

# **Zum Reaktionsverhalten verbrückender Pentelidenkomplexe**

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



**DISSERTATION**

von  
Diplom-Chemiker  
**Markus Stubenhofer**  
aus Arrach

**Regensburg 2012**

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 2008 bis November 2012 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Regensburg unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Manfred Scheer angefertigt.

Promotionsgesuch eingereicht am: 27.11.2012

Tag der mündlichen Prüfung: 21.12.2012

Vorsitzender: Prof. Dr. R. Wolf

Prüfungsausschuss: Prof. Dr. M. Scheer

Prof. Dr. H. Brunner

Prof. Dr. F.-M. Matysik





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.

Markus Stubenhofer

*Meinen Eltern gewidmet*

# INHALTSVERZEICHNIS

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG .....</b>	<b>1</b>
1.1	Phosphinidene und deren höhere Homologe .....	1
1.1.1	Freie Phosphinidene .....	1
1.1.2	Terminale Phosphinidene .....	2
1.1.3	Verbrückende Pentelidenkomplexe .....	4
1.2	Reaktionsverhalten von $[\text{Cp}^*\text{E}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ ( $\text{E} = \text{P}, \text{As}$ ) .....	6
1.2.1	Eigenschaften von $[\text{Cp}^*\text{E}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (1a/b) .....	6
1.2.2	$\text{Cp}^*$ -Wanderung .....	8
1.2.3	$\text{Cp}^*$ -Eliminierung .....	9
1.2.4	$\text{Cp}^*$ -Ringerweiterung .....	12
<b>2</b>	<b>AUFGABENSTELLUNG .....</b>	<b>13</b>
<b>3</b>	<b>ERGEBNISSE UND DISKUSSION .....</b>	<b>14</b>
3.1	Die Reaktivität von $[\text{Cp}^*\text{E}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ ( $\text{E} = \text{P}, \text{As}$ ) mit $(\text{sMes})\text{P}=\text{P}(\text{sMes})$ .....	14
3.1.1	Quantenchemische Rechnungen zu 2a, 3a und 4a .....	15
3.1.2	Oxidation von $[(\text{CO})_5\text{W}(\mu, \eta^1: \eta^1: \eta^1\text{-P}_3(\text{sMes})_2)\text{W}(\text{CO})_4]$ (2a) .....	17
3.1.3	Reaktivität von $[(\text{CO})_5\text{W}(\mu, \eta^1: \eta^1: \eta^1\text{-P}_2\text{As}(\text{sMes})_2)\text{W}(\text{CO})_4]$ (2b) .....	21
3.1.3.1	Quantenchemische Rechnungen zu 2b .....	23
3.1.3.2	ESR Untersuchen zu 2b .....	24
3.1.3.3	Reduktion von $[(\text{CO})_5\text{W}(\mu, \eta^1: \eta^1: \eta^1\text{-P}_2\text{As}(\text{sMes})_2)\text{W}(\text{CO})_4]$ (2b) .....	26
3.1.3.4	Oxidation von $[(\text{CO})_5\text{W}(\mu, \eta^1: \eta^1: \eta^1\text{-P}_2\text{As}(\text{sMes})_2)\text{W}(\text{CO})_4]$ (2b) .....	28
3.2	Reaktivität von $[\text{Cp}^*\text{E}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ ( $\text{E} = \text{P}, \text{As}$ ) gegenüber ionischen Nukleophilen ....	29
3.2.1	Bildung von Lewis-Säure/Base-Addukten .....	30
3.2.1.1	Allgemeine Durchführung der Reaktionen .....	30
3.2.1.2	Spektrometrische und Spektroskopische Untersuchungen .....	31
3.2.1.3	Kristallstrukturuntersuchungen .....	34
3.2.2	Spezielle Nukleophile mit Folgereaktionen .....	38
3.2.2.1	Die Reaktion von $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (1a) mit Cobaltocen ( $\text{Cp}_2\text{Co}$ ) .....	38
3.2.2.2	Diskussion des Reaktionsverlaufs .....	42
3.2.2.3	Die Reaktion von $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (1a) mit $\text{KH}$ .....	43
3.2.2.4	Die Reaktion von $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (1a) mit lithiierten Phosphanen .....	44
3.2.2.5	Die Reaktion von 1a mit $[\text{Na}(\text{thf})_3][\text{P}_3\text{Nb}(\text{ODipp})_3]$ .....	48

3.3	Die Reaktivität von $[\text{Cp}^*\text{E}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (E = P, As) mit $\text{Cp}^*\text{PH}_2$ .....	53
3.3.1	Umsetzung von $[\text{Cp}^*\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (1b) mit $\text{Cp}^*\text{PH}_2$ .....	54
3.3.2	Umsetzung von $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (1a) mit $\text{Cp}^*\text{PH}_2$ .....	57
3.3.3	Diskussion des Reaktionsverlaufs.....	59
3.4	Reaktivität von 1a/b gegenüber Carbenen, Carbenkomplexen und deren höhere Homologe.....	64
3.4.1	Reaktivität mit NHC-Carbenen.....	64
3.4.1.1	Umsetzung von 1a mit $^{\text{Dipp}}(\text{NHC})$ .....	64
3.4.1.2	Umsetzung von 1b mit $^{\text{Dipp}}(\text{NHC})$ .....	66
3.4.1.3	Umsetzung von 1a mit $^{\text{Me}}(\text{NHC})$ .....	67
3.4.1.4	Umsetzung von 1b mit $^{\text{Me}}(\text{NHC})$ .....	68
3.4.1.5	Umsetzung von 1b mit dem in situ generierten $\text{CH}_2$ -Carben.....	71
3.4.1.6	Umsetzung von 1a mit $[\text{Cp}_2\text{Ta}=\text{CH}_2(\text{Me})]$ .....	73
3.4.2	Reaktivität von 1a gegenüber der höheren Homologe des Carbens.....	75
3.4.2.1	Umsetzungen von 1a mit $\text{Si}[(\text{NCH}_2^t\text{Bu})_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-1,2}]$ .....	75
3.4.2.2	Umsetzungen von 1a mit $[\text{PhC}(\text{N}^t\text{Bu})_2]\text{SiCl}$ .....	77
3.4.2.3	Umsetzungen von 1a mit $\text{Cp}^*\text{GeCl}$ .....	77
<b>4</b>	<b>EXPERIMENTELLER TEIL</b> .....	<b>79</b>
4.1	Allgemeines .....	79
4.1.1	Arbeitstechnik .....	79
4.1.2	Spektroskopie.....	79
4.1.3	Ergebnisse quantenchemische Rechnungen.....	80
4.2	Ausgangssubstanzen .....	80
4.2.1	Darstellung von $\text{Na}_2[\text{W}_2(\text{CO})_{10}]$ .....	80
4.2.2	Darstellung von $\text{Cp}^*\text{Li}$ .....	81
4.2.3	Darstellung von $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Li}$ .....	81
4.2.4	Darstellung von $\text{Cp}^*\text{PCl}_2$ .....	82
4.2.5	Darstellung von $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{PCl}_2$ .....	82
4.2.6	Darstellung von $\text{Cp}^*\text{AsCl}_2$ .....	82
4.2.7	Darstellung von $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{AsCl}_2$ .....	83
4.2.8	Darstellung von $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (1a).....	83
4.2.9	Darstellung von $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (1c) .....	84
4.2.10	Darstellung von $[\text{Cp}^*\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (1b).....	84
4.2.11	Darstellung von $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (1d).....	85

4.3	Reaktionen der Radikale 2a und 2b .....	86
4.3.1	Darstellung von 4a und 5a .....	86
4.3.2	Darstellung von 2b und 9b .....	86
4.3.3	Darstellung von 3b .....	88
4.3.4	Darstellung von 4b .....	88
4.4	Reaktionen von 1a und 1b mit Nukleophilen.....	89
4.4.1	Allgemeine Darstellung der Lewis-Säure/Base-Addukte .....	89
4.4.1.1	Darstellung von $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2\text{F}]^- [\text{K}(18\text{-Krone-6})]^+$ (10a) .....	89
4.4.1.2	Darstellung von $[\text{Cp}^*\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2\text{F}]^- [\text{K}(18\text{-Krone-6})]^+$ (10b).....	90
4.4.1.3	Darstellung von $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2\text{Cl}]^- [\text{PPh}_4]^+$ (11a) .....	91
4.4.1.4	Darstellung von $[\text{Cp}^*\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2\text{Cl}]^- [\text{PPh}_4]^+$ (11b) .....	91
4.4.1.5	Darstellung von $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2\text{Br}]^- [\text{PPh}_4]^+$ (12a).....	92
4.4.1.6	Darstellung von $[\text{Cp}^*\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2\text{Br}]^- [\text{PPh}_4]^+$ (12b) .....	93
4.4.1.7	Darstellung von $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2\text{I}]^- [\text{K}(18\text{-Krone-6})]^+$ (13b).....	93
4.4.1.8	Darstellung von $[\text{Cp}^*\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2\text{I}]^- [\text{K}(18\text{-Krone-6})]^+$ (13b) .....	94
4.4.1.9	Darstellung von $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2\text{OH}]^- [\text{HNEt}_3]^+$ (14a) .....	94
4.4.1.10	Darstellung von $[\text{Cp}^*\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2\text{OH}]^- [\text{HNEt}_3]^+$ (14b).....	94
4.4.1.11	Darstellung von $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2\text{NH}_2]^- [\text{Na}(18\text{-Krone-6})]^+$ (15a) .....	95
4.4.1.12	Darstellung von $[\text{Cp}^*\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2\text{NH}_2]^- [\text{Na}(18\text{-Krone-6})]^+$ (15b).....	96
4.4.1.13	Darstellung von $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2\text{N}_3]^- [\text{Na}(18\text{-Krone-6})]^+$ (16a) .....	96
4.4.1.14	Darstellung von $[\text{Cp}^*\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2\text{N}_3]^- [\text{Na}(18\text{-Krone-6})]^+$ (16b).....	97
4.4.1.15	Darstellung von $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2\text{Bu}]^- [\text{Li}(\text{thf})_4]^+$ (17a).....	97
4.4.1.16	Darstellung von $[\text{Cp}^*\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2\text{Bu}]^- [\text{Li}(\text{thf})_4]^+$ (17b) .....	98
4.4.1.17	Darstellung von $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2\text{CN}]^- [\text{NBu}_4]^+$ (18a) .....	99
4.4.1.18	Darstellung von $[\text{Cp}^*\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2\text{CN}]^- [\text{NBu}_4]^+$ (18b).....	99
4.4.2	Umsetzung von $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ mit $\text{Cp}_2\text{Co}$ .....	100
4.4.3	Umsetzung von $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ mit $\text{KH}$ .....	101
4.4.4	Umsetzung von $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ mit $\text{LiPH}_2$ .....	102
4.4.5	Umsetzung von $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ mit $\text{LiPPh}_2$ .....	103
4.4.6	Darstellung von $\text{Na}(18\text{-Krone-6})(\text{thf})_2[\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2\text{Cp}^*\text{P}_4\text{-Nb}(\text{ODipp})_3]$ (27) .....	104
4.5	Reaktionen mit $\text{Cp}^*\text{PH}_2$ .....	106
4.5.1	Darstellung von 28b .....	106
4.5.2	Darstellung von 29b .....	107
4.5.3	Darstellung von 30a .....	107

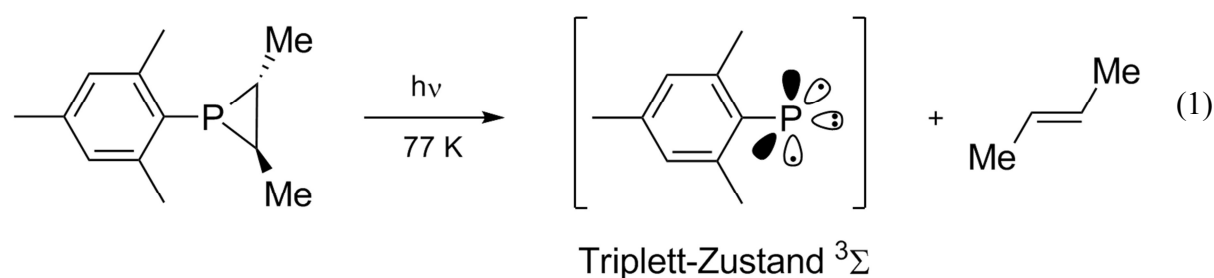
4.6	Reaktionen von 1a und 1b mit Carbenen und deren höhere Homologe .....	110
4.6.1	Darstellung von $^{Dipp}(\text{NHC})\text{H}^+[\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2\text{PC}_{10}\text{H}_{14}]^-$ (31a) .....	110
4.6.2	Darstellung von $^{Dipp}(\text{NHC})\text{H}^+[\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2\text{AsC}_{10}\text{H}_{14}]^-$ (31b) .....	111
4.6.3	Darstellung von $^{Me}(\text{NHC})\text{H}^+[\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2\text{PC}_{10}\text{H}_{14}]^-$ (32a).....	112
4.6.4	Darstellung von $^{Me}(\text{NHC})\text{AsH}(\text{W}(\text{CO})_5)_2$ (33).....	113
4.6.5	Darstellung von $[\text{Cp}^*\text{As}(\text{CH}_2)\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (34).....	113
4.6.6	Darstellung von $[\text{Cp}^*\text{P}(\text{CH})(\text{Cp}_2\text{Ta})\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (35) .....	114
4.6.7	Umsetzung von $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (1a) mit Silylenen.....	115
4.6.7.1	Umsetzung von $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (1a) mit N,N-Bis(2,2-dimethylpropyl)-benzimidazolin-2-ylidene.....	115
4.6.7.2	Umsetzung von $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (1a) mit $[\text{PhC}(\text{N}^t\text{Bu})_2]\text{SiCl}$ .....	115
4.6.8	Umsetzung von $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (1a) mit $\text{Cp}^*\text{GeCl}$ .....	116
4.6.9	Umsetzung von $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (1a) mit $\text{Cp}^*\text{SnCl}$ .....	116
<b>5</b>	<b>KRISTALLSTRUKTURUNTERSUCHUNGEN .....</b>	<b>117</b>
5.1	Allgemeines .....	117
<b>6</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG .....</b>	<b>141</b>
6.1	Eigenschaften und Reaktivität der radikalischen Verbindungen $[(\text{CO})_5\text{W}(\mu, \eta^1: \eta^1: \eta^1 - \text{P}_2\text{E}(\text{sMes})_2) - \text{W}(\text{CO})_4]$ (E = P, As) .....	141
6.2	Umsetzungen von $[\text{Cp}^*\text{E}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (E = P, As) mit verschiedenen Nukleophilen ...	143
6.3	Reaktivität von $[\text{Cp}^*\text{E}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (E = P, As) gegenüber $\text{Cp}^*\text{PH}_2$ .....	147
6.4	Die Reaktivität von $[\text{Cp}^*\text{E}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (E = P, As) in Gegenwart von Carbenen und deren höhere Homologe .....	149
<b>7</b>	<b>ANHANG .....</b>	<b>151</b>
7.1	Theoretische Rechnungen .....	151
7.2	Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen .....	156
7.3	Indizierung von NMR Spektren .....	157
7.4	Indizierung von IR Spektren .....	157
7.5	Verzeichnis von nummerierten Verbindungen .....	157
7.6	Literaturverzeichnis .....	161

# 1 Einleitung

## 1.1 Phosphinidene und deren höhere Homologe

### 1.1.1 Freie Phosphinidene

Niedrig koordinierte Verbindungen sind ein sehr interessantes und sich schnell entwickelndes Feld in der Hauptgruppenelementchemie. Eine große Anzahl an Carbenen<sup>[1,2,3,4,5,6]</sup>, Silylenen<sup>[7]</sup> und Germylenen<sup>[8]</sup> wurde in den letzten Jahrzehnten dargestellt und deren Eigenschaften untersucht. Einige dieser Verbindungen finden breite Anwendung in der Katalyse.<sup>[9]</sup> Analog zu den besser bekannten Carbenen, sind Phosphinidene (IUPAC-Name: Phosphanylidene; R–P) ebenfalls Sechs-Elektronen-Spezies, die aber nur einen Substituenten tragen. Zwischen Kohlenstoff und Phosphor lassen sich einige Ähnlichkeiten feststellen, weswegen Phosphor auch als anorganischer Kohlenstoff bezeichnet wird.<sup>[10]</sup> Die Phosphor-Kohlenstoff-Schrägbeziehung beruht darauf, dass beide Elemente ähnliche Elektronenakzeptor- und Elektronendonoreigenschaften aufweisen. Anhand der UV-Absorption und des magnetischen Circular dichroismus konnte bei Phosphininderivaten gezeigt werden, dass Phosphor zwar eine etwas geringere s-Elektronegativität als Kohlenstoff hat, aber seine effektive p-Elektronegativität sogar höher ist.<sup>[11]</sup> Trotz dieser Ähnlichkeit ist es, im Gegensatz zu den Carbenen, bis heute nicht gelungen, stabile freie Phosphinidene zu isolieren. Erste Versuche diese Verbindungen durch thermische Zersetzung von Cyclophosphanen (R–P)<sub>n</sub> oder durch Reduktion von Dihalogenphosphanen mit Alkalimetallen darzustellen, schlugen fehl.<sup>[12]</sup> Eine erfolgreichere Methode war die Freisetzung durch Photolyse aus Phosphiranen<sup>[13]</sup>, Phospholen<sup>[13]</sup>, Phosphabisaziden<sup>[14]</sup> und Diphosphenen.<sup>[15]</sup> Das erste Mal gelang es Gaspar und dessen Mitarbeitern 1994 Mesitylphosphiniden durch Bestrahlung von Mesitylphosphiran mittels ESR Spektroskopie nachzuweisen (Gleichung (1)).<sup>[16]</sup>



Aufgrund des Triplett-Grundzustandes der alkyl- bzw. arylsubstituierten Phosphinidene ist es nicht verwunderlich, dass diese Verbindungen nicht nur sehr reaktiv und damit schwer zugänglich, sondern auch für synthetische Anwendungen dadurch wenig geeignet sind. Der Energieunterschied zwischen Singulett- und Triplett-Grundzustand ( $\Delta E_{ST}$ ) hängt jedoch stark vom Substituenten ab. Der experimentell bestimmte Energieunterschied ( $\Delta E_{ST} = {}^3\Sigma^- - {}^1\Delta$ ) für H–P beträgt 22 kcal/mol.<sup>[17]</sup> Theoretische Rechnungen ergeben etwas höhere Werte von 28 kcal/mol bis 41 kcal/mol, abhängig von der verwendeten Methode und Basissatz (QCISD(T)/6–311++G(3df, 2p)<sup>[18]</sup>, MP2/LanL2DZ).<sup>[19]</sup> Im Vergleich zur Stammverbindung beeinflussen Alkyl- oder Arylsubstituenten  $\Delta E_{ST}$  kaum, denn der Wert für Ph–P beträgt 24 kcal/mol.<sup>[20,21]</sup> Andererseits kann durch Amin- und Phosphansubstituenten der Energieunterschied so verringert werden, dass der Singulett Grundzustand bevorzugt wird. Trotzdem konnte bis heute noch kein stabiles freies Phosphinidenmolekül isoliert werden.

### 1.1.2 Terminale Phosphinidene

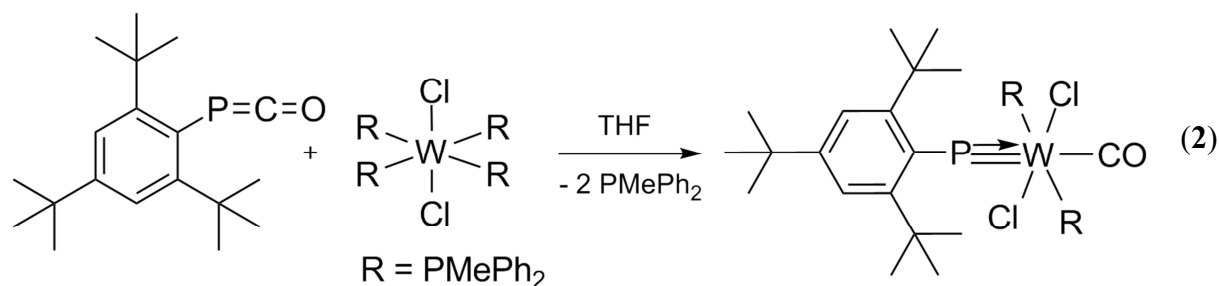
Mehr Erfolg hatte man bei der Isolierung von Phosphinidenkomplexen durch Koordination an Übergangsmetallfragmente. Bei der Koordination an nur ein Komplexfragment unterscheidet man zwischen zwei Strukturtypen, den mit gewinkelter **A** und den mit linearer **B** Anordnung.



**Abbildung 1:** Mögliche Strukturtypen terminaler Phosphinidene.

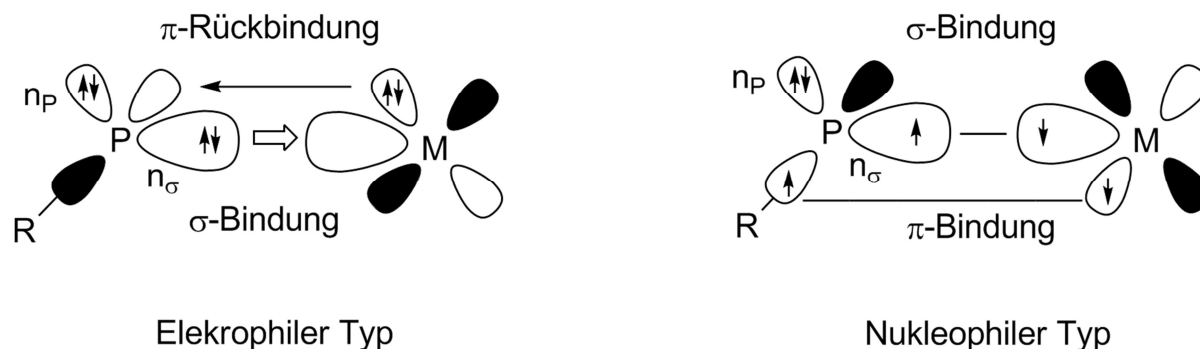
Der erste, durch Einkristallstrukturanalyse charakterisierte, gewinkelte Phosphinidenkomplex  $[\text{Cp}_2\text{Mo}=\text{P}(\text{sMes})]$  wurde im Arbeitskreis Lappert 1987 synthetisiert.<sup>[22]</sup> In den darauf folgenden Jahren wurden viele weitere Beispiele mit Molybdän<sup>[23,24]</sup>, Tantal<sup>[25,26,27]</sup>, Uran<sup>[28]</sup> und Zirkonium<sup>[29,30,31,32]</sup> mit unterschiedlichen Liganden dargestellt. Für lineare terminale Phosphinidene gibt es deutlich weniger Beispiele. Der erste lineare Komplex wurde von Cowley 1990 durch Umsetzung eines Phosphaketens mit  $[\text{WCl}_2(\text{PMePh}_2)_4]$  dargestellt (Gleichung (2)).<sup>[33]</sup> Zur Stabilisierung dieser Komplexe benötigt man entweder sterisch anspruchsvolle Reste am Phosphoratom oder am Metall, um die entstehende sehr reaktive Metall-Phosphorbindung zu schützen.





Ein anderer Zugangsweg für terminale Phosphinidene mit sterisch weniger anspruchsvollen Resten führt über geeignete komplexierte Vorstufen wie 7-Phosphanorbornadien<sup>[34,35]</sup> oder Phosphepine.<sup>[36]</sup> Durch Kupfer katalysierte oder thermische Aktivierung wurden die intermediär gebildeten Phosphinidenintermediate für [2+1] oder [4+1] Cycloadditionsreaktionen verwendet um zahlreiche phosphorhaltige Zyklen und kondensierte Ringverbindungen zu synthetisieren.<sup>[37,38,39,40,41]</sup>

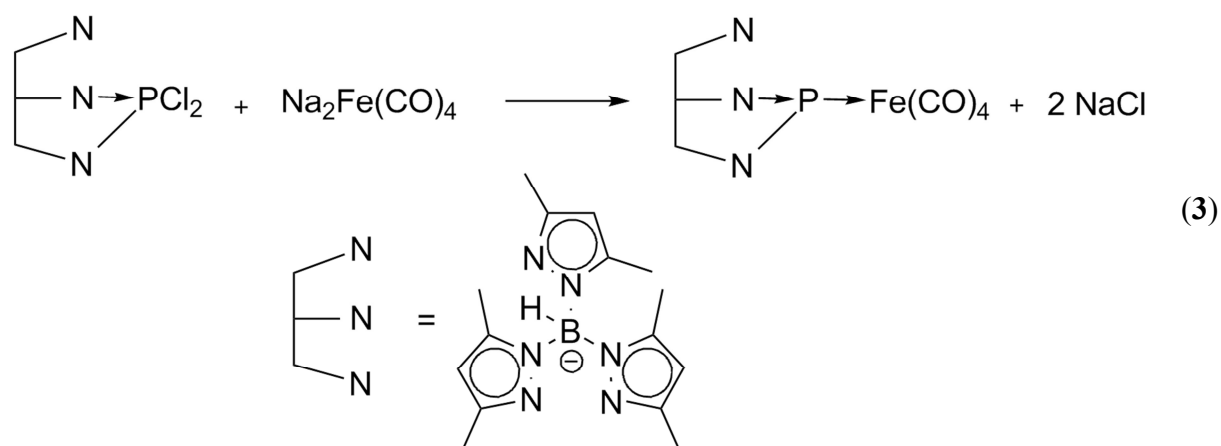
Aufgrund ihrer Reaktivität lassen sich terminale Phosphinidene in zwei Klassen einteilen, diejenigen mit elektrophilen und die mit nukleophilen Reaktionsverhalten. DFT Rechnungen zeigen, dass die Reaktivität wenig vom Metall sondern hauptsächlich von den Liganden am Metallatom abhängt.<sup>[42]</sup>



**Abbildung 2:** Elektronische Struktur terminaler Phosphinidene.

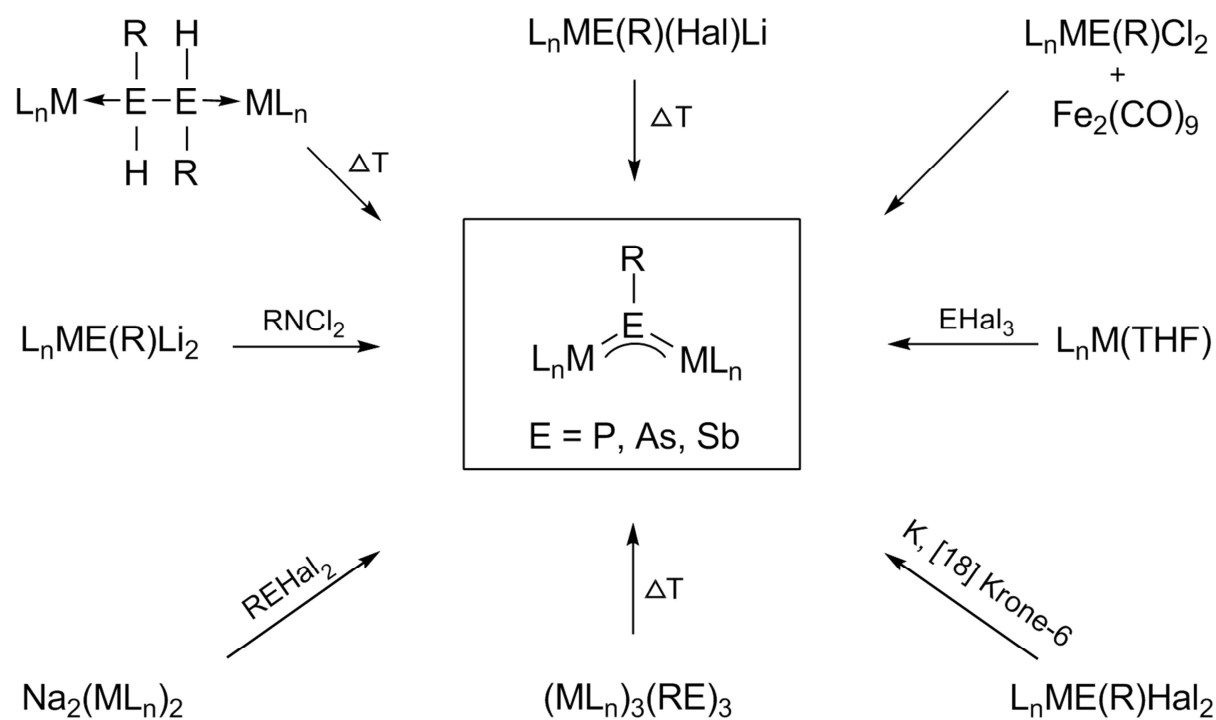
Gute  $\sigma$ -Donoren, wie zum Beispiel Cyclopentadienylliganden erhöhen die Ladungsdichte am Phosphoratom. Zusätzlich heben sie die Energie des  $\pi^*$ -Orbitals (siehe Kapitel 1.2.1) an und steigern somit die Nukleophilie. Andererseits senken  $\pi$ -Akzeptoren, wie Carbonylliganden die Ladungsdichte und senken dadurch die Energie des  $\pi^*$ -Orbitals ab. Somit liegt ein Vergleich mit den Fischer- und Schrock-Carbenen nahe. Man muss jedoch beachten, dass bei freien Phosphinidenen der Triplett-Grundzustand stark bevorzugt ist. Deswegen sind viele

Phosphinidene mit nukleophilen Reaktionsverhalten (Typ: Schrock) bekannt, während die elektrophilen Phosphinidene (Typ: Fischer) nur als kurzlebige Spezies auftreten.



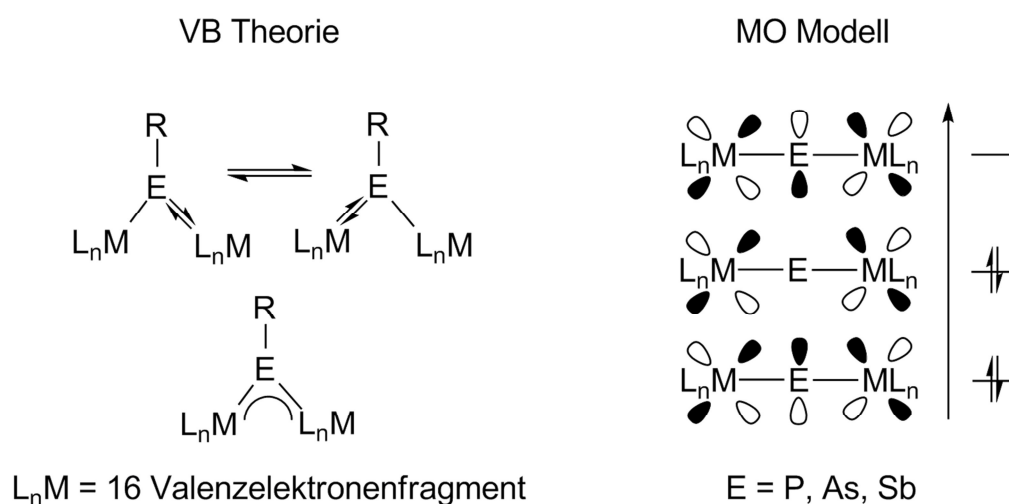
Cowley et al. berichteten zwar über einen stabilen Phosphinidenkomplex mit elektrophilem Reaktionsverhalten, jedoch muss erwähnt werden, dass dieser intramolekular durch den Trispyrazolylborat-Liganden stabilisiert ist (Gleichung (3)).<sup>[43]</sup>

### 1.1.3 Verbrückende Pentelidenkomplexe



**Schema 1:** Darstellungsmöglichkeiten für verbrückende Pentelidenkomplexe.<sup>[44]</sup>

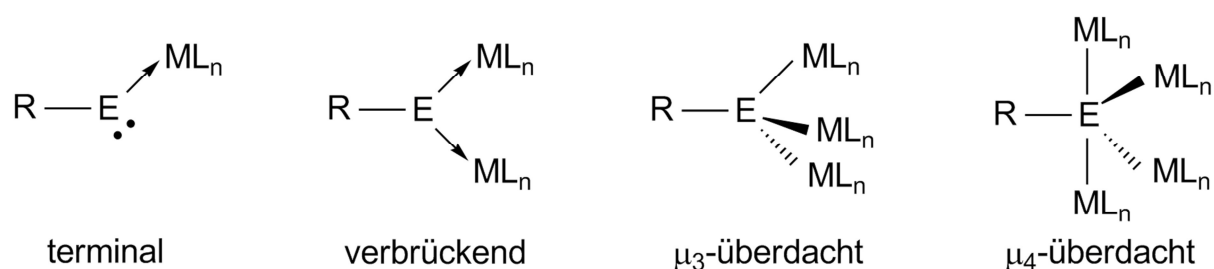
Weitaus stabiler im Vergleich zu den terminalen Phosphinidenkomplexen sind die Phosphiniden-, Arsiniden- und Stibinidenkomplexe des Typs  $[\text{RE}(\text{ML}_n)_2]$ , die auch als verbrückende Pentelidenkomplexe bezeichnet werden. Die meisten dieser Verbindungen wurden am Arbeitskreis Huttner in den 1980er und 1990er Jahren auf verschiedene Arten synthetisiert (Schema 1).<sup>[44]</sup> Die R–E Einheit wird symmetrisch von zwei 16 Valenzelektronenfragmenten ( $\text{ML}_n$ ) koordiniert und es liegt eine trigonal planare Koordination am Pentelatom vor. Die Bindungssituation lässt sich am besten durch eine  $\sigma$ -Hinbindung beider Elektronenpaare des Pentelidenatoms zu den Metallfragmenten beschreiben. Zusätzlich spielt aber auch die  $\pi$ -Rückbindung der gefüllten d-Orbitale vom Metall in das freie p-Orbital des  $\text{sp}^2$ -hybridisierten Pentelatoms eine Rolle. Deswegen spricht man auch von einem 3-Zentren-4 $\pi$ -Elektronensystem.<sup>[45]</sup>



**Abbildung 3:** Bindungssituation in verbrückenden Pentelidenkomplexen.

Verbrückende Phosphinidenkomplexe zeigen ungewöhnlich stark verschobene  $^{31}\text{P}$ -NMR Resonanzsignale. Die chemischen Verschiebungen liegen mit 884 bis 1362 ppm deutlich im tiefen Feld.<sup>[46]</sup> Die Stärke der Abschirmung hängt sowohl von der Elektronendichte in der Umgebung der betreffenden Phosphoratome, als auch von dem paramagnetischen Anteil der angeregten Zustände ab. Aufgrund des geringen HOMO-LUMO-Abstands im 3-Zentren-4 $\pi$ -Elektronensystem, erhöht sich der paramagnetische Beitrag zur  $^{31}\text{P}$ -NMR Verschiebung, was Huttner mit einer Korrelation der Energie des langwelligsten  $\pi\pi^*$ -Übergangs mit der  $^{31}\text{P}$ -NMR Verschiebung zeigen konnte.<sup>[47]</sup> Eine weitere Eigenschaft, die aus dem geringen HOMO-LUMO-Abstand resultiert, ist die intensive Farbe dieser Komplexe.

Wegen des energetisch niedrig liegenden LUMO haben diese Komplexe eine hohe Elektrophilie, die sich in Reaktionen mit sauerstoff-, schwefel-, stickstoff- und phosphorhaltigen Basen widerspiegelt. Dabei bilden sich reversible Lewis-Säure/Base-Addukte, welche man anhand von Farbveränderungen gut beobachten kann. Die ersten Stammverbindungen der Pentelidenkomplexe mit P–H- bzw. As–H-Funktionen wurden von Herrmann<sup>[48]</sup> und Huttner<sup>[49]</sup> synthetisiert. Neben der verbrückenden Koordination gibt es auch die überdachten Pentelidenkomplexe, welche wesentlich unreaktiver im Vergleich zu den terminalen oder verbrückenden Komplexen sind.

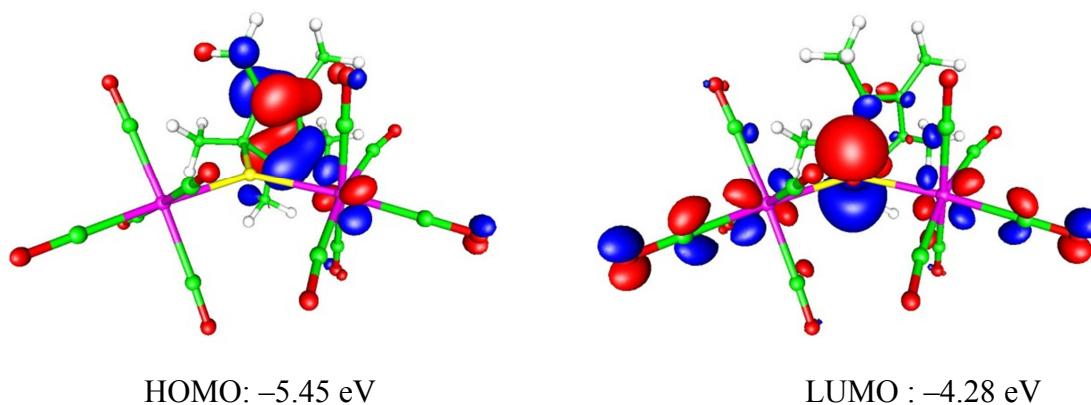


**Abbildung 4:** Koordinationsmodi komplexierter Pentelidenkomplexe.

## 1.2 Reaktionsverhalten von $[\text{Cp}^*\text{E}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ ( $\text{E} = \text{P}, \text{As}$ )

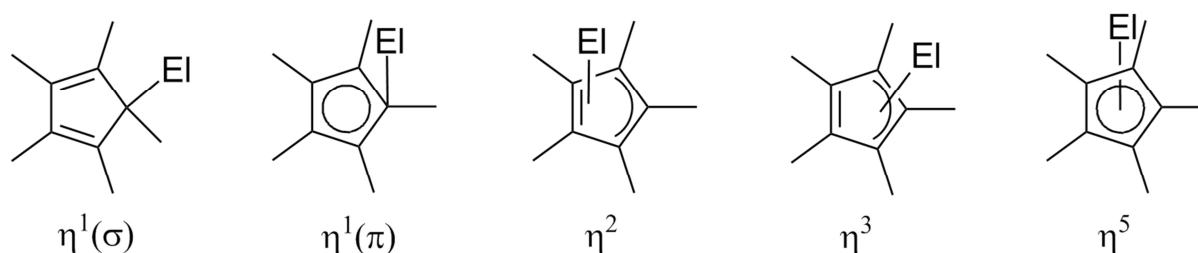
### 1.2.1 Eigenschaften von $[\text{Cp}^*\text{E}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (1a/b)

Die Reaktivität dieser Verbindung wird in starkem Maße durch die Grenzorbitale und den  $\text{Cp}^*$ -Substituent bestimmt.



**Abbildung 5:** Graphische Darstellung der Grenzorbitale von **1a**.

Eine Analyse der Orbitale von **1a** zeigt, dass das HOMO fast ausschließlich am Cp\*-Substituenten lokalisiert ist. Ein Elektrophil würde also bevorzugt hier angreifen. Das LUMO ist hauptsächlich am Phosphoratom lokalisiert und entspricht dem antibindenden Dreizentren- $\pi^*$ -Orbital der WPW-Bindung.<sup>[50]</sup> Dadurch reagiert der Phosphinidenkomplex **1a** sehr gut mit Nukleophilen unter Bildung von Lewis-Säure/Base-Addukten. Die Stabilität ist sowohl von der Stärke des Nukleophils als auch von der Temperatur abhängig. Anhand der Farbänderung kann man sehr leicht feststellen, wann diese Addukte wieder in die Ausgangsverbindungen dissoziieren. Ebenfalls eine wichtige Rolle für die vielseitige Reaktivität dieses Komplexes spielt der Cp\*-Substituent. Dieser wird nicht nur sehr häufig als Ligand in der metallorganischen Chemie von Übergangsmetallen verwendet, sondern spielt auch in der Hauptgruppenchemie eine wichtige Rolle als Substituent um ungewöhnliche Strukturen und Spezies zu stabilisieren. Im Vergleich zu Cyclopentadienyl (Cp), besitzt er sterische und elektronische Eigenschaften, die nicht nur die Stabilität sondern auch die Löslichkeit der Metallkomplexe erhöht. Die Koordinationsmodi von Cp\* sind sehr flexibel und reichen von  $\eta^1$  bis  $\eta^5$ .

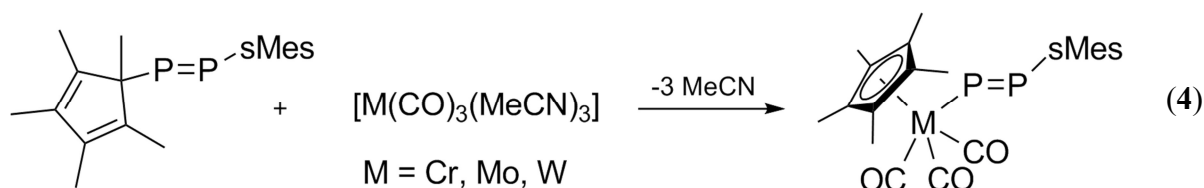


**Abbildung 6:** Koordinationsmodi des Cp\*-Liganden. (El = Hauptgruppenelement)

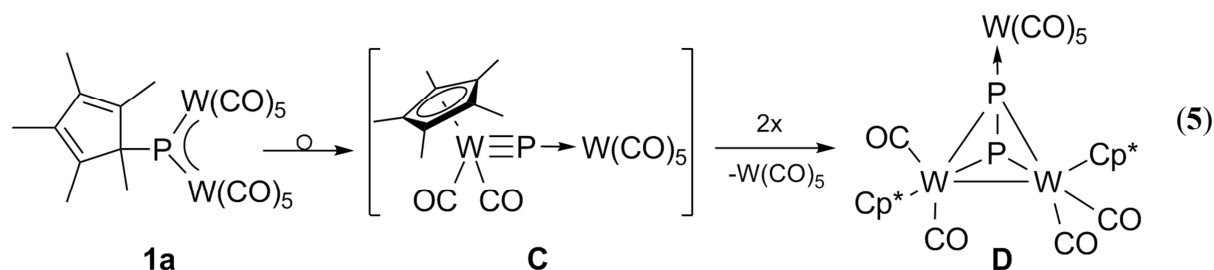
Die  $\eta^1$ -Cp\*-Element-Bindung ist relativ schwach, weshalb sigmatrope und haptotrope Umlagerungsprozesse möglich sind.<sup>[51]</sup> Beispielsweise zeigt das  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum von **1a** bei Raumtemperatur ein Singulett. Eine Spaltung der  $\eta^1$ -Cp\*-Element-Bindung kann durch Elektrophile, Nukleophile, Reduktionsmittel aber auch thermisch oder photolytisch ausgelöst werden.<sup>[52,53]</sup> Die  $\eta^1(\pi)$  Koordination ist sehr ungewöhnlich am Cp\*-Liganden, wurde aber in der Verbindung  $[\text{Cp}^*\text{As}(\text{Cl})(\text{NEt}_2)]$  röntgenographisch nachgewiesen.<sup>[51,54]</sup>

## 1.2.2 Cp\*-Wanderung

Die Cp\*-Wanderung vom  $\eta^1$ -gebundenen Hauptgruppenelement zum Übergangsmetall ( $\eta^5$ -Koordination) wurde bereits von Jutzi durch Umsetzung von Cp\*-substituierten Diphosphenen und Phosphaarsenen mit den Tris(acetonitril)tricarbonylmetallkomplexen der Metalle Chrom, Molybdän und Wolfram zur Darstellung neuer Diphosphenyl- und Arsaphosphenylkomplexe beschrieben (Gleichung (4)).<sup>[55]</sup>



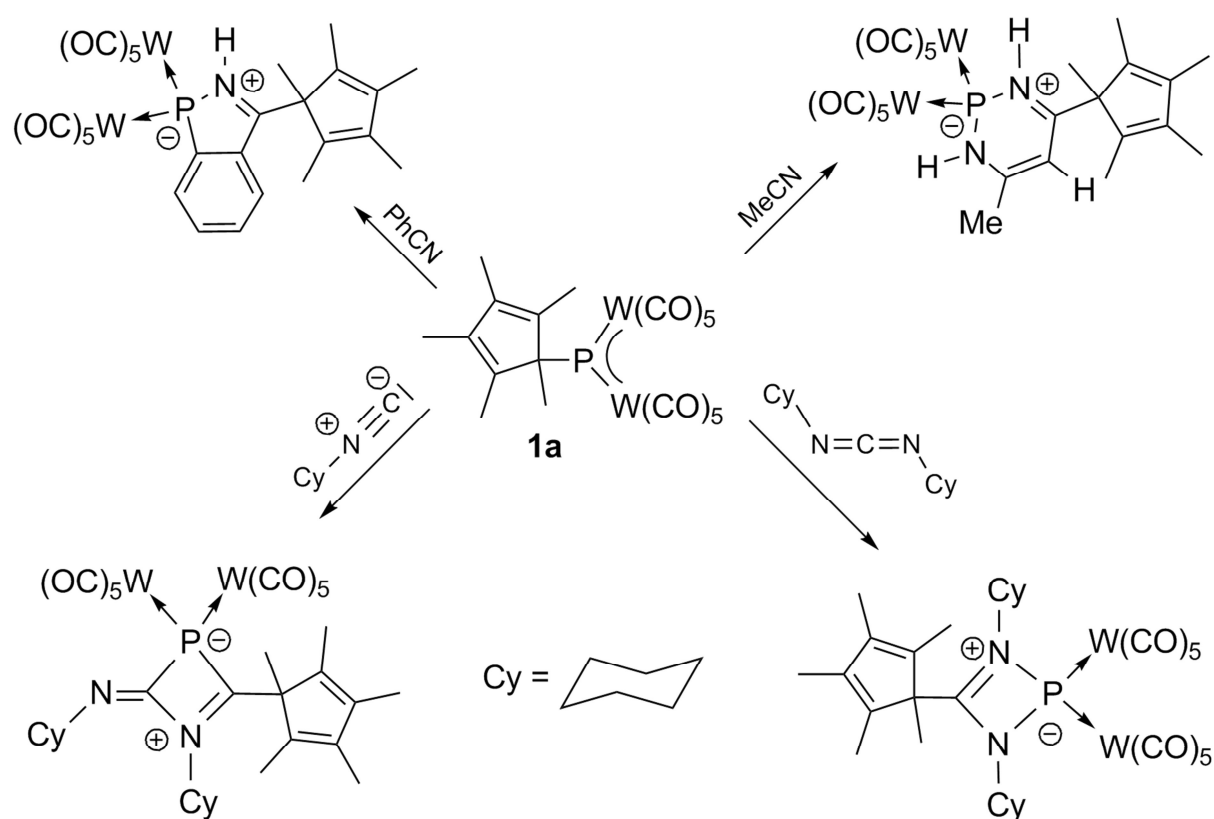
Ein ähnliches Beispiel wurde von Lang et al. publiziert, der durch Thermolyse des Phosphenkomplexes  $[\text{R}\{\eta^1\text{-(C}_5\text{Me}_5)\}\text{P=Mn(CO)}_4\{\text{Fe(CO)}_4\}]$  ( $\text{R} = 2,4,6\text{-}^t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O}$ ) in siedendem Toluol einen verbrückenden Phosphinidenkomplex  $[\text{RP}\{\text{Mn(CO)}_4\}\{\eta^5\text{-(C}_5\text{Me}_5\text{)Fe(CO)}_2\}]$  in sehr guten Ausbeuten darstellen konnte.<sup>[56]</sup> Ebenfalls durch thermische Aktivierung bildet sich bei Verbindung **1a** ein Phosphidokomplex-Intermediat **C** unter Abspaltung von drei Carbonylliganden und Cp\*-Wanderung von  $\eta^1$ -gebundenen Phosphoratom zum Wolframatom an dem dieser dann  $\eta^5$ -gebunden ist (Gleichung (5)).



Das Intermediat **C** mit einer  $\text{W}\equiv\text{P}$ -Dreifachbindung ist jedoch nicht isolierbar und reagiert in einer formalen  $[2+2]$  Cycloaddition mit einem zweiten Äquivalent von **C**, unter  $\text{W(CO)}_5$ -Abspaltung zu einem Tetrahedrankomplex  $[\text{Cp}^*_2(\text{CO})_4\text{W}_2(\mu, \eta^2:\eta^1\text{-P}_2\{\text{W(CO)}_5\})]$  (**D**). In Anwesenheit von Alkinen<sup>[57]</sup> oder Phosphaalkinen<sup>[58]</sup> bilden sich durch Cycloadditionsreaktionen interessante Käfig- und Ringverbindungen.

Weitere Beispiele für Wanderungen des  $\sigma$ -gebundenen Cp\*-Restes beobachtet man bei Reaktionen von **1a** mit verschiedenen Nitrilen<sup>[59]</sup>, Isonitrilen<sup>[60]</sup> und Carbodiimiden.<sup>[61]</sup> Dabei

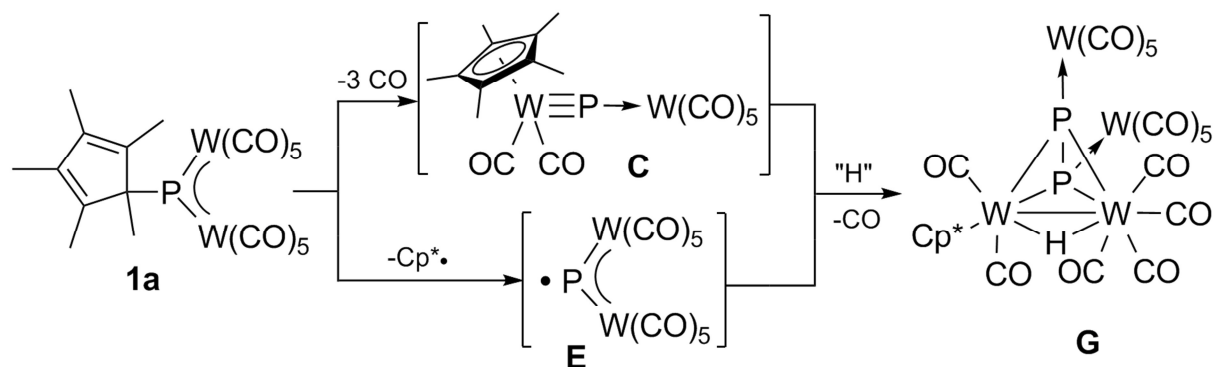
wandert der Cp\*-Substituent vom Phosphoratom zum Kohlenstoffatom des Nukleophils (Schema 2). Bei den Carbodiimiden benötigt man siedendes Toluol, um die Reaktion zu starten, während bei Nitrilen und Isonitrilen die Umsetzung schon bei Raumtemperatur stattfindet. Grund für die milderen Bedingungen ist die höhere Nukleophilie dieser Substanzklassen.



