und Ulf Vogel für das gründliche Korrekturlesen der Arbeit
- Meinem Schwerpunktpraktikanten Markus Stubenhofer für sein engagiertes Mitwirken an den präparativen Arbeiten
- Herrn Dr. Burgemeister, Fritz Kastner, Annette Schramm und Georgine Stühler aus der NMR-Abteilung für die Aufnahme der NMR-Spektren
- Herrn Dr. Zabel und Sabine Stempfhuber aus der kristallographischen Abteilung für die Röntgenstrukturanalysen
- Herrn Prof. Dr. E. Lang für die Aufnahme der ESR-Spektren
- Dr. Alexey Y. Timoshkin und Dr. Marek Sierka für die DFT-Rechnungen
- Michael Linseis für die elektrochemischen Messungen
- Herrn Söllner und Herrn Kiermaier für die Aufnahme der Massenspektren
- Besonderen Dank gilt den Glasbläsern für die Reparatur meines Glasbruchs, sowie den Mitarbeitern der Feinmechanik-Werkstatt und der Elektronik-Werkstatt an der Universität Regensburg für diverse Sonderanfertigungen
- Den Mitarbeitern Karin Kilgert, Thomas Schottenhammer, Elisabeth Ederer, Petra Lugauer, Walter Meier, Manfred Muschiol, Naziha Muschiol und Barbara Treitinger
- Der Sub-Arbeitsgruppe von Herrn Dr. Joachim Wachter und seinen Oberpfälzern Patrick Schwarz, Michael Pronold und Andreas Biegerl für die Überwindung sprachlicher Barrieren
- Meinem Labormitbewohner und Bierwart des AK Scheer Stefan Almstätter für die relaxte Arbeitsatmosphäre
- Den Computer Administratoren Hannes Krauss und Michael Bodensteiner
- Der „Karlsruher Truppe“ Kalle, Gábor, Laurence, Ulf, Ari, Roger, Brian, Shining für die vielen Diskussionen über chemische und alltägliche Probleme
- Den treuen Anhängern der AK Scheer Bierrunde Conny, Andrea, Ari, Thoms, Oime, Schotti, Rasta, Bodi, Fabi, Bigi, Miriam, Hut, Efendi, Patrick, Welschi (zufällige Reihenfolge) für die schönen Abende
- Meiner Mitbewohnerin Ariane für die sehr schöne Zeit in der WG
- Meiner Familie für die Unterstützung während meiner gesamten Studienzzeit
- Andrea Schindler für die Unterstützung, Geduld und Liebe.