**Schema 2:** Ausgewählte Reaktionen von **1a** mit Nitrilen, Isonitrilen und Carbodiimiden.

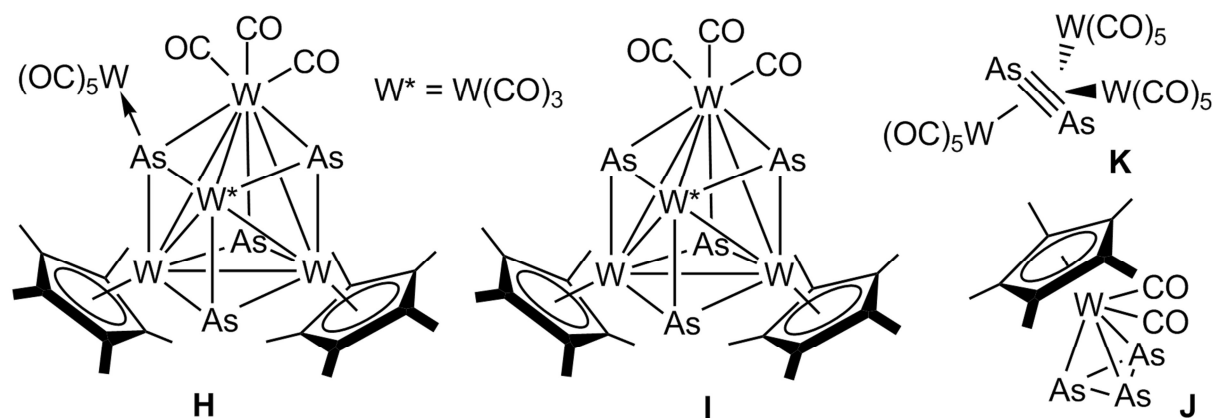
### 1.2.3 Cp\*-Eliminierung

Wie bereits erwähnt, kann der Cp\*-Substituent durch photolytische Aktivierung abgespalten werden. Neben der Cp\*-Wanderung zum Übergangsmetall (Bildung von **C**) kommt es bei Bestrahlung von **1a** zum homolytischen Bindungsbruch zwischen dem Kohlenstoff- und dem Phosphoratom und es wird ein zusätzliches Intermediat des Typs  $[\cdot\text{P}\{\text{W(CO)}_5\}_2]$  (**E**) generiert. Als Hauptprodukt kann aus der Reaktionslösung der Tetrahedrankomplex **G** isoliert werden, der sich formal aus beiden beschriebenen Intermediaten **C** und **E** und einem Wasserstoffatom aus dem Lösungsmittel bildet (Abbildung 7).<sup>[62]</sup>



**Abbildung 7:** Photolyse von  $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**1a**).

Bei der Photolyse von **1b** ist die Bildung des Intermediates  $[\cdot\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**F**) deutlich favorisiert aufgrund der labileren Bindung zum  $\text{Cp}^*$ -Liganden, weshalb sich nur  $[\text{As}_2\{\text{W}(\text{CO})_5\}_3]$  (**K**) isolieren lässt (Abbildung 8).<sup>[63]</sup> Durch thermische Aktivierung von **1b** im siedenden Toluol stellt man fest, dass die Bildung sowohl der  $\text{W}\equiv\text{As}$ -Dreifachbindung als auch des Radikals (**F**) stattfindet. Im Vergleich zu **1a** können bei der Thermolyse von **1b** die Komplexe **H**, **I**, **J** und **K** isoliert werden.

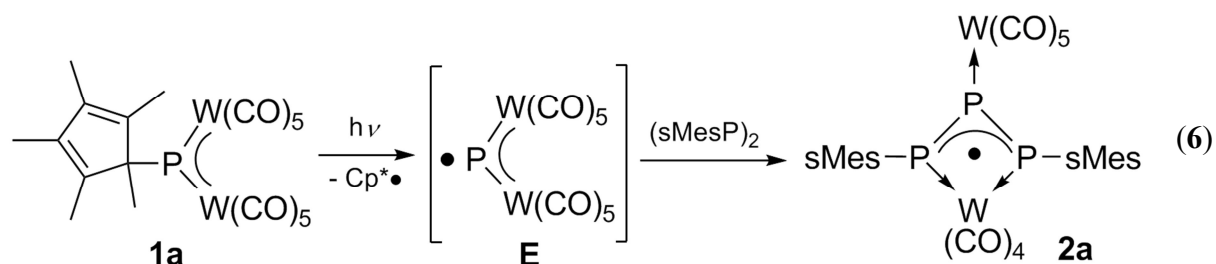


**Abbildung 8:** Thermolyseprodukte von  $[\text{Cp}^*\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**1b**).

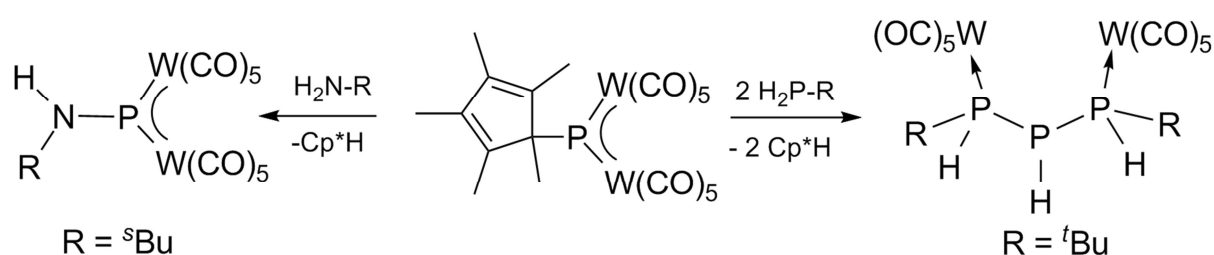
In Gegenwart von dem Diphosphen  $(\text{sMes})\text{P}=\text{P}(\text{sMes})$  ( $\text{sMes}$  = 2,4,6-tri-*tert*-Butylphenyl) insertiert das bei der Bestrahlung generierte instabile Intermediat **E** in die  $\text{P}=\text{P}$ -Doppelbindung und bildet das Radikal  $[(\text{CO})_5\text{W}(\mu, \eta^1: \eta^1\text{-P}_3(\text{sMes})_2)\text{W}(\text{CO})_4]$  (**2a**) (Gleichung (6)). Das ungepaarte Elektron wird über das Hetero-Allylsystem delokalisiert und sowohl von beiden  $\text{W}(\text{CO})_5$ -Gruppen als auch von den  $\text{sMes}$ -Liganden sterisch abgeschirmt.



Die Reaktion von **1b** mit (sMes)P=P(sMes) verläuft auf dem gleichen Weg und bildet das Radikal **2b**, welches isostrukturell zu **2a** ist.

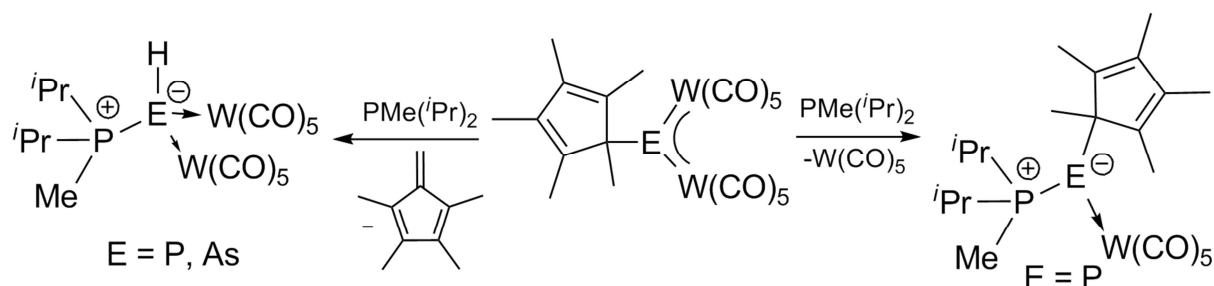


Eine andere Möglichkeit der Cp\*-Eliminierung wurde bei der Abspaltung als Cp\*H durch Umsetzungen von **1a/b** mit primären und sekundären Aminen<sup>[64]</sup> bzw. Phosphanen<sup>[65]</sup> beobachtet. Zuerst bildet sich bei tiefen Temperaturen ein Lewis-Säure/Base-Addukt. Durch anschließende Hydroaminierungs- bzw. Hydrophosphanierungsreaktionen bilden sich Heteronorbornen-Käfige, die in Retro-Diels-Alder-Reaktionen Cp\*H eliminieren. Hierbei wird das Wasserstoffatom des Cp\*H-Moleküls vom Amin bzw. Phosphan abstrahiert.



**Schema 3:** Ausgewählte Beispiele für Cp\*H-Eliminierung von **1a**.

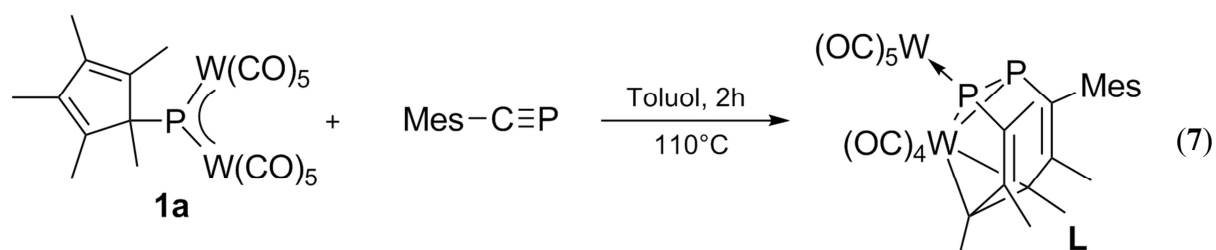
Bei den Umsetzungen mit tertiären Phosphanen ist eine Abspaltung als Cp\*H nicht mehr möglich, da keine Hydrophosphanierungsreaktion stattfinden kann. Wie bereits beschrieben kommt es auch hier zur Ausbildung eines Lewis-Säure/Base-Addukts. Diese Addukte sind energetisch ungünstig, wie DFT Rechnungen bestätigten und dadurch kommt es zur Eliminierung von Tetramethylfulven oder von  $\text{W(CO)}_5$ .<sup>[66]</sup> Bei Reaktionen von **1b** mit tertiären Phosphanen beobachtet man nur die Abspaltung von Tetramethylfulven, da die As-C-Bindung im Vergleich zur P-C-Bindung wesentlich labiler ist (Schema 4).



**Schema 4:** Abspaltung von Tetramethylfulven oder  $W(CO)_5$ .

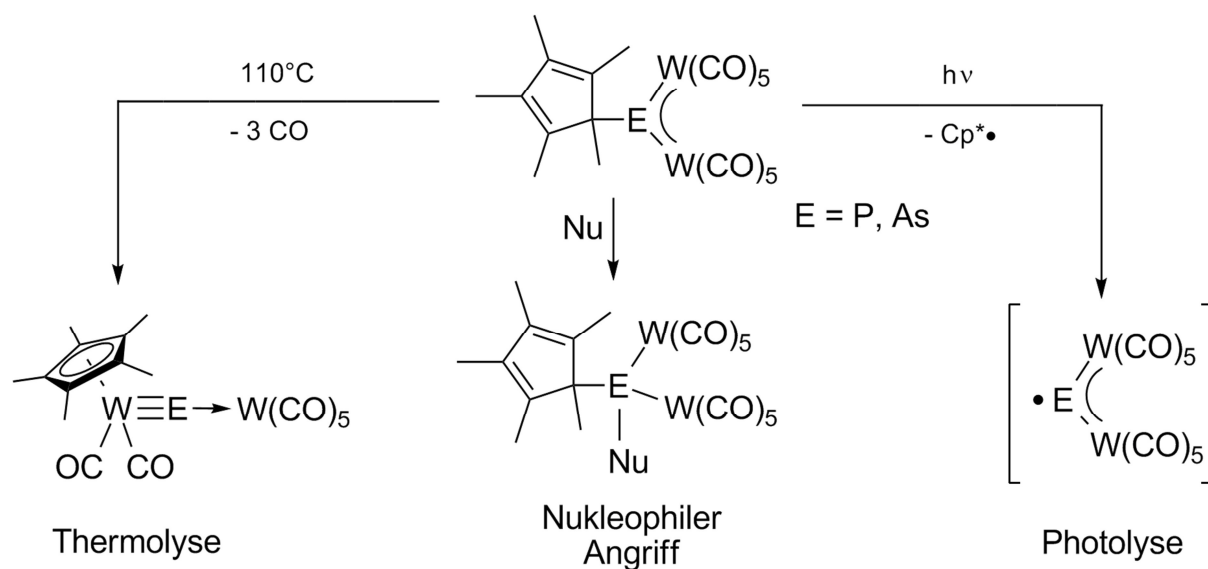
### 1.2.4 Cp\*-Ringerweiterung

Bei der Umsetzung von **1a** mit  $Mes-C\equiv P$  in siedendem Toluol insertiert die  $P\equiv C$ -Dreifachbindung in den Cp\*-Substituenten. Dabei wird eine C–C-Bindung des Cp\*-Substituenten gespalten und nach einigen Umlagerungsreaktionen kommt es zur Bildung eines Diphosphacyclooctadienkomplex (**L**), welcher das Hauptprodukt der Reaktion ist (Gleichung (7)). Als Konkurrenzreaktion bildet sich bei diesen Bedingungen das vorher bereits beschriebene Intermediat **C** mit einer  $W\equiv P$ -Dreifachbindung, welches mit  $Mes-C\equiv P$  in mehreren Cycloadditionsreaktionen zu Käfigverbindungen weiterreagiert.<sup>[67]</sup>



## 2 Aufgabenstellung

Wie bereits in der Einleitung gezeigt, kann man die Reaktivität der 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**) im Wesentlichen in drei Reaktionspfade einteilen. Der erste Reaktionsweg ist die thermische Aktivierung, dabei bildet sich 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 einer  $\text{W}\equiv\text{E}$ -Dreifachbindung. Durch Photolyse von **1a/b** kommt es zu einer homolytischen C–E-Bindungsspaltung, wobei die sehr reaktiven Radikale  $[\bullet\text{E}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  ( $\text{E} = \text{P}, \text{As}$ ) entstehen. Wie der bisherige Kenntnisstand zeigt, sind beide Komplexe (**1a/b**) in der Lage mit Nukleophilen zu stabilen Lewis-Säure/Base-Addukten zu reagieren.



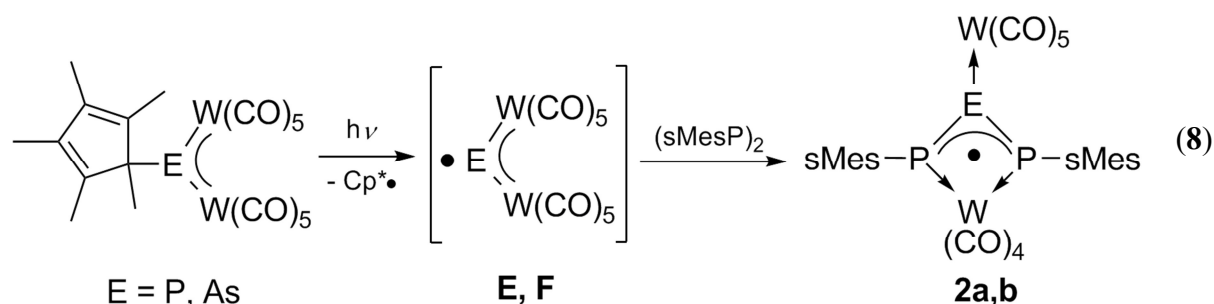
**Schema 5:** Reaktionsverhalten von **1a,b**.

Da die Thermolyse am Arbeitskreis Scheer bereits ausführlich erforscht wurde, ist die Aufgabenstellung dieser Arbeit die genauere Betrachtung der Photolyse und des nukleophilen Angriffs auf das Pentelatom und die Untersuchungen der jeweiligen Folgereaktionen. Bei der Auswahl der Nukleophile liegt das Augenmerk auf kleinen ionischen Verbindungen,  $\text{P}_n$ -Ligandkomplexen,  $\text{Cp}^*\text{PH}_2$  und verschiedene Carbenen. Durch diese Reaktionen sollen sowohl die verschiedenen Cp\*-Eliminierungsmöglichkeiten als auch  $\text{W}(\text{CO})_5$ -Wanderungen, Hydrophosphanierungs- bzw. Hydroarsanierungsreaktionen und Cycloadditionsreaktionen genauer untersucht werden.

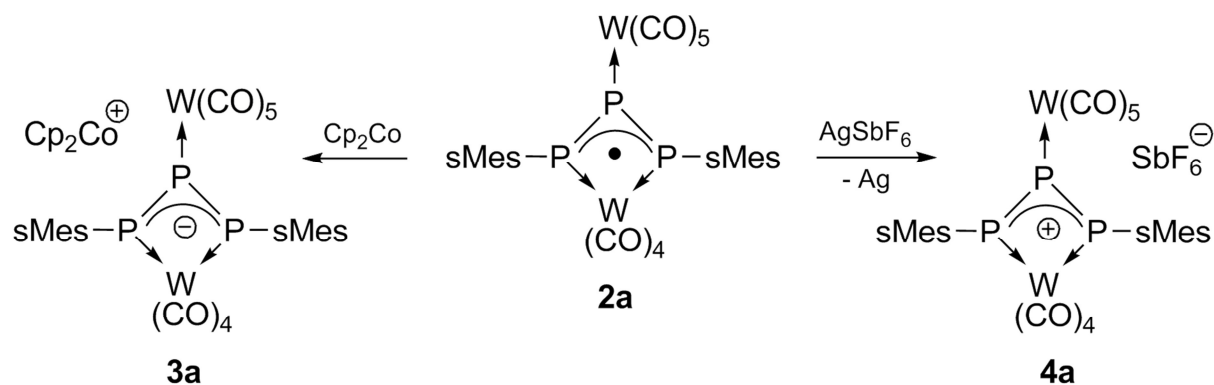
### 3 Ergebnisse und Diskussion

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

Der erste Teil der Arbeit behandelt die Reaktivität und Eigenschaften der Radikale  $[(\text{CO})_5\text{W}(\mu, \eta^1: \eta^1: \eta^1\text{-P}_3(\text{sMes})_2)\text{W}(\text{CO})_4]$  (**2a**) und  $[(\text{CO})_5\text{W}(\mu, \eta^1: \eta^1: \eta^1\text{-P}_2\text{As}(\text{sMes})_2)\text{W}(\text{CO})_4]$  (**2b**), welche am Arbeitskreis von Christian Kuntz durch Bestrahlung von  $[\text{Cp}^*\text{E}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  ( $\text{E} = \text{P}, \text{As}$ ) und  $(\text{sMes})\text{P}=\text{P}(\text{sMes})$  mit einer Quecksilberdampfampe synthetisiert wurden (Gleichung (8)).



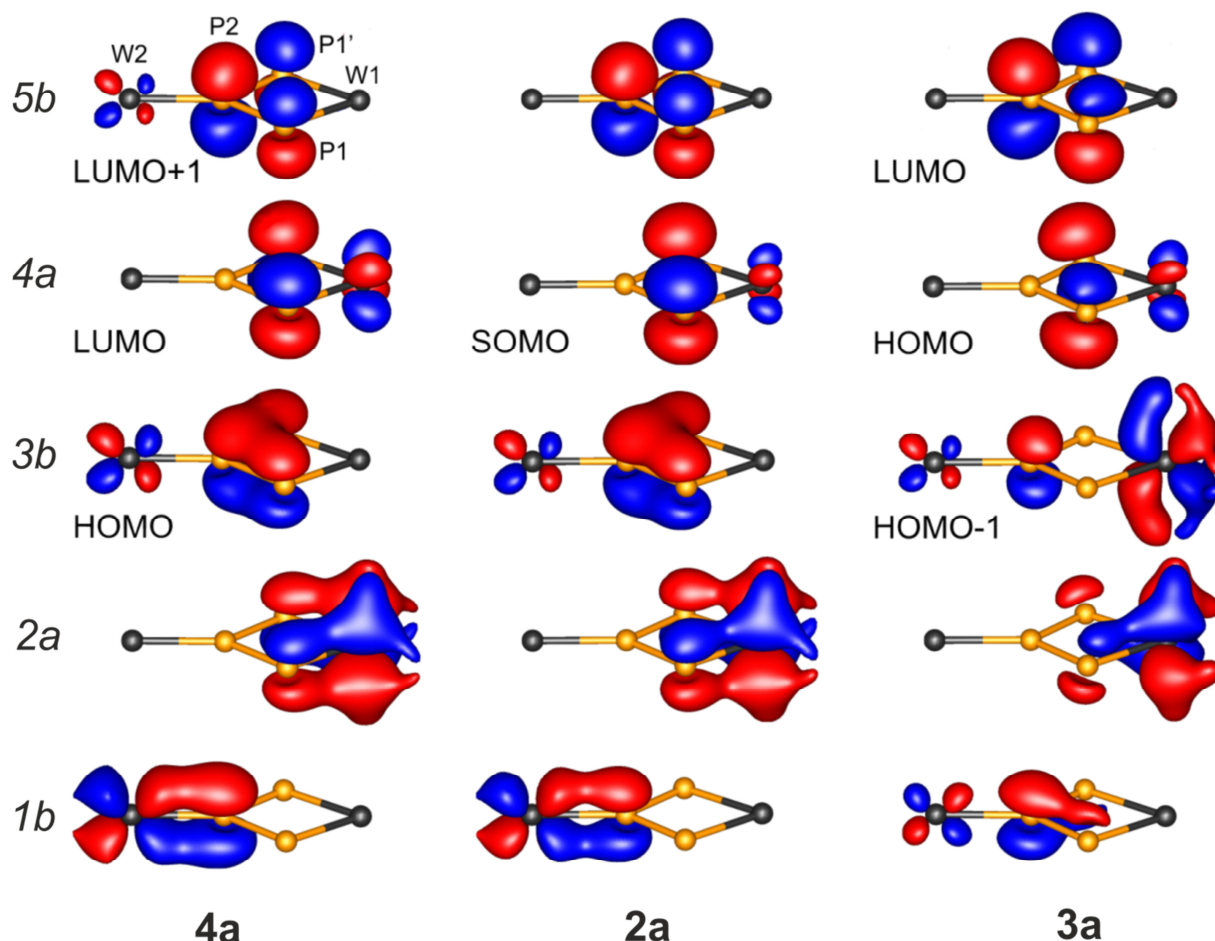
Die photolytische Aktivierung führt zu einer homolytischen Abspaltung des  $\text{Cp}^*$ -Substituenten. Das intermediär gebildete Phosphinidenradikal (**E**) insertiert dabei in die  $\text{P}=\text{P}$ -Doppelbindung von  $(\text{sMes})\text{P}=\text{P}(\text{sMes})$ . Das ungepaarte Elektron wird durch ein Hetero-Allylsystem stabilisiert und von den sperrigen  $\text{sMes}$ -Substituenten und den beiden  $\text{W}(\text{CO})_5$ -Gruppen sterisch abgeschirmt. Durch das Kopplungsmuster im ESR Spektrum und den DFT Rechnungen von *M. Sierka* wurde diese Annahme bestätigt, dass ein Allylsystem vorliegt.



**Schema 6:** Reduktion und Oxidation von **2a**.

Die Untersuchung der Verbindung **2a** mittels Cyclovoltammetrie zeigte, dass das Halbstufenpotential für die Reduktion bei  $-0.81$  V und das Halbstufenpotential der Oxidation bei  $0.17$  V gegenüber  $\text{Cp}_2\text{Fe}/\text{Cp}_2\text{Fe}^+$  liegt.<sup>[68]</sup> Verbindung **2a** kann dadurch von  $\text{Cp}_2\text{Co}$  reduziert bzw. von  $\text{AgSbF}_6$  oxidiert werden. Man erhält den anionischen Komplex  $[(\text{CO})_5\text{W}(\mu, \eta^1: \eta^1: \eta^1\text{-P}_3(\text{sMes})_2)\text{W}(\text{CO})_4]^-$  mit  $[\text{CoCp}_2]^+$  als Gegenion (**3a**) bzw. den kationischen Komplex  $[(\text{CO})_5\text{W}(\mu, \eta^1: \eta^1: \eta^1\text{-P}_3(\text{sMes})_2)\text{W}(\text{CO})_4]^+$  mit  $[\text{SbF}_6]^-$  als Gegenion (**4a**).<sup>[69]</sup> Der Komplex **4a** ist jedoch nur als kurzlebige Spezies bei niedrigen Temperaturen stabil. Im Abschnitt 3.1.2 wird über die Folgereaktion von **4a** genauer berichtet.

### 3.1.1 Quantenchemische Rechnungen zu **2a**, **3a** und **4a**



**Abbildung 9:** Isoflächen für das  $\pi$ -Orbitalsystem der  $\text{W}_2\text{-P}_3\text{-W}_1$ -Einheit in Kation **4a**, Radikal **2a** und Anion **3a**. Die Orbitale sind nach deren Energie aufgelistet und nach Symmetrie gekennzeichnet.

Quantenchemische Rechnungen zur Spindichte von Radikal **2a** zeigen, dass das ungepaarte Elektron mit je 50% Wahrscheinlichkeit auf den beiden terminalen Phosphoratomen verteilt ist, was im Einklang mit den experimentellen ESR Daten steht.<sup>[68]</sup> Eine Analyse der Molekülorbitale der zentralen Einheit W2–P<sub>3</sub>–W1-Einheit gibt genauere Einsicht in die Bindungssituation um Kation **4a**, Radikal **2a** und Anion **3a**. In Verbindung **2a** und **4a** sind die Orbitale *3b*, *4a* und *5b* sehr ähnlich zu einem klassischen  $\pi$ -Allylsystem. Die Form des SOMOs von **2a** erklärt die Spindichte auf den beiden terminalen Phosphoratomen. Zusätzlich zur Resonanzstabilisierung der P<sub>3</sub>-Allyleinheit deutet das Orbitalbild auf einen leichten Beitrag der  $\pi$ -Orbitale beider Wolframatome hin.

Das *1b*-Orbital in **2a** und **4a** ist jeweils eine  $\pi$ -bindende Kombination des p-Orbitals, des zentralen Phosphoratoms und dem d-Orbital von Wolframatom W2. In allen drei Verbindungen ist das Orbital *2a* eine W–P1 bzw. W–P1' bindende Kombination und das Orbital *4a* eine antibindende Kombination von p-Orbitalen des Phosphors und d-Orbitalen des Wolframs. Eine schrittweise Besetzung des antibindenden Orbitals *4a* vom Kation **4a** zum Anion **3a** hin, führt zu einer Destabilisierung des  $\pi$ -Systems, was sich in einer Verlängerung der P1/1'–W1-Bindungen bemerkbar macht. Aufgrund der vollständigen Besetzung des antibindenden Orbitals *4a* in **3a** ist die Bindungsordnung des  $\pi$ -Allylsystems reduziert. Das HOMO ist ein zweifachbesetztes antibindendes Orbital, während das HOMO-1 eine nichtbindende Kombination von p-Orbitalen am Phosphoratom P2 und d-Orbitalen am Wolfram darstellt. Die  $\pi$ -bindende Kombination von p-Orbitalen der P<sub>3</sub>-Einheit (Orbital *3b* in Abbildung 9), welches einem HOMO eines C<sub>3</sub>-Allylsystem entspricht, wird deutlich unter das HOMO-Niveau verschoben (2.2 eV siehe Tabelle 1). Dadurch wird die P–P-Bindungsstärke erhöht und somit verkürzen sich die P–P-Bindungen in Anion **3a** im Vergleich zu Radikal **2a**.

	Orbitale				
	<i>1b</i>	<i>2a</i>	<i>3b</i>	<i>4a</i>	<i>5b</i>
Kation <b>4a</b>	–9.2	–9.0	–8.2	–7.6	–6.5
Radikal <b>2a</b>	–6.2, –6.3	–5.9, –6.1	–5.3, –5.4	–4.9, –4.9	–3.3, –3.6
Anion <b>3a</b>	–4.1	–3.0	–2.5	–1.9	–0.6

**Tabelle 1:** Orbitalenergien (eV) für ausgewählte Orbitale von **4a**, **2a** und **3a** in (Abbildung 9). Für **2a** sind sowohl  $\alpha$ - als auch  $\beta$ -Orbitalenergien angegeben.

Weiterhin zeigen DFT Rechnungen, dass die  $C_2$ -symmetrische Strukturen für Verbindung **2a**, **4a** und **5a** um 4.1, 4.5 bzw. 16.3 kJ mol<sup>-1</sup> energetisch günstiger sind als die entsprechenden  $C_{2v}$ -symmetrischen Strukturen. Der Unterschied zwischen den  $C_2$ - und  $C_{2v}$ -symmetrischen Strukturen besteht nur in einer Rotation der *tert*-Butylgruppen an den para-Positionen der sMes-Liganden.

Tabelle 2 zeigt berechnete und experimentelle Bindungslängen der zentralen W2–P<sub>3</sub>–W1-Einheit in **4a**, **2a** und **3a**. Die berechneten Daten stimmen für das Radikal **2a** und das Anion **3a** mit den experimentellen gut überein, mit Ausnahme der etwas größeren P–W-Bindungslängen. Zusammenfassend kann man sagen, dass durch die zunehmende Elektronenzahl sowohl eine signifikante Verlängerung der P–W-Bindungen als auch eine Verkürzung der P–P-Bindungen beobachtet wird. Im Radikal **2a** und Kation **4a** bleibt die zentrale W2–P<sub>3</sub>–W1-Einheit mit den Phenylringen des sMes-Substituenten coplanar. Dagegen sind im Anion **3a** die beiden P–C-Bindungen ca. 23° gegen die Ebene der W2–P<sub>3</sub>–W1-Einheit geneigt.

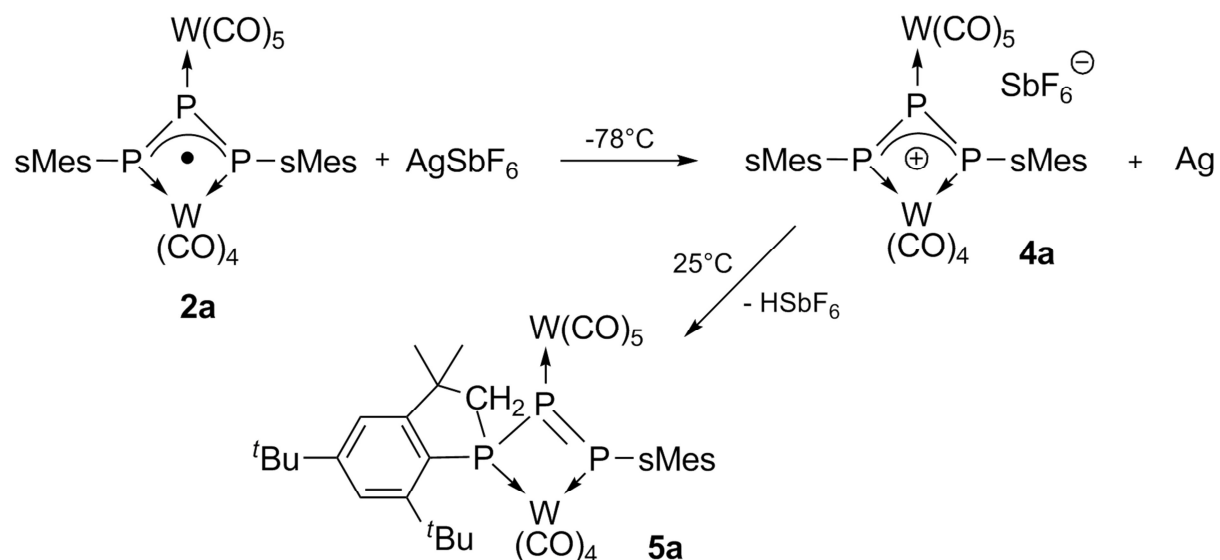
	<b>4a</b>	<b>2a</b>		<b>3a</b>	
	berechnet	berechnet	Exp.	berechnet	Exp.
P1–W1 (P1'–W1)	2.468	2.531	2.468(1)	2.615	2.568 (2.552)
P2–W2	2.472	2.535	2.471(2)	2.590	2.492
P1–P2 (P1'–P2)	2.159	2.134	2.112(2)	2.110	2.070 (2.065)
P1–P2–P1'	81.9	84.6	83.7(1)	88.99	88.70(10)
P1–P2–P1'–C6'	180.0	180.0	180.0	156.7	156.4(2)

**Tabelle 2:** Berechnete und experimentelle Bindungslängen [Å] und Winkel [°].

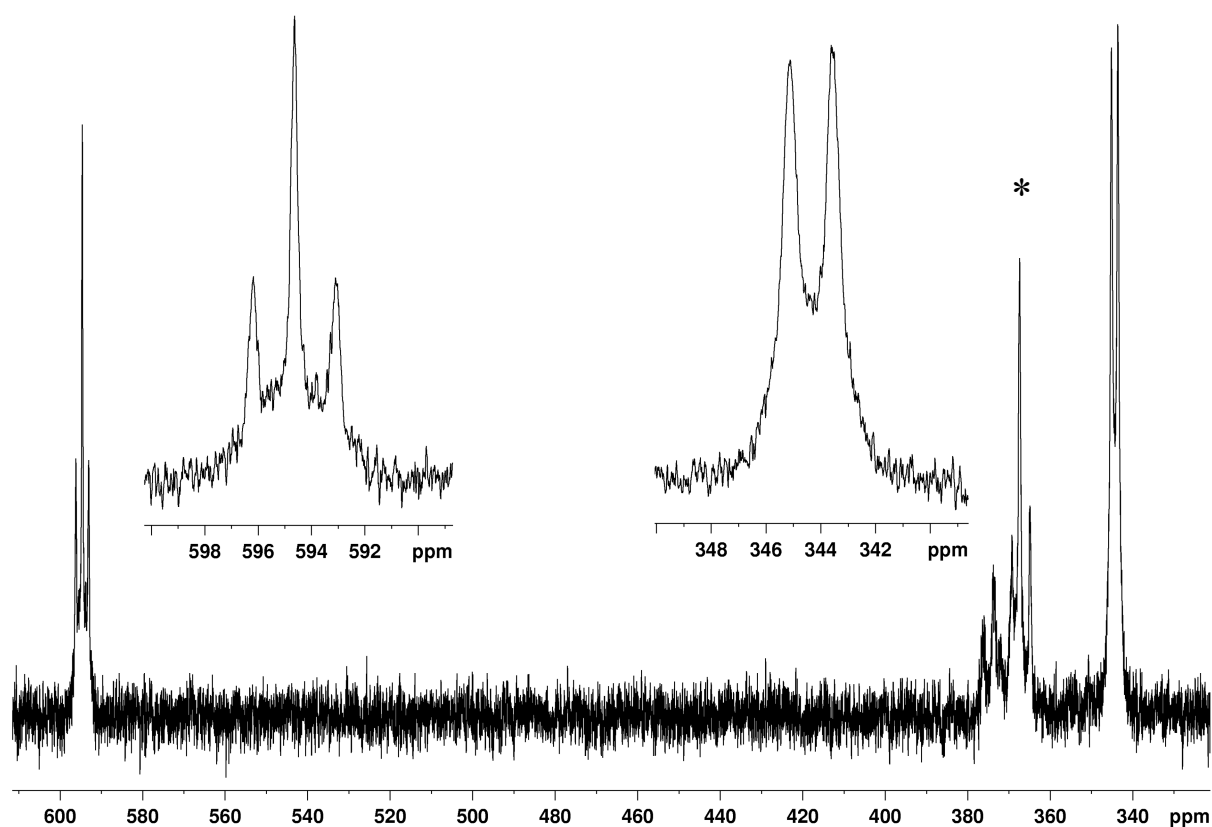
### 3.1.2 Oxidation von $[(CO)_5W(\mu, \eta^1: \eta^1: \eta^1-P_3(sMes)_2)W(CO)_4]$ (**2a**)

Wie bereits beschrieben, wird Verbindung **2a** mit der äquimolaren Menge an AgSbF<sub>6</sub> in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei –78°C selektiv oxidiert (Abbildung 10). Man beobachtet einen Farbumschlag von grünlich-schwarz nach violett und die Bildung eines Silberspiegels an der Schlenkwand. Bei tiefen Temperaturen ist die ionische Spezies **4a** nur für kurze Zeit stabil. Lässt man die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmen, findet ein erneuter Farbumschlag von violett nach dunkelgrün statt. Dabei kommt es zu einem elektrophilen Angriff eines terminalen Phosphoratoms auf eine *tert*-Butylgruppe mit anschließender Eliminierung von HSbF<sub>6</sub> wobei

der Komplex **5a** bildet. Ein ähnlicher intramolekularer elektrophiler Angriff auf eine *tert*-Butylgruppe wurde schon von Cowly et al. beschrieben.<sup>[70]</sup>



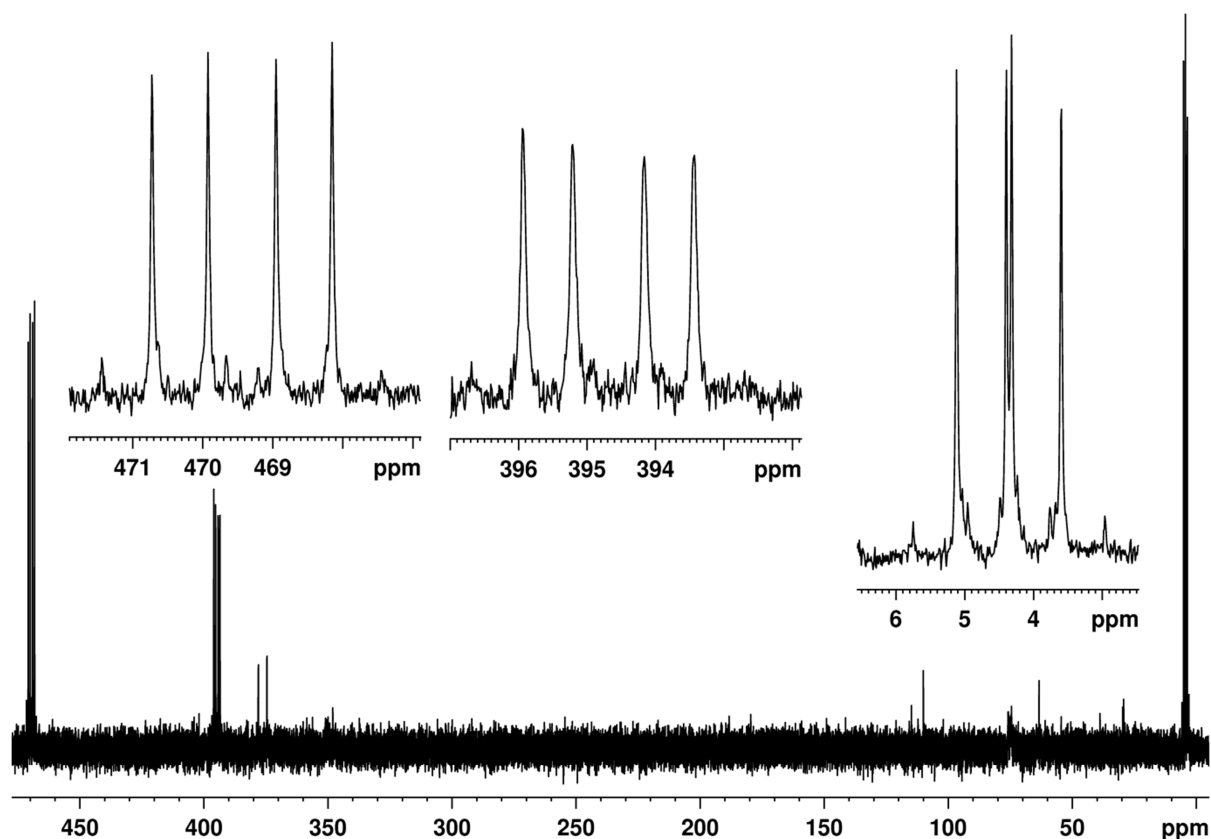
**Abbildung 10:** Oxidation von **2a** mit anschließender CH-Aktivierung.



**Abbildung 11:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von **4a** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei 193 K. Das mit \* gekennzeichnete Signal ist eine nicht identifizierbare Zwischenstufe.



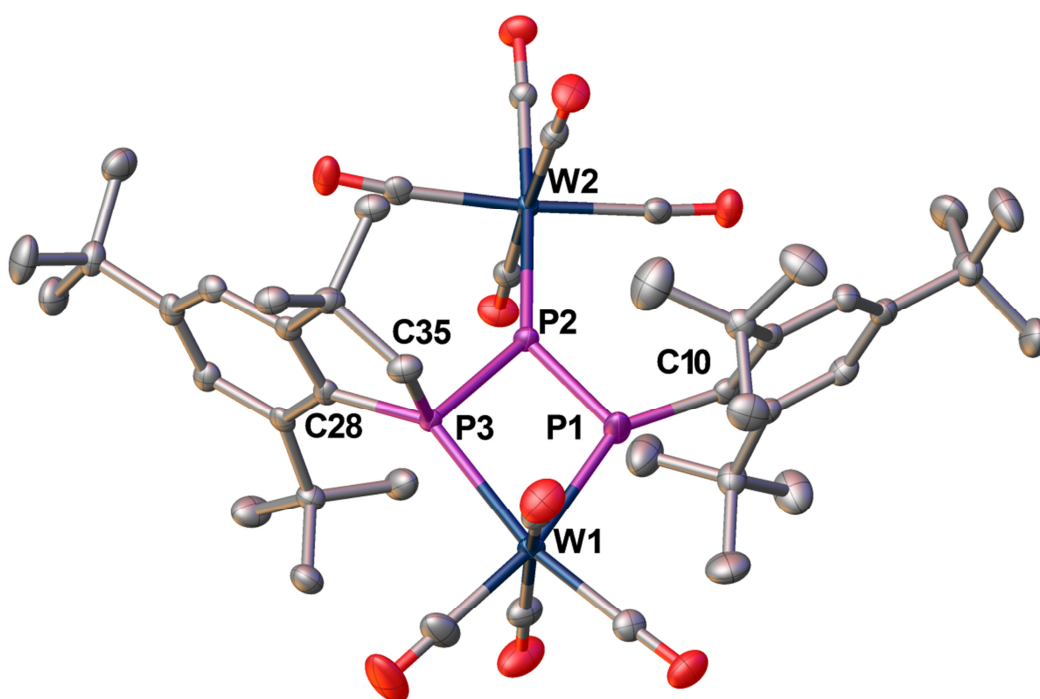
Der Reaktionsverlauf kann durch Tieftemperatur  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektroskopie verfolgt werden (Abbildung 11). Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von **4a** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei 193 K beobachtet man ein Triplett bei einer chemischen Verschiebung von 594.5 ppm ( $^1J_{\text{P,P}} = 250$  Hz) und ein Dublett bei 344.5 ppm mit der gleichen Kopplungskonstante. Das ins tiefere Feld verschobene Signal bei 594.5 ppm kann aufgrund des Aufspaltungsmusters und der Integralverhältnisse dem zentralen Phosphoratom zugeordnet werden. Die positive Ladung ist durch das Hetero-Allylsystem auf die beiden terminalen Phosphoratome verteilt, was sich auch in der Tieffeldverschiebung des Signals im Vergleich zum Anion **3a** widerspiegelt.<sup>[68]</sup> Zusätzlich beobachtet man bei ca. 370 ppm ein Signal, das jedoch nicht identifiziert werden konnte. Nach einer Stunde zeigt das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum (Abbildung 12) dieser Probe bei Raumtemperatur ein AMX-Spinsystem. Die chemischen Verschiebungen liegen bei 4.4 ppm ( $\text{P}_\text{A}$ ,  $^1J_{\text{P,P}} = 131$  Hz,  $^2J_{\text{P,P}} = 117$  Hz,  $^1J_{\text{P,W}} = 206$  Hz), 394.7 ppm ( $\text{P}_\text{M}$ ,  $^1J_{\text{P,P}} = 287$  Hz,  $^2J_{\text{P,P}} = 117$  Hz,  $^1J_{\text{P,W}} = 217$  Hz) und 469.5 ppm ( $\text{P}_\text{X}$ ,  $^1J_{\text{P,P}} = 287$  Hz,  $^1J_{\text{P,P}} = 131$  Hz,  $^1J_{\text{P,W}} = 232$  Hz). Alle Signale spalten in Dubletts von Dubletts auf und tragen Wolframsatelliten. Das hochfeldverschobene Signal bei 4.4 ppm kann dem terminalen Phosphoratom zugeordnet werden, welches an die *tert*-Butylgruppe gebunden ist.



**Abbildung 12:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von **5a** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei 300 K.

Die beiden anderen Signale sind ins tiefe Feld verschoben und liegen in einem Bereich den man für P=P-Doppelbindungen erwartet.

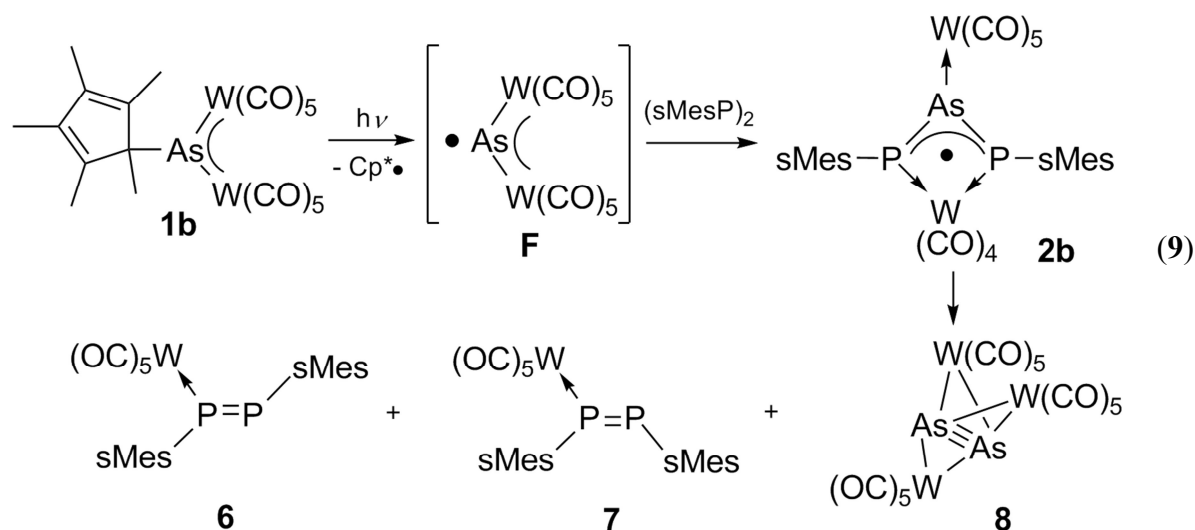
Zentrales Strukturmotiv von **5a** ist eine  $P_3W_2$ -Einheit bei dem ein terminales Phosphoratom an das Kohlenstoffatom einer Methylgruppe der ortho-ständigen *tert*-Butylgruppe gebunden ist. Die neu gebildete P3–C35-Bindung entspricht mit 1.845(10) Å einer Einfachbindung wie auch die P–C-Bindungen der terminalen Phosphoratome zum sMes-Substituenten (P1–C10 1.842(4) Å, P3–C28 1.823(6) Å). Der P1–P2-Abstand entspricht mit 2.0850(17) Å einer Doppelbindung, während die P2–P3-Bindungslänge mit 2.256(6) Å im Bereich einer etwas verlängerten Einfachbindung liegt.



**Abbildung 13:** Molekülstruktur von **5a** im Festkörper. Am Kohlenstoff gebundene H-Atome wurden aufgrund der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: W1–P1 2.4624(16), W1–P3 2.565(6), W2–P2 2.4505(14), P1–P2 2.0850(17), P2–P3 2.256(6), P3–C35 1.845(10), P1–C10 1.842(4), P3–C28 1.823(6), P1–P2–P3 85.13(14), P1–W1–P3 71.53(12), W1–P1–P2 104.56(5), W1–P3–P2 96.56(19), P2–P1–C10 110.27(12), W1–P1–C10 144.90(12), P2–P3–C28 104.7(3), W1–P3–C28 143.0(3).

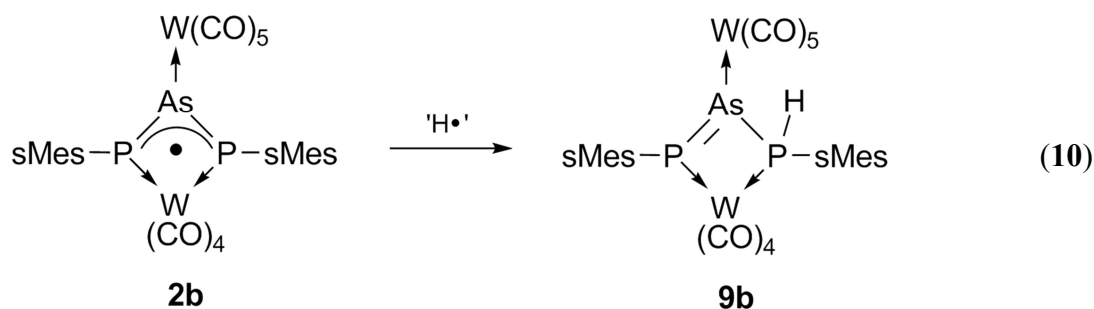
### 3.1.3 Reaktivität von $[(\text{CO})_5\text{W}(\mu, \eta^1: \eta^1: \eta^1\text{-P}_2\text{As}(\text{sMes})_2)\text{W}(\text{CO})_4]$ (**2b**)

Wie bereits in Abschnitt 3.1 erwähnt, konnte am Arbeitskreis das Radikal  $[(\text{CO})_5\text{W}(\mu, \eta^1: \eta^1: \eta^1\text{-P}_2\text{As}(\text{sMes})_2)\text{W}(\text{CO})_4]$  (**2b**) als Hauptprodukt durch Bestrahlung von  $[\text{Cp}^*\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**1b**) und  $(\text{sMes})\text{P}=\text{P}(\text{sMes})$  mit einer Quecksilberdampflampe dargestellt werden (Gleichung (9)). Der Unterschied zur Herstellung von **2a** ist die kürzere Belichtungszeit von nur zwei Stunden im Vergleich zu fünf Stunden bei  $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**1a**). Grund dafür ist die labilere As–C-Bindung verglichen mit der P–C-Bindung. Die Ausbeute von **2b** ist etwas geringer, da die Verbindung im Vergleich mit **2a** deutlich instabiler ist (Gleichung (9)).



Bei den Komplexen **6,7** und **8** handelt es sich um die Zerfallsprodukte, die sowohl bei der Photolyse entstehen als auch bei Lagerung des Radikals **2b** bei Raumtemperatur für mehrere Tage. Bei Verbindung **8** handelt es sich um eine As<sub>2</sub>-Einheit die side-on von drei W(CO)<sub>5</sub>-Gruppen koordiniert ist. Dieser Komplex ist Hauptprodukt der Photolyse von **1b**.<sup>[71]</sup>

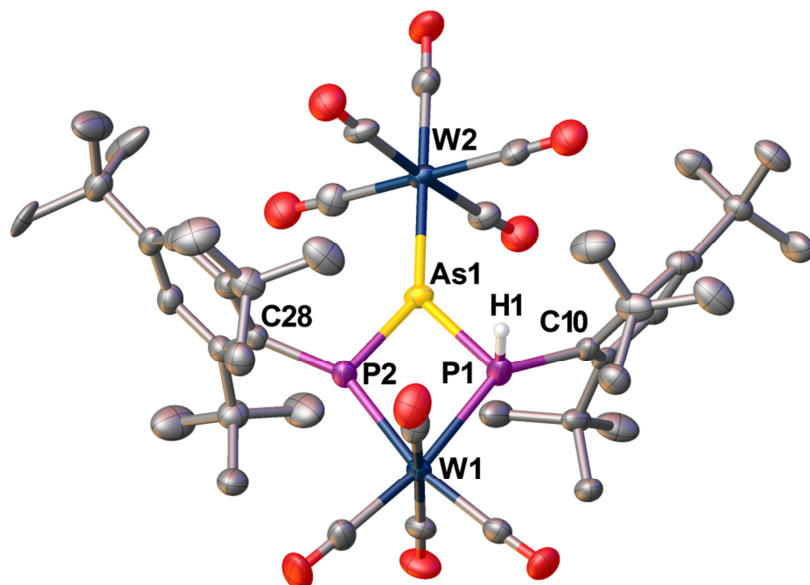
Um die einzelnen Verbindungen zu isolieren, muss das Reaktionsgemisch mittels präoperativer Dünnschichtchromatographie aufgetrennt werden, wobei Christian Kuntz die Produkte **2b** und **7** bereits isolieren und charakterisieren konnte.<sup>[72]</sup> Zusätzlich ist es mir gelungen Komplex **9b** zu isolieren, welcher durch die Reaktion von Radikal **2b** mit einem Wasserstoffradikal entsteht (Gleichung (10)). Das Wasserstoffradikal kommt vermutlich aus Wasserspuren auf den Dünnschichtchromatographieplatten. Durch eine spezielle Trocknung dieser Platten kann diese Reaktion weitgehend unterdrückt werden.



Verbindung **9b** zeigt im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum ein AM-Spinsystem bei chemischen Verschiebungen von  $-71.1$  ppm und  $423.5$  ppm. Die beiden Signale spalten jeweils in ein Dublett mit einer  $^2J_{\text{P,P}}$ -Kopplungskonstante von  $122$  Hz auf. Zusätzlich zeigen beide Signale jeweils ein Paar von Wolframsatelliten ( $^1J_{\text{P,W}} = 203$  Hz bzw.  $^1J_{\text{P,W}} = 254$  Hz). Das Signal für das Phosphoratom, welches das Wasserstoffatom trägt, spaltet im  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum in ein Dublett von Dubletts auf ( $^1J_{\text{P,H}} = 340$  Hz). Das andere Signal mit einer chemischen Verschiebung von  $423.5$  ppm liegt im erwarteten Bereich für Verbindungen mit einer P=As-Doppelbindung.

Das EI Massenspektrum zeigt den Moleküllenpeak bei  $m/z = 1248$ , sowie ein Fragment infolge einer CO-Abspaltung.

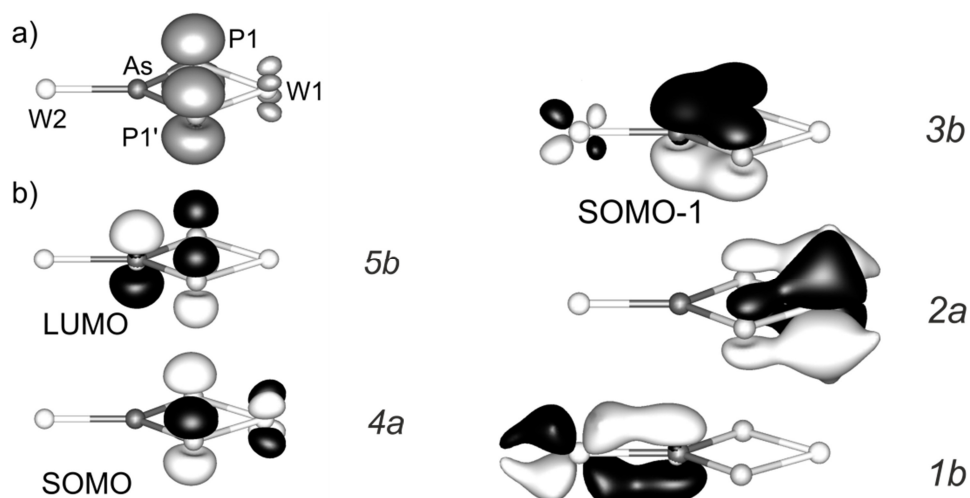
Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **9b** erhält man aus wenig  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei  $-28^\circ\text{C}$ , wobei **9b** in Form grüner Plättchen kristallisiert. Das phosphorgebundene Wasserstoffatom wurde aus der Differenzfourierkarte lokalisiert und isotrop verfeinert. Zentrales Strukturmotiv von **9b** ist eine  $\text{E}_3$ -Einheit aus zwei Phosphoratomen und einem zentralen Arsenatom (Abbildung 14). Das freie Elektronenpaar des Arsenatoms ist an eine  $\text{W(CO)}_5$ -Gruppe koordiniert, während die Elektronenpaare der Phosphoratome an das Wolframatom W1 der  $\text{W(CO)}_4$ -Gruppe gebunden sind. Die Atome P1, As1, P2 und W1 bilden einen Vierring, der im Gegensatz zu Radikal **2b** nicht mehr planar ist. Grund ist die Änderung der Hybridisierung des Phosphoratoms P1 von  $\text{sp}^2$  (**2b**) zu  $\text{sp}^3$  (**9b**) durch das zusätzliche Wasserstoffatom. Zwischen den Atomen As1 und P1 liegt eine Einfachbindung mit einem Abstand von  $2.2981(14)$  Å vor, während sich zwischen As1–P2 eine isolierte Doppelbindung befindet. Die Bindungslänge beträgt  $2.1787(13)$  Å und ist damit im erwarteten Bereich für P=As-Doppelbindungen.<sup>[73]</sup>



**Abbildung 14:** Molekülstruktur von **9b** in Festkörper. Am Kohlenstoff gebundene H-Atome wurden aufgrund der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: W1–P1 2.5179(14), W1–P2 2.4831(12), W2–As1 2.5476(6), As1–P1 2.2981(14), As1–P2 2.1787(13), P1–C10 1.849(5), P2–C28 1.837(5), P1–As1–P2 81.69(5), P1–W1–P2 71.71(4), W1–P1–As1 100.78(5), W1–P2–As1 105.40(5), As1–P1–C10 106.80(16), W1–P1–C10 145.43(15), As1–P2–C28 105.82(15), W1–P2–C28 148.66(16).

### 3.1.3.1 Quantenchemische Rechnungen zu **2b**

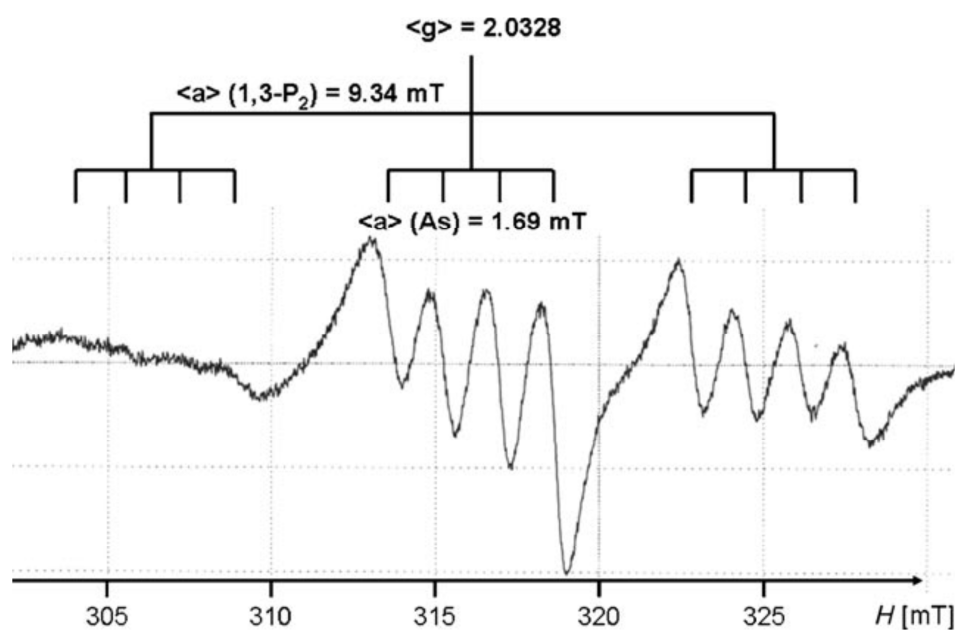
Abbildung 15 zeigt die Isoflächen der natürlichen  $\pi$ -Orbitale der zentralen W2–P<sub>2</sub>As<sub>1</sub>–W1-Einheit in **2b**. Die Orbitale sind sehr ähnlich zu einem klassischen  $\pi$ -System des C<sub>3</sub>-Allylsystems und kaum unterscheidbar zu den Orbitalen des P<sub>3</sub>-Derivats (**2a**). Die Form des SOMOs erklärt auch die hohe berechnete Spindichte auf den beiden terminalen Phosphoratomen. Weiterhin erkennt man, dass der Beitrag der d-Orbitale der Wolframatom zum SOMO nur eine geringe Rolle spielt. Ähnlich wie bei Radikal **2b** ist das *1b* Orbital eine  $\pi$ -bindende Kombination aus p-Orbitalen des Arsenatoms und d-Orbitalen von Wolframatom W2. Ebenfalls sind die Orbitale *2a* und *4a* bindende und antibindende Kombinationen aus p-Orbitalen der terminalen Phosphoratom und d-Orbitalen von Wolframatom W1. Die Orbitale *3b* und *5b* sind bindende und antibindende  $\pi$ -Orbitale der P<sub>2</sub>As-Allyleinheit



**Abbildung 15:** Isoflächen der Spindichte (a) und natürliche Orbitale (b) für die Diwolfram-1,3-Diphosphor-2-Arsenallyl-Einheit. Die natürlichen Orbitale sind durchnummeriert und nach ihrer Reihenfolge und Symmetrie bezeichnet.

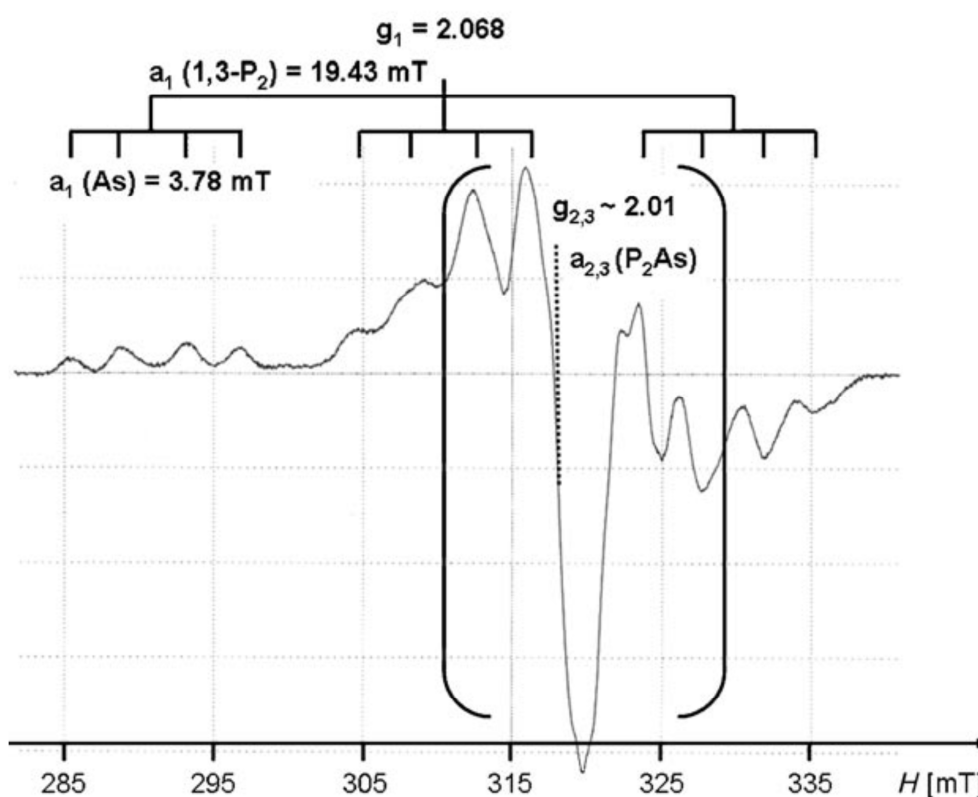
### 3.1.3.2 ESR Untersuchen zu 2b

Das X-Band ESR Spektrum für **2b** bei Raumtemperatur (Abbildung 16) zeigt ein typisches Aufspaltungsmuster für ein symmetrisches 1,3-Diphosphor-2-Arsenallylradikal. Die isotropen  $\langle g \rangle$  und  $\langle a \rangle$  ( $^{31}\text{P}$ ) Parameter stimmen gut mit anderen Allylradikalsystemen des Typs PPP (**2a**)<sup>[68]</sup> und PCP<sup>[74]</sup> überein.



**Abbildung 16:** X-Band ESR Spektrum von **2b** (300 K, Toluol, 8.988 GHz).

Der beobachtete  $\langle a \rangle$  Wert ( $^{75}\text{As}$ , 100%,  $I = 3/2$ ) steht im Einklang mit den theoretischen Rechnungen, die wenig Spindichte am zentralen Arsenatom vorhersagen. Weiterhin werden keine  $^{183}\text{W}$  Hyperfeinkopplungen beobachtet, was nicht ungewöhnlich ist, da der Beitrag der d-Orbitale Wolframatoms zum SOMO sehr gering ist. Ein ähnliches Aufspaltungsmuster und die Abwesenheit von  $^{183}\text{W}$ -Hyperfeinkopplungen wurden auch bei Radikal **2a** beobachtet.<sup>[68]</sup> ESR Untersuchungen an Radikal **2b** (Abbildung 17) bei tiefen Temperaturen zeigen die Parameter  $g_1 = 2.068$  und  $a_1(1,3\text{-P}_2) = 19.43$  mT, welche zum Radikal **2a** nahezu identisch sind ( $g_1 = 2.069$  und  $a_1(1,3\text{-P}_2) = 19.67$  mT). Die deutliche Linienverbreiterung im Tieffeldbereich des Spektrums kann auf die Anisotropie der Phosphor und Arsen Hyperfeinkopplungs-Tensoren zurückgeführt werden. Dabei kann die Anisotropie in den Tieftemperaturspektren einerseits von der Beimischung der 5d-Orbitale des Wolframatoms zum SOMO herrühren. Andererseits stimmen die Isotropen ESR Daten sehr gut mit dem freien 1,3-Diphosphor-Allylradikal PCP<sup>[74]</sup> überein und die Abwesenheit der  $^{183}\text{W}$ -Hyperfeinkopplungen spricht für die hauptsächliche Beteiligung der zentralen  $\text{P}_2\text{As}$ -Allyleinheit am SOMO.

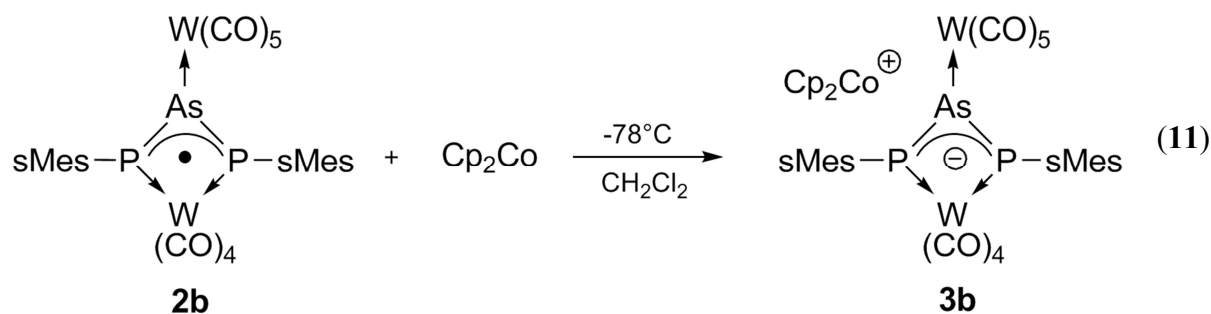


**Abbildung 17:** X-Band ESR Spektrum von **2b**. Glasartig gefroren in Toluol, 90 K, 8.988 GHz. Anisotrope ESR Daten:  $g_1 = 2.068$ ,  $g_{2,3} \approx 2.01$ ;  $a_1(1,3\text{-P}_2) = 19.43$  mT,  $a_{2,3}(1,3\text{-P}_2) \approx 4.3$  mT;  $a_1(\text{As}) = 3.78$  mT,  $a_{2,3}(\text{As}) \approx 0.65$  mT.

### 3.1.3.3 Reduktion von $[(\text{CO})_5\text{W}(\mu, \eta^1: \eta^1: \eta^1\text{-P}_2\text{As}(\text{sMes})_2)\text{W}(\text{CO})_4]$ (**2b**)

Das elektrochemische Verhalten von **2b** konnte nicht durch Cyclovoltammetrie bestimmt werden, weil die Verbindung zu instabil ist und sich während der Messung zersetzt. Da aber das Cyclovoltammogramm von **2a** eine reversible  $1e^-$  Reduktion zum entsprechenden Anion bei  $-0.81\text{ V}$  zeigt wurde angenommen, dass das Reduktionsvermögen von  $\text{Cp}_2\text{Co}$  ( $E^0 = -1.33\text{ V}$ ) ausreicht um auch das Radikal **2b** vollständig zu reduzieren.

Die Umsetzung von **2b** mit der äquimolaren Menge an  $\text{Cp}_2\text{Co}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  führt zu einem Farbumschlag von dunkelgrün nach grün. Dabei wird das diamagnetische Produkt **3b** gebildet (Gleichung (11)). Verbindung **3b** löst sich gut in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , ist aber in unpolaren Lösungsmitteln wie Hexan so gut wie unlöslich.



**3b** zeigt im  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung von 148.2 ppm mit Wolframsatelliten mit einer  $^1J_{\text{P,W}}$  Kopplungskonstante von 160 Hz. Ein Vergleich zum  $\text{P}_3$ -Anion (**3a**) zeigt, dass das Signal für die terminalen Phosphoratome um ca. 40 ppm hochfeldverschoben bei 108.3 ppm detektiert wird. Da nur ein Singulett beobachtet wird, ist die negative Ladung auf beide terminale Phosphoratome gleichmäßig verteilt. Das  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum zeigt ebenfalls nur einen Signalsatz für beide sMes-Substituenten.

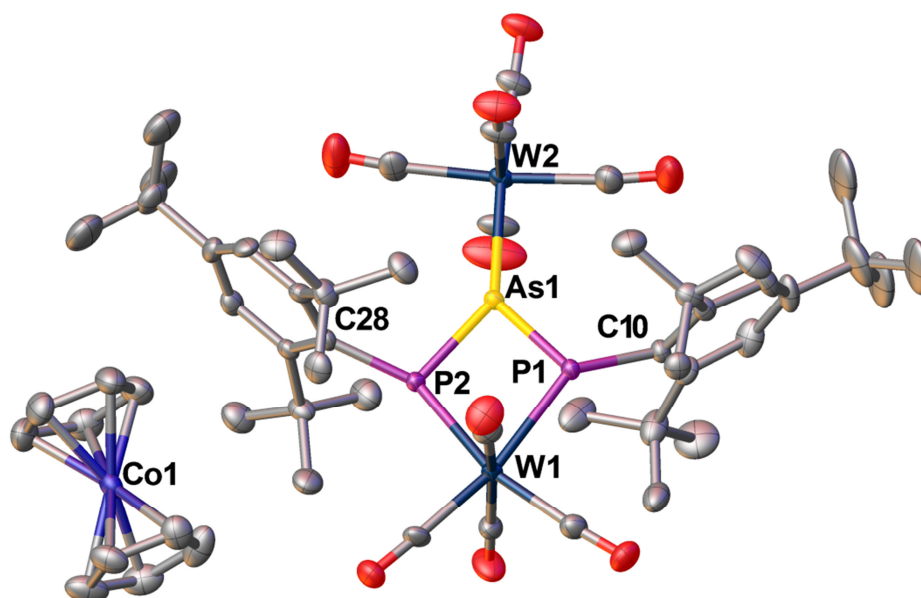
Im ESI Massenspektrum findet man den Molekülionenpeak des Anions bei einem  $m/z = 1247.2$ . Der Molekülionenpeak des Kations wird bei  $m/z = 188.9$  detektiert.

Das IR Spektrum zeigt neben den C–H Schwingungen bei  $2963\text{ cm}^{-1}$  auch mehrere CO-Steckschwingungen bei 2067, 2020, 1988, 1931 und  $1858\text{ cm}^{-1}$ .

Aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  erhält man bei  $-28^\circ\text{C}$  aus einer stark eingeeengten Reaktionslösung Einkristalle von **3b** in Form schwarzer Blöcke. Die Strukturanalyse zeigt die beiden terminalen Phosphoratome über zwei Positionen fehlgeordnet (89% zu 11%). In Abbildung 18 ist nur die Hauptkomponente abgebildet. Zentrales Strukturelement ist ein von zwei Supermesitylresten substituiertes  $\text{P}_2\text{As}$ -Allylanion, wobei beide Phosphoratome über eine  $\text{W(CO)}_4$ -Gruppe



verknüpft sind. Die W1–P1- und W1–P2-Bindungslängen mit 2.5491(12) Å und 2.5644(13) Å sind deutlich länger als beim Radikal **2b** (W1–P1 bzw. W1–P1' = 2.463(2) Å).<sup>[69]</sup> Grund dafür ist die vollständige Besetzung des *4a* Orbitals, das eine antibindende Kombination aus p-Orbitalen der Phosphoratome und d-Orbitalen von Wolframatom W1 darstellt. Dadurch wird das p(P)-d(W)-Orbitalsystem destabilisiert, was zu einer Verlängerung der P–W-Bindung führt.

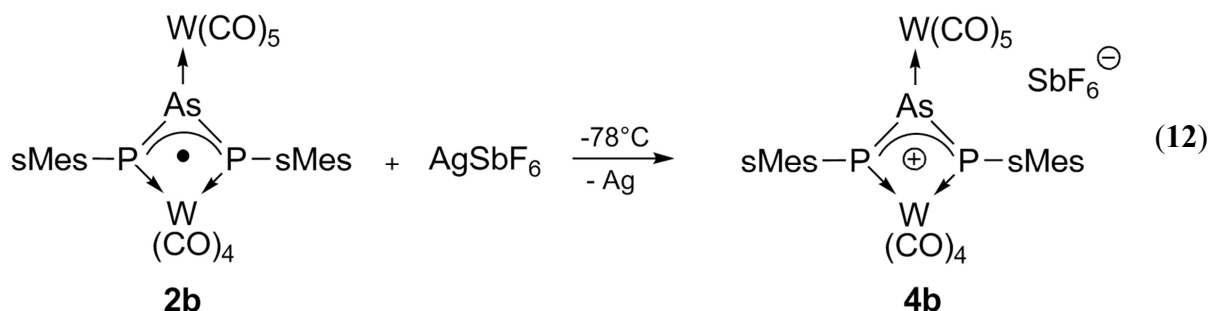


**Abbildung 18:** Molekülstruktur von **3b** im Festkörper. Am Kohlenstoff gebundene H-Atome wurden aufgrund der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: W1–P1 2.5491(12), W1–P2 2.5644(13), W2–As1 2.5827(4), As1–P1 2.1866(13), As1–P2 2.1907(13), P1–C10 1.853(4), P2–C28 1.851(5), P1–As1–P2 86.02(5), P1–W1–P2 71.46(5), W1–P1–As1 101.55(5), W1–P2–As1 100.96(5), As1–P1–C10 110.15(14), W1–P1–C10 140.67(14), As1–P2–C28 108.13(13), W1–P2–C28 143.03(13).

Das Arsenatom koordiniert über das freie Elektronenpaar an das W(CO)<sub>5</sub>-Fragment. Diese Bindungslänge ist nur geringfügig länger als in **2b**, da die Orbitale am SOMO nicht beteiligt sind. Die um ca. 0.3 Å verkürzten As–P-Bindungslängen im Vergleich zum Radikal **2b** können analog zum P<sub>3</sub>-Derivat erklärt werden. Die  $\pi$ -bindende Kombination von p-Orbitalen der P<sub>2</sub>As-Einheit (Orbital *3b* in Abbildung 15) wird deutlich unter das HOMO-Niveau geschoben, was zu einer Erhöhung der Bindungsstärke führt. Eine Delokalisation der negativen Ladung über die beiden Phenylringe der Supermesitylliganden ist nicht möglich, da diese nahezu orthogonal zum P<sub>2</sub>As-Allylsystem stehen.

### 3.1.3.4 Oxidation von $[(\text{CO})_5\text{W}(\mu, \eta^1: \eta^1: \eta^1\text{-P}_2\text{As}(\text{sMes})_2)\text{W}(\text{CO})_4]$ (**2b**)

Die Umsetzung von **2b** mit  $\text{AgSbF}_6$  (Gleichung (12)) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei  $-78^\circ\text{C}$  führt wie bei der Oxidation von **2a** zu einem Farbumschlag von dunkelgrün nach violett wobei der ionische Komplex **4b** gebildet wird.



Das im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum beobachtete  $\text{A}_2$ -Spinsystem bei 233 K zeigt ein Singulett bei 376.2 ppm ( $^1J_{\text{P,W}} = 286$  Hz). Die positive Ladung wird wie bei **4a** auf beide terminalen Phosphoratome verteilt. Jedoch ist **4b** sehr instabil und zersetzt sich beim Erwärmen auf Raumtemperatur. Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum zeigt bei Raumtemperatur neben  $[(\text{sMes})\text{PH}_2\{\text{W}(\text{CO})_5\}]^{[75]}$  weitere nicht identifizierbare Produkte. Die Verbindung  $[(\text{sMes})\text{PH}_2\{\text{W}(\text{CO})_5\}]$  wird vermutlich durch die Reaktion von **4b** mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gebildet. Im Unterschied zum  $\text{P}_3$ -Derivat **4a** kann hier keine C–H-Aktivierung einer der ortho-ständigen *tert*-Butylgruppen unter Eliminierung von  $\text{HSbF}_6$  beobachtet werden.

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

Theoretische Rechnungen zeigen, dass das LUMO des Phosphinidenkomplexes **1a** hauptsächlich am leeren p-Orbital des Phosphoratoms lokalisiert ist. Deshalb sollte **1a** als Lewis-Säure mit geeigneten Nukleophilen reagieren und Lewis-Säure/Base-Addukte bilden. Diese Addukte wurden von Huttner<sup>[45]</sup> hauptsächlich für die Arsiniden-, Stibiniden- und Bismutidenkomplexe untersucht, da diese stabiler sind als die entsprechenden Phosphinidenaddukte. Bei tiefen Temperaturen sind wenige Fälle für Addukte mit Phosphinidenkomplexen bekannt.<sup>[45]</sup> Diese dissoziieren jedoch beim Erwärmen wieder in die Edukte. Diese Adduktbildung ist leicht zu erkennen, da die intensive langwellige Absorption des Phosphinidens (intensiv blau) gequentscht wird. Das M–P–M- $\pi$ -System wird durch die Addition eines Nukleophils unterbrochen. Außerdem können diese Reaktionen mit  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektroskopie untersucht werden, da eine deutliche Hochfeldverschiebung im Vergleich zu den Edukten beobachten wird. Eine Möglichkeit, um auch bei Raumtemperatur stabile Addukte zu erhalten, ist die Verwendung von Chelatliganden.<sup>[76]</sup>

Der folgende Abschnitt behandelt die Umsetzungen der Pentelidenkomplexe **1a** und **1b** mit ionischen Nukleophilen. Grund für die Verwendung ionischer Verbindungen ist die höhere Nukleophilie und die damit verbundene bessere Stabilität der Adukkte. Es wurden unterschiedlich starke Nukleophile mit verschiedenen Hauptgruppenelementen des Periodensystems umgesetzt, um die Stabilität dieses Systems zu untersuchen. Die rot hinterlegten Hauptgruppenelemente sind die Donoratome der Nukleophile, welche die erwarteten Lewis-Säure/Base-Adukkte bilden, während die blau markierten Hauptgruppenelement-Donoratome der Nukleophile Folge- bzw. Nebenreaktionen zeigen (Schema 7), welche im Abschnitt 3.3.2 genauer behandelt werden.

<b>H</b>							<b>He</b>
<b>Li</b>	<b>Be</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>N</b>	<b>O</b>	<b>F</b>	<b>Ne</b>
<b>Na</b>	<b>Mg</b>	<b>Al</b>	<b>Si</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>Cl</b>	<b>Ar</b>
<b>K</b>	<b>Ca</b>	<b>Ga</b>	<b>Ge</b>	<b>As</b>	<b>Se</b>	<b>Br</b>	<b>Kr</b>
<b>Rb</b>	<b>Sr</b>	<b>In</b>	<b>Sn</b>	<b>Sb</b>	<b>Te</b>	<b>I</b>	<b>Xe</b>
<b>Cs</b>	<b>Ba</b>	<b>Tl</b>	<b>Pb</b>	<b>Bi</b>	<b>Po</b>	<b>At</b>	<b>Rn</b>

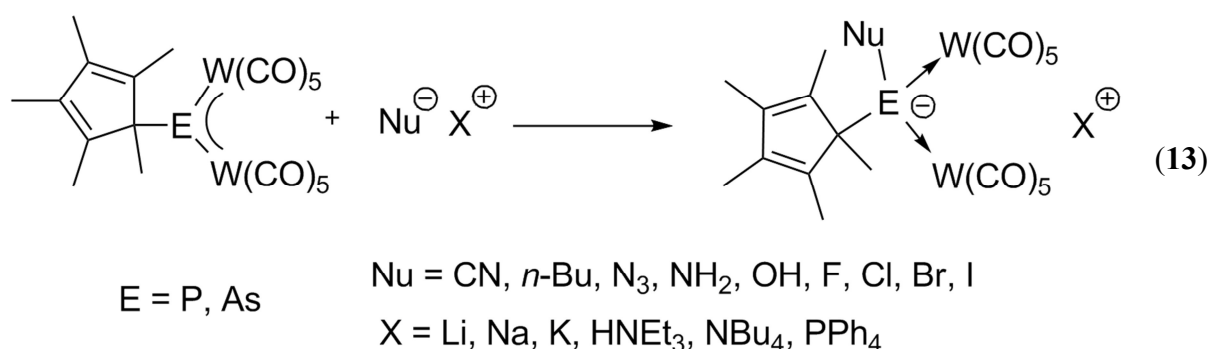
**Schema 7:** Ausschnitt der verwendeten Hauptgruppenelemente, die als Donoratome der Nukleophile fungieren.

### 3.2.1 Bildung von Lewis-Säure/Base-Addukten

#### 3.2.1.1 Allgemeine Durchführung der Reaktionen

Es werden ionische Nukleophile mit Donoratomen der 2. Periode und die Halogenide verwendet. Dafür werden die Substanzen KF, [PPh<sub>4</sub>]Cl, KCl, [PPh<sub>4</sub>]Br, KI, [HNEt<sub>3</sub>]OH, NaNH<sub>2</sub>, NaN<sub>3</sub>, BuLi, [NBu<sub>4</sub>]CN und KCN ausgewählt. Zu den Verbindungen, die ein Alkalimetallkation wie Natrium oder Kalium als Kation besitzen, wurde zusätzlich Kronenether (18-Krone-6) zugegeben, um die Löslichkeit zu erhöhen. Die Umsetzungen wurden entweder in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Et<sub>2</sub>O oder THF durchgeführt.

In einem Schlenkgefäß wird das Nukleophil gelöst bzw. suspendiert und auf -78°C gekühlt. Dazu wird mit Hilfe eines Teflonschlauches eine Lösung der Pentelidenkomplexe **1a** bzw. **1b** zugetropft, welche vorher auf die gleiche Temperatur gekühlt wird (Gleichung (13)).



Bei den gut löslichen Nukleophilen mit den Kationen PPh<sub>4</sub>, HNEt<sub>3</sub> und NBu<sub>4</sub> findet ein sofortiger Farbumschlag von intensiv blau nach gelb-braun statt. Bei den schlechter löslichen Kationen wie Natrium oder Kalium tritt trotz des Kronenethers die Farbänderung und somit die Bildung eines Lewis-Säure/Base-Addukts erst beim Erwärmen der Reaktionslösung ein. Die Reaktionsgeschwindigkeiten der Umsetzungen des Phosphinidenkomplexes unterscheiden sich von denen des Arsinidenkomplexes. Aufgrund der höheren Lewis-Azidität des Arsenatoms bilden sich die Addukte deutlich schneller und die entstandenen Verbindungen sind stabiler. Dieser Unterschied ist vor allem bei den schwächeren Nukleophilen wie N<sub>3</sub><sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> und I<sup>-</sup> zu beobachten.

Alle Lösungen werden 16 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt und anschließend wird das Lösungsmittel abkondensiert. Der gelb-braune Rückstand wird mehrmals mit *n*-Hexan gewaschen bis die Waschlösung farblos ist. Das Rohprodukt wird anschließend im Vakuum getrocknet.

Die meisten dieser Addukte sind bei Raumtemperatur stabile Verbindungen, mit Ausnahme von Komplexen der Nukleophile  $I^-$  und  $N_3^-$ . Die Iodid-Komplexe zersetzen sich schon bei Temperaturen um  $0^\circ\text{C}$  in  $[W(CO)_5I]^- [K(18\text{-Krone-6})]^+$  und weitere nicht identifizierbare Produkte. Diese Addukte können jedoch durch  $^1\text{H-NMR}$  bzw.  $^{31}\text{P-NMR}$  Spektroskopie bei tiefen Temperaturen nachgewiesen werden. Geringfügig stabiler sind die Azid-Komplexe. Diese zersetzen sich im Fall des Phosphorderivats bei Raumtemperatur langsam in viele nicht identifizierbare Produkte. Dagegen ist das Arsenderivat stabil und kann isoliert werden.

Alle Verbindungen sind in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und THF gut löslich, jedoch in *n*-Hexan nahezu unlöslich. Deshalb können die Produkte aus konzentrierten Lösungen mit *n*-Hexan gefällt werden. Die Reaktionen der Pentelidenkomplexe mit diesen Nukleophilen sind sehr selektiv, weshalb die Ausbeute der Lewis-Säure/Base-Addukte meisten über 90% liegt. Tabelle 3 gibt eine Übersicht über die entstanden Addukte.

$[Cp^*P\{W(CO)_5\}_2F]^- [K(18\text{-Krone-6})]^+$	<b>10a</b>	$[Cp^*As\{W(CO)_5\}_2F]^- [K(18\text{-Krone-6})]^+$	<b>10b</b>
$[Cp^*P\{W(CO)_5\}_2Cl]^- [PPh_4]^+$	<b>11a</b>	$[Cp^*As\{W(CO)_5\}_2Cl]^- [PPh_4]^+$	<b>11b</b>
$[Cp^*P\{W(CO)_5\}_2Br]^- [PPh_4]^+$	<b>12a</b>	$[Cp^*As\{W(CO)_5\}_2Br]^- [PPh_4]^+$	<b>12b</b>
$[Cp^*P\{W(CO)_5\}_2I]^- [K(18\text{-Krone-6})]^+$	<b>13a</b>	$[Cp^*As\{W(CO)_5\}_2I]^- [K(18\text{-Krone-6})]^+$	<b>13b</b>
$[Cp^*P\{W(CO)_5\}_2OH]^- [HNEt_3]^+$	<b>14a</b>	$[Cp^*As\{W(CO)_5\}_2OH]^- [HNEt_3]^+$	<b>14b</b>
$[Cp^*P\{W(CO)_5\}_2NH_2]^- [Na(18\text{-Krone-6})]^+$	<b>15a</b>	$[Cp^*As\{W(CO)_5\}_2NH_2]^- [Na(18\text{-Krone-6})]^+$	<b>15b</b>
$[Cp^*P\{W(CO)_5\}_2N_3]^- [Na(18\text{-Krone-6})]^+$	<b>16a</b>	$[Cp^*As\{W(CO)_5\}_2N_3]^- [Na(18\text{-Krone-6})]^+$	<b>16b</b>
$[Cp^*P\{W(CO)_5\}_2Bu]^- [Li(thf)_4]^+$	<b>17a</b>	$[Cp^*As\{W(CO)_5\}_2Bu]^- [Li(thf)_4]^+$	<b>17b</b>
$[Cp^*P\{W(CO)_5\}_2CN]^- [NBu_4]^+$	<b>18a</b>	$[Cp^*As\{W(CO)_5\}_2CN]^- [NBu_4]^+$	<b>18b</b>

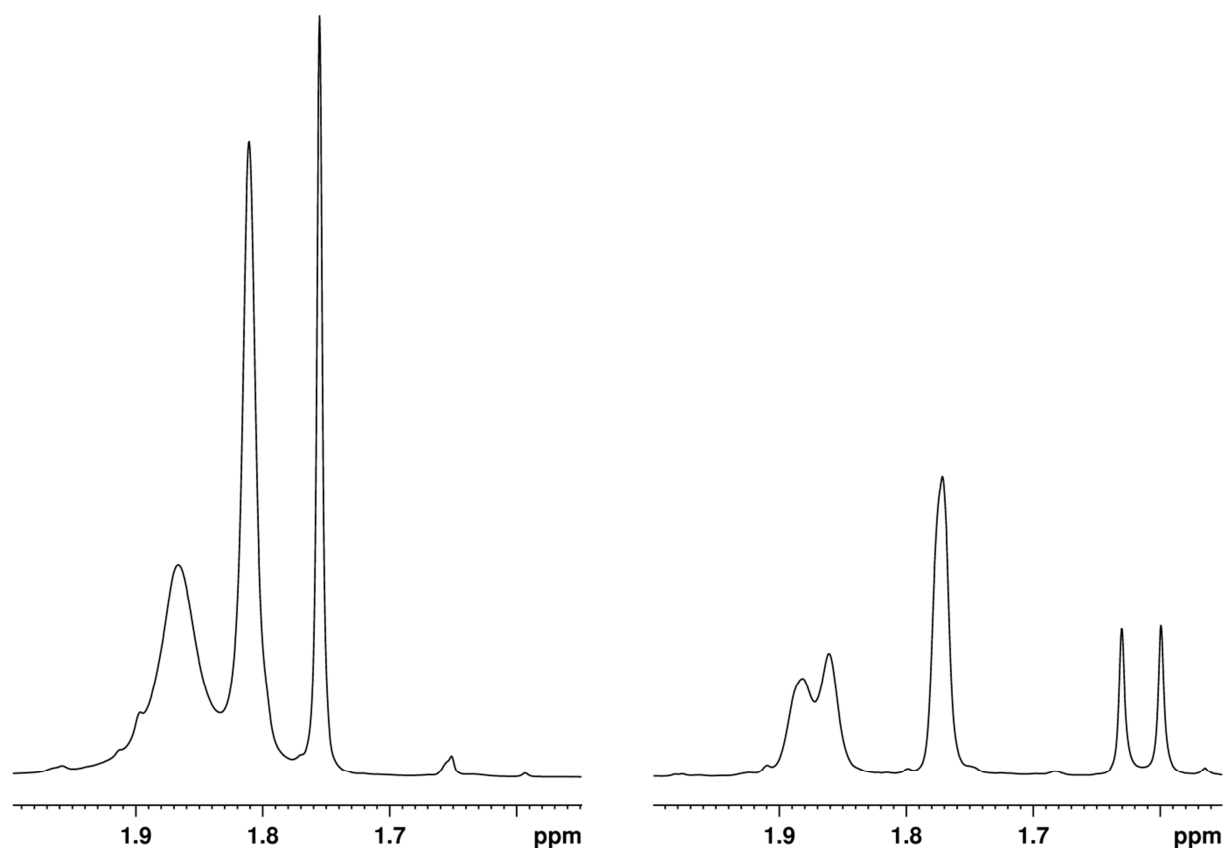
**Tabelle 3:** Produktübersicht mit Nummerierung. Zum besseren Verständnis sind die Nukleophile fettgedruckt.

Fast alle Verbindungen werden entweder als Pulver oder in kristalliner Form isoliert. Die Ausnahme bilden die Verbindungen **13a**, **13b** und **16a**, da sich diese Addukte bei Raumtemperatur zersetzen.

### 3.2.1.2 Spektrometrische und Spektroskopische Untersuchungen

Für die Aufnahme der Massenspektren wurde die Methode der Elektrospray-Ionisierung verwendet, da alle Verbindungen ionisch sind. Die Molekülionenpeaks werden für fast alle

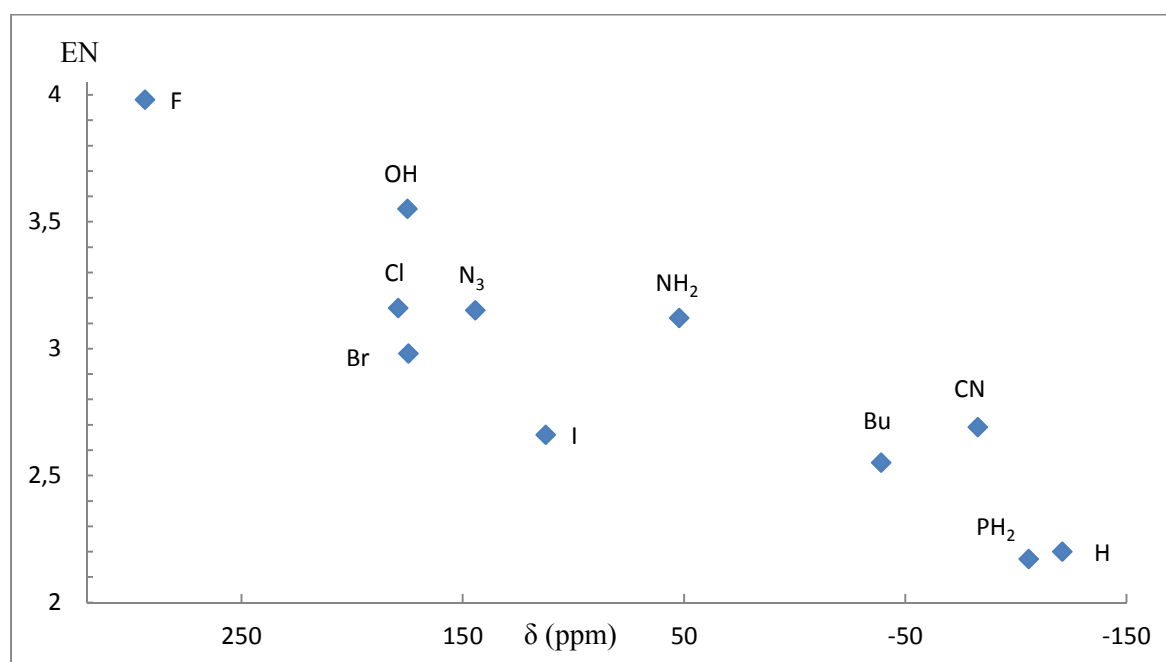
Verbindungen detektiert. Die Ausnahmen bilden die schwachen Nukleophile wie  $\text{Br}^-$  und  $\text{I}^-$ . Für die Iodid-Verbindungen **13a** und **13b** kann nur das Zerfallsprodukt  $\text{W}(\text{CO})_5\text{I}^-$  im Anionenteil des Spektrums nachgewiesen werden. Für die Verbindung  $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2\text{Br}]^- [\text{PPh}_4]^+$  (**12a**) wird ebenfalls kein Molekülionenpeak nachgewiesen. Zusätzlich zu den Molekülionenpeaks beobachtet man bei den Verbindungen **10a**, **15a**, **15b**, **16b**, **18a** und **18b** jeweils einen weiteren Peak für ein Fragment, bei dem ein Carbonylligand abgespalten wurde. Die IR Spektren der Verbindungen zeigen die typischen Carbonyl-Streckschwingungen für die  $\text{W}(\text{CO})_5$ -Gruppen mit  $C_{4v}$  Symmetrie. Vergleicht man die Lagen der intensivsten Carbonyl-Streckschwingungen der Phosphorderivate mit denen des Arsens, erkennt man nur einen geringen Unterschied. Diese Tatsache beruht auf der sehr ähnlichen Elektronegativität der beiden Elemente.<sup>[77]</sup> Auch die intensivsten Carbonyl-Schwingungen der Produkte der unterschiedlichen Nukleophile liegen in einem sehr engen Bereich von nur wenigen Wellenzahlen. Es ist kein Trend für die Verschiebung der Schwingungen zu beobachten. Die Cyanid-Streckschwingungen der Verbindungen **18a** und **18b** betragen  $2150\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $2140\text{ cm}^{-1}$ . In der Literatur sind die Wellenzahlen für die Verbindungen  $\text{MeP}(\text{CN})_2$  bzw.  $\text{MeAs}(\text{CN})_2$  mit  $2187\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $2181\text{ cm}^{-1}$  in einem sehr ähnlichen Bereich beschrieben.<sup>[78]</sup>



**Abbildung 19:** Ausschnitt aus den  $^1\text{H}$ -NMR Spektren von **10b** (rechts) und **10a** (links) bei 300 K in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .

Im  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum der beiden Pentelidenkomplexe **1a** und **1b** beobachtet man ein Singulett für die fünf Methylgruppen des  $\eta^1$ -gebundenen  $\text{Cp}^*$ -Substituenten aufgrund von sigmatropen Umlagerungen. Bei den Lewis-Säure/Base-Addukten detektiert man hingegen jeweils drei Signale mit unterschiedlicher chemischer Verschiebung mit einem Intensitätsverhältnis von 2:2:1, da das freie p-Orbital am Pentelatom durch die Bindung zum Nukleophil nicht mehr zur Verfügung steht und folglich keine sigmatropen Umlagerung möglich ist. In Abbildung 19 sind exemplarisch zwei  $^1\text{H}$ -NMR Spektren von **10a** und **10b** gezeigt. Das Arsenderivat (**10b**) zeigt drei Singulett mit einem Intensitätsverhältnis von 2:2:1. Beim Phosphorderivat (**10a**) beobachtet man die Aufspaltung zweier Signale in Dubletts, was auf die Kopplung mit dem Phosphoratom zurückzuführen ist.

Die chemischen Verschiebungen der Lewis-Säure/Base-Addukte in den  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektren hängen grundsätzlich vom Bindungswinkel, der  $\pi$ -Überlappung von Orbitalen und dem Unterschied in der Elektronegativität von X in der P–X Bindung ab.<sup>[79]</sup> Im Fall der Addukte ist nur der Unterschied in der Elektronegativität von Bedeutung, da sich der Bindungswinkel nicht ändert und eine  $\pi$ -Überlappung von Orbitalen nicht möglich ist, da alle p-Orbitale am Phosphoratom besetzt sind. Der Zusammenhang zwischen chemischer Verschiebung und Elektronegativität ist in Abbildung 20 graphisch dargestellt. Für die Elektronegativitäten der Elemente wurde das Modell von Pauling und für Gruppenelektronegativitäten das Bond Critical Point Modell verwendet.<sup>[80]</sup>

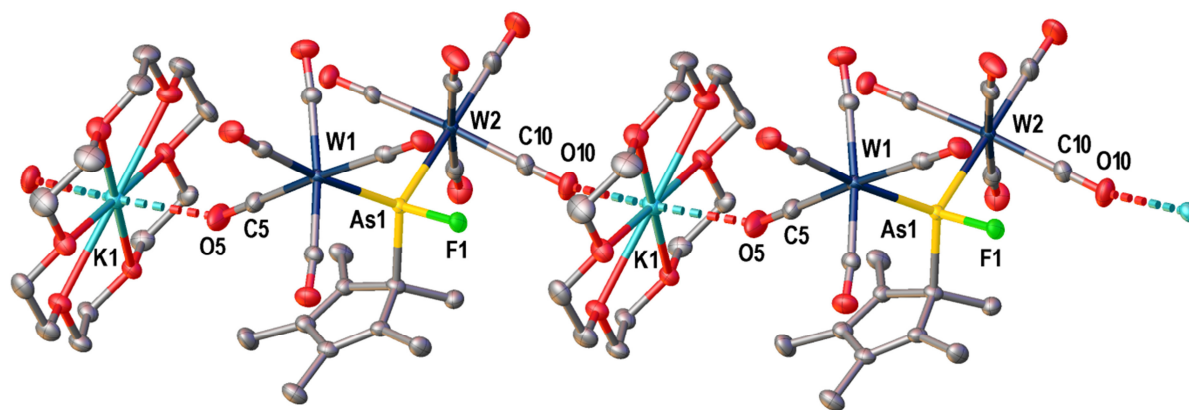


**Abbildung 20:** Zusammenhang zwischen Elektronegativität und chemischer Verschiebung.

Das Diagramm zeigt eine Abhängigkeit der chemischen Verschiebung von der Elektronegativität des Nukleophils. Die zusätzlich im Diagramm abgebildeten Nukleophile  $\text{PH}_2^-$  und  $\text{H}^-$  werden in Kapitel 3.3.2 beschrieben. Alle phosphorhaltigen Addukte zeigen im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum Singulett, welche zusätzlich zwei Paare an Wolframsatelliten mit Kopplungskonstanten im Bereich von 167 Hz (**18a**) bis 185 Hz (**10a**) aufweisen. Die Ausnahme ist **10a**, wo im  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum ein Dublett zu beobachten ist, aufgrund der Kopplung mit dem  $^{19}\text{F}$  Kern. Bei den Verbindungen **11a**, **11b**, **12a** und **12b** detektiert man ein weiteres Singulett bei 24.0 ppm für das  $\text{PPh}_4$ -Kation.

### 3.2.1.3 Kristallstrukturuntersuchungen

**10b** und **15a** kristallisieren in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  des triklinen Kristallsystems. Beide Verbindungen bestehen aus 1D-polymeren Ketten, welche abwechselnd aus Kationen- und Anioneneinheiten aufgebaut sind. Die Kationeneinheit besteht aus den Alkalimetallion mit 18-Krone-6 Ligand, während der Anionenteil als verzerrt tetraedrisch koordiniertes Pentelatom beschrieben werden kann.

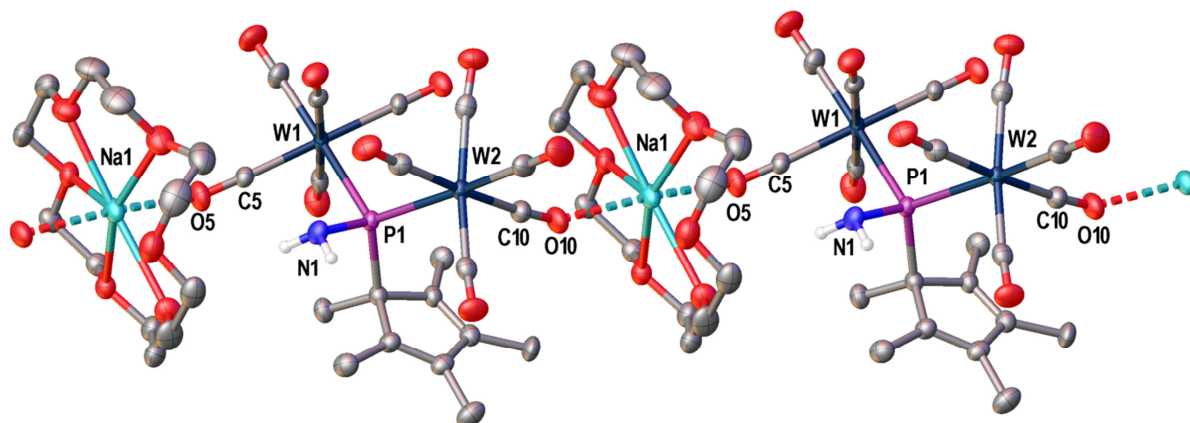


**Abbildung 21:** Molekülstruktur von **10b** im Festkörper. Am Kohlenstoff gebundene H-Atome wurden aufgrund der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: As1–F1 1.8082(17), W1–As1 2.6455(4), W2–As1 2.6568(3), K1–O10 2.738(3), K1–O5 2.768(3), O10–C10 1.146(4), O5–C5 1.146(4), W1–As1–W2 120.40(1), W1–As1–F1 102.16(6), W2–As1–F1 99.01(5), O10–K1–O5 164.78(9).

Dieses trägt je zwei  $\text{W}(\text{CO})_5$ -Gruppen, einen  $\eta^1$ -gebundener  $\text{Cp}^*$ -Substituenten und das entsprechende Nukleophil. Die Koordination erfolgt durch jeweils eine Carbonylgruppe der  $\text{W}(\text{CO})_5$ -Einheiten an die zwei freien Koordinationsstellen des Alkalimetallions. Die



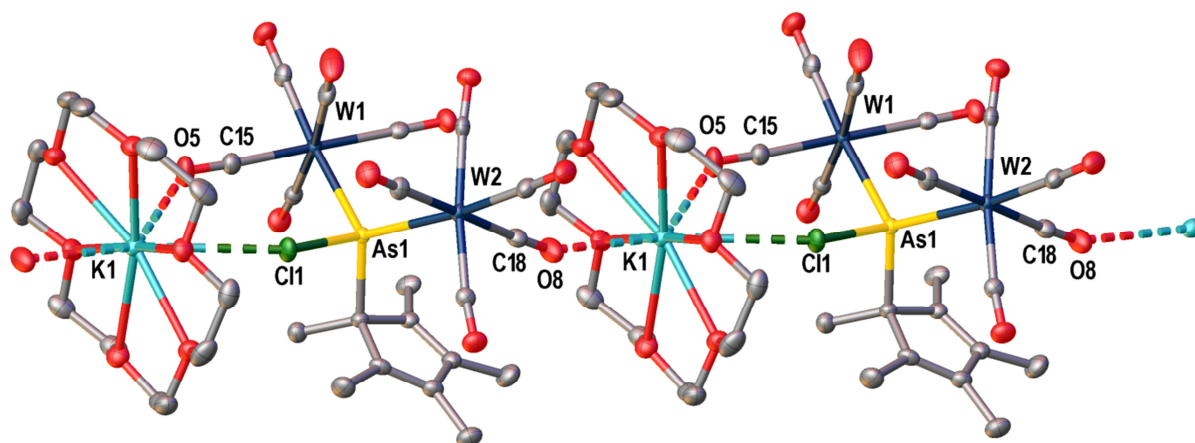
Bindungslängen K1–O5 mit 2.768(3) Å bzw. K1–O10 mit 2.738(3) Å liegen deutlich unter der Summe der van-der-Waals-Radien (4.27 Å).<sup>[81]</sup> Die P–W- bzw. As–W-Bindungslängen sind im Vergleich zu den Edukten **1a** und **1b** etwas verlängert, da keine  $\pi$ -Rückbindung von den Wolframatomen in das leere p-Orbital des Pentelatoms mehr möglich ist. Dieses ist durch das Nukleophil blockiert. Die As–F-Bindungslänge von **10b** (1.8082(17) Å) entspricht wie die P–N-Bindungslänge von **15a** (1.732(5) Å) einer Einfachbindung.



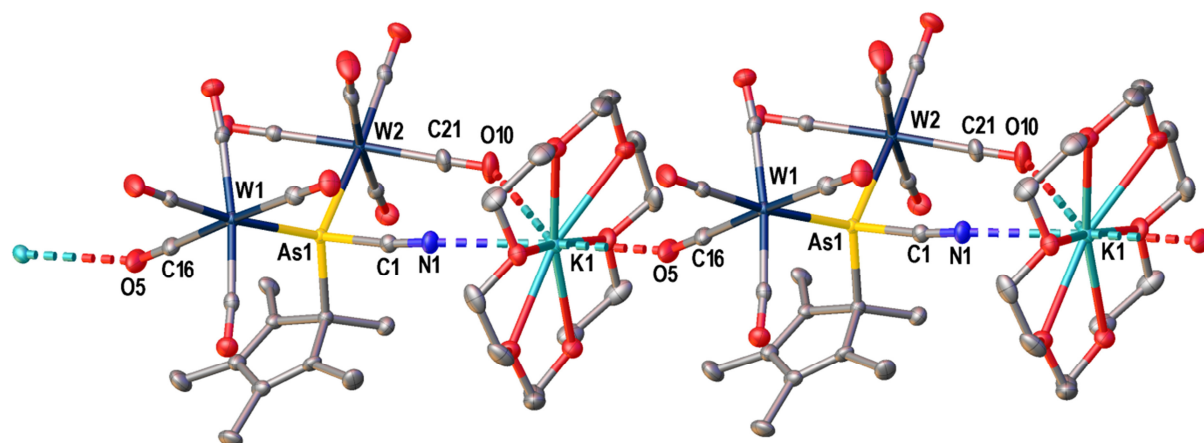
**Abbildung 22:** Molekülstruktur von **15a** im Festkörper. Am Kohlenstoff gebundene H-Atome wurden aufgrund der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1–N1 1.732(5), W1–P1 2.6244(14), W2–P1 2.6167(15), Na1–O10 2.430(5), Na1–O5 2.380(5), O10–C10 1.162(7), O5–C5 1.148(7), W1–P1–W2 117.61(6), W1–P1–N1 100.79(17), W2–P1–N1 103.3(2), O10–Na1–O5 170.7(2).

Eine vergleichbare Bindungssituation findet in Di(wolframpentacarbonyl)-3,4-benzo-1H-1,2-azaphosphol.<sup>[82]</sup> Wie bereits erwähnt, sind die beiden Pentelatome durch den großen Platzbedarf der beiden  $W(CO)_5$ -Fragmente verzerrt tetraedrisch koordiniert. Der W–E–W-Winkel beträgt 120.40(1)° bei Verbindung **10b** bzw. 117.61(6)° **15a**.

Die Komplexe **12b** und **18b** kristallisieren ebenfalls in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  des triklinen Kristallsystems und bilden gleichermaßen 1D-Polymere. Der Unterschied zu den vorherigen Polymeren ist, dass sowohl der Chloridligand als auch der Cyanidligand zusätzlich zum Carbonylliganden an das Kalium-Kation koordinieren. Die Bindungslängen der Carbonylsauerstoffatome und des Chloridliganden zum Kaliumion bei **11B** bzw. der N1–K1-Abstand mit 2.827(4) Å liegen deutlich unter der Summe der van-der-Waals-Radien.<sup>[81]</sup>



**Abbildung 23:** Molekülstruktur von **11B** im Festkörper. Am Kohlenstoff gebundene H-Atome wurden aufgrund der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: As1–Cl1 2.049(4), W1–As1 2.6788(4), W2–As1 2.6684(4), K1–O5 3.008(3), K1–O8 3.041(3), K1–Cl1 3.4390(13), O5–C15 1.143(5), O8–C18 1.133(4), W1–As1–W2 118.96(1), W1–As1–Cl1 99.90(2), W2–As1–Cl1 104.36(3), O5–K1–O8 140.50(9).

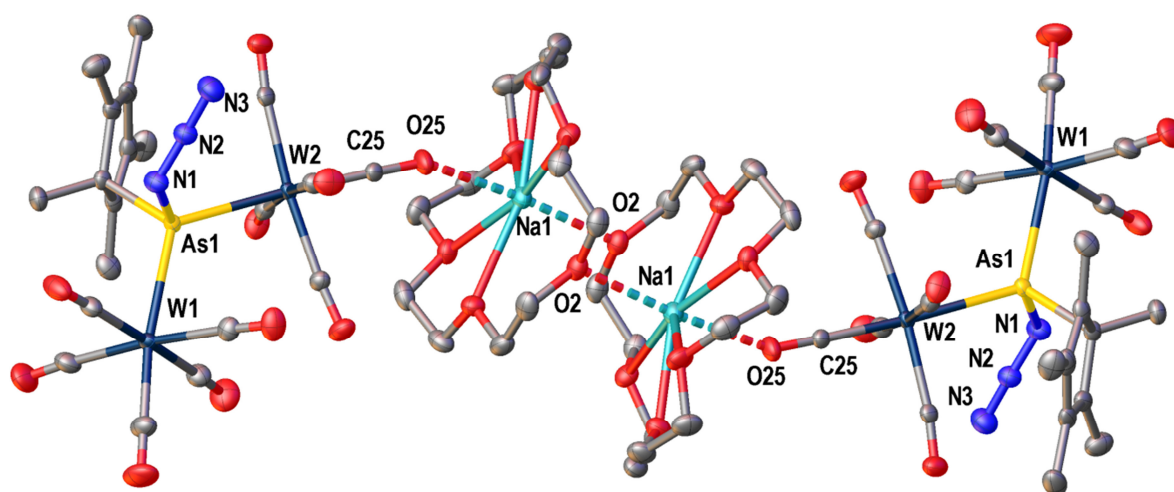


**Abbildung 24:** Molekülstruktur von **18B** im Festkörper. Am Kohlenstoff gebundene H-Atome wurden aufgrund der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: As1–C1 1.941(4), C1–N1 1.141(5), W1–As1 2.6794(4), W2–As1 2.7001(4), K1–O5 3.068(4), K1–O10 3.315(3), K1–N1 2.827(4), O5–C16 1.126(6), O10–C21 1.140(6), As1–C1–N1 172.9(3), C1–N1–K1 149.4(3), W1–As1–W2 119.68(1), W1–As1–C1 104.26(13), W2–As1–C1 96.96(10).

Diese zusätzliche Wechselwirkung wird durch den vergrößerten Abstand ( $> 2 \text{ Å}$ ) zwischen Arsen und Nukleophil ermöglicht. In den Verbindungen **11B** betragen diese nur  $1.8082(17) \text{ Å}$  bzw.  $1.732(5) \text{ Å}$  bei Komplex **15a**. Die As–W-Bindungslängen sind im Vergleich zum Edukt

**1b** etwas verlängert, da keine  $\pi$ -Rückbindung von den Wolframatomen in das leere p-Orbital des Arsenatoms mehr möglich ist. Die As–Cl-Bindungslänge in **11B** entspricht mit 2.049(4) Å einer Einfachbindung. Der C–N-Abstand in **18B** beträgt 1.141(5) Å und liegt im erwarteten Bereich für die Dreifachbindung des Cyanid-Liganden.<sup>[83]</sup>

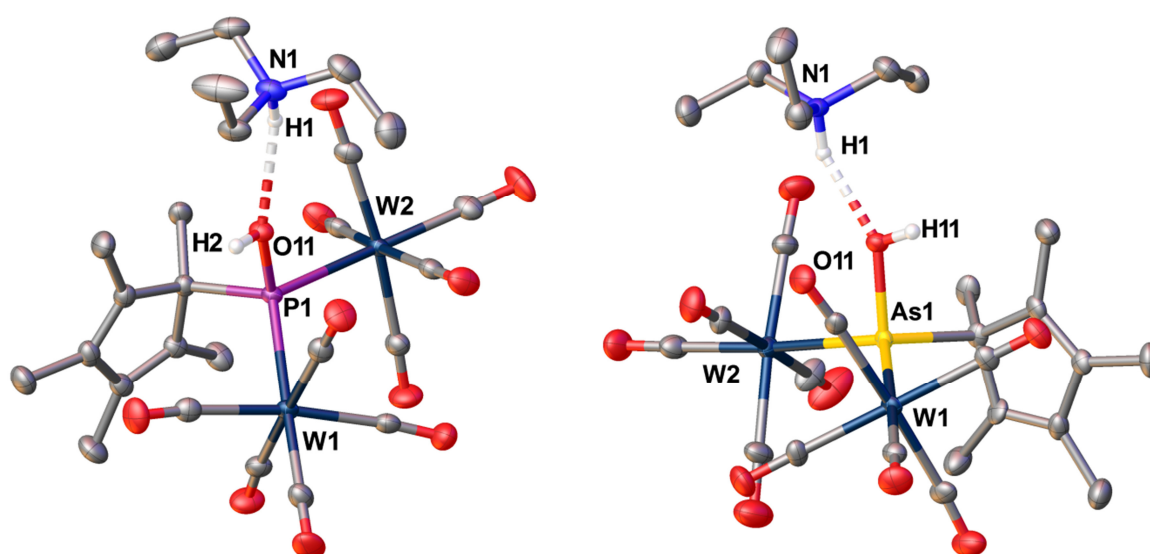
**16b** kristallisiert in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  des triklinen Kristallsystems und bildet kein 1D-Polymer, sondern ein Dimer. Dabei wechselwirkt jeweils nur eine Carbonylgruppe an das Alkalimetallion. Dieser Abstand liegt ebenfalls unter der Summe der van-der-Waals-Radien.<sup>[81]</sup> Die zweite Koordinationsstelle am Natrium wird durch ein Sauerstoffatom des benachbarten Kronenethers abgesättigt. Das Natriumion ist zu klein für 18-Krone-6 und somit binden nur fünf Sauerstoffatome, was die Koordination des übrigen an das benachbarte Natriumion ermöglicht. Es entsteht ein Dimer aus zwei Molekülen von **16b**, die über die Kationen und die beiden Kronenether miteinander verknüpft sind.



**Abbildung 25:** Molekülstruktur von **16b** im Festkörper. Am Kohlenstoff gebundene H-Atome wurden aufgrund der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: As1–N1 1.974(4), N1–N2 1.224(5), N2–N3 1.142(6), W1–As1 2.6779(5), W2–As1 2.6597(5), Na1–O25 2.495(4), As1–N1–N2 118.3(3), N1–N2–N3 174.9(5), W1–As1–N1 98.14(11), W2–As1–N1 106.56(11), W1–As1–W2 119.514(17).

Der As–N-Abstand (1.974(4) Å) und die N1–N2- bzw. N2–N3-Bindungslängen (1.224(5) Å; 1.142(6) Å) stimmen gut mit denen der Verbindungen ((CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>AsN<sub>3</sub>), ((CF<sub>3</sub>)As(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) und [PPh<sub>4</sub>][As(N<sub>3</sub>)<sub>6</sub>] überein.<sup>[84,85,86]</sup> Der N1–N2–N3-Winkel beträgt 174.9(5)° und liegt in einem Bereich, wie man es für kovalent gebundene Azide erwartet.<sup>[87]</sup>

Die Verbindung **14a** kristallisiert ebenfalls in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  des triklinen Kristallsystems. Der isostrukturelle Komplex **14b** enthält pro Molekül ein  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Molekül und kristallisiert in der Raumgruppe  $P2_1/c$  des monoklinen Kristallsystems. Die beiden Verbindungen zeigen ebenfalls ein verzerrt tetraedrisch koordiniertes Pentelatom. Die P–O- (1.7023(18) Å) bzw. die As–O-Abstände (1.874(4) Å) liegen im Bereich einer Einfachbindung. Wie in den vorher genannten Verbindungen sind die P/As–W-Abstände im Vergleich zu den Edukten etwas verlängert. Jedoch kommt es zur Ausbildung einer Wasserstoffbrückenbindung zum Ammoniumion. Die Ethylreste und die Carbonylliganden kommen sich räumlich nahe, wofür mögliche Wasserstoffbrückenbindungen verantwortlich sind.



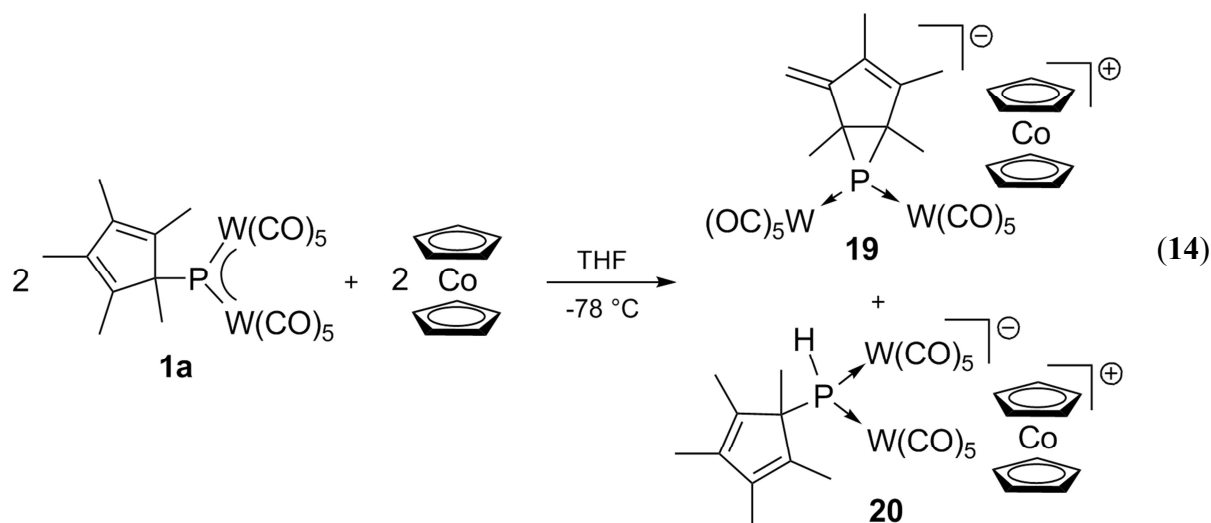
**Abbildung 26:** Molekülstruktur von **14a** und **14b** im Festkörper. Am Kohlenstoff gebundene H-Atome wurden aufgrund der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **14a**: P1–O11 1.7023(18), W1–P1 2.5879(6), W2–P1 2.5963(6), W1–P1–W2 117.56(2), W2–P1–O11 100.87(6). **14b**: As1–O11 1.874(4), W1–As1 2.5682(8), W2–As1 2.6665(9), W1–As1–W2 121.45(3), W1–As1–O11 103.21(15), W2–As1–O11 98.78(15).

### 3.2.2 Spezielle Nukleophile mit Folgereaktionen

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

Bei der Umsetzung von  $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**1a**) mit  $\text{Cp}_2\text{Co}$  bei  $-78^\circ\text{C}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ist eine sofortige Farbänderung von intensiv blau nach braun zu beobachten (Gleichung (14)). Nach

dem Einengen des Lösungsmittels und Übersichten des Reaktionsgemisches mit *n*-Hexan werden nach wenigen Tagen orangefarbene Mischkristalle, die aus den Verbindungen **19**, **20** und **21** bestehen, isoliert. Zusätzlich kristallisiert das Nebenprodukt  $[\text{W}(\text{CO})_5\text{Cl}][\text{Cp}_2\text{Co}]$  in geringen Mengen. Da das Produkt **21** und die Verbindung  $[\text{W}(\text{CO})_5\text{Cl}][\text{Cp}_2\text{Co}]$  Chlor beinhalten, wurde offensichtlich das Lösungsmittel  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  durch  $\text{Cp}_2\text{Co}$  angegriffen und spielt bei der Reaktion eine Rolle. Führt man die Reaktion in THF durch, entstehen nur die Komplexe **19** und **20** im Verhältnis 1:1. Die Verbindungen **19** und **20** sind in polaren Lösungsmitteln wie  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und THF sehr gut, jedoch in unpolaren Lösungsmitteln so gut wie unlöslich.



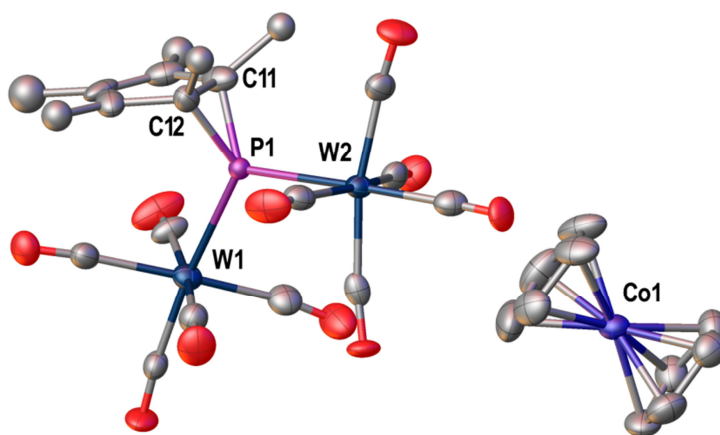
Das  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum von **19** zeigt sechs verschiedene Signalgruppen für den Tetramethylfulven-Substituenten, vier Signale für die einzelnen Methylgruppen und zwei für die diastereotopen Protonen der  $\text{CH}_2$ -Gruppe. Die chemische Verschiebung dieser beiden Protonen liegt bei 4.80 bzw. 4.94 ppm, wobei beide als Dubletts mit einer Kopplungskonstante von 4 Hz detektiert werden. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum beobachtet man ein Singulett für Verbindung **19** bei einer chemischen Verschiebung von  $-80.8$  ppm mit zwei Paaren an Wolframsatelliten. Die  $^1J_{\text{P,W}}$  Kopplungskonstanten betragen 152 bzw. 177 Hz.

Bei Verbindung **20** ist der  $\text{Cp}^*$ -Substituenten  $\eta^1$ -gebunden, weshalb das  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum, wie bei den anderen Addukten, nur drei Signalgruppen zeigt. Ein weiteres Dublett wird für das phosphorgebundene Proton von **20** bei 3.71 ppm detektiert. Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum beobachtet man ein Singulett bei  $-120.9$  ppm, welches im gekoppelten Spektrum in ebenfalls ein Dublett aufspaltet ( $^1J_{\text{P,H}} = 255$  Hz).

Für die Einkristallstrukturanalyse wurden drei verschiedene Kristallsorten verwendet. Der erste Mischkristall kristallisiert in Form oranger Plättchen in der Raumgruppe  $P2_1/c$  des monoklinen Kristallsystems und enthält die Verbindungen **19**, **20** und **21** im Verhältnis

66% : 25% : 9%. Die zweite Sorte kristallisiert in Form dunkelgelber Blöcke in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  des triklinen Kristallsystems und enthält die Verbindungen **20** und **21** im Verhältnis 43% : 57%. Die dritte Sorte kristallisiert in Form oranger Rauten in der Raumgruppe  $R\bar{3}$  des trigonalen Kristallsystems und enthält ebenfalls die Verbindungen **20** und **21** im Verhältnis 79% : 21%. Da es sich um Mischkristalle handelt, bei denen zusätzlich mehrere Atome Fehlorderungen zeigen die teilweise stark korrelieren, werden im Folgenden nur Trends und keine exakten Bindungslängen diskutiert.

Das zentrale Strukturmotiv von **19** ist ein dreigliedriger Ring aus zwei Kohlenstoffatomen des Tetramethylfulven-Liganden und dem Phosphoratom, das wiederum von zwei  $W(CO)_5$ -Gruppen koordiniert ist. Das Phosphoratom ist aufgrund des dreigliedrigen Rings und dem großen Platzbedarf der beiden  $W(CO)_5$ -Fragmente verzerrt tetraedrisch koordiniert. Die beiden P–W-Bindungslängen unterscheiden sich deutlich (2.6081(18) Å bzw. 2.6528(15) Å), was sich auch in den beiden unterschiedlichen  $^1J_{P,W}$  Kopplungskonstanten der Wolframsatelliten widerspiegelt (152 bzw. 177 Hz). Auch die P–C-Abstände variieren, liegen aber in einem Bereich, indem man Einfachbindungen erwartet. Der Winkel C12–P1–C11 ist mit 47.0(2)° deutlich unter 60°. Dies gründet in den längeren P–C-Bindungslängen, im Vergleich zu der C–C-Bindungslänge des dreigliedrigen Rings. Die exocyclische  $CH_2$ -Gruppe des Tetramethylfulven-Liganden ist über zwei Positionen fehlgeordnet und wurde aufgrund der drei überlagernden Teilstrukturen im Kristall nicht verfeinert.

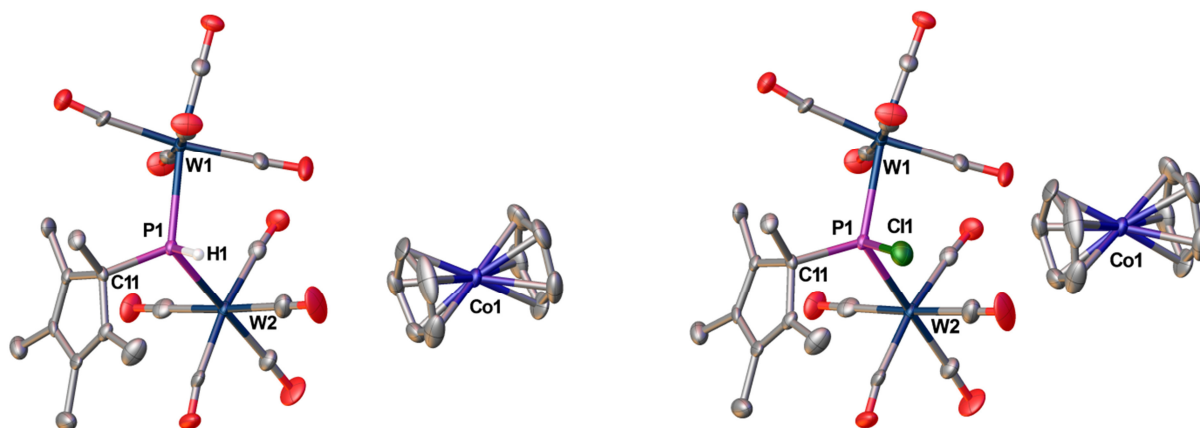


**Abbildung 27:** Molekülstruktur von **19** im Festkörper. Am Kohlenstoff gebundene H-Atome wurden aufgrund der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: W1–P1 2.6081(18), W2–P1 2.6528(15), P1–C11 1.917(6), P1–C12 1.808(6), C11–C12 1.489(8), W1–P1–W2 116.20(6), W1–P1–C11 119.6(2), W2–P1–C11 117.8(2), W1–P1–C12 122.23(17), W2–P1–C12 114.8(2), C12–P1–C11 47.0(2), P1–C11–C12 62.7(3), P1–C12–C11 70.3(3).



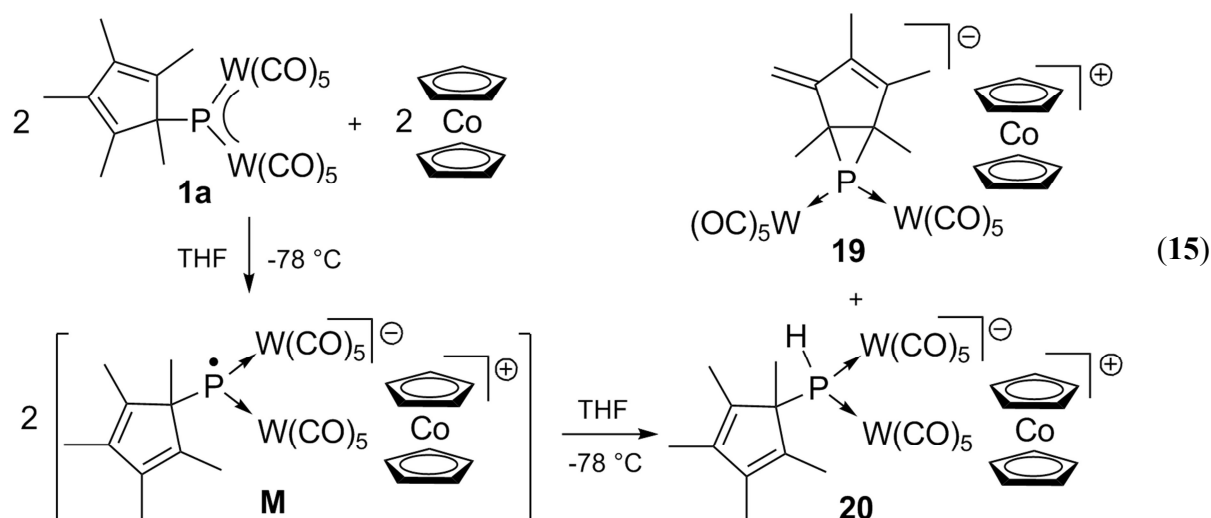
Komplex **19** ist das erste kristallographisch charakterisierte Beispiel eines Phosphides, welches Teil eines Dreirings ist und zusätzlich an zwei Metallfragmente koordiniert. Ein Beispiel für eine neutrale Spezies  $\{\mu\text{-(P=CR}_2\text{)}\text{-Fe}_2\text{(CO)}_6\text{-}[\mu\text{-(PC}_2\text{)}\text{R}_4]\}$  ist von Nixon beschrieben<sup>[88]</sup>, bei der das Phosphoratom als  $3e^-$ -Donor fungiert und nicht als  $4e^-$ -Donor wie bei Verbindung **19**. Weitaus mehr Beispiele sind für Phosphirane bekannt, bei denen das Phosphoratom an ein Metallfragment koordiniert. Diese werden durch Addition terminaler Phosphinidene an C=C-Doppelbindungen synthetisiert.<sup>[89,90,91]</sup>

Für die Beschreibung der Verbindungen **20** und **21** wurden die dunkelgelben Blöcke verwendet, die in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  kristallisieren, da in dieser Kristallsorte nur die Verbindungen **20** und **21** vorhanden sind. Zentrales Strukturmotiv ist bei beiden Verbindungen ein verzerrt tetraedrisch umgebendes Phosphoratom, welche sich nur im Substituenten am Phosphoratom unterscheiden. Die P–W-Bindungslängen sind im Vergleich zu den Edukten **1a** und **1b** etwas verlängert, aber in einem sehr ähnlichen Bereich wie bei Verbindung **14a** und **15a**. Sie weisen die gleiche Bindungssituation auf und unterscheiden sich nur im Substituenten. Die P–Cl-Bindungslänge von **21** (2.111(3) Å) entspricht einer Einfachbindung. Das Chloratom wurde mit einer Besetzung von 57% verfeinert. Das Wasserstoffatom von Verbindung **20** wurde aus der Differenzfourierkarte gefunden und isotrop verfeinert, wobei der H–P-Abstand auf 1.35 Å fixiert wurde.

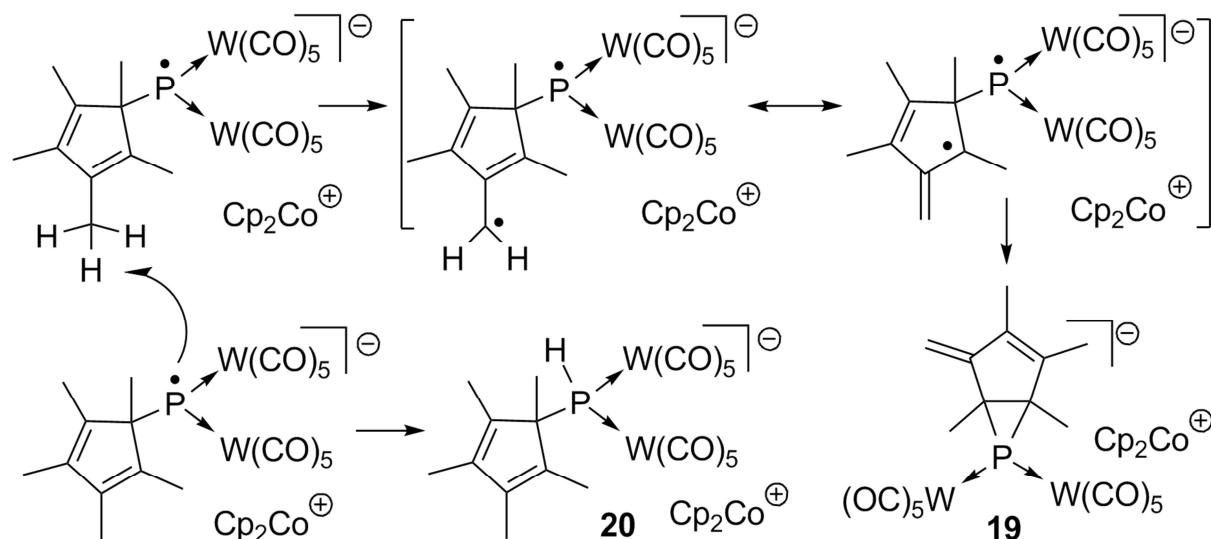


**Abbildung 28:** Molekülstruktur von **20** (links) und **21** (rechts) im Festkörper. Am Kohlenstoff gebundene H-Atome wurden aufgrund der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1–Cl1 2.111(3), W1–P1 2.6059(14), W2–P1 2.5910(16), P1–C11 1.898(6), W1–P1–W2 118.02(6), W1–P1–Cl1 101.17(10), W2–P1–Cl1 103.49(10), W1–P1–C11 117.49(19), W2–P1–C11 113.9(2), Cl1–P1–C11 98.2(2).

## 3.2.2.2 Diskussion des Reaktionsverlaufs



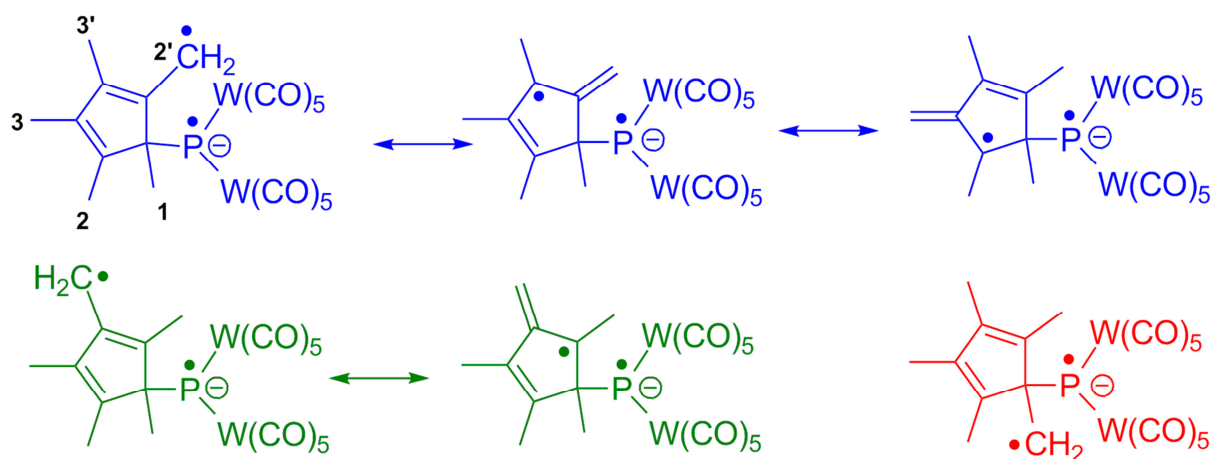
Im ersten Schritt der Reaktion bildet sich vermutlich ein Radikalanion (**M**) durch die Übertragung eines Elektrons von  $\text{Cp}_2\text{Co}$  auf den Phosphinidenkomplex. Dieses Radikalanion (**M**) ist auch bei  $-78^\circ\text{C}$  nicht nachweisbar, da bereits bei diesen Temperaturen im  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum die Signale der beiden Produkte **19** und **20** detektiert werden. Da die beiden Produkte im Verhältnis 1:1 entstehen, ist es denkbar, dass zwei Radikalanionen miteinander reagieren (Schema 8). Dabei greift ein Radikalanion ein zweites an und abstrahiert von diesem ein Wasserstoffradikal der  $\text{CH}_3$ -Gruppe.



**Schema 8:** Postulierter Verlauf der Radikalreaktion.



Es gibt drei chemisch unterschiedliche Methylgruppen die als Protonenquelle dienen können. Die Methylgruppe in Position 1 (rot, Schema 9) wird nicht angegriffen, da das entstandene Radikal nicht durch Mesomerie stabilisiert werden kann. Bei den Positionen 2 bis 3' (2,2' blau bzw. 3,3' grün) ist eine Delokalisation des Radikals über das Diensystem des Cp\*-Substituenten möglich.



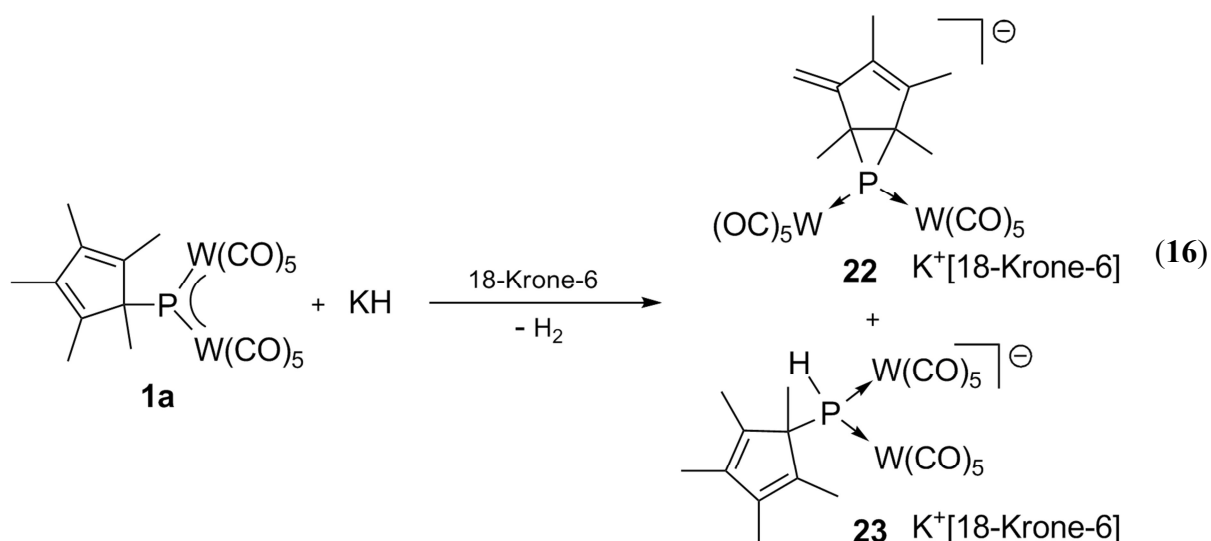
**Schema 9:** Mesomere Grenzstrukturen der drei unterschiedlichen Möglichkeiten.

Die Bildung des dreigliedrigen Rings von Verbindung **19** findet durch Kombination der beiden Radikale statt, wenn sich das ungepaarte Elektron in 2 oder 2' Position befindet. Da beide Positionen chemisch äquivalent sind, entsteht Verbindung **19** als ein Enantiomerenpaar. Die Rekombination der beiden Elektronen wird nicht für die Positionen 1, 3 und 3' beobachtet. Die Verhältnisse der beiden Produkte bleiben immer konstant, was durch temperaturabhängige  $^{31}\text{P}$ -NMR Untersuchungen nachgewiesen werden konnte. Die Reaktion wurde außerdem in deuteriertem THF durchgeführt, um sicher zu stellen, dass das Proton in Verbindung **20** nicht vom Lösungsmittel abstrahiert wird. Diese Annahme wurde bestätigt.

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

Bei der Umsetzung von  $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**1a**) in THF bei  $-78^\circ\text{C}$  mit KH und 18-Krone-6 ist eine sofortige Farbänderung von intensiv blau nach braun zu beobachten. Nach dem Einengen des Lösungsmittels und Übersichten des Reaktionsgemisches mit *n*-Hexan bildet sich nach ein paar Tagen ein brauner Bodensatz der die Verbindungen **22** und **23** enthält. Nach dem

Abdekantieren des Lösungsmittels und Trocknen im Vakuum erhält man ein braunes Pulver mit **22** und **23** im Verhältnis 2:1.



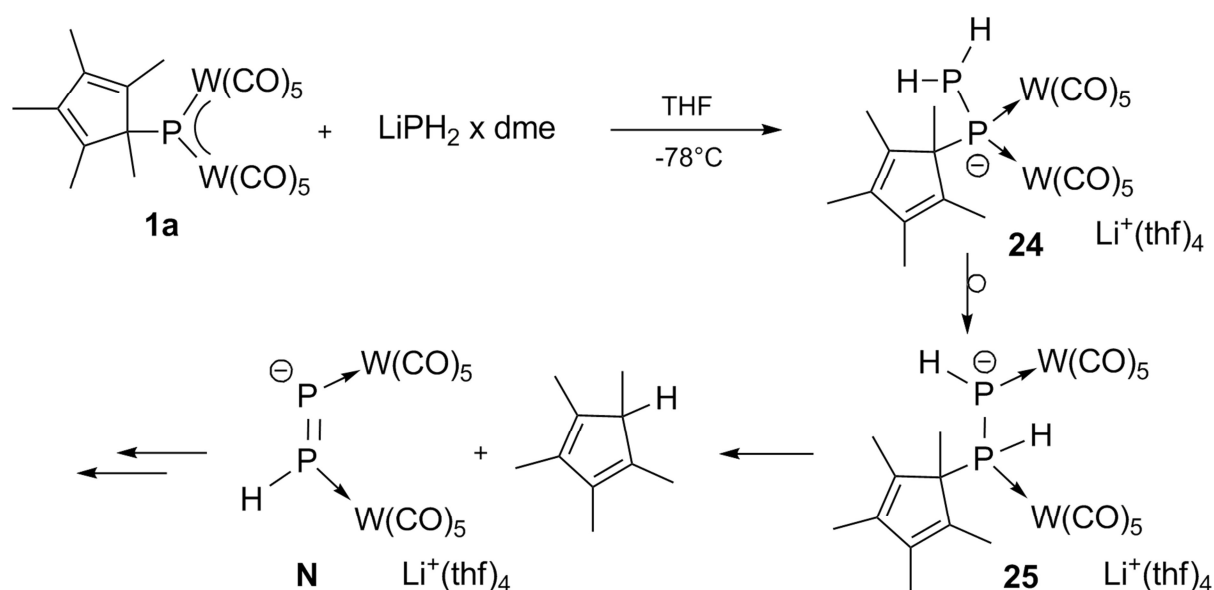
Die Verbindungen **22** und **23** sind in polaren Lösungsmitteln wie  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und THF sehr gut, jedoch in unpolaren Lösungsmitteln so gut wie unlöslich. Eine Trennung der beiden Verbindungen ist aufgrund der ähnlichen Löslichkeit und des ionischen Charakters nicht möglich. Da sich die Verbindungen **22** von **19** bzw. **23** von **20** nur im Kation unterscheiden und in Lösung als getrennte Ionenpaare vorliegen, unterscheiden sich die  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektren nicht voneinander. In den  $^1\text{H}$ -NMR Spektren detektiert man ebenfalls dieselben Signale für den Tetramethylfulven- bzw. den  $\text{Cp}^*$ -Substituenten und ein weiteres Singulett bei 3.61 ppm für die  $\text{CH}_2$ -Gruppen des Kronenethers.

Die beiden Produkte unterscheiden sich nur im Kation. Im Vergleich zu der Umsetzung von **1a** mit  $\text{Cp}_2\text{Co}$  ist jedoch der Bildungsweg dieser Verbindungen unterschiedlich. Bei **23** reagiert das Hydridion als Nukleophil und addiert an das freie p-Orbital des Phosphinidenkomplexes. Bei **22** fungiert das Hydridion als Base und reagiert mit einer der Methylgruppen des  $\text{Cp}^*$ -Substituenten. Es werden wie bei der Reaktion des Radikalanions nur die Positionen 2 bis 3' angegriffen, da diese durch Delokalisation der negativen Ladung stabilisiert werden können. Die Bildung des dreigliedrigen Rings erfolgt durch einen nukleophilen Angriff auf das Phosphoratom aus den Positionen 2 und 2'.

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

Bei der Umsetzung von  $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**1a**) in  $\text{Et}_2\text{O}$  bei  $-78^\circ\text{C}$  mit  $\text{LiPH}_2(\text{dme})$  ist erst beim Erwärmen auf Raumtemperatur eine Farbänderung von intensiv blau nach orange-braun

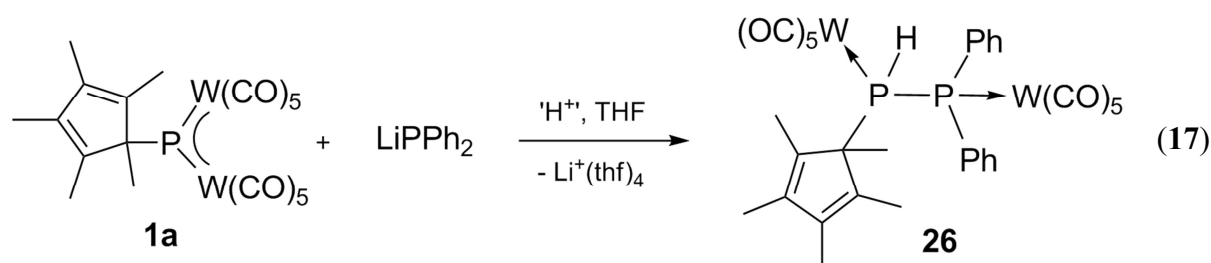
zu beobachten. Nach dem Einengen des Lösungsmittels und Übersichten des Reaktionsgemisches mit *n*-Hexan bildet sich nach wenigen Tagen ein brauner Bodensatz der in gängigen Lösungsmitteln nur noch teilweise löslich ist. Durch  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR spektroskopische Untersuchungen ist es möglich die ersten Stufen des Reaktionsverlaufs aufzuklären. Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum der Reaktionslösung zeigt nach fünf Stunden rühren bei Raumtemperatur zwei Signalsätze die jeweils als Dubletts von Dubletts auftreten. Ähnlich wie bei bereits diskutierten ionischen Nukleophilen ist der erste Schritt die Bildung des Lewis-Säure/Base-Addukts (**24**) unter Bildung einer P–P-Bindung (Schema 10). Die chemischen Verschiebungen werden im  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum bei  $-105.7$  ppm als Dublett von Triplets und bei  $-113.8$  ppm als Dublett detektiert. Die P–P-Kopplungskonstante beträgt 188 Hz. Jedoch bleibt die Reaktion nicht auf dieser Stufe stehen. Es findet eine Umlagerung statt bei dem ein phosphorgebundenes Proton und eine  $\text{W}(\text{CO})_5$ -Gruppe die Positionen tauschen (Verbindung **25**), was sich im  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum durch zwei Paare von Dubletts von Dubletts mit chemischen Verschiebung von  $-17.8$  ppm und  $-175.4$  ppm zeigt. Die P–P-Kopplungskonstante beträgt 258 Hz. Das zum  $\text{Cp}^*$ -Substituenten  $\beta$ -ständige Proton ermöglicht eine Hydrophosphanierungsreaktion am  $\text{Cp}^*$ -Liganden mit anschließender Eliminierung von  $\text{Cp}^*\text{H}$  in einer Retro-Diels-Alder-Reaktion.<sup>[65]</sup> Da das entstandene Intermediat (**N**) keinen  $\text{Cp}^*$ -Substituenten mehr besitzt und noch geladen ist, ist es nahezu unlöslich in allen üblichen Lösungsmitteln. Zusätzlich ist es instabil und zersetzt sich wahrscheinlich. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum des Reaktionsgemisches beobachtet man nach ein paar Tagen mehrere Singulets und Dubletts, welche alle Wolframsatelliten besitzen.



**Schema 10:** Möglicher Reaktionsverlauf der Umsetzung von **1a** mit  $\text{LiPH}_2$ .

Die reaktive P=P-Doppelbindung ist womöglich der Grund für diese geringe Selektivität, da diese durch die beiden  $W(CO)_5$ -Gruppen nicht ausreichend abgeschirmt ist. Eine weitere Identifizierung der entstandenen Produkte ist jedoch anhand der NMR Daten nicht möglich. Durch die Erkenntnis, dass die Umsetzung von  $LiPH_2$  mit dem Phosphinidenkomplex **1a** in schwer löslichen Produkte durch die  $Cp^*$ -Abspaltung endet, wurde das phenylsubstituierte Derivat verwendet, um die  $Cp^*$ -Abspaltung zu verhindern.

Bei der Umsetzung von  $[Cp^*P\{W(CO)_5\}_2]$  (**1a**) in Toluol bei  $-78^\circ C$  mit  $LiPPh_2$  ist eine sofortige Farbänderung von intensiv blau nach braun zu beobachten (Gleichung (17)). Nach einer Stunde detektiert man im  $^{31}P$ -NMR Spektrum die Signale für Verbindung **26**, sowie diverse Signale für nicht identifizierbare Nebenprodukte. Jedoch wird kein Signal für ein Lewis-Säure/Base-Addukt detektiert.

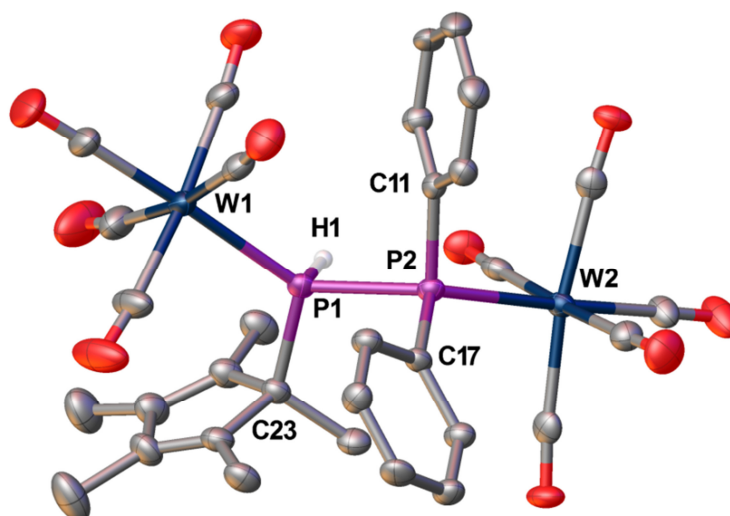


Aus der Reaktionslösung kristallisiert bei  $-28^\circ C$  **26**. Der Komplex ist in Toluol mäßig, in  $CH_2Cl_2$  und THF sehr gut löslich. Im  $^1H$ -NMR Spektrum findet man für die Phenylprotonen mehrere Signale die als Multipletts im Bereich von 7.44 bis 8.22 ppm auftreten. Für die  $CH_3$ -Gruppen des  $Cp^*$ -Substituenten beobachtet man fünf unterschiedliche Signale. Das phosphorgebundene Proton wird bei einer chemischen Verschiebung von 6.34 ppm als Dublett von Dubletts mit Kopplungskonstanten von 299 Hz bzw. 15 Hz detektiert. Im  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR Spektrum beobachtet man zwei Dubletts bei  $-2.1$  und  $2.1$  ppm. Die  $^1J_{P,P}$ -Kopplungskonstante beträgt 145 Hz. Das Signal bei  $-2.1$  ppm spaltet im  $^{31}P$ -NMR Spektrum in ein weiteres Dublett auf. Die  $^1J_{P,H}$  Kopplungskonstante beträgt 299 Hz.

Im EI Massenspektrum ist der Molekülionenpeak bei  $m/z = 1000$  mit dem erwarteten Isotopenmuster sichtbar. Zusätzlich werden Fragmente beobachtet die auf die Abspaltung von dem  $Cp^*$ -Substituenten und Carbonylliganden hinweisen.

Aus Toluol erhält man bei  $-28^\circ C$  Einkristalle von **26** in Form von farblosen Blöcken, die für Einkristallstrukturuntersuchungen geeignet sind. Komplex **26** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle und einem Molekül Toluol pro Formeleinheit. Bei Verbindung **26** handelt es sich um ein Diphosphan, bei dem beide

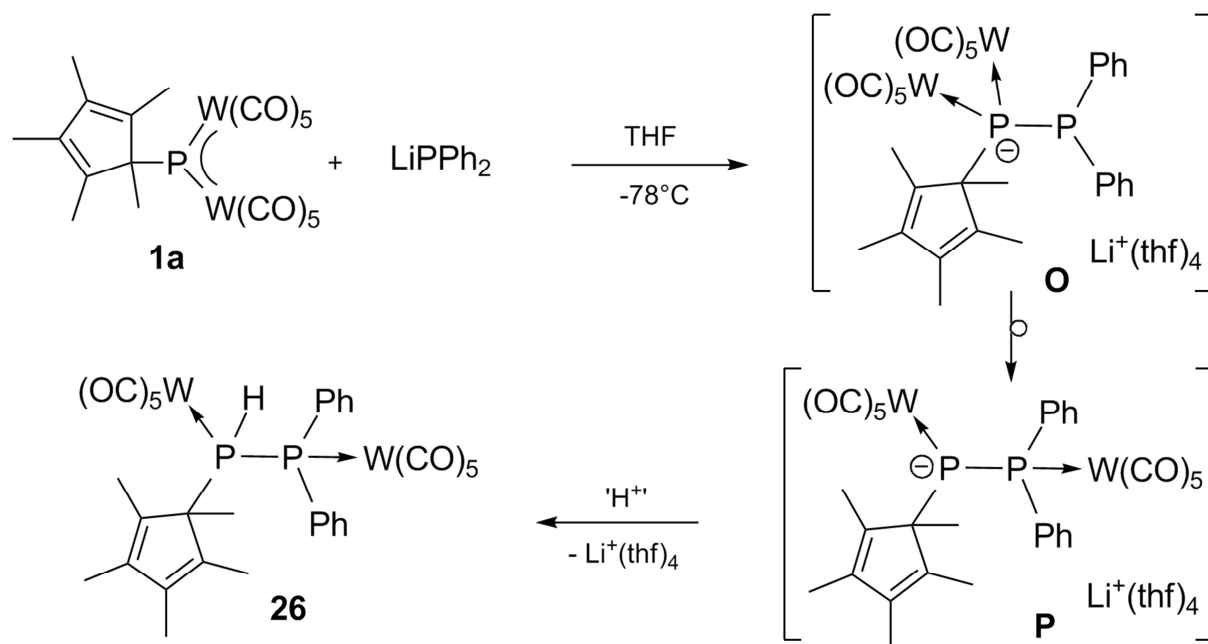
Phosphoratome von  $\text{W(CO)}_5$ -Gruppen koordiniert sind. Ein Phosphoratom trägt zwei Phenylsubstituenten, während das andere Phosphoratom von einem Wasserstoffatom und einem  $\text{Cp}^*$ -Liganden substituiert ist. Der P–P-Abstand ist mit 2.2897(15) Å etwas länger als man es für eine normale P–P-Einfachbindung erwartet (vgl.  $\beta\text{-P}_4$ ,  $d(\text{P}–\text{P}) = 2.203 – 2.216$  Å<sup>[92]</sup>). Grund dafür ist der sterische Anspruch der beiden  $\text{W(CO)}_5$ -Gruppen, des  $\text{Cp}^*$ -Substituenten und der beiden Phenylgruppen. Die P–W-Abstände sind ebenfalls in einem Bereich, indem man diese für Koordination von  $\text{W(CO)}_5$  an Phosphane erwartet ( $\text{W(CO)}_5\text{PPh}_3$ , 2.545(1) Å<sup>[93]</sup>).



**Abbildung 29:** Molekülstruktur von **26** im Festkörper. Am Kohlenstoff gebundene H-Atome wurden aufgrund der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: W1–P1 2.5484(11), W2–P2 2.5696(11), P1–P2 2.2897(15), P1–C23 1.898(5), P2–C11 1.834(5), P2–C17 1.832(4), W1–P1–P2 123.70(5), W1–P1–C23 117.49(15), P1–P2–W2 122.20(5), P1–P2–C11 99.00(15), P1–P2–C17 102.90(15), C11–P2–C17 105.6(2).

Der im Schema 11 beschriebene Reaktionsverlauf zeigt die Bildung von Verbindung **26**. Der erste Schritt ist, wie bei den vorherigen Nukleophilen, die Bildung eines Lewis-Säure/Base-Addukts (**O**). Da kein phosphorgebundenes Proton vorhanden ist, ist auch keine Eliminierung des  $\text{Cp}^*$ -Substituenten durch eine Hydrophosphanierungsreaktion mit anschließender Retro-Diels-Alder-Reaktion möglich. Es findet jedoch eine  $\text{W(CO)}_5$ -Wanderung vom Phosphinidenphosphoratom zum Phosphanatom statt, was zum Abbau der sterischen Überfrachtung am Phosphinidenphosphoratom führt. Da diese Reaktion ebenfalls nicht sehr selektiv verläuft, kann die Protonenquelle nicht identifiziert werden, welche nötig ist um das

Intermediat **P** in **26** zu überführen. Das Proton wird aber nicht vom Lösungsmittel abstrahiert, da bei der Reaktion von **1a** mit  $\text{LiPPh}_2$  in deuteriertem THF **26** im  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum nachweisbar ist. Externe Feuchtigkeit kann ebenfalls ausgeschlossen werden, da die Reaktion in einer Clovebox mit frisch destilliertem Lösungsmittel durchgeführt wurde und **26** im  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum der Reaktionslösung nachweisbar ist.

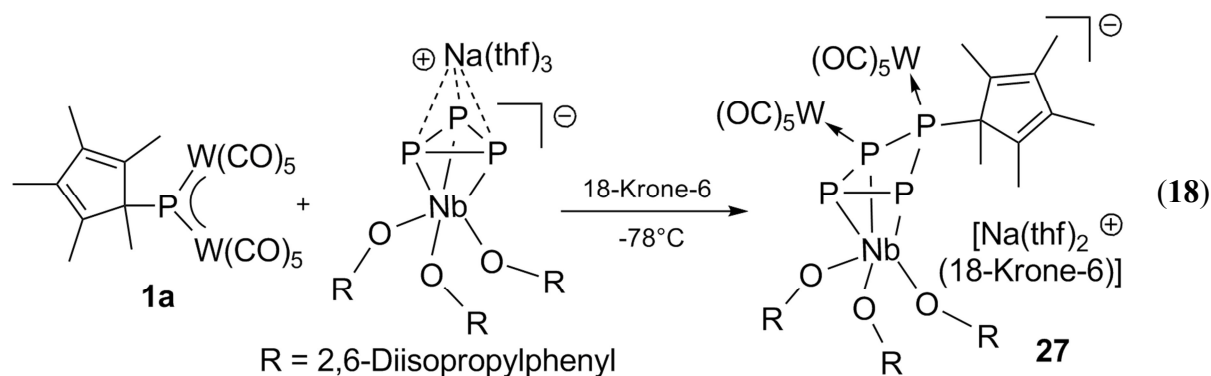


**Schema 11:** Möglicher Reaktionsverlauf der Bildung von Komplex **26**.

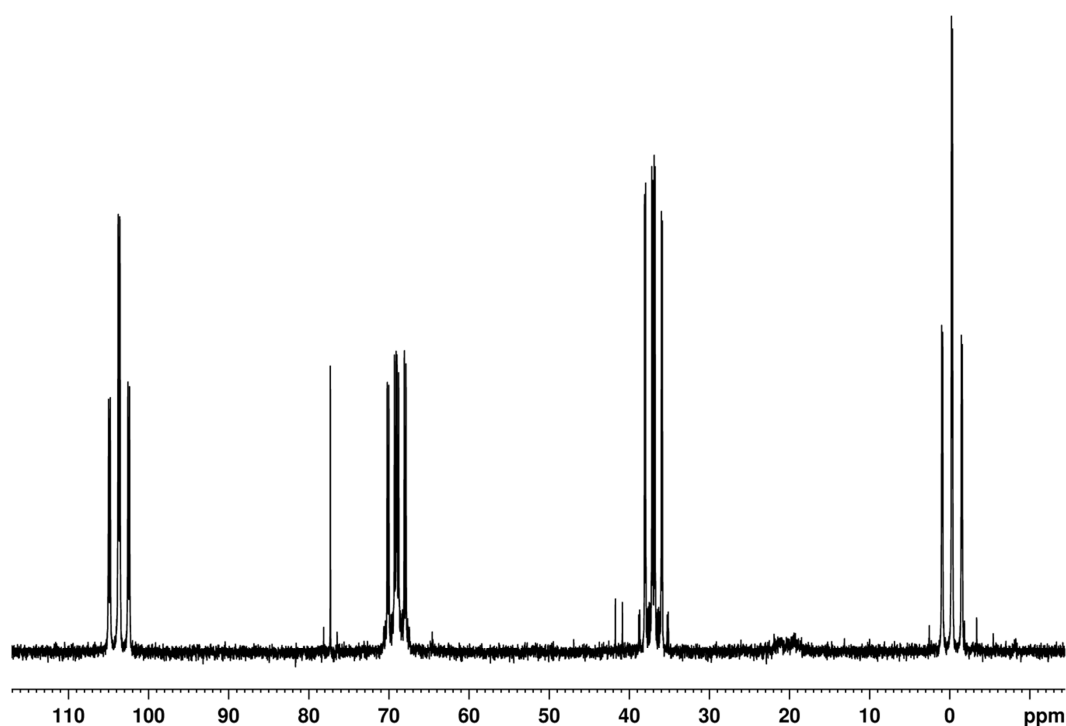
### 3.2.2.5 Die Reaktion von **1a** mit $[\text{Na}(\text{thf})_3][\text{P}_3\text{Nb}(\text{ODipp})_3]$

Durch die Erkenntnis, dass die Umsetzungen von **1a** mit ionischen Nukleophilen im ersten Schritt immer Lewis-Säure/Base-Addukte ergeben und die phosphorhaltigen Nukleophile wie  $\text{LiPH}_2$  und  $\text{LiPPh}_2$  beide Folgereaktionen wie die  $\text{W(CO)}_5$ -Wanderung zeigen, ist die Reaktivität mit  $\text{P}_n$ -Liganden von Interesse. Für diese Untersuchungen wurde der ionische Komplex  $[\text{Na}(\text{thf})_3][\text{P}_3\text{Nb}(\text{ODipp})_3]$  verwendet, da durch die negative Ladung die Nukleophilie und somit die Reaktivität mit dem Phosphinidenkomplexes **1a** erhöht sein sollte. Versetzt man eine Lösung von  $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W(CO)}_5\}_2]$  (**1a**) in Toluol bei  $-78^\circ\text{C}$  mit  $[\text{Na}(\text{thf})_3][\text{P}_3\text{Nb}(\text{ODipp})_3]$ , so erfolgt ein sehr schneller Farbwechsel von tiefblau nach rotbraun. Nach dem Einengen des Lösungsmittels auf ca. 5 mL und Lagerung bei  $-28^\circ\text{C}$  erhält man **27** als braunes Öl am Schlenkboden. Durch Lösen dieses Öls in THF und anschließendes Übersichten mit der dreifachen Menge an *n*-Hexan erhält man Einkristalle von **27**.

(Gleichung (18)). Die Verbindung **27** ist sehr luft- und feuchtigkeitsempfindlich, kann aber unter strikten Inertgasbedingungen gehandhabt werden. In THF ist der Komplex sehr gut, in Et<sub>2</sub>O und Toluol eher mäßig löslich. In CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> zersetzt sich der Komplex langsam.



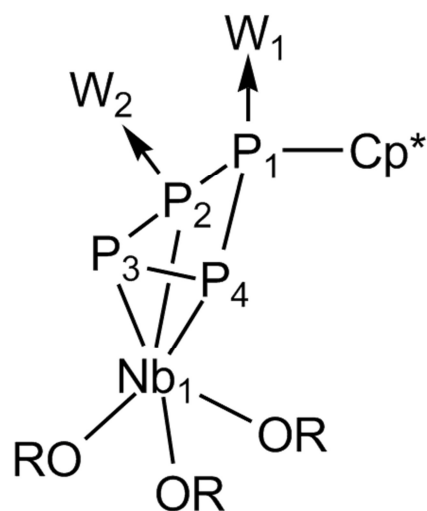
Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von **27** zeigt vier verschiedene Signalgruppen die jeweils in Dubletts von Dubletts von Dubletts aufspalten. Die chemischen Verschiebungen liegen bei  $-0.3$ ,  $37.0$ ,  $69.0$  und  $103.7$  ppm und sind damit im Vergleich zum Edukt  $[\text{Na}(\text{thf})_3][\text{P}_3\text{Nb}(\text{ODipp})_3]$  ( $-223$  ppm) deutlich ins tiefe Feld verschoben. Sowohl die  $^1J_{\text{P,P}}$  als auch die  $^2J_{\text{P,P}}$  Kopplungskonstanten liegen im erwarteten Bereich (Tabelle 4). Die Signale bei  $\delta = 39.0$  ppm und  $69.0$  ppm tragen Wolframsatelliten mit Kopplungskonstanten von  $236$  Hz bzw.  $138$  Hz. Die  $^1J_{\text{P,W}}$  Kopplungskonstanten unterscheiden sich um ca.  $100$  Hz, was hauptsächlich an der unterschiedlichen Hybridisierung von P1 und P2 liegt.



**Abbildung 30:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von Verbindung **27** in THF-d<sub>8</sub> bei 300 K.



Das Atom P1 kann als Phosphanphosphoratom betrachtet werden und ist formal  $sp^3$  hybridisiert. Das Atom P2 dagegen ist Bestandteil des  $P_3$ -Allylsystems was die deutlich kleinere Kopplungskonstante erklärt. Der Komplex  $[(CO)_5W(\mu, \eta^1: \eta^1: \eta^1-P_3(sMes)_2)W(CO)_4][CoCp_2]$  (**3a**) enthält ein ähnliches  $P_3$ -Allylsystem bei der die  $^1J_{P,W}$  Kopplungskonstante 157 Hz beträgt.<sup>[68]</sup>



Kopplungskonstanten	
P1–P2	193 Hz
P1–P3	19 Hz
P1–P4	148 Hz
P2–P3	198 Hz
P2–P4	32 Hz
P3–P4	198 Hz
P1–W1	236 Hz
P2–W2	138 Hz

**Abbildung 31:** Verbindung **27**.

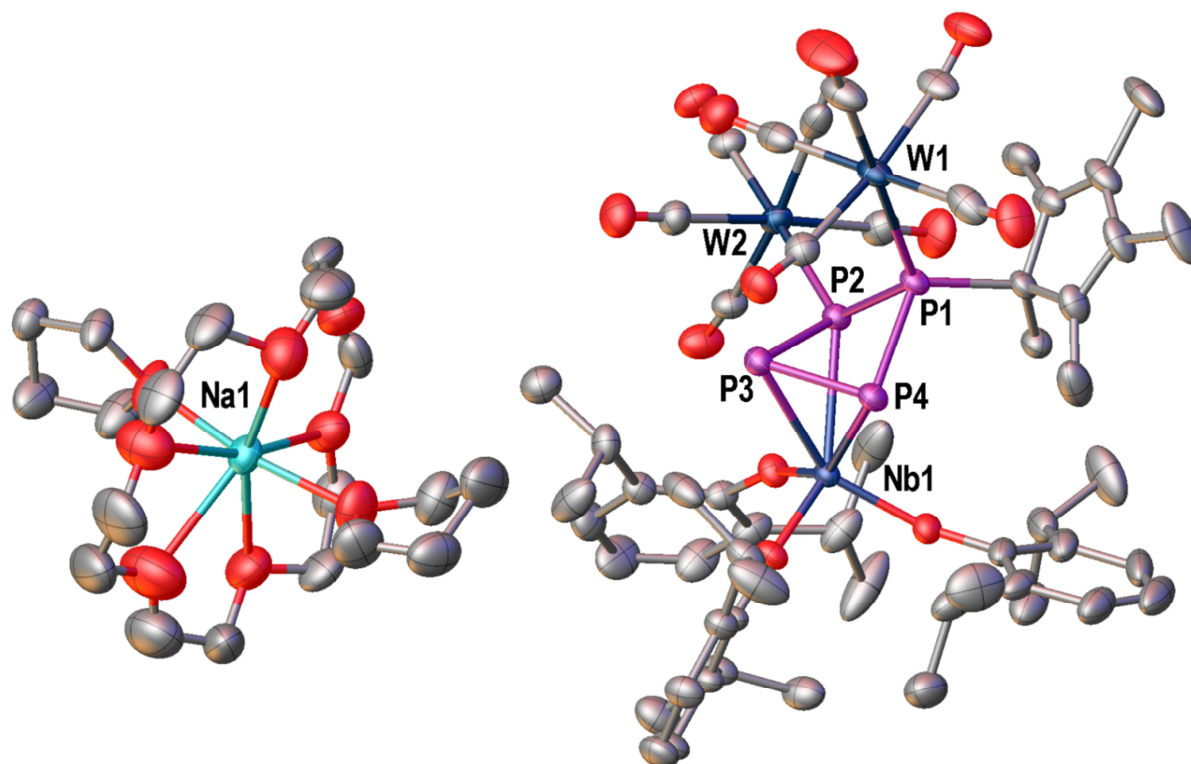
**Tabelle 4:** Kopplungskonstanten von **27**.

Aus THF/*n*-Hexan erhält man bei  $-28^\circ\text{C}$  für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **27** in Form brauner Blöcke. Der Komplex kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Zusätzlich findet man pro Formeleinheit ein Molekül *n*-Hexan, welches jedoch nicht zufriedenstellend verfeinert werden konnte und deshalb mit dem Programm *SQUEEZE* behandelt wurde (Abbildung 32).

Zentrales Strukturmotiv von Verbindung **27** ist ein  $P_4$ -Ring der  $\eta^3$  an ein Niobatom koordiniert. Das Niobatom besitzt zusätzlich drei 2,6-Diisopropylphenolliganden. Die drei koordinierenden Phosphoratome sind formal  $sp^2$ -hybridisiert und liefern drei Elektronen für das Metallatom. Das vierte Phosphoratom, das  $sp^3$ -hybridisiert ist, schließt das Allylsystem zu einem Vierring, koordiniert aber nicht an das Niobatom. Die drei Bindungspartner von P1 sind die beiden Phosphoratome P2 und P4 des Allylsystems und der  $Cp^*$ -Substituent. Zusätzlich koordiniert das Elektronenpaar an eine  $W(CO)_5$ -Gruppe. Die zweite  $W(CO)_5$ -Gruppe koordiniert das endständige benachbarte Phosphoratom P2 des  $P_3$ -Allylsystems. Die P–W-Abstände (2.5828(11) Å, 2.5928(12) Å) befinden sich im erwarteten Bereich. Alle P–P-Bindungslängen liegen in einem Bereich von 2.2109(16) Å bis 2.2304(16) Å und können damit als Einfachbindungen beschrieben werden. Im Vergleich zum Edukt



$[\text{Na}(\text{thf})_3][\text{P}_3\text{Nb}(\text{ODipp})_3]$  (2.194 Å bis 2.205 Å)<sup>[94]</sup> sind die P–P-Bindungen etwas verlängert. Ähnliches beobachtet man bei den Nb–P-Abständen, welche im Edukt sehr ähnlich sind (2.512 Å bis 2.525 Å), während diese in Komplex **27** deutlich unterschiedlich sind (2.5287(12) Å, 2.6045(11) Å bzw. 2.6784(12) Å).

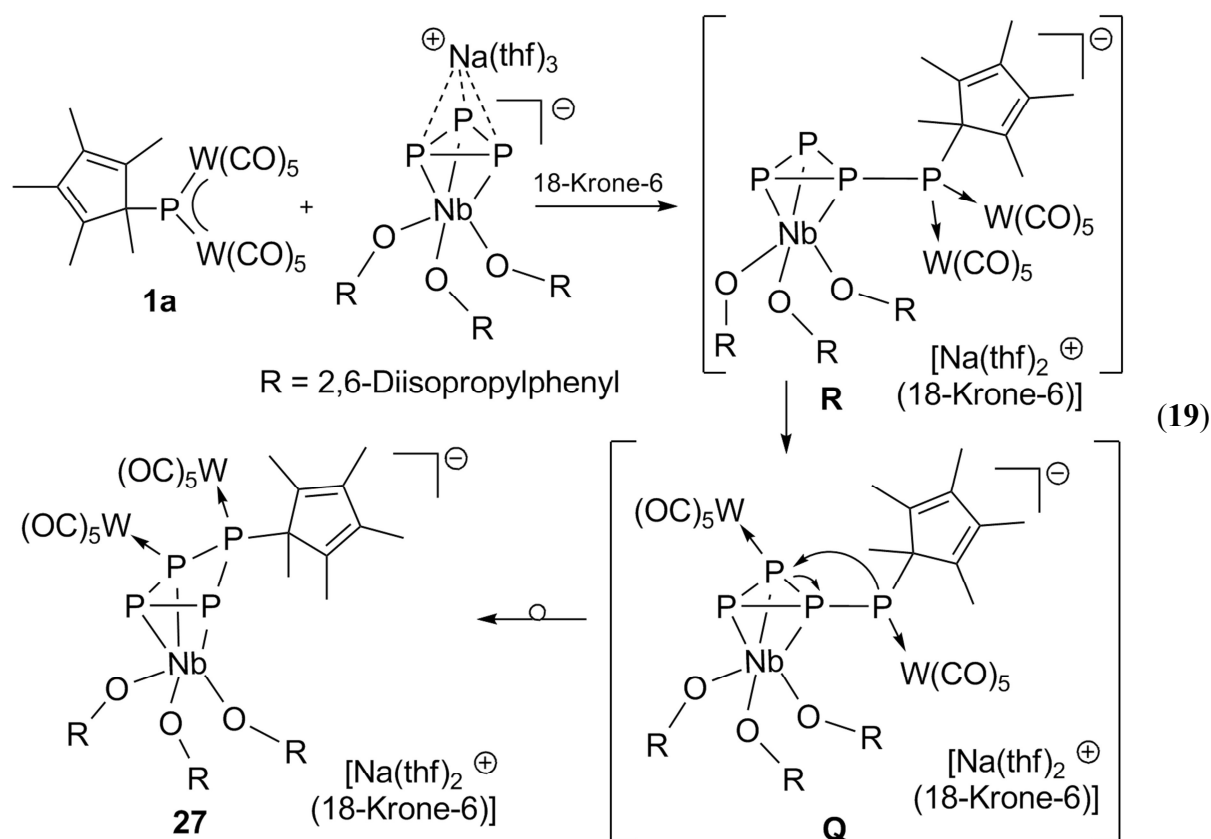


**Abbildung 32:** Molekülstruktur von **27** im Festkörper. Am Kohlenstoff gebundene H-Atome wurden aufgrund der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Nb1–P2 2.6784(12), Nb1–P3 2.5287(12), Nb1–P4 2.6045(11), P1–P2 2.2304(16), P2–P3 2.2141(15), P3–P4 2.2109(16), P1–P4 2.2204(16), P1–W1 2.5828(11), P2–W2 2.5928(12), P1–P2–P3 83.44(6), P2–P3–P4 82.46(6), P3–P4–P1 83.75(6), P4–P1–P2 81.88(5), Nb1–P2–P3 61.38(4), Nb1–P3–P2 68.39(4), Nb1–P3–P4 66.28(4), Nb1–P4–P3 62.73(4), Nb1–P4–P1 103.44(5), Nb1–P2–P1 100.87(5), P2–Nb1–P3 50.23(3), P2–Nb1–P4 67.00(4), P3–Nb1–P4 51.00(4).

Da sich die Liganden am Niobatom im Vergleich zum Edukt  $[\text{Na}(\text{thf})_3][\text{P}_3\text{Nb}(\text{ODipp})_3]$  nicht geändert haben, liegt der Grund für die verlängerten P–P- bzw. P–Nb-Abstände wohl am sterischen Anspruch des  $\text{Cp}^*$ -Substituenten und der beiden  $\text{W}(\text{CO})_5$ -Gruppen. Der Komplex ist einfach negativ geladen und liegt zusammen mit dem Natriumkation, welches von einem

Kronenether und zwei THF Molekülen koordiniert wird als getrenntes Ionenpaar im Festkörper vor.

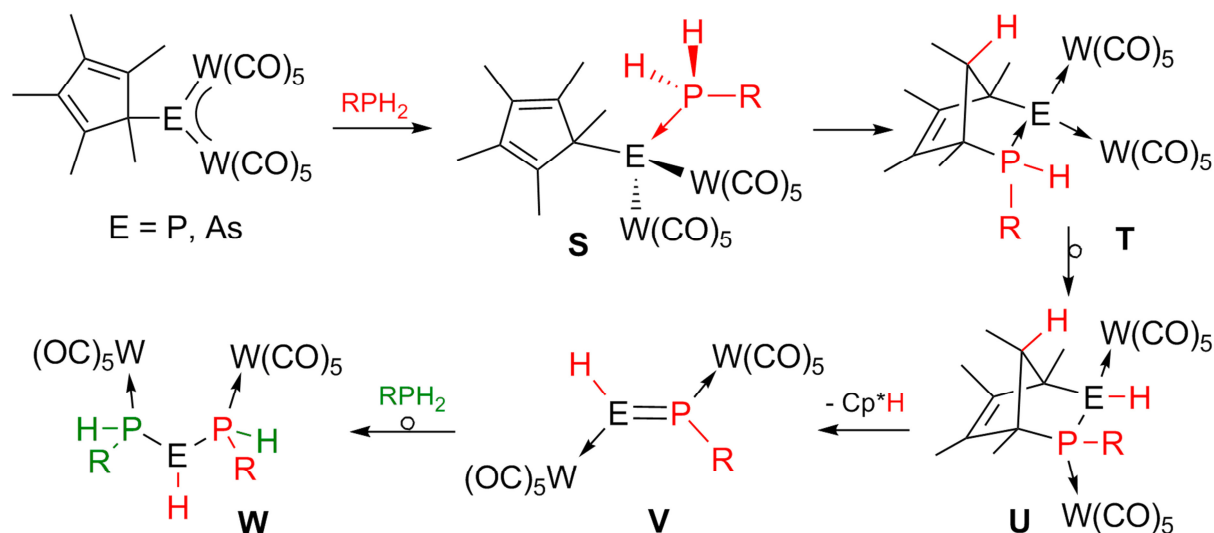
Der postulierte Reaktionsverlauf zeigt im ersten Schritt wiederum die Bildung eines Lewis-Säure/Base-Addukts (**R**). Dieses Addukt kann jedoch selbst bei  $-80^{\circ}\text{C}$  nicht im  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum detektiert werden, da sich die Edukte bei diesen Temperaturen bereits vollständig umgesetzt haben und man nur die vier Signale des Produkts erkennt.



Die zweite Stufe ist eine  $\text{W}(\text{CO})_5$ -Wanderung vom Phosphinidenphosphoratom zu einem Phosphoratom des  $\text{P}_3$ -Rings (Intermediat **Q**). Dies ist möglich da die Phosphoratom des Allylsystems jeweils ein freies Elektronenpaar besitzen. Die sterische Überfrachtung am Phosphinidenphosphoratom wird somit reduziert. Der nächste Schritt ist der nukleophile Angriff des freien Elektronenpaares des Phosphinidenphosphoratoms auf das Phosphoratom des  $\text{P}_3$ -Rings, das an die  $\text{W}(\text{CO})_5$ -Gruppe koordiniert. Dabei wird eine neue  $\text{P}-\text{P}$ -Bindung geknüpft und eine  $\text{P}-\text{P}$ -Bindung des Dreirings geöffnet. Dadurch wird die Ringspannung reduziert.

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

Dieser Teil der Arbeit behandelt die Reaktivität von  $[\text{Cp}^*\text{E}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  ( $\text{E} = \text{P}, \text{As}$ ) mit dem primären Phosphan  $\text{Cp}^*\text{PH}_2$ . Am Arbeitskreis wurden bereits die Umsetzungen mit den primären Phosphanen  $\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ ,  $^i\text{PrPH}_2$ ,  $\text{PhPH}_2$  und  $^t\text{BuPH}_2$  durchgeführt. Dabei konnte ein komplexer Reaktionsweg aufgeklärt werden. Bei allen Phosphanen ist der erste Schritt die Bildung eines Lewis-Säure/Base-Addukts (**S**). Durch eine anschließende intramolekulare Hydrophosphanierungsreaktion entsteht ein Norbornenderivat (**T**), welches durch eine Umlagerungs- und Retro-Diels-Alder-Reaktion das komplexstabilisierte Triphosphan bzw. ein Arsadiphosphan (**W**) bildet.

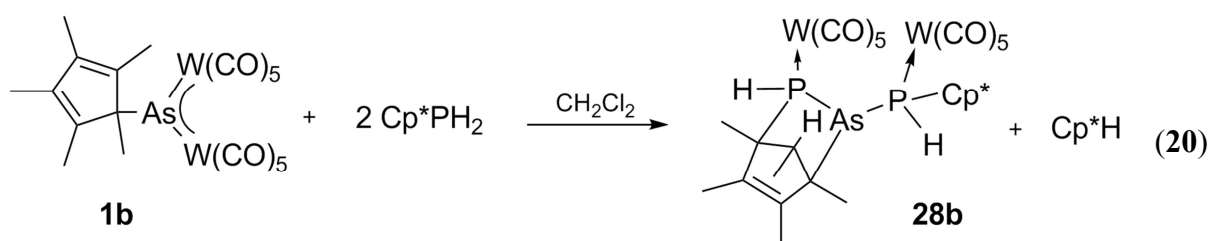


**Schema 12:** Postulierter Reaktionsverlauf der Umsetzung von  $[\text{Cp}^*\text{E}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  ( $\text{E} = \text{P}, \text{As}$ ) mit verschiedenen primären Phosphanen.

Alle Zwischenstufen, bis auf das Intermediat **V**, konnten mit unterschiedlichen Resten durch Einkristallstrukturanalysen und spektroskopischen Methoden nachgewiesen werden.<sup>[65]</sup> Die Verwendung von  $\text{Cp}^*\text{PH}_2$  erlaubt weitere Möglichkeiten für Folgereaktionen, da durch den zusätzlichen  $\text{Cp}^*$ -Substituenten weitere Hydrophosphanierungsreaktionen, Umlagerungen und Diels-Alder-Reaktionen möglich sind.

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

Versetzt man eine Lösung von  $[\text{Cp}^*\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**1b**) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei  $-30^\circ\text{C}$  mit  $\text{Cp}^*\text{PH}_2$  beobachtet man zuerst keine Farbänderung. Der hohe sterische Anspruch des  $\text{Cp}^*$ -Substituenten verhindert die Bildung eines Lewis-Säure/Base-Addukts. Nach etwa 16 Stunden Rühren bei Raumtemperatur verschwindet die blaue Farbe und man erhält eine gelbbraune Lösung.

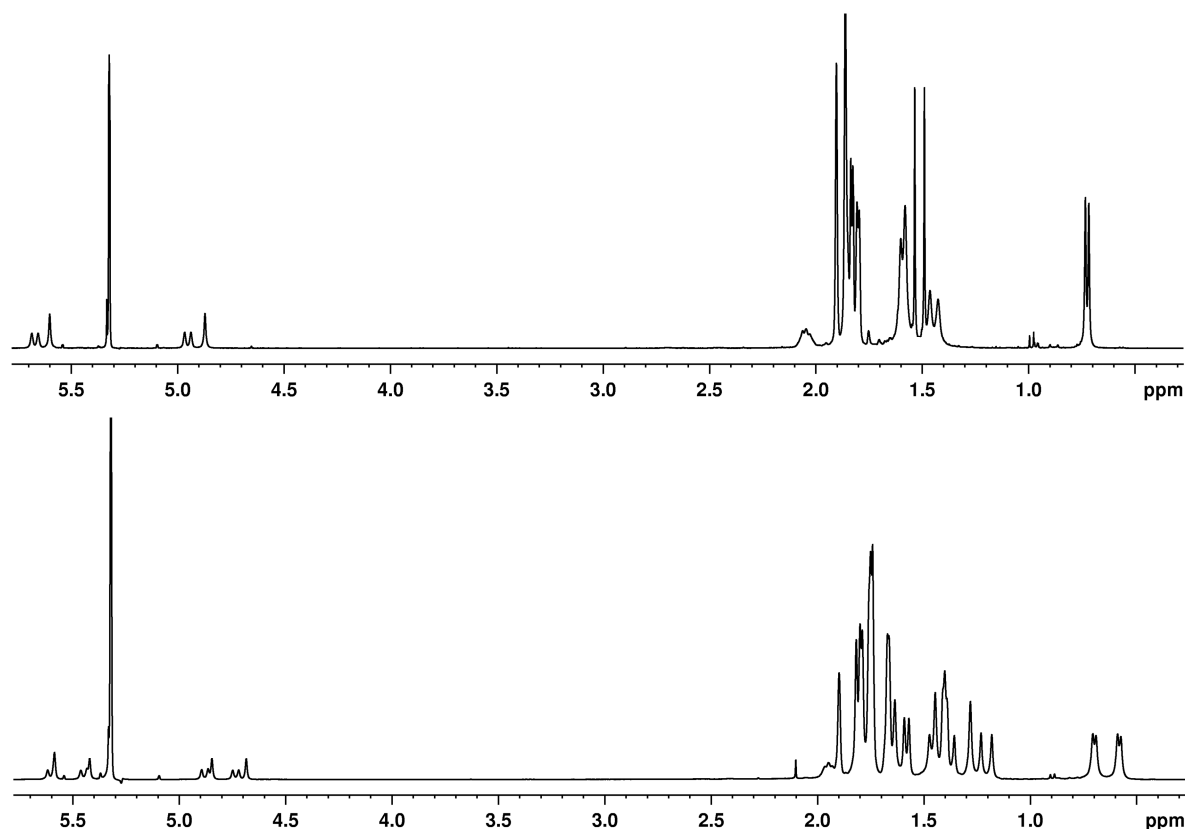


Nach dem Abkondensieren des Lösungsmittels wird der Rückstand in wenig Toluol aufgenommen und bei  $4^\circ\text{C}$  kristallisiert. **28b** wird in mäßigen Ausbeuten als weißer Feststoff isoliert. Der Komplex ist in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sehr gut, in Toluol gut und in Hexan schlecht löslich.

Im  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum der Reaktionslösung wird  $\text{Cp}^*\text{H}$  detektiert. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum der Reaktionslösung zeigt neben den Signalen von **28b** auch viele weitere Peaks für nicht identifizierbare Nebenprodukte. Ein Lewis-Säure/Base-Addukt wird jedoch nicht im  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum beobachtet.

Im EI Massenspektrum detektiert man den Molekülionenpeak bei  $m/z = 1058.1$  und einen weiteren Peak bei  $m/z = 923.8$  mit dem erwarteten Isotopenmuster. Dieser entspricht der Abspaltung eines  $\text{Cp}^*$ -Substituenten von **28b**.

Das  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum zeigt bei 300 K nur einen Satz an Signalen für ein Konformer von **28b**, während bei 193 K ein zweiter Satz an Signalen für zwei Konformere detektiert wird. Ein möglicher Grund dafür ist die eingeschränkte Rotation bei niedrigen Temperaturen um die  $\text{As1-P1}$ -Bindung (Abbildung 34), da der sterische Anspruch der  $\text{Cp}^*$ -Substituenten und der  $\text{W}(\text{CO})_5$ -Gruppen sehr groß ist. In Abbildung 33 sind die  $^1\text{H}$ -NMR Spektren von **28b** bei 300 K (ein Konformer) und bei 193 K (zwei Konformere) gezeigt. Die eingeschränkte Rotation beobachtet man schon bei 300 K im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von **28b**, da die Signale schon stark verbreitert sind. Die chemischen Verschiebungen liegen bei  $-10.1$  ppm für ein Phosphoratom und in einem Bereich von  $-51.0$  bis  $-42.2$  ppm für das Andere.

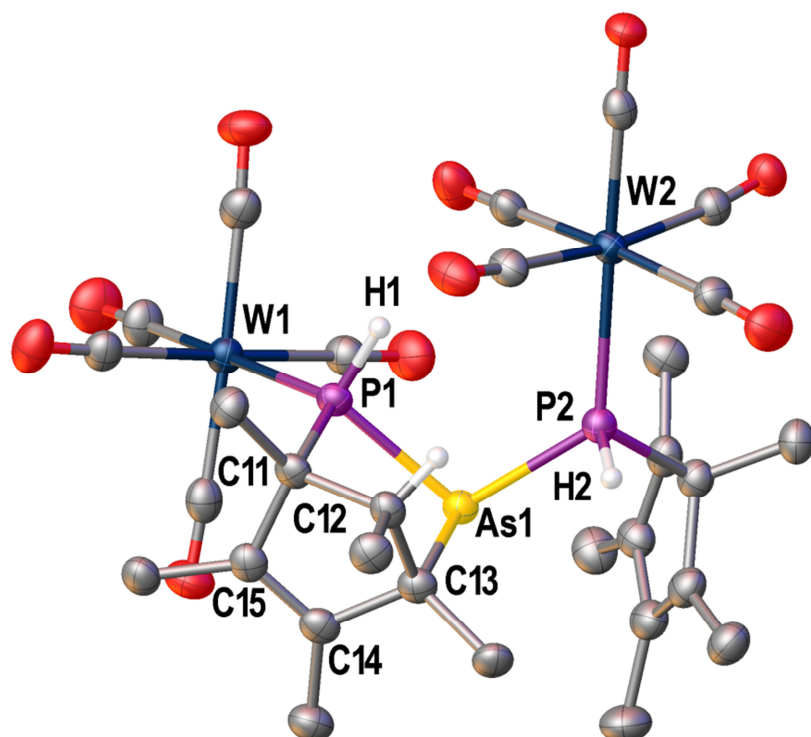


**Abbildung 33:**  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum von **28b** bei 300 K (oben) 193 K (unten) in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .

Die Signale in diesem Bereich haben eine Halbwertsbreite von mehreren ppm, so dass eine mögliche  $^2J_{\text{P,P}}$ -Kopplungskonstante nicht bestimmt werden kann. Aus demselben Grund kann im  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum nur die  $^1J_{\text{P,H}}$ -Kopplungskonstante mit 288 Hz für das Signal bei  $-10.1$  ppm bestimmt werden.

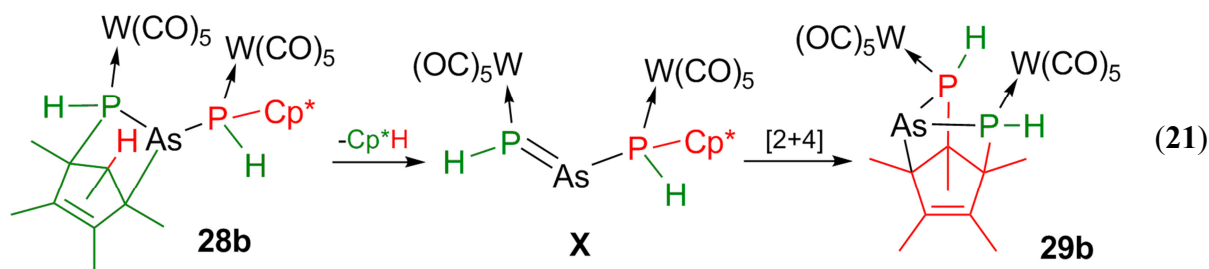
Die Verbindung **28b** kristallisiert in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  des triklinen Kristallsystems. Die Molekülstruktur von **28b** zeigt einen verzerrten Heteronorbonenkäfig, der von einem Phosphanliganden substituiert ist. Dieser besteht aus fünf Kohlenstoffatomen des  $\text{Cp}^*$ -Rings, dem Arsenatom und dem Phosphoratom mit einer  $\text{W}(\text{CO})_5\text{-PH}$ -Einheit. Der exocyclische Phosphanligand koordiniert ebenfalls an ein  $\text{W}(\text{CO})_5$ -Fragment, trägt ein Wasserstoffatom und einen  $\eta^1$ -gebundenen  $\text{Cp}^*$ -Substituenten. Die P–W-Bindungslängen liegen mit 2.5217(9) Å und 2.5491(10) Å im erwarteten Bereich für  $\text{W}(\text{CO})_5$ -Phosphanaddukte.

Verbindung **28b** ist nur bei tiefen Temperaturen für längere Zeit lagerbar. Bei Raumtemperatur tritt nach wenigen Tagen eine Folgereaktion ein, bei der  $\text{Cp}^*\text{H}$  eliminiert und Komplex **29b** gebildet wird (Gleichung (21)).



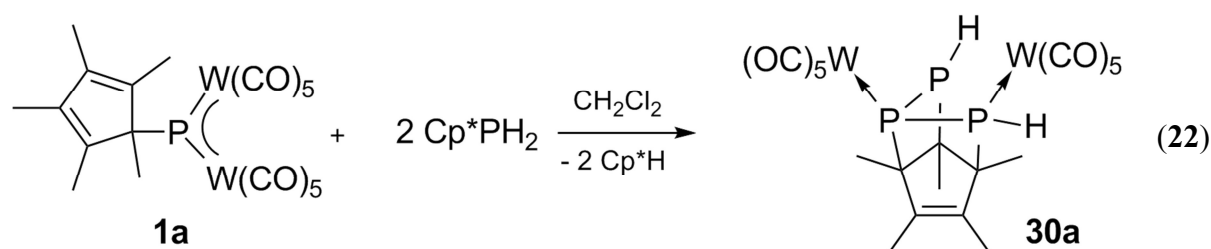
**Abbildung 34:** Molekülstruktur von **28b** im Festkörper. Am Kohlenstoff gebundene H-Atome wurden aufgrund der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: W1–P1 2.5217(9), W2–P2 2.5491(10), As1–P1 2.3463 (10), As1–P2 2.3770(10), P1–C11 1.897(4), As1–C13 2.060(4), P2–C21 1.903(3), C14–C15 1.345(5), P1–As1–P2 102.14(3), C11–P1–As1 94.80(12), C13–As1–P1 85.93(10), C13–As1–P2 101.18(10).

Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum zeigt zwei Diastereomere von **29b**, die im Verhältnis 1:1 vorliegen. Es handelt sich dabei um jeweils zwei Paare von Dubletts mit  $^2J_{\text{P,P}}$  Kopplungskonstanten von 5 Hz bzw. 11 Hz. Jedes Signal besitzt zusätzlich Wolframsatelliten deren Kopplungskonstanten in einem Bereich von 206 Hz bis 226 Hz liegen. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum spaltet jedes Signal durch Protonenkopplung in Dubletts von Dubletts auf.

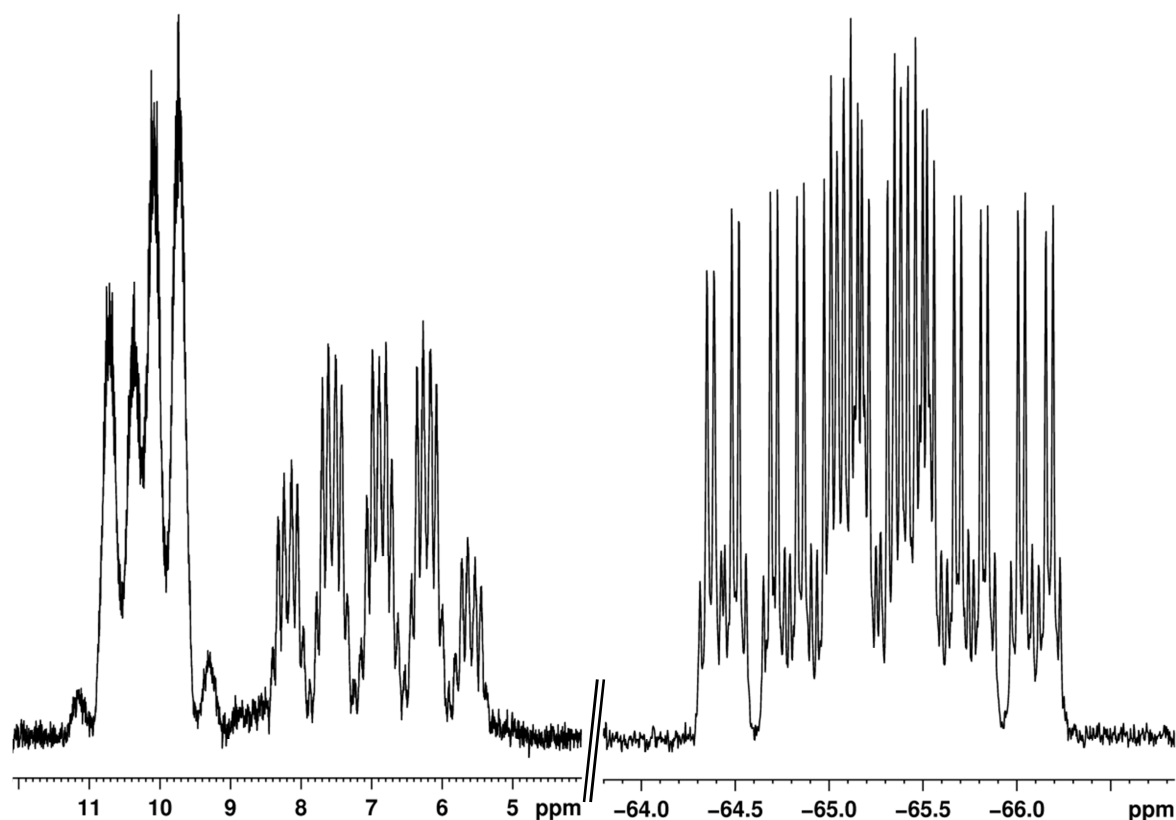


### 3.3.2 Umsetzung von $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (**1a**) mit $\text{Cp}^*\text{PH}_2$

Im Gegensatz zum Arsinidenkomplex **1b**, reagiert der Phosphinidenkomplex **1a** mit dem primären Phosphan  $\text{Cp}^*\text{PH}_2$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei Raumtemperatur nach 16 Stunden zu **30a** (Gleichung (22)). Der Komplex kann nach dem Abkondensieren des Lösungsmittels aus wenig Toluol bei  $4^\circ\text{C}$  kristallisiert werden. Man erhält einen mikrokristallinen weißen Feststoff der in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gut und in Toluol und Hexan mäßig bis schlecht löslich ist. Im  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum der Reaktionslösung wird  $\text{Cp}^*\text{H}$  detektiert.



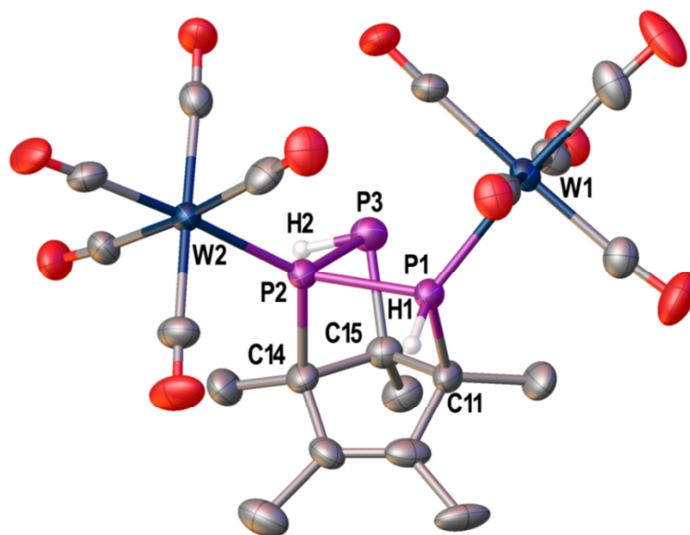
Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von **30a** zeigt drei Dubletts von Dubletts von Dubletts bei chemischen Verschiebungen von 6.9 (P1), 10.2 (P2) und  $-65.3$  (P3) ppm.



**Abbildung 35:** Ausschnitt des  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrums von **30a** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei 193 K.

Ungewöhnlich ist dabei die große  $^2J_{P,P}$  Kopplungskonstante zwischen P1 und P3 (153 Hz). Da der Abstand dieser beiden Atome nur 2.974(4) Å beträgt (siehe Diskussion der Molekülstruktur im Kristall von **30a**), ist eine Kopplung durch den Raum wahrscheinlich. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum beobachtet man teilweise ein Spektrum höherer Ordnung, da sowohl eine Kopplung zu den beiden phosphorgebundenen Protonen als auch eine Kopplung zu den Methylgruppen des Cp\*-Substituenten beobachtet wird.

Die Struktur von **30a** konnte durch  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , HMBC, HSQC und ROESY NMR Untersuchungen eindeutig bestimmt werden. Zusätzlich zum Signalsatz von **30a** wird ein weiterer für ein Diastereomer von **30a** im Verhältnis 7:1 detektiert. Die Struktur des Nebenprodukts konnte wegen der Überlagerung von Signalen und aufgrund der niedrigen Konzentration nicht eindeutig bestimmt werden. Dennoch konnten aussagekräftige  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektren aufgenommen werden. Die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten sind in einem ähnlichen Bereich mit Ausnahme der Kopplungskonstante zwischen P1 und P3, die mit 14 Hz deutlich kleiner als in **30a** (153 Hz) ist. Durch mehrmaliges Umkristallisieren wird das Hauptprodukt **30a** angereichert und nicht sein Diastereomer. Im EI Massenspektrum wird der Molekülionenpeak bei  $m/z = 878.3$  detektiert, wobei noch mehrere Peaks von Fragmenten beobachtet werden, welche die Abspaltung von CO-Liganden und den Cp\*-Substituenten zeigen.



**Abbildung 36:** Molekülstruktur von **30a** im Festkörper. Am Kohlenstoff gebundene H-Atome wurden aufgrund der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: W1–P1 2.497(3), W2–P2 2.484(2), P1–P2 2.204(4), P2–P3 2.229(3), P1–C11 1.897(4), P2–C14 1.935(10), P3–C15 1.913(11), C12–C13 1.308(18), C11–P1–P2 89.1(3), P1–P2–P3 84.31(13), P2–P3–C15 73.9(3).



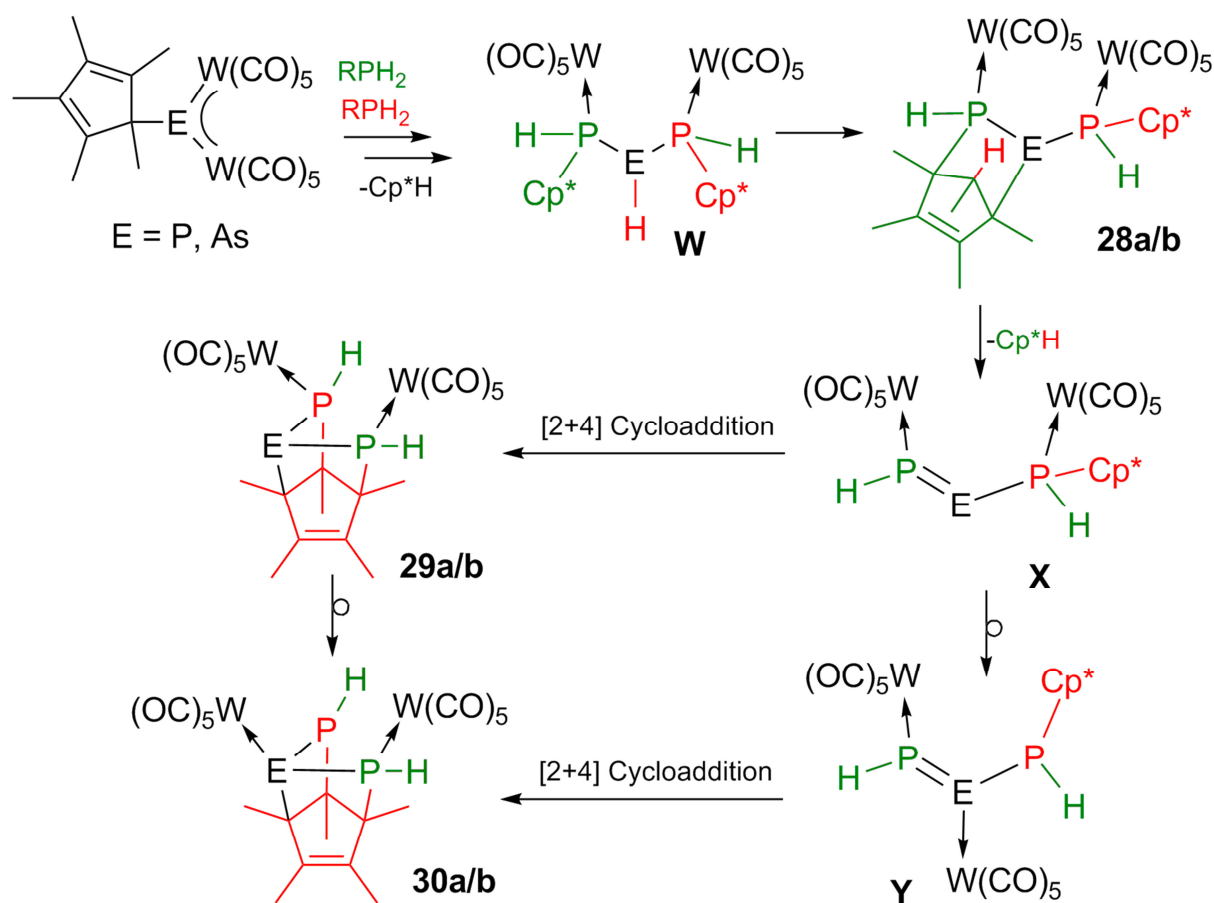
Die Molekülstruktur von **30a** kann ähnlich wie bei **28b**, als Heteronorborkäfig mit einer zusätzlichen Brücke (P3) beschrieben werden (Abbildung 36). Der Bindungswinkel P1–P2–P3 mit  $84.31(13)^\circ$  ist relativ gespannt. Grund dafür ist der ursprüngliche Cp\*-Substituent, der die Geometrie vorgibt. An den Atomen P1 und P3 befindet sich jeweils ein Wasserstoffsubstituent. Die Elektronenpaare der Phosphoratome P1 und P2 koordinieren an W(CO)<sub>5</sub>-Gruppen. Die W–P Abstände sind vergleichbar mit dem Phosphankomplex [W(CO)<sub>5</sub>PH<sub>3</sub>] (2.491(2) Å).<sup>[95]</sup> Das kohlenstoffanaloge Molekül ohne W(CO)<sub>5</sub>-Gruppen wurde von Freeman und Rao erstmals beschrieben und mittels NMR Spektroskopie charakterisiert.<sup>[96]</sup> Vergleichbare P–C-Käfigverbindungen wurden von Streubel<sup>[97,98,99]</sup>, Lammertsma<sup>[100]</sup> und Mathey<sup>[101]</sup> synthetisiert.

### 3.3.3 Diskussion des Reaktionsverlaufs

Umsetzungen der Pentelidenekomplexe **1a** und **1b** mit <sup>t</sup>BuPH<sub>2</sub> zeigten, dass sich das komplexstabilisierte Triphosphan bzw. ein Arsadiphosphan (**W**) bildet. Durch die Verwendung von Cp\*PH<sub>2</sub> bleibt die Reaktion nicht auf der Stufe des Intermediats **W** stehen, sondern es kommt zu einer Hydrophosphanierungs- bzw. Hydroarsanierungsreaktion.

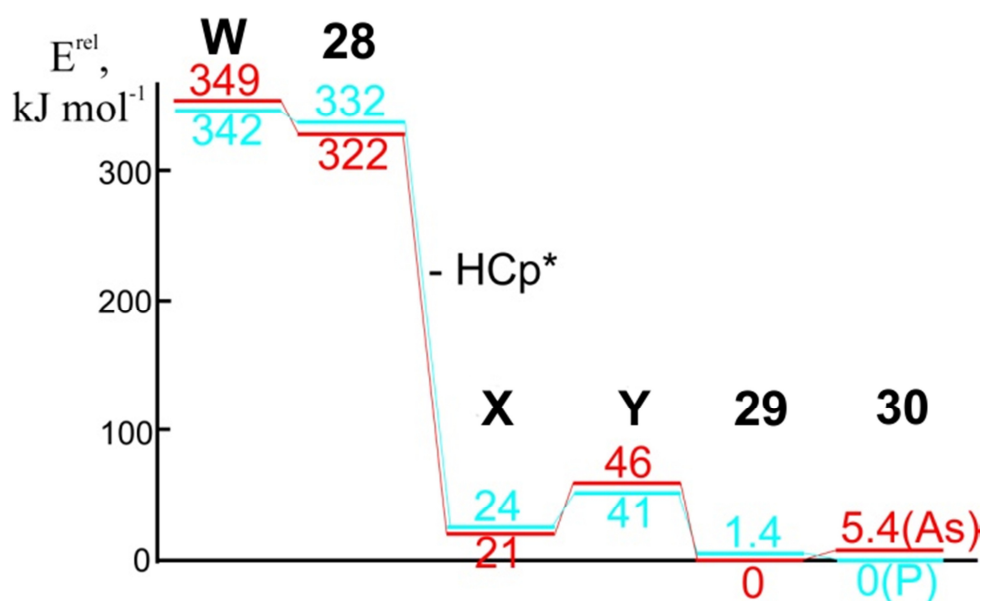
Bei der Reaktion von **1b** mit Cp\*PH<sub>2</sub> kann Verbindung **28b** isoliert werden. Verbindung **28b** ist bei Raumtemperatur nicht stabil und es kommt zu einer Retro-Diels-Adler-Reaktion. Dabei wird Cp\*H eliminiert und das Intermediat **X** gebildet (Schema 13). Dieses reagiert anschließend in einer intramolekularen [2+4] Cycloaddition weiter zu **29b**. Im Fall des Phosphorderivats kann Zwischenstufe **28a** nicht isoliert und auch nicht durch NMR-Untersuchungen nachgewiesen werden. Analog zu der vorher beschriebenen Reaktion kommt es auch hier zu einer Retro-Diels-Adler-Reaktion bei der das Intermediate **X** gebildet wird. Auf dieser Stufe der Reaktion sind zwei Reaktionswege für das Phosphorderivat zur Bildung von **30a** möglich. Der erste Weg führt über eine intramolekulare [2+4] Cycloaddition, welche das Phosphorderivat von **29b** bilden würde. Anschließend folgt eine W(CO)<sub>5</sub>-Wanderung. Beim zweiten Reaktionsweg ist die Reihenfolge umgekehrt. Zuerst migriert die W(CO)<sub>5</sub>-Gruppe wobei das Intermediat **Y** gebildet wird und anschließend erfolgt die intramolekulare [2+4] Cycloaddition. Bei beiden Reaktionswegen ist das Endprodukt **30a**. Der Unterschied zwischen Phosphor- und Arsenderivat liegt darin, dass im Fall des höheren Homologen As keine W(CO)<sub>5</sub>-Migration mehr stattfindet, welche Verbindung **29b** in **30b** umwandeln würde. Als Grund dafür wurde die höhere P–W-Bindungsenergie im Vergleich zur As–W-Bindungsenergie vermutet, was schließlich durch DFT Rechnungen bestätigt werden konnte.

Abbildung 37 zeigt die Energieprofile bei dem nur die relativen Energien der jeweils energieärmsten Isomere angegeben sind.



**Schema 13:** Postulierter Reaktionsverlauf der Reaktion von **1a/b** mit  $\text{Cp}^*\text{PH}_2$ .

Wie man anhand der Ergebnisse der DFT Rechnungen erkennen kann, ist die stabilste Stufe bei der Umsetzung des Arsinidenkomplexes mit  $\text{Cp}^*\text{PH}_2$  Komplex **29b** und für das Phosphorderivat der Komplex **30a**. Eine  $\text{W}(\text{CO})_5$ -Wanderung von **29b** zur Bildung von **30b** ist mit  $5.4 \text{ kJ mol}^{-1}$  energetisch ungünstig und wird experimentell auch nicht beobachtet. Die Verbindungen mit den energetisch niedrigsten relativen Energien stimmen mit den isolierten Verbindungen **28b** und **30a** überein. Die theoretischen Betrachtungen liefern dagegen keine Erklärung für die Tatsache, dass nur **28b** isoliert werden kann, **28a** jedoch zu schnell weiterreagiert. Der Energieunterschied zwischen **28a/b** und **29a/b** ist in beiden Fällen sehr ähnlich. Da hier aber nur relative Energien berechnet wurden ist eine vollständige Einschätzung nicht möglich. Dazu würde man Informationen über die Energien der Übergangszustände benötigen, die aber aus Zeitgründen nicht durchgeführt wurden.



**Abbildung 37:** Energieprofil für die Reaktion von **W** nach **30a/b** für das Phosphorderivat (türkis) und für das Arsenderivat (rot).

Um die energieärmsten Isomere bestimmen zu können, wurden die relativen Energien aller möglichen Isomere vom Intermediat **W** bis hin zu den Verbindungen **30a/b** berechnet. Für die Intermediate **W** existieren jeweils vier Stereoisomere. Nur drei davon besitzen unterschiedliche relative Energien, da das zentrale Phosphor- bzw. Arsenatom ein Pseudo-Asymmetriezentrum darstellt. Bei den Verbindungen **28a/b**, **29a/b** und **30a/b** sind wegen der drei Stereozentren acht Stereoisomere möglich von denen vier Enantiomerenpaare existieren. Deshalb wurden jeweils vier unterschiedliche Energien berechnet. Für die Zwischenstufen **X** und **Y**, welche im Vergleich zu **28a/b**, **29a/b** und **30a/b** ein Stereozentrum weniger besitzen, wurden jeweils nur zwei relative Energien berechnet. In Anhang befinden sich Abbildungen aller berechneten Isomere für die Phosphorderivate und Arsenderivate.

Tabelle 5 und 6 zeigen die berechneten relativen Energien aller Isomere. Die Verbindungen sind nicht untereinander vergleichbar, da während der Reaktion  $\text{Cp}^*\text{H}$  eliminiert wird. Die Strukturen von **28b** und **30a** konnten durch Einkristallstrukturanalysen bestimmt werden und somit ist eine Zuordnung zu den berechneten Isomeren möglich. Die Verbindungen **29b** (**29(As)1**) und **30a** (**30(P)1**) entsprechen jeweils dem Stereoisomer mit der geringsten Energie.

Verbindung	$E^{\text{rel}}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	Verbindung	$E^{\text{rel}}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
<b>W</b> (P)1	12.9	<b>W</b> (As)1	30.5
<b>W</b> (P)2	30.4	<b>W</b> (As)2	48.4
<b>W</b> (P)3	9.9	<b>W</b> (As)3	27.1
<b>28</b> (P)1	0.0	<b>28</b> (As)1	0.0
<b>28</b> (P)2	14.8	<b>28</b> (As)2	13.8
<b>28</b> (P)3	42.5	<b>28</b> (As)3	37.6
<b>28</b> (P)4	47.7	<b>28</b> (As)4	49.9

**Tabelle 5:** Relative Energien für **W** und die Isomere von **28** ( $E^{\text{rel}}$ , kJ mol<sup>-1</sup>).

Der Energieunterschied innerhalb der Intermediate **X** und **Y** ist im Gegensatz zu den anderen Verbindungen relativ gering. Die größeren Energieunterschiede sind im sterischen Anspruch sowohl der Cp\*-Substituenten als auch der W(CO)<sub>5</sub>-Gruppen begründet, der bei Käfigverbindungen wie **28a/b**, **29a/b** und **30a/b** eine noch größere Rolle spielt als in offenkettigen Systemen. Außerdem deuten die Rechnungen daraufhin, dass der Reaktionsweg zur Bildung von **30a** nicht über die Zwischenstufe **Y** verläuft sondern über **29a**, da sich die relative Energie der Intermediate **Y** und **29a** um ca. 40 kJ mol<sup>-1</sup> unterscheidet. Auch die W(CO)<sub>5</sub>-Wanderung, welche die Komplexe **29a/b** in **30a/b** überführt, liegt beim Phosphorderviat mit der geringsten relativen Energie bei nur 1.4 kJ mol<sup>-1</sup>. Im Falle des Arsenderivats ist der Unterschied -5.4 kJmol<sup>-1</sup>, weshalb Komplex **29b** und nicht **30b** gebildet wird.

Verbindung	$E^{\text{rel}}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	Verbindung	$E^{\text{rel}}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
<b>X</b> (P)1	24.8	<b>X</b> (As)1	22.7
<b>X</b> (P)2	23.7	<b>X</b> (As)2	20.8
<b>Y</b> (P)1	41.0	<b>Y</b> (As)1	45.8
<b>Y</b> (P)2	42.3	<b>Y</b> (As)2	46.6
<b>29</b> (P)1	1.4	<b>29</b> (As)1	0.0
<b>29</b> (P)2	2.7	<b>29</b> (As)2	1.1
<b>29</b> (P)3	9.4	<b>29</b> (As)3	6.7
<b>29</b> (P)4	28.8	<b>29</b> (As)4	23.8
<b>30</b> (P)1	0.0	<b>30</b> (As)1	5.4
<b>30</b> (P)2	0.8	<b>30</b> (As)2	7.1
<b>30</b> (P)3	8.3	<b>30</b> (As)3	12.0
<b>30</b> (P)4	14.0	<b>30</b> (As)4	18.0

**Tabelle 6:** Relative Energien für **X**, **Y**, **29** und die Isomere von **30** ( $E^{\text{rel}}$ , kJ mol<sup>-1</sup>)

---

Um die Herkunft des abgespaltenen Cp\*-Substituenten (**1a/b** oder Cp\*PH<sub>2</sub>) festzustellen wurden beide Umsetzungen mit [(C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>Et)P{W(CO)<sub>5</sub>}<sub>2</sub>] (**1c**) bzw. [(C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>Et)As{W(CO)<sub>5</sub>}<sub>2</sub>] (**1d**) und Cp\*PH<sub>2</sub> durchgeführt. Durch <sup>1</sup>H- und <sup>31</sup>P-NMR Spektroskopie werden die gleichen Produkte (**28b** bzw. **30a**) nachgewiesen wie bei Umsetzungen mit den Cp\*-substituierten Pentelidenkomplexen. Somit wurde die Abspaltung des am Pentelidenkomplex gebundenen C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>Et-Liganden bestätigt.

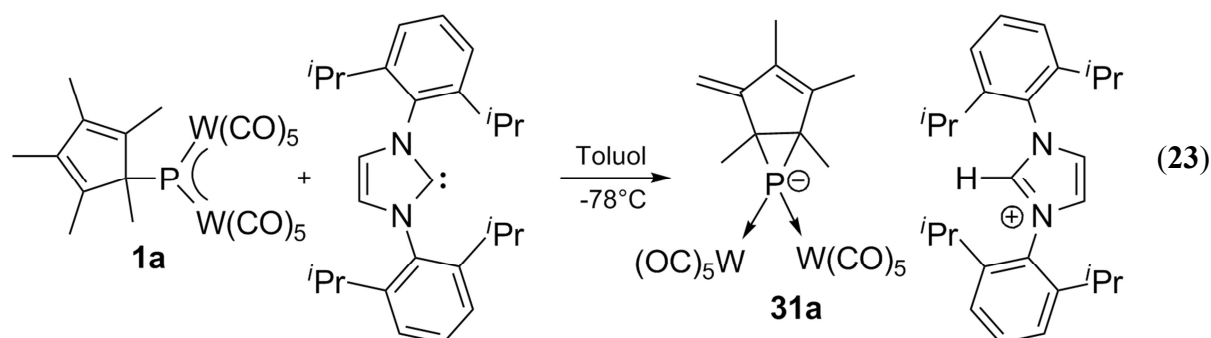
## 3.4 Reaktivität von **1a/b** gegenüber Carbenen, Carbenkomplexen und deren höhere Homologe

Wie bereits in den Kapiteln 3.2 und 3.3 gezeigt, reagieren die Pentelidenkomplexe **1a** und **1b** mit Nukleophilen unter Bildung von Lewis-Säure/Base-Addukten durch Koordination eines Elektronenpaares mit dem leeren p-Orbital des Pentelidenkomplexes. Carbene die im Singulett-Grundzustand vorliegen, besitzen ebenfalls ein freies Elektronenpaar das zur Koordination zur Verfügung steht. Deshalb sollten diese in der Lage sein, ebenfalls Addukte mit **1a/b** zu bilden. Um einen guten Überblick über die Reaktivität der Carbene gegenüber **1a/b** zu erhalten, wurden verschiedene *N*-Heterocyclische Carbene (NHC), welche im Singulett-Grundzustand vorliegen, mit unterschiedlich großen Substituenten an den Stickstoffatomen untersucht. Außerdem wurde das in situ generierte CH<sub>2</sub>-Carben eingesetzt, welches im Triplett-Grundzustand vorliegt. Zusätzlich wurde auch je ein Beispiel für einen Fischer- bzw. Schrock-Carbenkomplex verwendet. Für die höhere Homologe der Gruppe 15 wurden Vertreter für Silylene, Germylene und Stannylene ausgewählt.

### 3.4.1 Reaktivität mit NHC-Carbenen

#### 3.4.1.1 Umsetzung von **1a** mit <sup>Dipp</sup>(NHC)

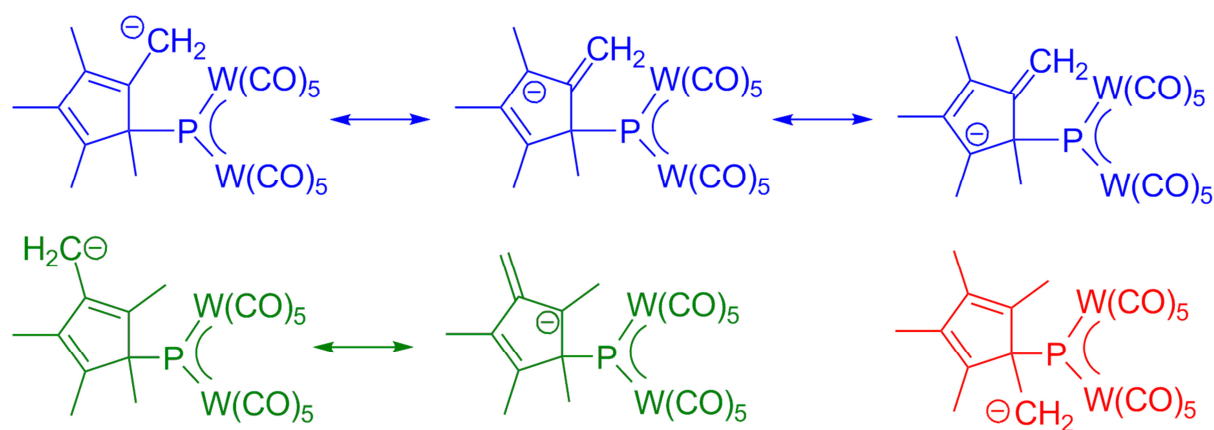
Versetzt man eine Lösung von [Cp\*P{W(CO)<sub>5</sub>}<sub>2</sub>] (**1a**) in Toluol bei –78°C mit 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazolylden [<sup>Dipp</sup>(NHC)], so erfolgt ein sehr schneller Farbwechsel von tiefblau nach dunkelbraun. Nach dem Einengen des Lösungsmittels auf ca. 5 mL und Lagerung bei –28°C bildet der Komplex **31a** ein braunes Öl am Schlenkboden aus. Die Mutterlauge wird abdekantiert und der braune Rückstand anschließend im Vakuum getrocknet.



In THF und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ist **31a** sehr gut in  $\text{Et}_2\text{O}$  und Toluol aber schlecht löslich. Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum detektiert man, wie bei den Verbindungen **19** und **22** ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung von  $-80.8$  ppm mit zwei unterschiedlichen Paaren an Wolframsatelliten. Die Kopplungskonstanten betragen 152 Hz und 177 Hz. Das  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum von **31a** zeigt sechs verschiedene Signalgruppen für den Tetramethylfulven-Liganden. Vier Signale können den unterschiedlichen Methylgruppen zugeordnet werden und zwei den diastereotopen Protonen der  $\text{CH}_2$ -Gruppe. Die chemischen Verschiebungen dieser beiden Protonen liegen bei 4.80 bzw. 4.94 ppm, wobei beide Dubletts eine Kopplungskonstante von 4 Hz zeigen. Das Proton am Carbenkohlenstoffatom detektiert man bei einer chemischen Verschiebung von 9.72 ppm als Singulett.

Das ESI Massenspektrum zeigt den Molekülionenpeak des Anions bei  $m/z = 813.1$  mit dem erwarteten Isotopenmuster. Zusätzlich wird ein Peak beobachtet der einem Fragment, bei dem ein Carbonylligand abgespalten worden ist, entspricht.

Die Bildung von Komplex **31a** erfolgt analog zu der Umsetzung von **1a** mit KH. Das Carben reagiert hier nicht als Nukleophil, sondern als Base die den  $\text{Cp}^*$ -Substituenten deprotoniert. Der  $\text{Cp}^*$ -Ligand besitzt drei chemisch unterschiedliche Methylgruppen von dem das Proton entfernt werden kann.



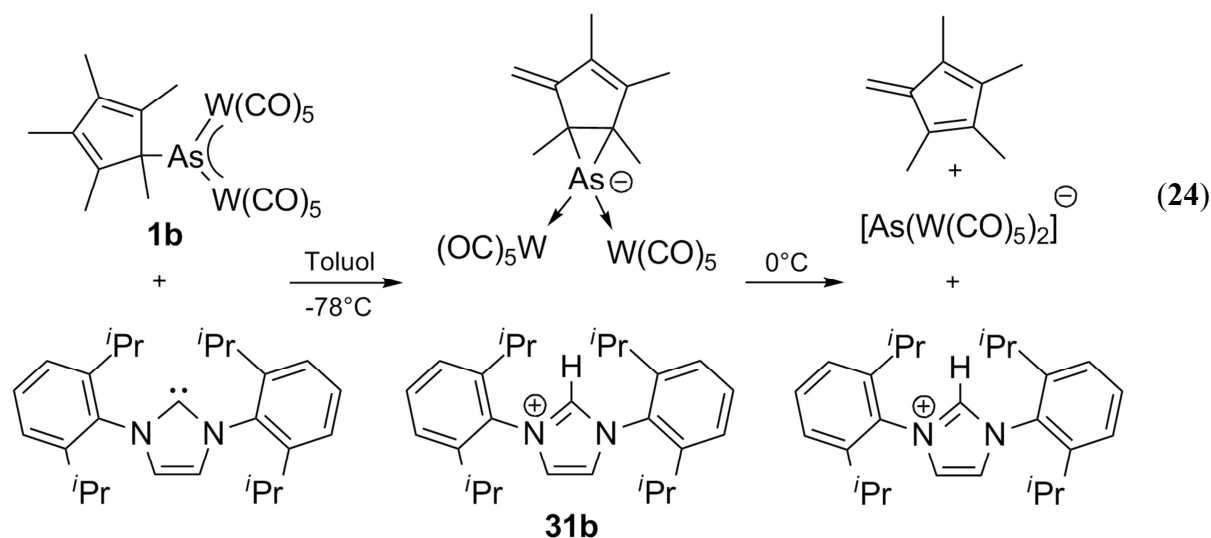
**Schema 14:** Mesomere Grenzstrukturen der drei unterschiedlichen Moleküle.

Die Entstehung des rot gekennzeichneten Moleküls (Schema 14) wird nicht beobachtet, da die entstehende negative Ladung nicht durch Delokalisation über den  $\text{Cp}^*$ -Substituenten stabilisiert werden kann. Bei den blau und grün gekennzeichneten Molekülen findet sich durch Delokalisation der negativen Ladung immer eine Möglichkeit, einen dreigliedrigen Ring zu bilden (vgl. Schema 14) was zu Produkt **31a** führt. Ein nukleophiler Angriff des

Carbenkohlenstoffatoms auf das Pentelidenatom wird aus sterischen Gründen nicht beobachtet, da die beiden Diisopropylphenylgruppen vom Platzbedarf zu anspruchsvoll sind.

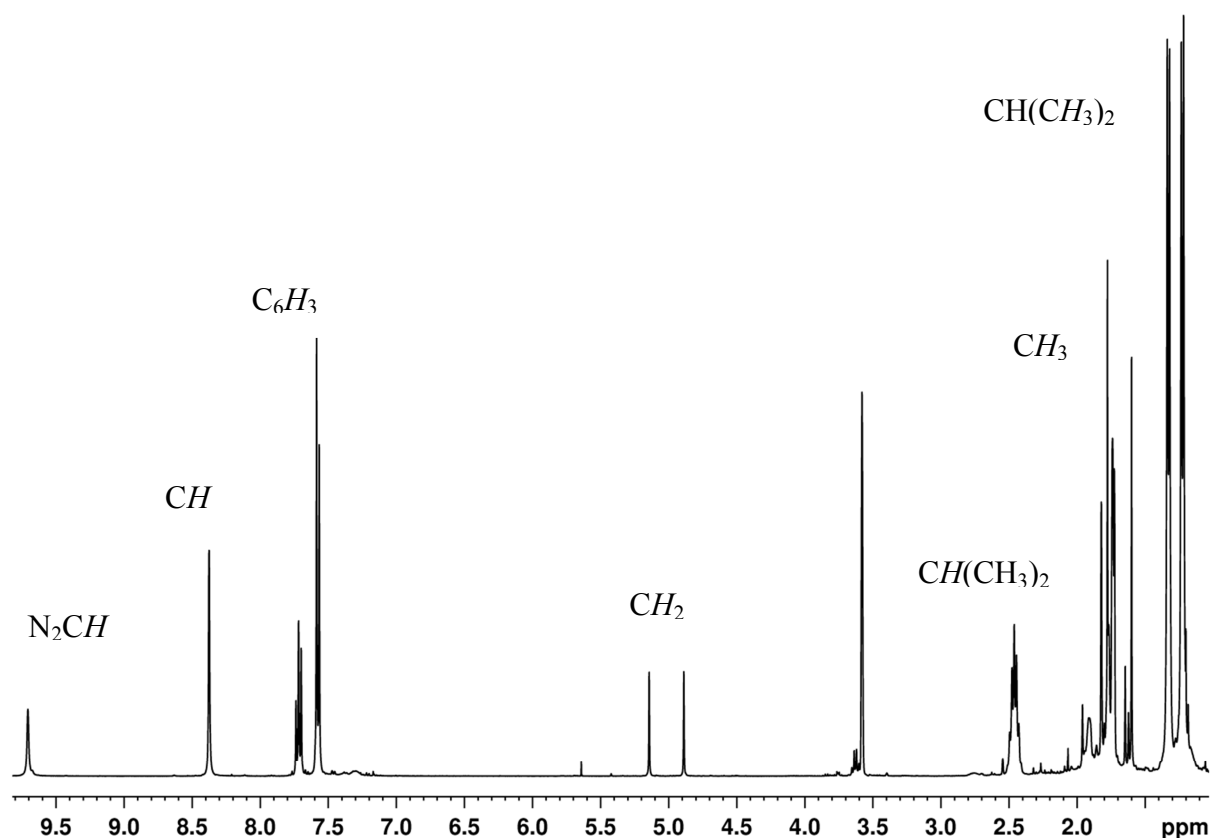
### 3.4.1.2 Umsetzung von **1b** mit $^{Dipp}(\text{NHC})$

Versetzt man eine Lösung von  $[\text{Cp}^*\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**1b**) in Toluol bei  $-78^\circ\text{C}$  mit 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazolylden  $^{Dipp}(\text{NHC})$ , so erfolgt ein sehr schneller Farbwechsel von tiefblau nach dunkelbraun. Es entsteht die isostrukturelle Verbindung zu **31a**, jedoch ist diese nur bei tiefen Temperaturen stabil und zersetzt sich beim Erwärmen auf Raumtemperatur unter Abspaltung des Tetramethylfulven-Liganden. Dabei bilden sich ein schwarzes Öl und eine orangefarbene Mutterlauge. Das schwarze Öl ist in allen gängigen Lösungsmitteln sehr schlecht löslich. Die orange Lösung zeigt im  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum die charakteristischen Signale für Tetramethylfulven und das Imidazoliumsalz (Gleichung (24)).



Die Reaktion ist bei  $-78^\circ\text{C}$  sehr selektiv, wie man im  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum in Abbildung 37 erkennen kann. In der Reaktionslösung werden fast ausschließlich die Produktsignale detektiert. Um die Stabilität dieser Verbindung genauer zu untersuchen, wurden  $^1\text{H}$ -NMR Spektren der Reaktionslösung bei  $-80^\circ\text{C}$ ,  $-40^\circ\text{C}$ ,  $0^\circ\text{C}$  und  $27^\circ\text{C}$  aufgenommen. Bei  $-80^\circ\text{C}$  und  $-40^\circ\text{C}$  beobachtet man noch keine Tetramethylfulvenabspaltung, erst bei  $0^\circ\text{C}$  beginnt diese. Bei  $27^\circ\text{C}$  findet man nur noch ca. 10% der Verbindung **31b**. Die Deprotonierung des  $\text{Cp}^*$ -Substituenten verläuft analog zur Umsetzung des Phosphinidenkomplexes mit  $^{Dipp}(\text{NHC})$ .

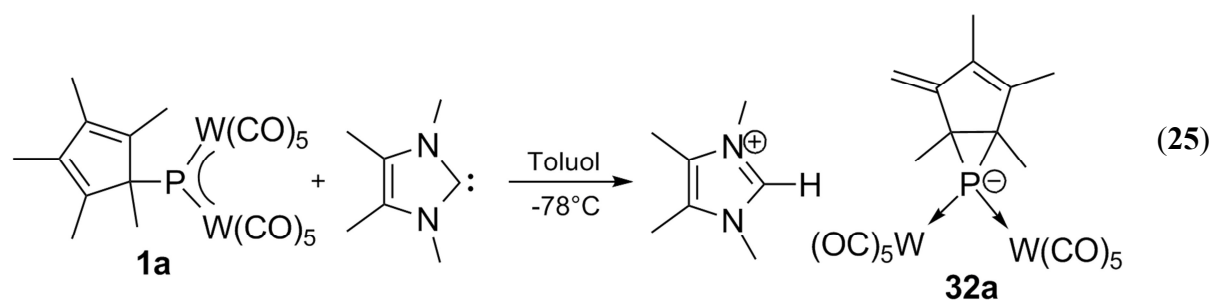




**Abbildung 38:**  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum der Reaktionslösung von **1b** und  $^{Dipp}(\text{NHC})$  bei  $-80^\circ\text{C}$  in  $\text{THF-d}_8$ .

### 3.4.1.3 Umsetzung von **1a** mit $^{Me}(\text{NHC})$

Versetzt man eine Lösung von  $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**1a**) in Toluol bei  $-78^\circ\text{C}$  mit 1,3,4,5-Tetramethyl-1,3-dihydro-2-imidazolylden  $^{Me}(\text{NHC})$ , so erfolgt ein sehr schneller Farbwechsel von tiefblau nach dunkelbraun. Nach dem Auftauen auf Raumtemperatur bildet sich der Komplex **32a** als braunes Öl am Schlenkboden aus. Die Mutterlauge wird abdekantiert und das Öl mit *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet.



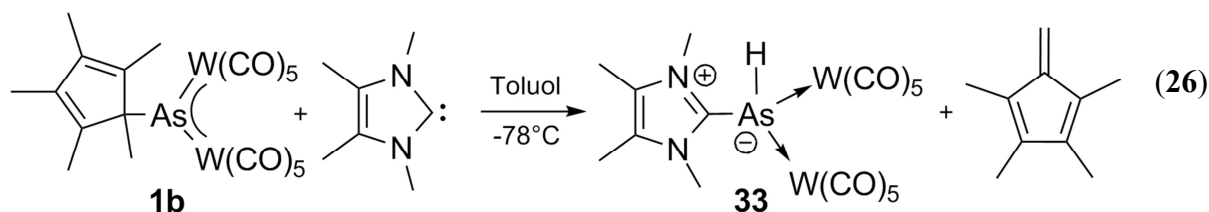
Im Vergleich ist Verbindung **32a** schlechter löslich als **31a**, da keine großen organischen Reste am Carben vorhanden sind. Dennoch ist Verbindung **32a** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und THF löslich.

**32a** unterscheidet sich von **31a** nur durch das Imidazoliumion. Deshalb sind auch die chemischen Verschiebungen des dreigliedrigen Rings im  $^1\text{H}$  und  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum gleich (vgl. 3.4.1.1). Das ESI Massenspektrum zeigt im anionischen Teil den Molekülionenpeak des dreigliedrigen Rings bei  $m/z = 812.9$  mit dem erwarteten Isotopenmuster. Im kationischen Teil des Spektrums wird das Imidazoliumsalz bei  $m/z = 125$  detektiert.

Trotz des kleineren Carbens beobachtet man nur die Deprotonierung des  $\text{Cp}^*$ -Substituenten. Ein nukleophiler Angriff auf das leere p-Orbital des Phosphinidenphosphoratoms findet nicht statt.

#### 3.4.1.4 Umsetzung von **1b** mit $^{\text{Me}}(\text{NHC})$

Versetzt man eine Lösung von  $[\text{Cp}^*\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**1b**) in Toluol bei  $-78^\circ\text{C}$  mit 1,3,4,5-Tetramethyl-1,3-dihydro-2-imidazolylden  $^{\text{Me}}(\text{NHC})$ , so erfolgt ein sehr schneller Farbwechsel von tiefblau nach dunkelbraun. Nach dem Erwärmen auf  $-40^\circ\text{C}$  kommt es wiederum zu einem Farbwechsel nach intensiv grün und es entsteht die Verbindung **33**. Die Reaktionslösung wird bei  $0^\circ\text{C}$  eingeeengt, weil bei höheren Temperaturen bereits Zersetzung eintritt. Im abkondensierten Lösungsmittel wird Tetramethylfulven mittels  $^1\text{H}$ -NMR Spektroskopie detektiert. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhält man durch Lagerung der Reaktionslösung bei  $-28^\circ\text{C}$ . Die Verbindung muss bei  $-28^\circ\text{C}$  gelagert werden, da diese sich bei Raumtemperatur sowohl in Lösung als auch als Feststoff zersetzt. Die Bildung von **32b**, der isostrukturellen Verbindung zu **32a** bei dem das Carben als Base fungiert, wird nicht beobachtet.

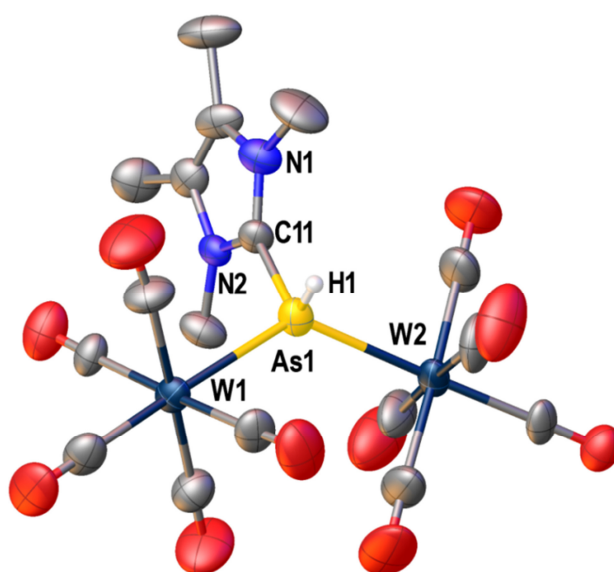


Das  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum von **33** zeigt vier Singulett für die vier Methylgruppen. Das Vorhandensein von vier Signalen für die vier Methylgruppen zeigt, dass die NHC-Einheit nicht frei rotieren kann. Die beiden Methylgruppen der Stickstoffatome sind im Vergleich zu den beiden anderen ins tiefe Feld verschoben. Das arsengebundene Proton wird bei einer

chemischen Verschiebung von 3.50 ppm als Singulett detektiert. Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum findet man das Carbenkohlenstoffatom bei einer chemischen Verschiebung von 150.5 ppm.

Im ESI Massenspektrum des Negativ-Ionenmodus detektiert man den Molekülionenpeak  $[\text{M}^- \text{H}]$  bei 847.0 Dalton.

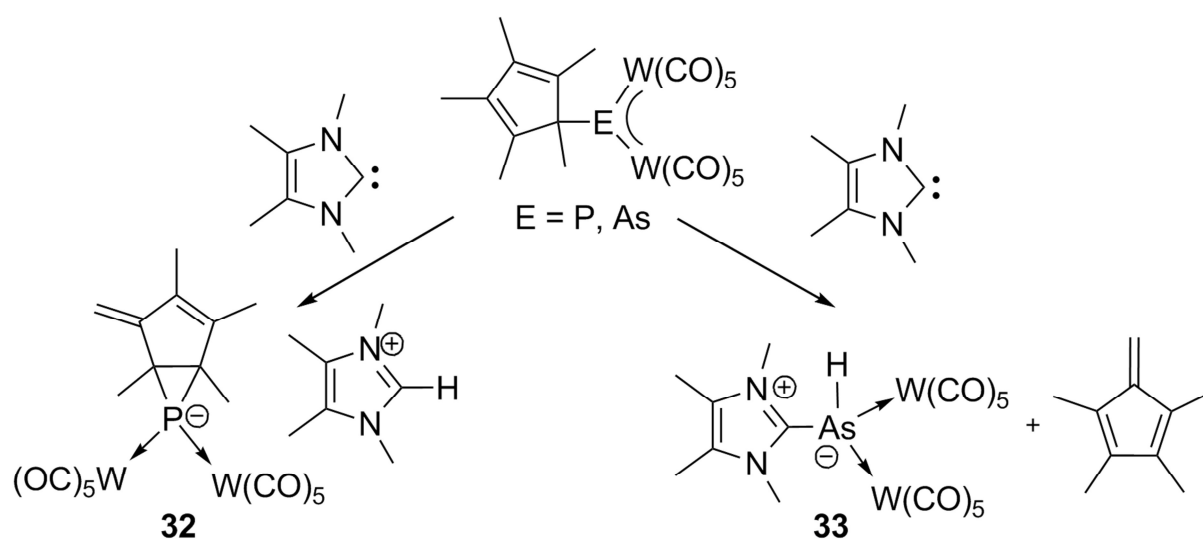
Die Struktur im Festkörper konnte durch Einkristallröntgenstrukturanalyse bestimmt werden. Zentrales Strukturmotiv ist die carbenstabilisierte Stammverbindung der Arsinidene. Dabei ist das Arsenatom verzerrt tetraedrisch von zwei  $\text{W}(\text{CO})_5$ -Gruppen, einem Wasserstoffatom und dem Carbenliganden umgeben. Die Verzerrung wird durch die beiden  $\text{W}(\text{CO})_5$ -Gruppen erzwungen.



**Abbildung 39:** Molekülstruktur von **33** im Festkörper. Am Kohlenstoff gebundene H-Atome wurden aufgrund der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ]: As1–C11 1.947(11), W1–As1 2.6473(13), W2–As1 2.6721(13), N1–C11 1.342(15), N2–C11 1.341(13), W1–As1–W2 128.26(5), W1–As1–C11 109.0(3), W2–As1–C11 110.0(3), N2–C11–N1 105.2(9), N1–C11–As1 128.6(8), N2–C11–As1 126.1(8).

Die W–As-Abstände sind etwas länger als in der Ausgangsverbindung **1b**, da das leere p-Orbital am Arsenatom nicht mehr für eine  $\pi$ -Rückbindung von den Wolframatomen zur Verfügung steht. Die As–C-Bindungslänge liegt mit 1.947(11)  $\text{\AA}$  im Bereich einer Einfachbindung.<sup>[102]</sup> Die N–C-Abstände zum Carbenkohlenstoffatom liegen mit 1.342(15)  $\text{\AA}$  und 1.341(13)  $\text{\AA}$  zwischen einer Einfach- und einer Doppelbindung.<sup>[103]</sup> Die Erklärung dafür ist die Donierung der beiden Elektronenpaare der Stickstoffatome in das leere p-Orbital des Carbenkohlenstoffatoms.

Der Reaktionsverlauf führt womöglich zuerst über die Bildung eines Lewis-Säure/Base-Addukts, welches dann bei  $-40^{\circ}\text{C}$  unter Tetramethylfulvenabspaltung das Produkt **33** bildet. Die Reaktion von **1b** mit tertiären Phosphanen läuft analog ab und bildet ebenfalls die Stammverbindung der Arsinidene, welche durch ein tertiäres Phosphan stabilisiert ist.<sup>[66]</sup> Dabei wird ebenfalls Tetramethylfulven abgespalten. Die Deprotonierung einer Methylgruppe, ähnlich wie bei der Umsetzung von **1a** mit  $^{\text{Me}}(\text{NHC})$ , bei dem das Carben als Base fungiert, wird bei dieser Umsetzung nicht beobachtet. Dafür kommen drei mögliche Ursachen in Frage. Einerseits ist die Abspaltung des Cp\*-Substituenten als Tetramethylfulven leichter, da die As-C-Bindung im Vergleich zur P-C-Bindung schwächer ist. Zudem sind die Bindungen des Arsens zu den Wolframatomen bzw. dem Kohlenstoffatom des Cp\*-Substituenten verlängert. Damit steht mehr Platz zur Verfügung als beim Phosphorderivat. Außerdem ist der Arsinidenkomplex Lewis-Azider. Diese drei Punkte sind mögliche Erklärungen für das unterschiedliche Reaktionsverhalten von  $^{\text{Me}}(\text{NHC})$  mit **1a** bzw. **1b** (Schema 15).

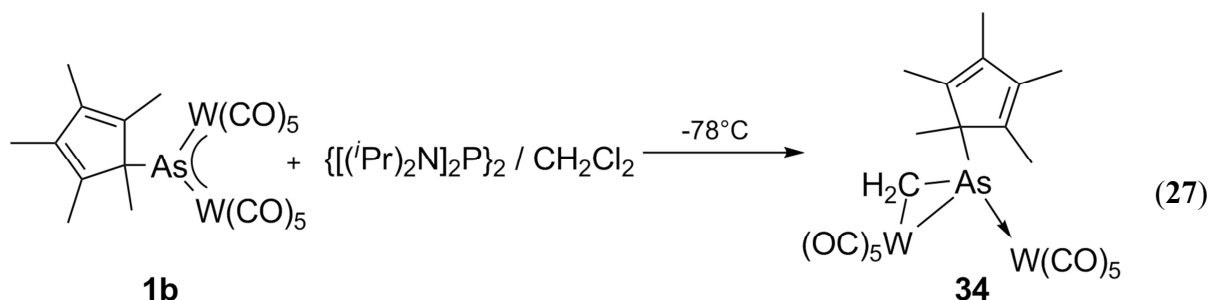


**Schema 15:** Vergleich der Reaktionen von  $^{\text{Me}}(\text{NHC})$  mit **1a** bzw. **1b**.

### 3.4.1.5 Umsetzung von **1b** mit dem in situ generierten CH<sub>2</sub>-Carben

Versetzt man eine Lösung von [Cp\*As{W(CO)<sub>5</sub>}<sub>2</sub>] (**1b**) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei –78°C mit 1,1,2,2-Tetrakis(diisopropylamino)diphosphan, so erfolgt ein sehr schneller Farbwechsel von tiefblau nach orange. Nach dem Einengen des Lösungsmittels kristallisiert Verbindung **34** bei –28°C in Form oranger Blöcke (Gleichung (27)).<sup>1</sup>

Das <sup>1</sup>H-NMR Spektrum von **34** zeigt fünf Signale für die Methylgruppen des Cp\*-Liganden. Für die beiden Protonen der CH<sub>2</sub>-Gruppe wird ein Singulett bei 4.12 ppm detektiert. Das <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR Spektrum zeigt für das Kohlenstoffatom der CH<sub>2</sub>-Gruppe ein Singulett bei 43.8 ppm. Im Vergleich dazu detektiert man das Kohlenstoffatom des Cp\*-Liganden, welches an das Arsenatom bindet bei 66.9 ppm. Die Hochfeldverschiebung des Signals der CH<sub>2</sub>-Gruppe ist auf die Spannung im dreigliedrigen Ring zu erklären.



Das IR Spektrum zeigt die typischen Banden für W(CO)<sub>5</sub>-Gruppen bei Wellenzahlen von 2093, 2067 und 1926 cm<sup>-1</sup>.

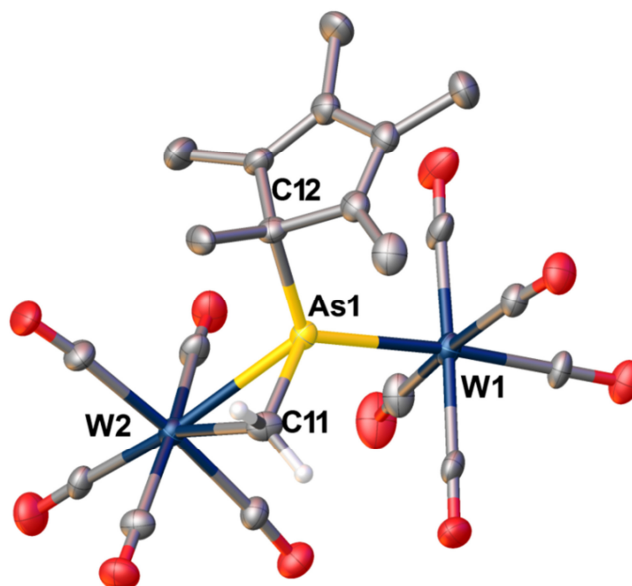
Im EI Massenspektrum werden neben dem Molekülionenpeak bei m/z = 871.9 auch die Signale für Fragmente beobachtet, die sowohl die Abspaltung des Cp\*-Liganden als auch die schrittweise Abspaltung aller zehn Carbonylliganden zeigen.

Bei Komplex **34** handelt es sich formal nicht mehr um einen Arsinidenkomplex, sondern eher um einen Arsankomplex. Die Struktur im Festkörper wurde durch Einkristallröntgenstrukturanalyse bestimmt. Zentrales Strukturmotiv ist ein Metallocyclopropan bestehend aus je einem Arsen-, Wolfram- und Kohlenstoffatom. Die As1–C11-Bindungslänge ist mit 1.879(6) Å deutlich kürzer als die As–C-Bindung zum Cp\*-Substituenten (2.031(6) Å). Der W2–As1-Abstand ist mit 2.7115(7) Å länger als die W1–As1 (2.6428(7) Å). Aufgrund dieser stark unterschiedlichen Bindungslängen weichen auch die

<sup>1</sup> Bei der Umsetzung von **1a** mit 1,1,2,2-Tetrakis(diisopropylamino)diphosphan denselben Reaktionsbedingungen konnte aufgrund der nicht vorhandenen Selektivität keine Verbindungen charakterisiert werden.

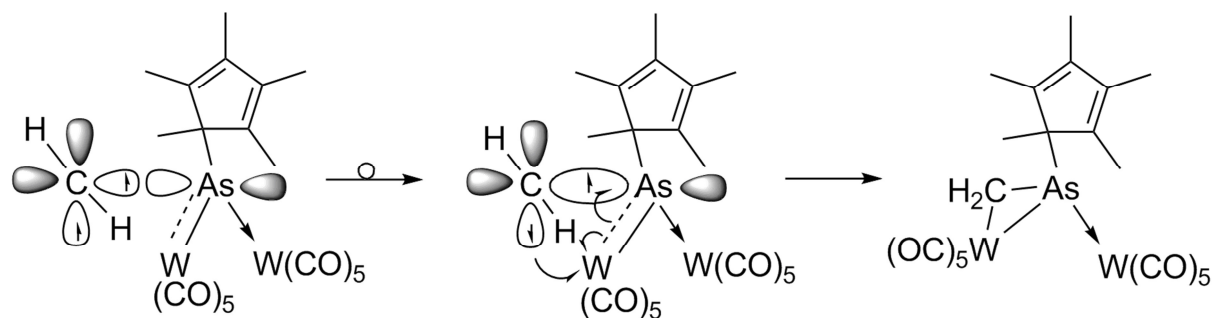
Winkel im dreigliedrigen Ring deutlich von  $60^\circ$  ab. Sie betragen  $42.0^\circ$  (C–W–As,  $58.1^\circ$  (W–As–C) und  $79.0^\circ$  (As–C–W).

Bei der Reaktion des  $\text{CH}_2$ -Carbens, welches in situ durch die Umsetzung von 1,1,2,2-Tetrakis(diisopropylamino)diphosphan mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  generiert wird, kommt es wegen des Triplett-Grundzustands des  $\text{CH}_2$ -Carbens nicht zur Bildung eines Lewis-Säure/Base-Addukts.



**Abbildung 40:** Molekülstruktur von **34** im Festkörper. Die H-Atome der  $\text{CH}_3$ -Gruppen wurden aufgrund der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [ $^\circ$ ]: As1–C11 1.879(6), As1–C12 2.031(6), C11–W2 2.346(6), W2–As1 2.7115(7), W1–As1 2.6428(7), As1–C11–W2  $79.0(2)$ , C11–W2–As1  $42.87(16)$ , W2–As1–C11  $58.12(18)$ , W1–As1–W2  $119.34(3)$ , W1–As1–C11  $119.6(2)$ , W1–As1–C12  $121.56(19)$ , W2–As1–C12  $114.93(18)$ , C12–As1–C11  $106.1(3)$ .

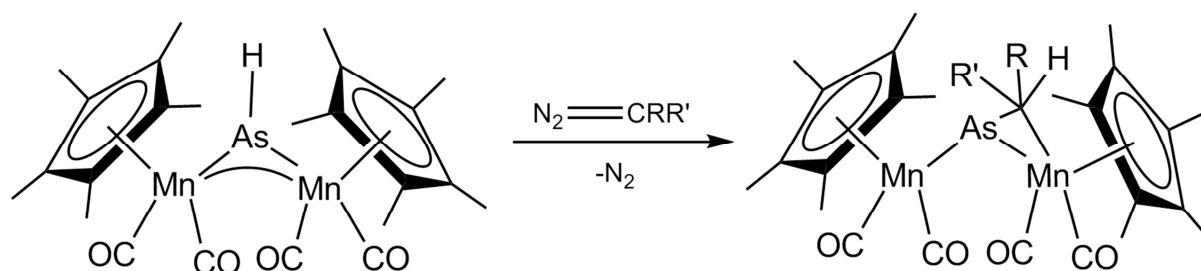
Der Reaktionsverlauf ist mit der Insertion eines Triplettcarbens in eine C=C-Doppelbindung<sup>[104]</sup> vergleichbar und läuft in zwei Stufen ab (Schema 16). Zuerst addiert das Triplettcarben an das freie p-Orbital des Arsens. Der Ringschluss zum Metallocyclopropan ist spinverboten. Daher muss zunächst eine Spininversion erfolgen. In diesem Zeitraum ist eine Rotation um eine As–W-Bindungsachse möglich. Ob also ein Triplettcarben stereospezifisch addiert hängt davon ab, wie schnell die Spininversion im zweiten Schritt erfolgt.



**Schema 16:** Postulierter Ablauf der Ringbildung bei **34**.

In Fall von Verbindung **34** spielt die Rotation um die As–W-Bindung keine Rolle für die Stereochemie, da wegen der  $W(CO)_5$ -Gruppe keine E/Z-Isomere vorliegen können.

In der Literatur ist ein Beispiel für die Reaktion eines Arsinidenkomplexes mit Carbenen beschrieben (Schema 7).<sup>[105]</sup> Dabei inseriert das Carben, welches durch Abspaltung von  $N_2$  aus Diazoverbindungen entstanden ist, in eine der beiden Mn–As-Bindungen (Schema 17). Es wird postuliert, dass dabei das am Arsen gebundene Proton auf das Carbenkohlenstoffatom übertragen worden sein soll. Jedoch ist das beschriebene Produkt nur durch  $^1H$ - bzw.  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR Spektroskopie und einer Elementaranalyse charakterisiert, wodurch eine Zuordnung des Produkts nicht eindeutig möglich ist. Mit großer Wahrscheinlichkeit ist daher das Proton noch am Arsenatom gebunden und ist nicht wie beschrieben zum Carbenkohlenstoffatom gewandert.

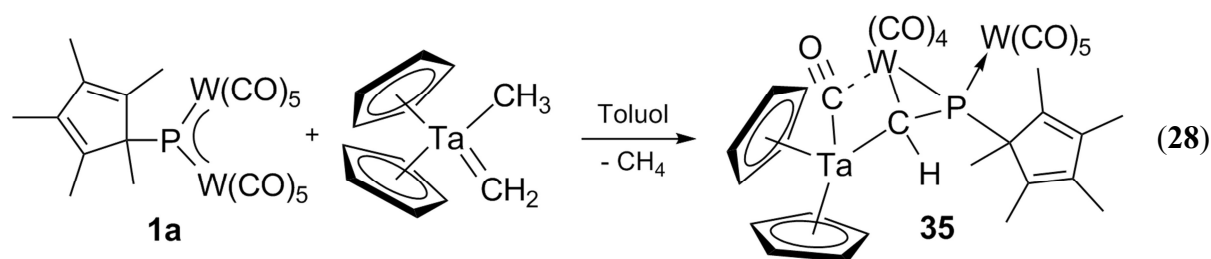


**Schema 17:** Umsetzung von Diazoverbindungen mit einem Arsinidenkomplex.<sup>[105]</sup>

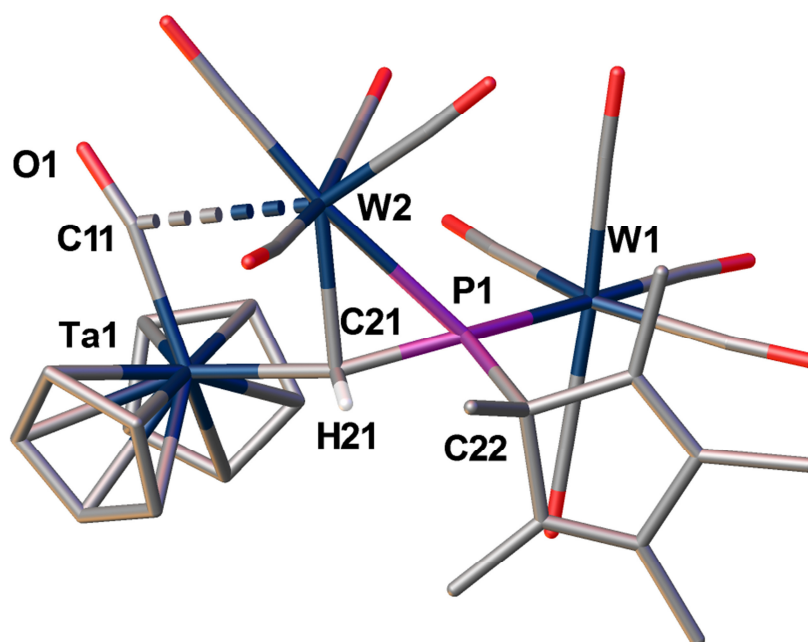
### 3.4.1.6 Umsetzung von **1a** mit $[Cp_2Ta=CH_2(Me)]$

Bei der Reaktion von  $[Cp^*P\{W(CO)_5\}_2]$  (**1a**) mit  $[Cp_2Ta=CH_2(Me)]$  in Toluol kommt es zum sofortigen Farbumschlag von tiefblau nach braun. Nach dünnsschichtchromatographischer Aufarbeitung wird eine orangefarbene Fraktion isoliert die Verbindung **35** enthält. Nach dem

Einengen des Lösungsmittels und Lagerung bei  $-28^{\circ}\text{C}$  erhält man wenige für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle in Form oranger Prismen von **35**.



Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von **35** zeigt ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung von 42.4 ppm. Das Signal hat zwei Paare Wolframsatelliten mit Kopplungskonstanten von 236 Hz und 29 Hz.



**Abbildung 41:** Molekülstruktur von **35** im Festkörper. Die H-Atome der  $\text{CH}_3$ -Gruppen wurden aufgrund der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^{\circ}$ ]: P1–C21 1.757(17), P1–C22 1.902(14), W1–P1 2.605(4), W2–P1 2.656(3), W2–C21 2.282(15), W2–C11 2.867(14), Ta1–C21 2.218(17), Ta1–C11 2.081(14), O1–C11 1.183(18), W2–O1 3.579(11), W1–P1–W2 121.85(14), W1–P1–C22 112.6(4), W1–P1–C21 135.1(6), W2–P1–C21 58.1(5), W2–C21–P1 81.1(5), C21–W2–P1 40.8(4), Ta1–C11–O1 161.3(11), Ta1–C21–P1 145.3(9), Ta1–C21–W2 81.1(5).



Komplex **35** kristallisiert in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  des triklinen Kristallsystems mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Zentrales Strukturmotiv ist ein C–P–W-Metallocyclopropan. Das Phosphoratom ist zusätzlich  $\eta^1$  an einen Cp\*-Substituenten gebunden und koordiniert an eine W(CO)<sub>5</sub>-Gruppe. Das Kohlenstoffatom im dreigliedrigen Ring bindet zum einen an ein Wasserstoffatom und zum anderen an das Tantalatom. Dieses wird von zwei Cp-Liganden jeweils  $\eta^5$  koordiniert. Außerdem befindet sich noch ein Carbonyl-Ligand am Tantalatom. Dieser ist zwar end-on in Abbildung 41 dargestellt, jedoch ist eine Beschreibung als halbverbrückender Ligand mit schwacher Wechselwirkung zutreffender,<sup>[106]</sup> da der Bindungswinkel Ta1–C11–O1 161.3(11)° beträgt und auch der W2–C11-Abstand verkürzt 2.867(14) Å ist (Summen der van-der-Waals-Radien ist 2.140 Å). Eine Beschreibung als  $\sigma/\pi$ -Brücke wobei der Carbonyl-Ligand als 4e<sup>-</sup>-Donor wirkt,<sup>[107]</sup> trifft nicht zu, da in diesen Fällen der M–C–O-Winkel nahezu linear sein müsste. Außerdem ist der W2–O1-Abstand mit 3.579(11) Å zu groß für eine  $\pi$ -Wechselwirkung.

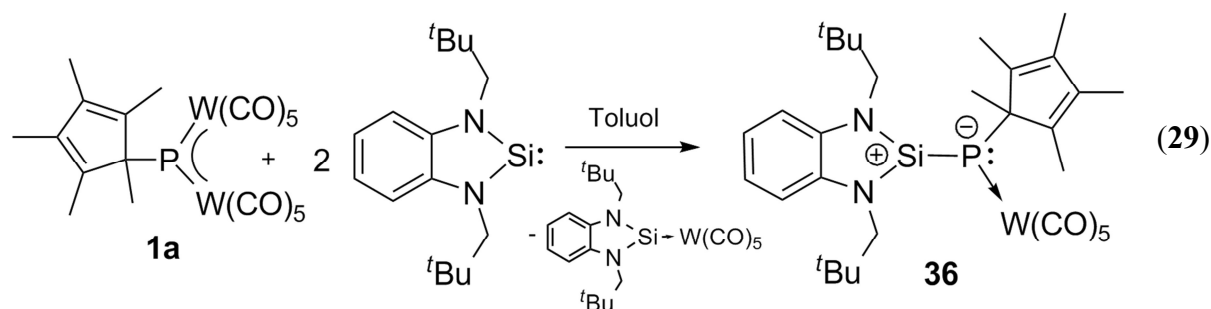
Der Mechanismus sollte dem Produkt zufolge ähnlich verlaufen wie bei Verbindung **34** beschrieben. Jedoch muss hier auf die Stereochemie geachtet werden, da das intermediär gebildete Carben zwei unterschiedliche Substituenten besitzt. In den <sup>1</sup>H- und <sup>31</sup>P-NMR Spektren detektiert man zwei unterschiedliche Signalsätze im Verhältnis 10:1 für zwei Diastereomere von **35**.

Die Umsetzung von **1a** mit den Fischer-Carbenkomplex [(CO)<sub>5</sub>W=CPh(OMe)] führte zu keiner Reaktion, was im elektrophilen Reaktionsverhalten dieser Komplexe begründet ist.

### 3.4.2 Reaktivität von **1a** gegenüber der höheren Homologe des Carbens

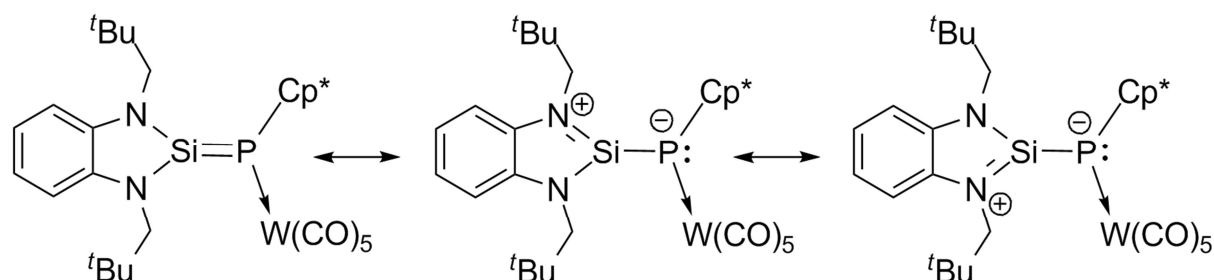
#### 3.4.2.1 Umsetzungen von **1a** mit Si[(NCH<sub>2</sub><sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-1,2]

Bei der Reaktion von [Cp\*P{W(CO)<sub>5</sub>}<sub>2</sub>] (**1a**) mit Si[(NCH<sub>2</sub><sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-1,2] in Toluol kommt es zum sofortigen Farbumschlag von tiefblau nach braun. Beim Auftauen auf Raumtemperatur über Nacht bleibt die braune Farbe bestehen. Eine Isolierung der vermutlich entstandenen Verbindung **36** ist nicht möglich, da eine dünnschichtchromatographische Auftrennung wegen der hohen Hydrolyseempfindlichkeit nicht möglich ist. Die Reaktion ist bei –78°C sehr selektiv, da im <sup>31</sup>P-NMR Spektrum der Reaktionslösung nur ein breites Singulett detektiert wird.



Die  $^{29}\text{Si}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektren lassen auf die Existenz der Verbindung **36** schließen, da eine  $^1J_{\text{P,Si}}$  Kopplungskonstante von 73 Hz detektiert wird, was für eine direkte P–Si-Bindung spricht. Außerdem zeigt das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum ein Singulett bei 30.5 ppm mit Wolframsatelliten von 218 Hz, die anhand des Integralverhältnisses nur einer  $\text{W}(\text{CO})_5$ -Gruppe entsprechen. Im gekoppelten Spektrum wird das Signal nur verbreitert beobachtet, was auf die Kopplung zu den Protonen des  $\text{Cp}^*$ -Liganden schließen lässt. Eine  $^1J_{\text{P,H}}$  Kopplung kann jedoch ausgeschlossen werden. Das  $^{29}\text{Si}$ -NMR Spektrum zeigt ein Dublett bei –16.5 ppm mit der  $^1J_{\text{Si,P}}$  Kopplungskonstante von 73 Hz. Die Kopplungskonstante spricht für eine Einfachbindung zwischen Phosphor und Silicium, da man für eine  $\text{Si}=\text{P}$ -Doppelbindung eine Kopplungskonstante über 150 Hz erwartet und zusätzlich würde man eine deutliche Tieffeldverschiebung sowohl im  $^{29}\text{Si}$ -NMR als auch im  $^{31}\text{P}$ -NMR beobachten.<sup>[108,109,110]</sup> Eine Betrachtung der mesomeren Grenzstrukturen zeigt, dass auch Doppelbindungscharakter vorhanden sein könnte (Schema 18), die Kopplungskonstanten und chemischen Verschiebungen sprechen jedoch dagegen.

Das FD Massenspektrum zeigt den Molekülionenpeak bei  $m/z = 786.4$ .



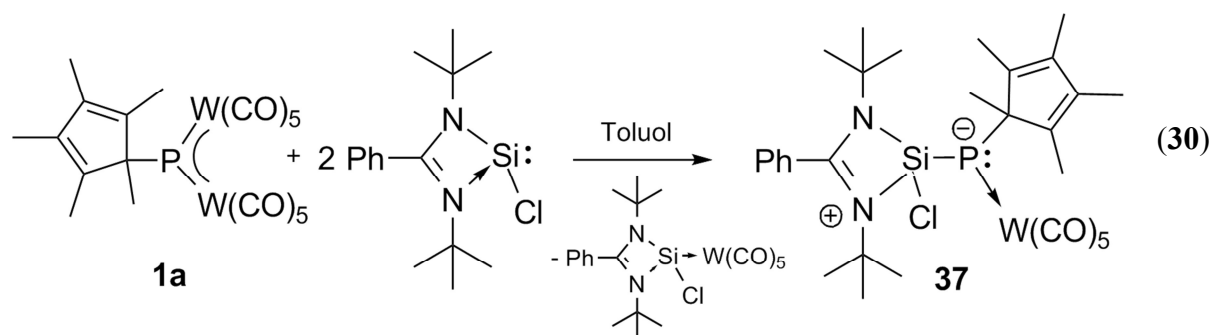
**Schema 18:** Mesomere Grenzstrukturen für **36**.

Die Eliminierung der  $\text{W}(\text{CO})_5$ -Gruppe vom Phosphinidenkomplex durch ein angreifendes Nukleophil wurde schon bei den Umsetzungen von **1a** mit tertiären Phosphanen beschrieben. Bei dieser Verbindungsklasse liegt die  $^1J_{\text{P,W}}$  Kopplungskonstante ebenfalls in einem Bereich

der die charakteristischen Werte zwischen einer Einfach- und einer Doppelbindung aufweist.<sup>[66]</sup>

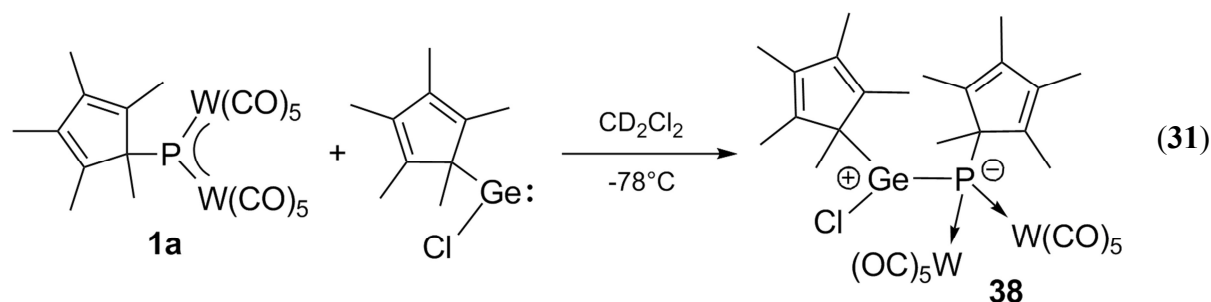
### 3.4.2.2 Umsetzungen von **1a** mit $[\text{PhC}(\text{N}^t\text{Bu})_2]\text{SiCl}$

Bei der Reaktion von  $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**1a**) mit  $[\text{PhC}(\text{N}^t\text{Bu})_2]\text{SiCl}$  in Toluol kommt es zum sofortigen Farbumschlag von tiefblau nach braun. Beim Auftauen auf Raumtemperatur über Nacht bleibt die braune Farbe bestehen. Eine Isolierung der entstandenen Verbindung ist nicht möglich. Eine dünnschichtchromatographische Auftrennung scheitert aufgrund der Hydrolyseempfindlichkeit. Die  $^{29}\text{Si}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektren der Reaktionslösung bei 193 K des postulierten Produkts **37** zeigen Ähnlichkeit zu Verbindung **36**. Das Signal im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum wird bei  $-145.0$  ppm und die im  $^{29}\text{Si}$ -NMR Spektrum bei  $16.9$  ppm detektiert. Die  $^1J_{\text{P,W}}$  Kopplungskonstante ist mit  $163$  Hz deutlich kleiner als in Verbindung **36**, während die  $^1J_{\text{Si,P}}$  Kopplungskonstante mit  $123$  Hz deutlich größer ist. Diese Kopplungskonstante liegt zwischen einer Einfach- und einer Doppelbindung. Die chemischen Verschiebungen im  $^{29}\text{Si}$ - bzw.  $^{31}\text{P}$ -NMR sprechen aber analog zu Verbindung **36** für eine Si-P-Einfachbindung.<sup>[108,109,110]</sup>



### 3.4.2.3 Umsetzungen von **1a** mit $\text{Cp}^*\text{GeCl}$

Versetzt man eine Lösung von  $\text{Cp}^*\text{GeCl}$  mit **1a** bei  $-78^\circ\text{C}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  so beobachtet man einen schnellen Farbumschlag nach gelb-braun und es bildet sich das Lewis-Säure/Base-Addukt **38** (Gleichung (31)). Beim Auftauen der Lösung erscheint die blaue Farbe des Phosphinidenkomplexes wieder und signalisiert die Dissoziation in die Edukte. Dieser Vorgang ist durch Abkühlen auf  $-78^\circ\text{C}$  reversibel und kann mittels  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektroskopie verfolgt werden.



Das  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum bei 203 K zeigt bei 2.05 ppm ein Singulett für den Cp\*-Liganden der am Germaniumatom gebunden ist. Der Cp\*-Substituent von **1a** zeigt wie bei den anderen Lewis-Säure/Base-Addukten drei Signale mit einem Intensitätsverhältnis von 2:2:1. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum detektiert man ein breites Singulett bei 185.3 ppm mit Wolframsatelliten die eine Kopplungskonstante von 176 Hz aufweisen, so dass die Bildung von **38** angenommen werden kann. Bei 223 K detektiert man hingegen bereits im  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum ein breites Singulett für den phosphorgebundenen Cp\*-Substituenten. Auch im  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum findet man ein sehr breites Singulett. Bei 243 K liegt kein Lewis-Säure/Base-Addukt mehr vor und auch im  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum findet man kein Signal für das Addukt mehr.

Die Umsetzung mit Cp\*SnCl mit **1a** bildet auch bei  $-90^\circ\text{C}$  kein Lewis-Säure/Base-Paar mehr. Grund für die abnehmende Reaktivität innerhalb der Gruppe ist die geringere Nukleophilie des Elektronenpaars.<sup>[111]</sup>

## 4 Experimenteller Teil

### 4.1 Allgemeines

#### 4.1.1 Arbeitstechnik

Alle nachfolgend beschriebenen Arbeitsschritte wurden an einer Vakuumapparatur unter Stickstoff-Schutzgasatmosphäre oder in einer Clovebox durchgeführt. Durch Überleiten über einen Kupferkatalysator bei ca. 130°C wurde das Inertgas von Sauerstoffspuren befreit. Das Waschen mit konzentrierter Schwefelsäure, sowie das Überleiten über Phosphorpentoxid auf Bimssteinträgern entfernen letzte Feuchtigkeitsspuren. Sämtliche Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden getrocknet, entgast und unmittelbar vor der Anwendung destilliert. Für die photochemisch induzierten Reaktionen wurde eine Quecksilberdampfampe der Firma Hanau (Typ: TQ 150/ TQ 718) verwendet.

#### 4.1.2 Spektroskopie

Die Aufnahme der Kernresonanzspektren in Lösung wurden mit den Geräten Avance 300 ( $^1\text{H}$ : 300.132 MHz,  $^{31}\text{P}$ : 121.495 MHz,  $^{13}\text{C}$ : 75.468 MHz,  $^{19}\text{F}$ : 282.404 MHz), Avance 400 ( $^1\text{H}$ : 400.130 MHz,  $^{31}\text{P}$ : 161.976 MHz,  $^{13}\text{C}$ : 100.613 MHz) und Avance 600 Kryo ( $^1\text{H}$ : 600.250 MHz,  $^{31}\text{P}$ : 242.986 MHz,  $^{13}\text{C}$ : 150.933 MHz) der Firma Bruker durchgeführt. Die Messtemperatur falls nicht explizit erwähnt beträgt 300 K. Die chemischen Verschiebungen sind nach der  $\delta$ -Skala angegeben und beziehen sich auf Tetramethylsilan ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ),  $\text{CFCl}_3$  ( $^{19}\text{F}$ ) bzw. 85%ige Phosphorsäure ( $^{31}\text{P}$ ) als externen Standard. Tieffeldverschiebungen werden relativ zum Standard mit positiven Vorzeichen gekennzeichnet. Die Kopplungskonstanten  $J$  werden ohne Berücksichtigung der absoluten Vorzeichen in Hertz (Hz) angegeben. Für die Auswertung und graphische Darstellung der NMR Spektren wurde das Programm *TopSpin*<sup>[112]</sup> 3.0 verwendet. Für die Aufnahme der Massenspektren standen die Massenspektrometer ThermoQuest Finnigan TSQ 7000 (ESI) und Finnigan MAT 95 (FD, EI) zur Verfügung. Die Infrarotspektren wurden mit einem FT-IR Spektrometer der Firma Varian (FTS 800) aufgenommen. Dabei wurden KBr-Verreibungen bzw.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösungen in NaCl-Küvetten verwendet. Die Elementaranalysen wurden von dem Mikroanalytischen Labor der Universität Regensburg durchgeführt.

### 4.1.3 Ergebnisse quantenchemische Rechnungen

Alle Berechnungen für die Verbindungen **2a**, **2b**, **3a** und **4a** wurden von *M. Sierka* mit dem Programmpaket Turbomol durchgeführt.<sup>[113]</sup> Die BP86 Austausch-Korrelationsfunktion<sup>[114,115,116]</sup> wurde zusammen mit der triple-zeta plus Polarisation (TZVP) als Basissatz für alle Atome verwendet.<sup>[117]</sup> Um die Berechnungen zu beschleunigen wurde der Coulomb Teil mit der MARI-J Methode<sup>[118,119]</sup> evaluiert unter Verwendung der optimierten Zusatzbasissätze für alle Atome.<sup>[120]</sup> Quasi-relativistische Pseudopotentiale wurden für die Wolframatom verwendet.<sup>[121]</sup>

Die Geometrien der Verbindungen **W**, **28**, **X**, **29**, **Y** und **30** wurden vollständig von *Alexey Y. Timoshkin* mit der Dichtefunktionaltheorie (B3LYP/6-31G\*)<sup>[122,123,124]</sup> optimiert. Für Wolfram wurden die Rumpfelektronen mit einem Potential (ECP) ersetzt.<sup>[125,126,127]</sup> Alle Strukturen entsprechen einem Energieminimum auf der Potentialenergiefläche.

## 4.2 Ausgangssubstanzen

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

Cp\*H, (C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>Et)H, BuLi, Natrium, W(CO)<sub>6</sub>, PCl<sub>3</sub>, AsCl<sub>3</sub>, Brom, 2,4,6-tri-*tert* Butylbenzol (Supermesitylen), (sMes)Br<sup>[128]</sup>, (sMes)PCl<sub>2</sub><sup>[129]</sup>, Magnesium, Cp<sub>2</sub>Co, AgSbF<sub>6</sub>, Cp\*PH<sub>2</sub><sup>[130]</sup>, KCN, NBu<sub>4</sub>CN, 18-Krone-6, NaNH<sub>2</sub>, NaN<sub>3</sub>, LiPH<sub>2</sub><sup>[131]</sup>, LiPPh<sub>2</sub>, NEt<sub>3</sub>, KH, KF, KCl, KBr, KI, PPh<sub>4</sub>Cl, PPh<sub>4</sub>Br, [Na(thf)<sub>3</sub>][P<sub>3</sub>Nb(ODipp)<sub>3</sub>]<sup>[94]</sup>, <sup>Me</sup>(NHC) 1,3,4,5-Tetramethyl-1,3-dihydro-2-imidazolylden<sup>[132]</sup>, <sup>Dipp</sup>(NHC) 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazolylden<sup>[133]</sup>, 1,1,2,2-Tetrakis(diisopropylamino)-diphosphan<sup>[134]</sup>, Si[(NCH<sub>2</sub><sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-1,2]<sup>[135]</sup>, [PhC(N<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>]SiCl<sup>[136]</sup>, Cp\*GeCl<sup>[137]</sup>, Cp\*SnCl<sup>[138]</sup>.

### 4.2.1 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. Durch Erwärmen der Lösung (Heatgun) auf ca. 50°C entsteht eine intensiv violett gefärbte Lösung. Zur abgekühlten Lösung gibt man portionsweise über einen Zeitraum von 8 Stunden 25.5 g (0.072 mol) W(CO)<sub>6</sub> zu. Dabei kommt es zu einem Farbumschlag nach blassgelb. Nach

dreimaliger Zugabe von jeweils einer Spatelspitze 2',2'-Bipyridyl und einer Woche Rühren bei Raumtemperatur wird die Lösung über Kieselgur filtriert. Das Filtrat wird bis zur Bildung eines gelben Niederschlags von  $\text{Na}_2[\text{W}_2(\text{CO})_{10}]$  eingeeengt und anschließend mit 200 ml Dioxan vollständig gefällt. Der Niederschlag wird abfiltriert und zuerst mit 3 x 100 ml Dioxan und danach 3 x 50 ml Pentan gewaschen. Das Produkt wird solange im Vakuum getrocknet bis alle Lösungsmittelreste entfernt sind.

**Ausbeute** 19.1 g (0.027 mol, 76%).

**IR** (KBr)  $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 2025(\text{w}), 1945(\text{m}), 1890(\text{vs}), 1846(\text{s}), 1775(\text{s})$ .

### 4.2.2 Darstellung von $\text{Cp}^*\text{Li}$

In einem 250 ml Rundkolben werden 20 ml (17.4 g, 128 mmol)  $\text{Cp}^*\text{H}$  in 100 ml *n*-Hexan gelöst. Bei 0°C werden langsam 80 ml (128 mmol) einer 1.6 molaren Lösung von BuLi in Hexan über einen Tropftrichter zugegeben. Es bildet sich sofort ein weißer Niederschlag von  $\text{Cp}^*\text{Li}$ . Die Reaktionsmischung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Der Niederschlag wird mit Hilfe einer G4-Fritte abfiltriert, mit Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

**Ausbeute** 17.2 g (0.122 mol, 95%).

### 4.2.3 Darstellung von $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Li}$

Die Darstellung funktioniert analog zu  $\text{Cp}^*\text{Li}$ .

$(\text{C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{H}$  22 ml (19.2 g, 128 mmol)

BuLi 80 ml (128 mmol, 1.6 mol/L)

**Ausbeute** 17.8 g (0.122 mol) = 95%.

### 4.2.4 Darstellung von $\text{Cp}^*\text{PCl}_2$

In einem 250 ml Kolben werden 8.82 g (62 mmol)  $\text{Cp}^*\text{Li}$  in 80 ml Diethylether vorgelegt. Dazu werden langsam unter Eiskühlung innerhalb einer Stunde 5.4 ml (8.5 g, 62 mmol)  $\text{PCl}_3$  in 40 ml Diethylether zugetropft. Dabei kommt es zu einem Farbumschlag nach gelb. Die Reaktionslösung wird über Nacht gerührt. Am nächsten Tag wird das Nebenprodukt  $\text{LiCl}$  über Kieselgur abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der gelbe ölige Rückstand wird bei Vakuum destilliert ( $10^{-3}$  mbar), wobei das Produkt bei ca.  $60^\circ\text{C}$  als schwachgelbe, ölige Flüssigkeit aufgefangen wird.

<b>Ausbeute</b>	13.0 g (55 mmol) = 88%.
<b><math>^1\text{H}</math>-NMR</b> ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )	$\delta$ [ppm] = 1.68 (s, 15H, $\text{CH}_3$ ).
<b><math>^{31}\text{P}</math>-NMR</b> ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )	$\delta$ [ppm] = 126.3 (s).

### 4.2.5 Darstellung von $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{PCl}_2$

Die Darstellung funktioniert analog zu  $\text{Cp}^*\text{PCl}_2$ .

$(\text{C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Li}$	4.85 g (31 mmol)
$\text{PCl}_3$	2.7 mL (31 mmol)
Destillation	$p = 1.7 \times 10^{-2}$ mbar; $T = 70^\circ\text{C}$

<b>Ausbeute</b>	6.8 g (0.029 mol) = 88%.
<b><math>^1\text{H}</math>-NMR</b> ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )	$\delta$ [ppm] = 0.64 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 8$ Hz, 3H, $\text{CH}_3$ ), 1.60 (s, 6H, $\text{CH}_3$ ), 1.75 (s, 6H, $\text{CH}_3$ ), 2.20 (dq, $J_{\text{H,P}} = 2$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 8$ Hz, 2H, $\text{CH}_2$ ).
<b><math>^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}</math>-NMR</b> ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )	$\delta$ [ppm] = 125.9 (s, 1P).
<b><math>^{31}\text{P}</math>-NMR</b> ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )	$\delta$ [ppm] = 125.9 (s, br, 1P).

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

In einem 250 ml Kolben werden 4.41 g (31 mmol)  $\text{Cp}^*\text{Li}$  in 40 ml Diethylether vorgelegt. Dazu werden langsam unter Eiskühlung und Lichtausschluss innerhalb einer Stunde 5.6 g (31 mmol)  $\text{AsCl}_3$  in 40 ml Diethylether zugetropft. Zur Vervollständigung der Reaktion wird



weitere acht Stunden gerührt. Nach Abkondensieren des Lösungsmittels wird der braune Rückstand mehrmals mit heißem Toluol extrahiert und anschließend über Kieselgur filtriert. Die gelbe Lösung wird stark eingengt und über Nacht bei  $-28^{\circ}\text{C}$  gelagert. Am nächsten Tag wird die Mutterlauge abdekantiert und die gelben Kristalle am Vakuum getrocknet. Die Verbindung muss unter Lichtausschluss und bei  $-28^{\circ}\text{C}$  gelagert werden, da ansonsten eine langsame Zersetzung stattfindet.

**Ausbeute** 5.9 g (0.021 mmol) = 66%.  
 **$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )**  $\delta$  [ppm] = 1.90 (s, 15H,  $\text{CH}_3$ ).

### 4.2.7 Darstellung von $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{AsCl}_2$

Die Darstellung und Isolierung funktioniert analog zu  $\text{Cp}^*\text{AsCl}_2$ .

$(\text{C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Li}$  4.85 g (31 mmol)  
 $\text{AsCl}_3$  2.58 mL (31 mmol,  $\delta = 2.16$  g/mL,  $M = 180$  g/mol)  
**Ausbeute** 5.6 g (0.019 mmol) = 60%.  
 **$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )**  $\delta$  [ppm] = 0.67 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 8$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.63 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.74 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 2.23 (q,  $^3J_{\text{H,H}} = 8$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ).  
 **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )**  $\delta$  [ppm] = 10.7 (s,  $\text{CH}_3$ ), 10.9 (s,  $\text{CH}_3$ ), 13.5 (s,  $\text{CH}_3$ ), 18.6 (s,  $\text{CH}_2$ ), 121.9 (s,  $\text{C-CH}_3$ ), 129.6 (s,  $\text{C-CH}_3$ ).

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

In einem 500 ml 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 im Eisbad auf  $0^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Über einen Tropftrichter gibt man innerhalb von zwei Stunden 1.4 ml (7 mmol, 1.6 g,  $\rho = 1.19$  g/ml)  $\text{Cp}^*\text{PCl}_2$  in 50 ml Hexan zu. Man erkennt sofort einen Farbumschlag von gelb nach tiefblau. Nach vollständiger Zugabe wird über Nacht bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss weitergerührt. Am nächsten Tag filtriert man das entstandene  $\text{NaCl}$  über Kieselgur ab und engt das Filtrat soweit ein bis sich erste Kristalle bilden. Bei  $-78^{\circ}\text{C}$  wird die Kristallisation vervollständigt und man erhält **1a** in Form schwarz-violetter Kristalle nach abdekantieren der Mutterlauge und trocknen am Vakuum.

---

<b>Ausbeute</b>	2.9 g (3.6 mmol) = 51%.
<b><math>^1\text{H-NMR}</math> (<math>\text{CD}_2\text{Cl}_2</math>)</b>	$\delta$ [ppm] = 1.68 (s, 15H, $\text{CH}_3$ ).
<b><math>^{31}\text{P-NMR}</math> (<math>\text{CD}_2\text{Cl}_2</math>)</b>	$\delta$ [ppm] = 1075.9 (s, $^1J_{\text{W,P}} = 166$ Hz bzw. 175 Hz).

### 4.2.9 Darstellung von $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (**1c**)

Die Darstellung und Isolierung funktioniert analog zu  $\text{Cp}^*\text{PCl}_2$ .

$(\text{C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{PCl}_2$	1.5 ml (7 mmol, 1.6 g)
$\text{Na}_2[\text{W}_2(\text{CO})_{10}]$	6.8 g (9.8 mmol)
<b>Ausbeute</b>	1.5 g (1.7 mmol) = 26%.
<b><math>^1\text{H-NMR}</math> (<math>\text{CD}_2\text{Cl}_2</math>)</b>	$\delta$ [ppm] = 0.92 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 8$ Hz, 3H, $\text{CH}_3$ ), 1.90 (s, 6H, $\text{CH}_3$ ), 1.94 (s, 6H, $\text{CH}_3$ ), 2.60 (q, $^3J_{\text{H,H}} = 8$ Hz, 2H, $\text{CH}_2$ ).
<b><math>^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}</math> (<math>\text{CD}_2\text{Cl}_2</math>)</b>	$\delta$ [ppm] = 1080 (s, $^1J_{\text{P,W}} = 165$ Hz, $^1J_{\text{P,W}} = 188$ Hz, 1P).
<b><math>^{31}\text{P-NMR}</math> (<math>\text{CD}_2\text{Cl}_2</math>)</b>	$\delta$ [ppm] = 1080 (s, br, $^1J_{\text{P,W}} = 177$ Hz, 1P).
<b><math>^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}</math> (<math>\text{CD}_2\text{Cl}_2</math>)</b>	$\delta$ [ppm] = 12.8 (s, $\text{CH}_3$ ), 13.7 (s, $\text{CH}_3$ ), 14.3 (s, $\text{CH}_3$ ), 25.9 (s, $\text{CH}_2$ ), 125.1 (s, br, $\text{C-CH}_3$ ), 134.1 (s, $\text{C-CH}_3$ ), 136.7 (s, $\text{C-CH}_3$ ), 196.8 (s, br, cis-CO), 197.0 (s, br, cis-CO), 210.0 (s, trans-CO), 211.5 (s, trans-CO).

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

In einem 500 ml 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 im Eisbad auf  $0^\circ\text{C}$  gekühlt. Über einen Tropftrichter gibt man innerhalb von 2 h 1.5 g (5 mmol)  $\text{Cp}^*\text{AsCl}_2$  in 50 ml Hexan zu. Man erkennt sofort einen Farbumschlag von gelb nach tiefblau. Nach vollständiger Zugabe wird über Nacht bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss weitergerührt. Am nächsten Tag filtriert man das entstandene NaCl über Kieselgur ab und engt das Filtrat soweit ein bis sich erste Kristalle bilden. Bei  $-78^\circ\text{C}$  wird die Kristallisation vervollständigt und man erhält **1b** in Form schwarz-violetter Kristalle nach abdekantieren der Mutterlauge und trocknen am Vakuum.

<b>Ausbeute</b>	2.8 g (3.3 mmol) = 66%.
<b><math>^1\text{H-NMR}</math> (<math>\text{CD}_2\text{Cl}_2</math>)</b>	$\delta$ [ppm] = 1.73 (s, 15H, $\text{CH}_3$ ).

### 4.2.11 Darstellung von $[(C_5Me_4Et)As\{W(CO)_5\}_2]$ (1d)

Die Darstellung und Isolierung funktioniert analog zu  $[Cp^*As\{W(CO)_5\}_2]$ .

$(C_5Me_4Et)AsCl_2$  1.47 g (5 mmol)

$Na_2[W_2(CO)_{10}]$  5.0 g (7.2 mmol)

**Ausbeute** 1.5 g (1.7 mmol) = 34%.

**$^1H$ -NMR** ( $CD_2Cl_2$ )  $\delta$  [ppm] = 1.00 (t,  $^3J_{H,H} = 7$  Hz, 3H,  $CH_3$ ), 1.99 (s, 6H,  $CH_3$ ), 2.00 (s, 6H,  $CH_3$ ), 2.75 (q,  $^3J_{H,H} = 7$  Hz, 2H,  $CH_2$ ).

**$^{13}C\{^1H\}$ -NMR** ( $CD_2Cl_2$ )  $\delta$  [ppm] = 13.7 (s,  $CH_3$ ), 13.8 (s,  $CH_3$ ), 14.0 (s,  $CH_3$ ), 24.5 (s,  $CH_2$ ), 124.4 (s,  $C-CH_3$ ), 131.7 (s,  $C-CH_3$ ), 141.2 (s,  $C-CH_3$ ), 197.0 (s,  $^1J_{C,W} = 125$  Hz, cis-CO), 197.4 (s,  $^1J_{C,W} = 125$  Hz, cis-CO), 207.9 (s, trans-CO), 209.2 (s, trans-CO).

## 4.3 Reaktionen der Radikale 2a und 2b

### 4.3.1 Darstellung von 4a und 5a

Zu einer Lösung von  $[(\text{CO})_5\text{W}(\mu, \eta^1: \eta^1: \eta^1\text{-P}_3(\text{sMes})_2)\text{W}(\text{CO})_4]$  (**2a**) (54 mg, 0.04 mmol) tropft man über einen Teflonschlauch eine Lösung von  $\text{AgSbF}_6$  (16 mg, 0.04 mmol) in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  in ebenfalls 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei  $-78^\circ\text{C}$ . Sofort erfolgt ein Farbumschlag von grün-schwarz nach violett und es bildet sich ein Silberspiegel an der Schlenkwand. Verbindung **4a** ist nur bei tiefen Temperaturen stabil und wird deshalb sofort für Tieftemperatur  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR spektroskopische Untersuchungen verwendet. Beim Aufwärmen auf Raumtemperatur findet ein Farbumschlag von violett nach grün statt und Komplex **5a** wird gebildet. **5a** kann nach Filtration der Lösung über Kieselgur und einengen des Lösungsmittels bei  $-28^\circ\text{C}$  kristallisiert werden. Verbindung **5a** kristallisiert in Form dunkelgrüner Rauten.

Analytische Daten von **4a**:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )      $\delta$  [ppm] = 344.5 (d, br,  $^1J_{\text{P,P}} = 250$  Hz, 2P), 594.5 (t, br,  $^1J_{\text{P,P}} = 250$  Hz, 1P). (193 K)

Analytische Daten von **5a**:

**Ausbeute**     520 mg (0.016 mmol) = 41%.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )      $\delta$  [ppm] = 4.4 (dd,  $^1J_{\text{P,P}} = 130$  Hz,  $^2J_{\text{P,P}} = 117$  Hz,  $^1J_{\text{P,W}} = 206$  Hz, 1P), 394.8 (dd,  $^1J_{\text{P,P}} = 287$  Hz,  $^2J_{\text{P,P}} = 117$  Hz,  $^1J_{\text{P,W}} = 217$  Hz, 1P), 469.4 (dd,  $^1J_{\text{P,P}} = 287$  Hz,  $^1J_{\text{P,P}} = 130$  Hz,  $^1J_{\text{P,W}} = 232$  Hz, 1P).

**IR** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )      $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2071 (m, CO), 2021 (s, CO), 1959 (vs, CO), 1942 (sh, CO), 1903 (sh, CO).

**ESI MS** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )     Kationen:  $m/z$ : 1202 (100) [ $\text{M}^+$ ].

### 4.3.2 Darstellung von 2b und 9b

In einer Photolyseapparatur werden  $[\text{Cp}^*\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**1b**) (300 mg, 0.35 mmol) und  $(\text{sMes})\text{P}=\text{P}(\text{sMes})$  (300 mg, 0.37 mmol) in Toluol gelöst und für zwei Stunden bestrahlt. Dabei ändert sich die Farbe der Reaktionsmischung von tiefblau nach grün-braun. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum ( $10^{-2}$  mbar) entfernt und der Rückstand in ca. 2 ml

CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommen. Dieser wird in einer Glovebox dünnenschichtchromatographisch aufgetrennt mit einem Laufmittelgemisch aus *n*-Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3:1). Dabei können die Verbindungen **6/7** [(sMes)P=P(sMes){W(CO)<sub>5</sub>}], gelbe Fraktion), **2b** [(CO)<sub>5</sub>W(μ,η<sup>1</sup>:η<sup>1</sup>:η<sup>1</sup>-P<sub>2</sub>As(sMes)<sub>2</sub>)W(CO)<sub>4</sub>], grün-schwarze Fraktion), **9b** [(CO)<sub>5</sub>W(μ,η<sup>1</sup>:η<sup>1</sup>:η<sup>1</sup>-P<sub>2</sub>AsH(sMes)<sub>2</sub>)W(CO)<sub>4</sub>], blaue Fraktion) und **8** (As<sub>2</sub>[(W(CO)<sub>5</sub>)<sub>3</sub>], rote Fraktion) enthalten werden. Durch Einengen der Lösungen erhält man Kristalle von **2b** und **9b**, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind in Form schwarzer Blöcke bzw. grüner Plättchen.

#### Analytische Daten von **2b**:

<b>Ausbeute</b>	65 mg (0.05 mmol) = 15%.
<b>ESR</b> (Toluol, 300 K)	$g = 2.0328$ , $a(^{31}\text{P}) = 9.34$ mT (2P), $a(^{75}\text{As}) = 1.69$ mT.
<b>ESR</b> (Toluol, 90 K)	$g_1 = 2.008$ , $g_{2,3} \approx 2.04$ , $a_1(^{31}\text{P}) = 19.43$ mT (2P) = $a_{2,3}(^{31}\text{P}) \approx 4.3$ mT (2P), $a_1(^{75}\text{As}) = 3.78$ mT, $a_{2,3}(^{75}\text{As}) \approx 0.65$ mT.
<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>EI MS</b> (70eV)	$m/z$ (%): 1248.1 (60) [M <sup>+</sup> +H], 1163.3 (40) [M <sup>+</sup> +H-3CO], 1136.3 (5) [M <sup>+</sup> +H-4CO].

#### Analytische Daten von **9b**:

<b>Ausbeute</b>	103 mg (0.08 mmol) = 23%.
<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, 18H, o- <sup>t</sup> Bu), 1.68 (s, 9H, o- <sup>t</sup> Bu), 7.23 (dd, <sup>1</sup> J <sub>H,P</sub> = 340 Hz, <sup>3</sup> J <sub>H,P</sub> = 19 Hz, 1H, P-H), 7.36 – 7.48 (m, 4H, C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> ).
<b><sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR</b> (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	$\delta$ [ppm] = -71.1 (d, <sup>2</sup> J <sub>P,P</sub> = 122 Hz, <sup>1</sup> J <sub>P,W</sub> = 203 Hz, 1P), 423.5 (d, <sup>2</sup> J <sub>P,P</sub> = 122 Hz, <sup>1</sup> J <sub>P,W</sub> = 254 Hz, 1P).
<b><sup>31</sup>P-NMR</b> (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	$\delta$ [ppm] = -71.1 (d, <sup>2</sup> J <sub>P,P</sub> = 122 Hz, <sup>1</sup> J <sub>P,H</sub> = 340 Hz, 1P), 423.5 (dd, <sup>2</sup> J <sub>P,P</sub> = 122 Hz, <sup>3</sup> J <sub>P,H</sub> = 19 Hz, 1P).
<b>IR</b> (KBr)	$\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2074$ (m, CO), 2019 (vs, CO), 1998 (w, CO), 1969 (vs, CO), 1940 (s, CO), 1920 (s, CO), 1909 (m, CO).
<b>EI MS</b> (70 eV)	$m/z$ (%): 1247.8 (20) [M <sup>+</sup> ], 1107.8 (5) [M <sup>+</sup> -5CO], 1023.9 (4) [M <sup>+</sup> -8CO], 995.9 (12) [M <sup>+</sup> -9CO].

### 4.3.3 Darstellung von 3b

In einem Schlenkgefäß wird  $[(\text{CO})_5\text{W}(\mu, \eta^1: \eta^1: \eta^1\text{-P}_2\text{As}(\text{sMes})_2)\text{W}(\text{CO})_4]$  (**2b**) (65 mg, 0.05 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst. Bei  $-78^\circ\text{C}$  wird über einen Teflonschlauch eine Lösung von  $\text{CoCp}_2$  (10 mg, 0.05 mmol) in 5 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zugetropft. Die Farbe der Reaktionslösung ändert sich von grün-schwarz nach grün. Nach Einengen des Lösungsmittels kristallisiert **3b** über Nacht bei  $-28^\circ\text{C}$  in Form schwarzer Blöcke.

<b>Ausbeute</b>	30 mg (0.021 mmol) = 42%.
<b><math>^1\text{H-NMR}</math></b> ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )	$\delta$ [ppm] = 1.30 (s, 18H, p- <sup>t</sup> Bu), 1.71 (s, 36H, o- <sup>t</sup> Bu), 5.63 (s, 10H, $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 7.29 (s, 4H, $\text{C}_6\text{H}_2$ ).
<b><math>^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}</math>-NMR</b> ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )	$\delta$ [ppm] = 148.2 (s, $^1J_{\text{P,W}} = 160$ Hz, 2P).
<b><math>^{31}\text{P-NMR}</math></b> ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )	$\delta$ [ppm] = 148.2 (s, $^1J_{\text{P,W}} = 160$ Hz, 2P).
<b>IR</b> ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )	$\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2067 (m, CO), 2020 (w, CO), 1998 (s, CO), 1931 (vs, CO), 1891 (s, CO), 1858 (sh, CO).
<b>ESI MS</b> ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )	Anionen: $m/z$ : 1247.2 (100) [ $\text{M}^-$ ]. Kationen: $m/z$ : 188.9 (100) [ $\text{M}^+$ ].

### 4.3.4 Darstellung von 4b

In einem Schlenkgefäß wird  $[(\text{CO})_5\text{W}(\mu, \eta^1: \eta^1: \eta^1\text{-P}_2\text{As}(\text{sMes})_2)\text{W}(\text{CO})_4]$  (**2b**) (56 mg, 0.04 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst. Bei  $-78^\circ\text{C}$  tropft man über einen Teflonschlauch eine Lösung von  $\text{AgSbF}_6$  (16mg, 0.04 mmol) in 5 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zu. Die Farbe der Reaktionslösung ändert sich von grün-schwarz nach violett-braun. Verbindung **4b** ist sehr instabil und wird deshalb sofort für Tieftemperatur  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR spektroskopische Untersuchungen verwendet. Bei Raumtemperatur kann nur  $[(\text{sMes})\text{PH}_2\text{W}(\text{CO})_5]$  detektiert werden neben vielen anderen nicht identifizierbaren Produkten.

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR** ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  [ppm] = 376.2 (s,  $^1J_{\text{P,W}} = 286$  Hz, 2P).

## 4.4 Reaktionen von 1a und 1b mit Nukleophilen

### 4.4.1 Allgemeine Darstellung der Lewis-Säure/Base-Addukte

Eine blaue Lösung von  $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**1a**) (163 mg, 0.2 mmol) bzw.  $[\text{Cp}^*\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**1b**) (172 mg, 0.2 mmol) wird bei  $-78^\circ\text{C}$  in einem Schlenkgefäß gerührt und mit Hilfe eines Teflonschlauches in ein zweites Schlenkgefäß getropft, in welchem die jeweiligen Nukleophile ( $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{NH}_2^-$ ,  $\text{N}_3^-$ ,  $\text{Bu}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ) (0.2 mmol) gelöst sind. Bei den Verbindungen die ein Alkalimetall als Gegenion besitzen, wird zusätzlich 18-Krone-6 (52.8 mg, 0.2 mmol) zugeben. Die Reaktionslösungen werden langsam erwärmt und für weitere 16 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei man einen Farbumschlag von intensiv blau nach gelbbraun beobachtet. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum abkondensiert. Der braune Rückstand wird mehrmals mit *n*-Hexan gewaschen bis die Lösung farblos ist. Das Rohprodukt wird in ca. 2 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen und mit der gleichen Menge an *n*-Hexan bzw. Toluol langsam überschichtet. Besondere Details, wie verwendete Lösungsmittel, Farbe der Verbindungen, Ausbeute und Stabilität sind für jede Verbindung gesondert beschrieben.

#### 4.4.1.1 Darstellung von $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2\text{F}]^- [\text{K}(18\text{-Krone-6})]^+$ (**10a**)

Lösungsmittel	Farbe	Stabilität	Form	Ausbeute (NMR)
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	gelb	stabil bei RT	Kristalle	95%

**Ausbeute** 146 mg (0.13 mmol) = 64%.

**$^1\text{H}$ -NMR** ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  [ppm] = 1.61 (d,  $^3J_{\text{P,H}} = 13$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.78 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.87 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 3.61 (s, 24H, 18-Krone-6).

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR** ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  [ppm] = 293.6 (d,  $^1J_{\text{P,F}} = 634$  Hz,  $^1J_{\text{P,W}} = 185$  Hz).

**$^{31}\text{P}$ -NMR** ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  [ppm] = 293.6 (dq,  $^1J_{\text{P,F}} = 634$  Hz,  $^3J_{\text{P,H}} = 13$  Hz,  $^1J_{\text{P,W}} = 185$  Hz).

**$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR** ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  [ppm] =  $-179.2$  (d,  $^1J_{\text{P,F}} = 634$  Hz).

**$^{19}\text{F}$ -NMR** ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  [ppm] =  $-179.2$  (d,  $^1J_{\text{P,F}} = 634$  Hz).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  [ppm] = 10.4 (d,  $^3J_{\text{C,F}} = 42$  Hz,  $\text{CH}_3$ ), 11.9 (m,  $\text{CH}_3$ ), 22.3 (s,  $\text{CH}_3$ ), 65.4 (dd,  $^1J_{\text{C,P}} = 12$  Hz,  $^2J_{\text{C,F}} = 15$  Hz,  $\text{C}-\text{CH}_3$ ), 70.6 (s, 18-Krone-6), 137.7 (d,  $^3J_{\text{C,F}} = 44$  Hz,  $\text{C}-\text{CH}_3$ ), 144.5 (s, br,  $\text{C}-\text{CH}_3$ ),

	201.1 (s, br, cis-CO), 202.8 (s, br, cis-CO), 205.2 (s, br, trans-CO), 206.6 (s, br, trans-CO).
<b>IR</b> (KBr)	$\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2917$ (w, CH), 2052 (m, CO), 1970 (vs, CO), 1930 (vs, CO), 1891 (vs, CO).
<b>ESI MS</b> (MeCN)	Anionen: $m/z$ : 833.0 (100) $[\text{M}^-]$ , 805.0 (5) $[\text{M}^- - \text{CO}]$ . Kationen: $m/z$ : 303.1 (100) $[\text{M}^+]$ .
<b>Elementaranalyse</b>	Berechnet: C: 33.84% H: 3.46%
$\text{C}_{32}\text{H}_{39}\text{FKO}_{16}\text{PW}_2$	Gefunden: C: 33.28% H: 3.33%
$M = 1136.06 \text{ g/mol}$	

#### 4.4.1.2 Darstellung von $[\text{Cp}^*\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2\text{F}]^- [\text{K}(\text{18-Krone-6})]^+$ (10b)

Lösungsmittel	Farbe	Stabilität	Form/Reinheit	Ausbeute (NMR)
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	gelb	stabil bei RT	Kristalle	95%

<b>Ausbeute</b>	208 mg (0.18 mmol) = 88%.
<b><math>^1\text{H-NMR}</math></b> ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )	$\delta$ [ppm] = 1.76 (s, 3H, $\text{CH}_3$ ), 1.81 (s, 6H, $\text{CH}_3$ ), 1.87 (s, 6H, $\text{CH}_3$ ), 3.64 (s, 24H, 18-Krone-6).
<b><math>^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}</math>-NMR</b> ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )	$\delta$ [ppm] = 11.8 (s, $\text{CH}_3$ ), 12.5 (s, $\text{CH}_3$ ), 20.3 (s, $\text{CH}_3$ ), 67.1 (d, $^2J_{\text{C,F}} = 11 \text{ Hz}$ , $\text{C}-\text{CH}_3$ ), 70.6 (s, 18-Krone-6), 137.7 (s, br, $\text{C}-\text{CH}_3$ ), 143.8 (s, br, $\text{C}-\text{CH}_3$ ), 200.7 (s, br, cis-CO), 202.0 (s, br, cis-CO), 205.6 (s, br, trans-CO), 206.3 (s, br, trans-CO).
<b>IR</b> (KBr)	$\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2916$ (w, CH), 2049 (m, CO), 1985 (s, CO), 1936 (vs, CO), 1887 (vs, CO).
<b>ESI MS</b> (MeCN)	Anionen: $m/z$ : 876.9 (100) $[\text{M}^-]$ . Kationen: $m/z$ : 303.1 (100) $[\text{M}^+]$ .
<b>Elementaranalyse</b>	Berechnet: C: 32.56% H: 3.33%
$\text{C}_{32}\text{H}_{39}\text{FKO}_{16}\text{AsW}_2$	Gefunden: C: 32.73% H: 3.31%
$M = 1180.01 \text{ g/mol}$	



#### 4.4.1.3 Darstellung von $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2\text{Cl}]^- [\text{PPh}_4]^+$ (11a)

Lösungsmittel	Farbe	Stabilität	Form	Ausbeute (NMR)
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	braun	stabil bei RT	Öl	60%

**Ausbeute** 82 mg (0.07 mmol) = 36%.

**$^1\text{H}$ -NMR** ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  [ppm] = 1.62 (d,  $^3J_{\text{P,H}} = 14$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.78 (d,  $^5J_{\text{H,P}} = 3$  Hz, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.97 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 7.64 (m, 8H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.78 (m, 8H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.96 (m, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ).

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR** ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  [ppm] = 24.0 (s, 1P,  $\text{PPh}_4$ ), 179.2 (s,  $^1J_{\text{P,W}} = 180$  Hz, 1P).

**$^{31}\text{P}$ -NMR** ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  [ppm] = 24.0 (m, 1P,  $\text{PPh}_4$ ), 179.2 (m,  $^1J_{\text{P,W}} = 180$  Hz, 1P).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  [ppm] = 11.9 (s,  $\text{CH}_3$ ), 14.2 (s,  $\text{CH}_3$ ), 21.4 (s,  $\text{CH}_3$ ), 63.2 (d,  $^1J_{\text{C,P}} = 25$  Hz,  $\text{C}-\text{CH}_3$ ), 117.9 (d,  $J_{\text{C,P}} = 89$  Hz,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 131.0 (d,  $J_{\text{C,P}} = 13$  Hz,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 134.8 (d,  $J_{\text{C,P}} = 10$  Hz,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 136.1 (d,  $J_{\text{C,P}} = 3$  Hz,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 137.9 (s,  $\text{C}-\text{CH}_3$ ), 138.4 (s,  $\text{C}-\text{CH}_3$ ), 200.2 (s, br, cis-CO), 205.0 (s, br, trans-CO).

**IR** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3062 (m, CH), 2988 (w, CH), 2917 (w, CH), 2856 (w, CH), 2065 (m, CO), 2052 (m, CO), 1972 (m, CO), 1938 (vs, CO), 1886 (s, CO).

**ESI MS** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) Anionen:  $m/z$ : 833.0 (100)  $[\text{M}^-]$ , 805.0 (5)  $[\text{M}^- - \text{CO}]$ .

Kationen:  $m/z$ : 303.1 (100)  $[\text{M}^+]$ .

**Elementaranalyse** Berechnet: C: 44.45% H: 2.97%

$\text{C}_{44}\text{H}_{35}\text{O}_{10}\text{P}_2\text{ClW}_2$  Gefunden: C: 44.83% H: 3.17%

$M = 1188.04$  g/mol

#### 4.4.1.4 Darstellung von $[\text{Cp}^*\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2\text{Cl}]^- [\text{PPh}_4]^+$ (11b)

Lösungsmittel	Farbe	Stabilität	Form	Ausbeute (NMR)
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	braun	stabil bei RT	Öl	85%

**Ausbeute** 116 mg (0.09 mmol) = 47%.

**$^1\text{H}$ -NMR** ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  [ppm] = 1.74 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.80 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.93 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 7.63 (m, 8H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.78 (m, 8H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.94 (m, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ).

<b><math>^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}</math>-NMR</b> ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )	$\delta$ [ppm] = 24.0 (s, 1P, $\text{PPh}_4$ ).
<b><math>^{31}\text{P}</math>-NMR</b> ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )	$\delta$ [ppm] = 24.0 (m, 1P, $\text{PPh}_4$ ).
<b><math>^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}</math>-NMR</b> ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )	$\delta$ [ppm] = 11.8 (s, $\text{CH}_3$ ), 13.4 (s, $\text{CH}_3$ ), 20.1 (s, $\text{CH}_3$ ), 65.0 (m, $\text{C}-\text{CH}_3$ ), 117.9 (d, $J_{\text{C,P}} = 89$ Hz, $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 131.0 (d, $J_{\text{C,P}} = 13$ Hz, $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 134.8 (d, $J_{\text{C,P}} = 10$ Hz, $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 136.1 (d, $J_{\text{C,P}} = 3$ Hz, $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 138.1 (s, $\text{C}-\text{CH}_3$ ), 138.2 (s, $\text{C}-\text{CH}_3$ ), 201.3 (s, br, cis-CO), 204.7 (s, br, trans-CO).
<b>IR</b> ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )	$\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3053 (m, CH), 2989 (w, CH), 2918 (w, CH), 2858 (w, CH), 2050 (m, CO), 2045 (m, CO), 1969 (m, CO), 1936 (vs, CO), 1889 (s, CO).
<b>ESI MS</b> ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )	Anionen: $m/z$ : 892.8 (100) [ $\text{M}^-$ ]. Kationen: $m/z$ : 339.1 (100) [ $\text{M}^+$ ].

#### 4.4.1.5 Darstellung von $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2\text{Br}]^- [\text{PPh}_4]^+$ (12a)

Lösungsmittel	Farbe	Stabilität	Form	Ausbeute (NMR)
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	braun	stabil bei RT	Öl	85%

<b>Ausbeute</b>	120 mg (0.10 mmol) = 49%.
<b><math>^1\text{H}</math>-NMR</b> ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )	$\delta$ [ppm] = 1.66 (d, $^3J_{\text{P,H}} = 14$ Hz, 3H, $\text{CH}_3$ ), 1.80 (s, 6H, $\text{CH}_3$ ), 2.01 (s, 6H, $\text{CH}_3$ ), 7.67 (m, 8H, $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.80 (m, 8H, $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.96 (m, 4H, $\text{C}_6\text{H}_5$ ).
<b><math>^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}</math>-NMR</b> ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )	$\delta$ [ppm] = 24.0 (s, 1P, $\text{PPh}_4$ ), 174.5 (s, $^1J_{\text{P,W}} = 178$ Hz).
<b><math>^{31}\text{P}</math>-NMR</b> ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )	$\delta$ [ppm] = 24.0 (m, 1P, $\text{PPh}_4$ ), 174.5 (m, $^1J_{\text{P,W}} = 178$ Hz).
<b><math>^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}</math>-NMR</b> ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )	$\delta$ [ppm] = 11.9 (s, $\text{CH}_3$ ), 14.7 (s, $\text{CH}_3$ ), 22.3 (s, $\text{CH}_3$ ), 61.9 (d, $J_{\text{C,P}} = 29$ Hz, $\text{C}-\text{CH}_3$ ), 117.9 (d, $J_{\text{C,P}} = 89$ Hz, $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 131.0 (d, $J_{\text{C,P}} = 13$ Hz, $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 134.8 (d, $J_{\text{C,P}} = 10$ Hz, $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 136.1 (d, $J_{\text{C,P}} = 3$ Hz, $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 138.6 (m, $\text{C}-\text{CH}_3$ ), 201.9 (s, br, cis-CO), 204.1 (s, br, trans-CO).
<b>IR</b> ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )	$\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3060 (m, CH), 2958 (w, CH), 2869 (w, CH), 2077 (m, CO), 1975 (s, CO), 1942 (vs, CO), 1924 (vs, CO).
<b>ESI MS</b> ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )	Kationen: $m/z$ : 339.1 (100) [ $\text{M}^+$ ].

<b>Elementaranalyse</b>	Berechnet: C: 42.85%    H: 2.86%
$C_{44}H_{35}O_{10}P_2BrW_2$	Gefunden: C: 43.18%    H: 3.04%
$M = 1231.99 \text{ g/mol}$	

#### 4.4.1.6 Darstellung von $[Cp^*As\{W(CO)_5\}_2Br]^- [PPh_4]^+$ (12b)

Lösungsmittel	Farbe	Stabilität	Form	Ausbeute (NMR)
$CH_2Cl_2$	braun	stabil bei RT	Öl	70%

<b>Ausbeute</b>	152 mg (0.12 mmol) = 59%.
<b><math>^1H</math>-NMR</b> ( $CD_2Cl_2$ )	$\delta$ [ppm] = 1.75 (s, 3H, $CH_3$ ), 1.80 (s, 6H, $CH_3$ ), 1.96 (s, 6H, $CH_3$ ), 7.64 (m, 8H, $C_6H_5$ ), 7.78 (m, 8H, $C_6H_5$ ), 7.94 (m, 4H, $C_6H_5$ ).
<b><math>^{31}P\{^1H\}</math>-NMR</b> ( $CD_2Cl_2$ )	$\delta$ [ppm] = 24.0 (s, 1P, $PPh_4$ ).
<b><math>^{31}P</math>-NMR</b> ( $CD_2Cl_2$ )	$\delta$ [ppm] = 24.0 (m, 1P, $PPh_4$ ).
<b>IR</b> ( $CH_2Cl_2$ )	$\tilde{\nu}$ [ $cm^{-1}$ ] = 3051 (m, CH), 2987 (w, CH), 2916 (w, CH), 2854 (w, CH), 2065 (m, CO), 2052 (m, CO), 1973 (s, CO), 1938 (vs, CO).
<b>ESI MS</b> ( $CH_2Cl_2$ )	Anionen: $m/z$ : 936.8 (100) $[M^-]$ . Kationen: $m/z$ : 339.1 (100) $[M^+]$ .

#### 4.4.1.7 Darstellung von $[Cp^*P\{W(CO)_5\}_2I]^- [K(18\text{-Krone-6})]^+$ (13b)

Lösungsmittel	Farbe	Stabilität	Form	Ausbeute (NMR)
$CH_2Cl_2$	braun	Zersetzung bei $-10^\circ C$	nicht isolierbar	75%

<b><math>^1H</math>-NMR</b> ( $CD_2Cl_2$ )	$\delta$ [ppm] = 1.56 (d, $^3J_{P,H} = 12 \text{ Hz}$ , 3H, $CH_3$ ), 1.74 (s, 6H, $CH_3$ ), 1.90 (s, 6H, $CH_3$ ), 3.60 (s, 24H, 18-Krone-6).
<b><math>^{31}P\{^1H\}</math>-NMR</b> ( $CD_2Cl_2$ )	$\delta$ [ppm] = 112.5 (s, $^1J_{P,W} = 166 \text{ Hz}$ , $^1J_{P,W} = 183 \text{ Hz}$ ).
<b><math>^{31}P</math>-NMR</b> ( $CD_2Cl_2$ )	$\delta$ [ppm] = 112.5 (m, br, $^1J_{P,W} = 174 \text{ Hz}$ ).

#### 4.4.1.8 Darstellung von $[\text{Cp}^*\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2\text{I}]^- [\text{K}(\text{18-Krone-6})]^+$ (13b)

Lösungsmittel	Farbe	Stabilität	Form	Ausbeute (NMR)
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	braun	Zersetzung bei $-10^\circ\text{C}$	nicht isolierbar	85%

**$^1\text{H}$ -NMR** ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  [ppm] = 1.68 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.75 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.94 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 3.59 (s, 24H, 18-Krone-6).

#### 4.4.1.9 Darstellung von $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2\text{OH}]^- [\text{HNEt}_3]^+$ (14a)

Lösungsmittel	Farbe	Stabilität	Form/Reinheit	Ausbeute (NMR)
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	farblos	stabil bei RT	Kristalle	90%

**Ausbeute** 158 mg (0.17 mmol) = 84%.

**$^1\text{H}$ -NMR** ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  [ppm] = 1.43 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7$  Hz, 9H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.56 (d,  $^3J_{\text{P,H}} = 12$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.78 (d,  $^5J_{\text{H,P}} = 2$  Hz, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.92 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 2.13 (d,  $^2J_{\text{H,P}} = 9$  Hz, 1H, O–H), 3.28 (q, 6H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 5.49 (s, br, 1H, N–H).

**$^{31}\text{P}$ -NMR** ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  [ppm] = 174.9 (s,  $^1J_{\text{P,W}} = 184$  Hz).

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR** ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  [ppm] = 174.9 (m,  $^1J_{\text{P,W}} = 184$  Hz).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  [ppm] = 9.8 (s,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 11.6 (s,  $\text{CH}_3$ ), 13.7 (s,  $\text{CH}_3$ ), 21.5 (s,  $\text{CH}_3$ ), 49.0 (s,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 64.7 (d,  $^1J_{\text{C,P}} = 15$  Hz, C– $\text{CH}_3$ ), 137.5 (s, C– $\text{CH}_3$ ), 202.4 (s, br, cis-CO), 206.2 (s, br, trans-CO).

**IR** (KBr)  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3538 (m, OH), 3341 (m, br, NH), 2984 (w, CH), 2917 (w, CH), 2068 (w, CO), 2048 (m, CO), 1976 (vs, CO), 1929 (s, CO), 1838 (s, CO).

**ESI MS** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) Anionen:  $m/z$ : 831.0 (100)  $[\text{M}]^-$ .

#### 4.4.1.10 Darstellung von $[\text{Cp}^*\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2\text{OH}]^- [\text{HNEt}_3]^+$ (14b)

Lösungsmittel	Farbe	Stabilität	Form	Ausbeute (NMR)
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	farblos	Zersetzung in Lösung	Kristalle	90%

<b>Ausbeute</b>	146 mg (0.15 mmol) = 74%.
<b><math>^1\text{H-NMR}</math> (<math>\text{CD}_2\text{Cl}_2</math>)</b>	$\delta$ [ppm] = 1.39 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7$ Hz, 9H, $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.51 (s, 1H, O-H), 1.68 (s, 3H, $\text{CH}_3$ ), 1.81 (s, 6H, $\text{CH}_3$ ), 1.89 (s, 6H, $\text{CH}_3$ ), 3.28 (q, 6H, $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 5.49 (s, br, 1H, N-H).
<b><math>^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}</math> (<math>\text{CD}_2\text{Cl}_2</math>)</b>	$\delta$ [ppm] = 9.3 (s, $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 11.7 (s, $\text{CH}_3$ ), 13.1 (s, $\text{CH}_3$ ), 20.1 (s, C- $\text{CH}_3$ ), 47.5 (s, $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 65.2 (s, C- $\text{CH}_3$ ), 137.8 (s, C- $\text{CH}_3$ ), 138.7 (s, C- $\text{CH}_3$ ), 201.6 (s, br, cis-CO), 204.6 (s, br, trans-CO).
<b>IR (KBr)</b>	$\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3561 (m, OH), 3041 (m, br, NH), 2982 (w, CH), 2917 (w, CH), 2069 (w, CO), 2050 (m, CO), 1965 (vs, sh, CO), 1831 (s, CO).
<b>ESI MS (<math>\text{CH}_2\text{Cl}_2</math>)</b>	Anionen: $m/z$ : 875.0 (100) [ $\text{M}^-$ ].
<b>Elementaranalyse</b>	Berechnet: C: 31.96%    H: 3.30%    N: 1.32%
$\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{NO}_{11}\text{AsW}_2$	Gefunden: C: 31.69%    H: 3.26%    N: 1.37%
$M = 977.02$ g/mol	

#### 4.4.1.11 Darstellung von $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2\text{NH}_2]^- [\text{Na}(\text{18-Krone-6})]^+$ (15a)

Lösungsmittel	Farbe	Stabilität	Form	Ausbeute (NMR)
$\text{Et}_2\text{O}$	gelb	stabil bei RT	Kristalle	75%

<b>Ausbeute</b>	28 mg (0.03 mmol) = 13%.
<b><math>^1\text{H-NMR}</math> (<math>\text{CD}_2\text{Cl}_2</math>)</b>	$\delta$ [ppm] = 1.44 (d, $^3J_{\text{P,H}} = 12$ Hz, 3H, $\text{CH}_3$ ), 1.75 (d, $^5J_{\text{H,P}} = 2$ Hz, 6H, $\text{CH}_3$ ), 1.92 (s, 6H, $\text{CH}_3$ ), 1.77 (s, br, 2H, $\text{NH}_2$ ), 3.68 (s, 24H, 18-Krone-6).
<b><math>^{31}\text{P-NMR}</math> (<math>\text{CD}_2\text{Cl}_2</math>)</b>	$\delta$ [ppm] = 52.2 (s, $^1J_{\text{P,W}} = 184$ Hz).
<b><math>^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}</math> (<math>\text{CD}_2\text{Cl}_2</math>)</b>	$\delta$ [ppm] = 52.2 (m, $^1J_{\text{P,W}} = 184$ Hz).
<b><math>^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}</math> (<math>\text{CD}_2\text{Cl}_2</math>)</b>	$\delta$ [ppm] = 11.6 (s, $\text{CH}_3$ ), 14.0 (d, $^3J_{\text{C,P}} = 3$ Hz, $\text{CH}_3$ ), 20.9 (s, $\text{CH}_3$ ), 63.3 (d, $^1J_{\text{P,C}} = 19$ Hz, C- $\text{CH}_3$ ), 69.3 (s, 18-Krone-6), 136.4 (s, C- $\text{CH}_3$ ), 141.6 (s, C- $\text{CH}_3$ ), 202.7 (s, br, cis-CO), 206.9 (s, br, trans-CO).
<b>IR (KBr)</b>	$\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2915 (w, CH), 2860 (w, CH), 2060 (w, CO), 2043 (s, CO), 1975 (s, CO), 1899 (vs, CO), 1875 (s, CO), 1860 (s, CO).
<b>ESI MS (<math>\text{CH}_2\text{Cl}_2</math>)</b>	Anionen: $m/z$ : 830.0 (100) [ $\text{M}^-$ ], 802.0 (4) [ $\text{M}^- \text{CO}$ ]. Kationen: $m/z$ : 287.1 (100) [ $\text{M}^+$ ].

#### 4.4.1.12 Darstellung von $[\text{Cp}^*\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2\text{NH}_2]^- [\text{Na}(\text{18-Krone-6})]^+$ (15b)

Lösungsmittel	Farbe	Stabilität	Form	Ausbeute (NMR)
$\text{Et}_2\text{O}$	braun	stabil bei RT	Öl	80%

**Ausbeute** 70 mg (0.06 mmol) = 30%.

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  [ppm] = 1.52 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.77 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.89 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.95 (s, br, 2H,  $\text{NH}_2$ ), 3.68 (s, 24H, 18-Krone-6).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  [ppm] = 11.7 (s,  $\text{CH}_3$ ), 13.1 (s,  $\text{CH}_3$ ), 19.7 (s,  $\text{CH}_3$ ), 61.5 (s,  $\text{C-CH}_3$ ), 69.3 (s, 18-Krone-6), 135.7 (s,  $\text{C-CH}_3$ ), 139.9 (s,  $\text{C-CH}_3$ ), 202.3 (s,  $^1J_{\text{C,W}} = 127$  Hz, cis-CO), 205.4 (s,  $^1J_{\text{C,W}} = 153$  Hz, trans-CO).

**IR** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2916 (w, CH), 2061 (w, CO), 2047 (s, CO), 1931 (vs, CO) 1901 (s, CO).

**ESI MS** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) Anionen:  $m/z$ : 875.0 (100)  $[\text{M}]^-$ .  
Kationen:  $m/z$ : 287.0 (100)  $[\text{M}]^+$ .

#### 4.4.1.13 Darstellung von $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2\text{N}_3]^- [\text{Na}(\text{18-Krone-6})]^+$ (16a)

Lösungsmittel	Farbe	Stabilität	Form	Ausbeute (NMR)
$\text{Et}_2\text{O}$	braun	Zersetzung bei RT	Öl	24%

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  [ppm] = 1.51 (d,  $^3J_{\text{P,H}} = 13$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.76 (d,  $^5J_{\text{H,P}} = 2$  Hz, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.96 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 3.68 (s, 24H, 18-Krone-6).

**$^{31}\text{P-NMR}$**  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  [ppm] = 144.3 (s,  $^1J_{\text{P,W}} = 180$  Hz).

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR** ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  [ppm] = 144.3 (s,  $^1J_{\text{P,W}} = 180$  Hz).

**ESI MS** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) Anionen:  $m/z$ : 855.9 (100)  $[\text{M}]^-$ .  
Kationen:  $m/z$ : 287.1 (100)  $[\text{M}]^+$ .

#### 4.4.1.14 Darstellung von $[\text{Cp}^*\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2\text{N}_3]^- [\text{Na}(\text{18-Krone-6})]^+$ (16b)

Lösungsmittel	Farbe	Stabilität	Form	Ausbeute (NMR)
$\text{Et}_2\text{O}$	gelb	stabil bei RT	Kristalle	80%

**Ausbeute** 45 mg (0.04 mmol) = 19%.

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  [ppm] = 1.64 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.75 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.92 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 3.68 (s, 24H, 18-Krone-6).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  [ppm] = 11.7 (s,  $\text{CH}_3$ ), 12.6 (s,  $\text{CH}_3$ ), 20.7 (s,  $\text{CH}_3$ ), 63.8 (s,  $\text{C-CH}_3$ ), 69.3 (s, 18-Krone-6), 137.9 (s,  $\text{C-CH}_3$ ), 139.1 (s,  $\text{C-CH}_3$ ), 200.8 (s,  $^1J_{\text{C,W}} = 126$  Hz, cis-CO), 204.3 (s,  $^1J_{\text{C,W}} = 151$  Hz, trans-CO).

**IR** (KBr)  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2911 (w, CH), 2076 (w, CO), 2051 (m, CO), 1935 (vs, CO), 1915 (s, CO) 1898 (s, CO), 1859 (s, CO).

**ESI MS** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) Anionen:  $m/z$ : 900.0 (100) [ $\text{M}^-$ ].  
Kationen:  $m/z$ : 287.0 (100) [ $\text{M}^+$ ].

**Elementaranalyse** Berechnet: C: 32.37% H: 3.31% N: 3.54%

$\text{C}_{32}\text{H}_{39}\text{N}_3\text{NaO}_{16}\text{PW}_2$  Gefunden: C: 32.29% H: 3.28% N: 3.45%

$M = 1187.05$  g/mol

#### 4.4.1.15 Darstellung von $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2\text{Bu}]^- [\text{Li}(\text{thf})_4]^+$ (17a)

Lösungsmittel	Farbe	Stabilität	Form	Ausbeute (NMR)
THF	dunkelbraun	stabil bei RT	Öl	78%

**Ausbeute** 60 mg (0.07 mmol) = 34%.

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  [ppm] = 0.98 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7$  Hz, 3H,  $(\text{CH}_2)_3\text{-CH}_3$ ), 1.40 (d,  $^3J_{\text{P,H}} = 12$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.51 (qt,  $^3J_{\text{H,H}} = 7$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}} = 7$  Hz, 2H,  $(\text{CH}_2)_3\text{-CH}_3$ ), 1.76 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.82 (m, 2H,  $(\text{CH}_2)_3\text{-CH}_3$ ), 1.96 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.98 (m, 16H, THF), 2.55 (m, 2H,  $(\text{CH}_2)_3\text{-CH}_3$ ), 3.86 (m, 16H, THF).

**$^{31}\text{P-NMR}$**  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  [ppm] = -39.1 (s,  $^1J_{\text{P,W}} = 168$  Hz).

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR** ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  [ppm] = -39.1 (m, br,  $^1J_{\text{P,W}} = 168$  Hz).

<b><math>^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}</math>-NMR</b> ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )	$\delta$ [ppm] = 11.7 (s, $\text{CH}_3$ ), 14.2 (s, $(\text{CH}_2)_3\text{-CH}_3$ ), 14.9 (d, $^3J_{\text{P,C}} = 3$ Hz, $\text{CH}_3$ ), 22.9 (s, $\text{CH}_3$ ), 25.1 (s, $(\text{CH}_2)_3\text{-CH}_3$ ), 25.8 (s, THF), 34.5 (s, $(\text{CH}_2)_3\text{-CH}_3$ ), 36.2 (s, $(\text{CH}_2)_3\text{-CH}_3$ ), 57.7 (d, $^1J_{\text{P,C}} = 6$ Hz, $\text{C-CH}_3$ ), 69.1 (s, THF), 136.8 (s, $\text{C-CH}_3$ ), 142.9 (s, $\text{C-CH}_3$ ), 202.1 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 3$ Hz, $^1J_{\text{C,W}} = 126$ Hz, cis-CO), 208.1 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 12$ Hz, $^1J_{\text{C,W}} = 149$ Hz, trans-CO).
<b>IR</b> ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )	$\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2962 (w, CH), 2874 (w, CH), 2070 (w, CO), 2057 (w, CO), 2042 (m, CO), 1998 (m, CO), 1929 (vs, CO), 1810 (m, CO).
<b>ESI MS</b> (MeCN)	Anionen: $m/z$ : 871.1 (100) [ $\text{M}^-$ ].

#### 4.4.1.16 Darstellung von $[\text{Cp}^*\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2\text{Bu}]^- [\text{Li}(\text{thf})_4]^+$ (17b)

Lösungsmittel	Farbe	Stabilität	Form	Ausbeute (NMR)
THF	rotbraun	stabil bei RT	Öl	85%

<b>Ausbeute</b>	134mg (0.14 mmol) = 72%.
<b><math>^1\text{H}</math>-NMR</b> ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )	$\delta$ [ppm] = 0.97 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7$ Hz, 3H, $(\text{CH}_2)_3\text{-CH}_3$ ), 1.44 (s, 3H, $\text{CH}_3$ ), 1.46 (qt, $^3J_{\text{H,H}} = 7$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 7$ Hz, 2H, $(\text{CH}_2)_3\text{-CH}_3$ ), 1.74 (m, 2H, $(\text{CH}_2)_3\text{-CH}_3$ ), 1.76 (s, 6H, $\text{CH}_3$ ), 1.91 (s, 6H, $\text{CH}_3$ ), 1.98 (m, 16H, THF), 2.52 (m, 2H, $(\text{CH}_2)_3\text{-CH}_3$ ), 3.84 (m, 16H, THF).
<b><math>^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}</math>-NMR</b> ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )	$\delta$ [ppm] = 11.7 (s, $\text{CH}_3$ ), 13.9 (s, $\text{CH}_3$ ), 14.1 (s, $(\text{CH}_2)_3\text{-CH}_3$ ), 21.8 (s, $\text{CH}_3$ ), 25.4 (s, $(\text{CH}_2)_3\text{-CH}_3$ ), 25.8 (s, THF), 30.6 (s, $(\text{CH}_2)_3\text{-CH}_3$ ), 33.8 (s, $(\text{CH}_2)_3\text{-CH}_3$ ), 56.4 (d, $\text{C-CH}_3$ ), 69.1 (s, THF), 135.7 (s, $\text{C-CH}_3$ ), 141.6 (s, $\text{C-CH}_3$ ), 202.1 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 3$ Hz, $^1J_{\text{C,W}} = 125$ Hz, cis-CO), 208.6 (d, $^1J_{\text{C,W}} = 154$ Hz, trans-CO).
<b>IR</b> ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )	$\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2941 (w, CH), 2069 (w, CO), 2048 (m, CO), 1939 (vs, CO).
<b>ESI MS</b> (MeCN)	Anionen: $m/z$ : 915.0 (100) [ $\text{M}^-$ ].



#### 4.4.1.17 Darstellung von $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2\text{CN}]^- [\text{NBu}_4]^+$ (18a)

Lösungsmittel	Farbe	Stabilität	Form	Ausbeute (NMR)
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	gelb	stabil bei RT	Öl	95%

**Ausbeute** 146 mg (0.13 mmol) = 65%.

**$^1\text{H}$ -NMR** ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  [ppm] = 1.06 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7$  Hz, 12H,  $(\text{CH}_2)_3\text{-CH}_3$ ), 1.47 (m, 8H,  $(\text{CH}_2)_3\text{-CH}_3$ ), 1.50 (d,  $^3J_{\text{P,H}} = 14$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.81 (d,  $^5J_{\text{H,P}} = 3$  Hz, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.65 (m, 8H,  $(\text{CH}_2)_3\text{-CH}_3$ ), 2.02 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 3.17 (m, 8H,  $(\text{CH}_2)_3\text{-CH}_3$ ).

**$^{31}\text{P}$ -NMR** ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  [ppm] = -82.7 (s,  $^1J_{\text{P,W}} = 167$  Hz).

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR** ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  [ppm] = -82.7 (m,  $^1J_{\text{P,W}} = 167$  Hz).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  [ppm] = 11.7 (s,  $\text{CH}_3$ ), 13.7 (s,  $(\text{CH}_2)_3\text{-CH}_3$ ), 14.2 (s,  $\text{CH}_3$ ), 20.0 (s,  $(\text{CH}_2)_3\text{-CH}_3$ ), 23.1 (s,  $\text{CH}_3$ ), 24.1 (s,  $(\text{CH}_2)_3\text{-CH}_3$ ), 54.5 (d,  $^1J_{\text{P,C}} = 6$  Hz,  $\text{C-CH}_3$ ), 59.2 (s,  $(\text{CH}_2)_3\text{-CH}_3$ ), 129.1 (d,  $^1J_{\text{C,P}} = 55$  Hz, CN), 138.1 (s,  $\text{C-CH}_3$ ), 138.2 (s,  $\text{C-CH}_3$ ), 200.8 (s, br, cis-CO), 202.6 (s, br, trans-CO).

**IR** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2968 (w, CH), 2361(w, CN), 2071 (w, CO), 2055 (m, CO), 1938 (vs, CO), 1909 (s, CO) 1890 (s, CO).

**ESI MS** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) Anionen:  $m/z$ : 840.0 (100)  $[\text{M}]^-$ , 812.0 (12)  $[\text{M-CO}]^-$ .

Kationen:  $m/z$ : 242.1 (100)  $[\text{M}^+]$ .

#### 4.4.1.18 Darstellung von $[\text{Cp}^*\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2\text{CN}]^- [\text{NBu}_4]^+$ (18b)

Lösungsmittel	Farbe	Stabilität	Form	Ausbeute (NMR)
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	gelb	stabil bei RT	Öl	90%

**Ausbeute** 154 mg (0.13 mmol) = 66%.

**$^1\text{H}$ -NMR** ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  [ppm] = 1.04 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7$  Hz, 12H,  $(\text{CH}_2)_3\text{-CH}_3$ ), 1.45 (qt,  $^3J_{\text{H,H}} = 7$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}} = 7$  Hz, 8H,  $(\text{CH}_2)_3\text{-CH}_3$ ), 1.54 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.79 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.62 (m, 8H,  $(\text{CH}_2)_3\text{-CH}_3$ ), 1.95 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 3.09 (m, 8H,  $(\text{CH}_2)_3\text{-CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  [ppm] = 11.8 (s,  $\text{CH}_3$ ), 13.7 (s,  $(\text{CH}_2)_3\text{-CH}_3$ ), 14.3 (s,  $\text{CH}_3$ ), 20.1

	(s, (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub> ), 23.1 (s, CH <sub>3</sub> ), 24.2 (s, (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub> ), 57.4 (s, C-CH <sub>3</sub> ), 59.4 (s, (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub> ), 122.0 (s, CN), 137.5 (s, C-CH <sub>3</sub> ), 138.4 (s, C-CH <sub>3</sub> ), 200.7 (s, br, <sup>1</sup> J <sub>C,W</sub> = 126 Hz, cis-CO), 203.0 (s, br, <sup>1</sup> J <sub>C,W</sub> = 156 Hz, trans-CO).
<b>IR</b> (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	$\tilde{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ] = 2967 (w, CH), 2879 (w, CH), 2359 (w, CN), 2067 (w, CO), 2045 (m, CO), 1937 (vs, CO), 1901 (s, CO), 1880 (s, CO).
<b>ESI MS</b> (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	Anionen: <i>m/z</i> : 884.1 (40) [M <sup>-</sup> ], 856.1 (5) [M <sup>-</sup> -CO]. Kationen: <i>m/z</i> : 242.2 (100) [M <sup>+</sup> ].
<b>Elementaranalyse 18B</b>	Berechnet: C: 33.38%    H: 3.31%    N: 1.18%
C <sub>33</sub> H <sub>39</sub> NKO <sub>16</sub> AsW <sub>2</sub>	Gefunden: C: 33.27%    H: 3.26%    N: 1.13%
M = 1187.01 g/mol	

#### 4.4.2 Umsetzung von [Cp\*P{W(CO)<sub>5</sub>}<sub>2</sub>] mit Cp<sub>2</sub>Co

In einem 100 mL Schlenkgefäß wird eine Lösung von [Cp\*P{W(CO)<sub>5</sub>}<sub>2</sub>] (**1a**) (244 mg, 0.3 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (20 ml) auf -78°C gekühlt. Mit Hilfe eines Teflonschlauches wird Cp<sub>2</sub>Co (57 mg, 0.3 mmol) langsam zugetropft. Die intensiv blaue Farbe verschwindet nach vollständiger Zugabe und man erhält eine dunkelbraune Lösung. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur wird die Reaktionslösung für weitere 16 h gerührt. Anschließend kondensiert man das Lösungsmittel ab und nimmt das braune Öl in ca. 3 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> auf und überschichtet mit ca. 10 mL *n*-Hexan. Dabei bilden sich an der Schlenkwand drei unterschiedliche Arten von Mischkristallen, welche die Verbindungen **19**, **20** und **21** enthalten.

<b>Elementaranalyse</b>	Berechnet ( <b>19</b> + <b>20</b> ):	C: 35.92%	H: 2.51%
<b>Mischkristalle</b>	Gefunden:	C: 35.29%	H: 2.59%

Analytische Daten von **19**:

<b>Ausbeute: 19 + 20</b>	221 mg (0.22 mmol, 73%).
<b><sup>1</sup>H-NMR</b> (THF-d <sub>8</sub> )	$\delta$ [ppm] = 1.54 (d, <sup>3</sup> J <sub>P,H</sub> = 11 Hz, 3H, CH <sub>3</sub> ), 1.68 (d, <sup>5</sup> J <sub>H,P</sub> = 4 Hz, 3H, CH <sub>3</sub> ), 1.70 (d, <sup>3</sup> J <sub>P,H</sub> = 10 Hz, 3H, CH <sub>3</sub> ), 1.79 (s, 3H, CH <sub>3</sub> ), 4.80 (d, <sup>4</sup> J <sub>P,H</sub> = 4 Hz, 1H, CH <sub>2</sub> ), 4.94 (d, <sup>4</sup> J <sub>H,P</sub> = 4 Hz, 1H, CH <sub>2</sub> ), 5.80 (s, 10H, C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ).
<b><sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR</b> (THF-d <sub>8</sub> )	$\delta$ [ppm] = -80.8 (s, <sup>1</sup> J <sub>P,W</sub> = 152 Hz, <sup>1</sup> J <sub>P,W</sub> = 177 Hz).

---

<b><math>^{31}\text{P}</math>-NMR</b> (THF- $\text{d}_8$ )	$\delta$ [ppm] = $-80.8$ (m, br).
<b>ESI MS</b> (MeCN)	Anionen: $m/z$ : 813.1 (100) [ $\text{M}^-$ ].
	Kationen: $m/z$ : 188.8 (100) [ $\text{M}^+$ ].

Analytische Daten von **20**:

<b><math>^1\text{H}</math>-NMR</b> (THF- $\text{d}_8$ )	$\delta$ [ppm] = 1.27 (d, $^3J_{\text{P,H}} = 13$ Hz, 3H, $\text{CH}_3$ ), 1.76 (d, $^5J_{\text{P,H}} = 3$ Hz, 6H, $\text{CH}_3$ ), 1.99 (s, 6H, $\text{CH}_3$ ), 3.71 (d, $^1J_{\text{H,P}} = 255$ Hz, 1H, $\text{P-H}$ ), 5.80 (s, 10H, $\text{C}_5\text{H}_5$ ).
<b><math>^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}</math>-NMR</b> (THF- $\text{d}_8$ )	$\delta$ [ppm] = $-121.0$ (s, $^1J_{\text{P,W}} = 159$ Hz).
<b><math>^{31}\text{P}</math>-NMR</b> (THF- $\text{d}_8$ )	$\delta$ [ppm] = $-121.0$ (dm, $^1J_{\text{P,H}} = 255$ Hz, $^1J_{\text{P,W}} = 159$ Hz).
<b>ESI MS</b> ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )	Anionen: $m/z$ : 814.9 (100) [ $\text{M}^-$ ].
	Kationen: $m/z$ : 188.8 (100) [ $\text{M}^+$ ].

Analytische Daten von **21**:

<b><math>^1\text{H}</math>-NMR</b> ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )	$\delta$ [ppm] = 1.62 (d, $^3J_{\text{P,H}} = 14$ Hz, 3H, $\text{CH}_3$ ), 1.78 (d, $^5J_{\text{P,H}} = 3$ Hz, 6H, $\text{CH}_3$ ), 1.97 (s, 6H, $\text{CH}_3$ ), 5.80 (s, 10H, $\text{C}_5\text{H}_5$ ).
<b><math>^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}</math>-NMR</b> ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )	$\delta$ [ppm] = 179.2 (s, $^1J_{\text{P,W}} = 180$ Hz).
<b><math>^{31}\text{P}</math>-NMR</b> ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )	$\delta$ [ppm] = 179.2 (m, $^1J_{\text{P,W}} = 180$ Hz).

#### 4.4.3 Umsetzung von $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ mit KH

In einem 100 mL Schlenkgefäß wird eine Lösung von  $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**1a**) (163 mg, 0.2 mmol) in THF (20 ml) auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt. Mit Hilfe eines Teflonschlauches wird KH (8 mg, 0.2 mmol) und 18-Krone-6 (53 mg, 0.2 mmol) langsam zugetropft. Die intensiv blaue Farbe verschwindet auch nach vollständiger Zugabe erst beim Auftauen auf Raumtemperatur. Die entstandene dunkelbraune Reaktionslösung wird für weitere 16 h gerührt. Anschließend kondensiert man das Lösungsmittel ab und nimmt das braune Öl in 3 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  auf und überschichtet es mit 10 mL *n*-Hexan. Dabei fällt ein braunes Öl am Schlenkboden aus. Nach abdekantieren des Lösungsmittels und trocknen im Vakuum erhält man ein braunes Pulver das die Verbindungen **22** und **23** enthält

<b>Ausbeute: 22 + 23</b>	167 mg (0.15 mmol, 75%)
Elementaranalyse	Berechnet: C: 34.40% H: 3.52%
$C_{64}H_{78}K_2O_{32}P_2W_4$	Gefunden: C: 34.66% H: 3.72%
$M = 2234.13 \text{ g/mol}$	

#### Analytische Daten von **22**:

<b><math>^1\text{H-NMR}</math></b> (THF- $d_8$ )	$\delta$ [ppm] = 1.54 (d, $^3J_{\text{P,H}} = 11 \text{ Hz}$ , 3H, $\text{CH}_3$ ), 1.68 (d, $^5J_{\text{H,P}} = 4 \text{ Hz}$ , 3H, $\text{CH}_3$ ), 1.70 (d, $^3J_{\text{P,H}} = 10 \text{ Hz}$ , 3H, $\text{CH}_3$ ), 1.79 (s, 3H, $\text{CH}_3$ ), 3.61 (s, 24H, 18-Krone-6), 4.80 (d, $^4J_{\text{P,H}} = 4 \text{ Hz}$ , 1H, $\text{CH}_2$ ), 4.94 (d, $^4J_{\text{H,P}} = 4 \text{ Hz}$ , 1H, $\text{CH}_2$ ).
<b><math>^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}</math>-NMR</b> (THF- $d_8$ )	$\delta$ [ppm] = -80.8 (s, $^1J_{\text{P,W}} = 152 \text{ Hz}$ , $^1J_{\text{P,W}} = 177 \text{ Hz}$ ).
<b><math>^{31}\text{P-NMR}</math></b> (THF- $d_8$ )	$\delta$ [ppm] = -80.8 (m, br).
<b>ESI MS</b> (MeCN)	Anionen: $m/z$ : 814.9 (100) $[\text{M}^-]$ . Kationen: $m/z$ : 188.8 (100) $[\text{M}^+]$ .

#### Analytische Daten von **23**:

<b><math>^1\text{H-NMR}</math></b> (THF- $d_8$ )	$\delta$ [ppm] = 1.27 (d, $^3J_{\text{P,H}} = 13 \text{ Hz}$ , 3H, $\text{CH}_3$ ), 1.76 (d, $^5J_{\text{P,H}} = 3 \text{ Hz}$ , 6H, $\text{CH}_3$ ), 1.99 (s, 6H, $\text{CH}_3$ ), 3.71 (d, $^1J_{\text{H,P}} = 255 \text{ Hz}$ , 1H, P-H), 3.61 (s, 24H, 18-Krone-6).
<b><math>^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}</math>-NMR</b> (THF- $d_8$ )	$\delta$ [ppm] = -121.0 (s, $^1J_{\text{P,W}} = 159 \text{ Hz}$ ).
<b><math>^{31}\text{P-NMR}</math></b> (THF- $d_8$ )	$\delta$ [ppm] = -121.0 (dm, $^1J_{\text{P,H}} = 255 \text{ Hz}$ , $^1J_{\text{P,W}} = 159 \text{ Hz}$ ).
<b>ESI MS</b> (MeCN)	Anionen: $m/z$ : 814.9 (100) $[\text{M}^-]$ .

### 4.4.4 Umsetzung von $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ mit $\text{LiPH}_2$

In einem 100 mL Schlenkgefäß wird eine Suspension von  $\text{LiPH}_2(\text{dme})$  (26 mg, 0.2 mmol) in  $\text{Et}_2\text{O}$  (10 ml) gerührt und auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt. Über einen dünnen Teflonschlauch wird langsam  $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**1a**) (163 mg, 0.2 mmol) in  $\text{Et}_2\text{O}$  zugetropft. Die intensiv blaue Farbe verschwindet beim Erwärmen auf Raumtemperatur. Nach 16 Stunden Rühren erhält man eine orange-braune Lösung mit farblosem Pulver am Schlenkboden. Die Lösung enthält die Verbindungen **24** und **25** und zusätzlich mehrere nicht identifizierbaren Produkte. Der farblose Rückstand ist in gängigen Lösungsmitteln nur noch teilweise löslich. Die Reaktionslösung wird für  $^{31}\text{P-NMR}$  spektroskopische Untersuchungen verwendet.

Analytische Daten von **24**:

<b>Ausbeute: 24 + 25</b>	61 mg (0.06 mmol, 32%).
<b><math>^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}</math>-NMR</b> ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )	$\delta$ [ppm] = $-105.7$ (d, $^1J_{\text{P,P}} = 188$ Hz, 1P, $\text{PH}_2$ ), $-113.8$ (d, $^1J_{\text{P,P}} = 188$ Hz, $^1J_{\text{P,W}} = 170$ Hz, 1P).
<b><math>^{31}\text{P}</math>-NMR</b> ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )	$\delta$ [ppm] = $-105.7$ (dt, $^1J_{\text{P,P}} = 188$ Hz, $^1J_{\text{P,H}} = 188$ Hz, 1P, $\text{PH}_2$ ), $-113.8$ (d, br, $^1J_{\text{P,P}} = 188$ Hz, $^1J_{\text{P,W}} = 170$ Hz, 1P).
<b>ESI MS</b> ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )	Anionen: $m/z$ (%): 846.9 (10) [ $\text{M}^-$ ].

Analytische Daten von **25**:

<b><math>^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}</math>-NMR</b> ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )	$\delta$ [ppm] = $-17.8$ (d, br, $^1J_{\text{P,P}} = 258$ Hz, 1P, $\text{P-H}$ ), $-175.4$ (d, br, $^1J_{\text{P,P}} = 258$ Hz, 1P, $\text{P-H}$ ).
<b><math>^{31}\text{P}</math>-NMR</b> ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )	$\delta$ [ppm] = $-17.8$ (dd, br, $^1J_{\text{P,P}} = 258$ Hz, $^1J_{\text{P,H}} = 318$ Hz, 1P, $\text{P-H}$ ), $-175.4$ (dd, br, $^1J_{\text{P,P}} = 258$ Hz, $^1J_{\text{P,H}} = 181$ Hz, 1P, $\text{P-H}$ ).
<b>ESI MS</b> ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )	Anionen: $m/z$ (%): 846.9 (10) [ $\text{M}^-$ ].

#### 4.4.5 Umsetzung von $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ mit $\text{LiPPh}_2$

In einem 100 mL Schlenkgefäß wird eine Lösung von  $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**1a**) (163 mg, 0.2 mmol) in Toluol (10 ml) gerührt und auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt. Über einen dünnen Teflonschlauch wird langsam  $\text{LiPPh}_2$  (67 mg, 0.2 mmol) in THF zugetropft. Die intensiv blaue Farbe verschwindet sofort bei vollständiger Zugabe von  $\text{LiPPh}_2$ . Nach 16 Stunden rühren bei Raumtemperatur erhält man eine braune Lösung. Das Lösungsmittel wird abkondensiert, das Reaktionsprodukt in Toluol aufgenommen und über Kieselgur filtriert. Nach Einengen des Lösungsmittels auf ca. 20 mL kristallisiert **24** bei  $-28^\circ\text{C}$  in Form farbloser Blöcke.

<b>Ausbeute</b>	31 mg (0.03 mmol, 15%).
<b><math>^1\text{H}</math>-NMR</b> ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )	$\delta$ [ppm] = 0.74 (s, 3H, $\text{CH}_3$ ), 1.66 (dm, $^4J_{\text{H,P}} = 5$ Hz, 3H, $\text{CH}_3$ ), 1.76 (s, 3H, $\text{CH}_3$ ), 1.78 (dm, $^3J_{\text{H,P}} = 11$ Hz, 3H, $\text{CH}_3$ ), 1.99 (s, 3H, $\text{CH}_3$ ), 6.34 (dd, $^1J_{\text{H,P}} = 299$ Hz, $^2J_{\text{H,P}} = 15$ Hz, 1H, $\text{P-H}$ ), 7.44 (m, 5H, $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.74 (m, 3H, $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 8.22 (m, 2H, $\text{C}_6\text{H}_5$ ).
<b><math>^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}</math>-NMR</b> ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )	$\delta$ [ppm] = $-2.1$ (d, $^1J_{\text{P,P}} = 145$ Hz, $^1J_{\text{P,W}} = 228$ Hz, 1P, $\text{P-H}$ ), $2.1$ (d, $^1J_{\text{P,P}} = 145$ Hz, $^1J_{\text{P,W}} = 233$ Hz, 1P).
<b><math>^{31}\text{P}</math>-NMR</b> ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )	$\delta$ [ppm] = $-2.1$ (dd, br, $^1J_{\text{P,P}} = 145$ Hz, $^1J_{\text{P,H}} = 299$ Hz, 1P, $\text{P-H}$ ),

	2.1 (d, br, $^1J_{P,P} = 145$ Hz, 1P).
<b>IR</b> (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	$\tilde{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ] = 3065 (w, CH), 2970 (m, CH <sub>3</sub> ), 2931 (w, CH <sub>3</sub> ), (w, CO), 2089 (w, CO), 1915 (vs, sh, CO).
<b>EI MS</b> (70eV)	$m/z$ (%): 1000.1 (10) [M <sup>+</sup> ], 980.2 (32) [M <sup>+</sup> -CO], 962.1 (18) [M <sup>+</sup> -2CO], 866.1 (100) [M <sup>+</sup> -Cp*].

#### 4.4.6 Darstellung von Na(18-Krone-6)(thf)<sub>2</sub>{W(CO)<sub>5</sub>}<sub>2</sub>Cp\*P<sub>4</sub>-Nb(ODipp)<sub>3</sub> (27)

In einem 100 mL Schlenkgefäß wird eine Lösung [Cp\*P{W(CO)<sub>5</sub>}<sub>2</sub>] (**1a**) (244 mg, 0.3 mmol) in THF (20 ml) auf -78°C gekühlt. Mit Hilfe eines Teflonschlauches wird [Na(thf)<sub>3</sub>][P<sub>3</sub>Nb(ODipp)<sub>3</sub>] (287 mg, 0.3 mmol) langsam zugetropft. Die intensiv blaue Farbe verschwindet nach vollständiger Zugabe und man erhält eine dunkelbraune Lösung. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur wird die Reaktionslösung für weitere 16 h gerührt. Anschließend kondensiert man das Lösungsmittel ab und nimmt das schwarze Öl in 2 mL THF auf und überschichtet es mit 10 mL *n*-Hexan. Dabei bilden sich an der Schlenkwand wenige für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle. Das meiste Produkt befindet sich am Schlenkboden als schwarzes Öl, das durch Abdekantieren der Mutterlauge und trocknen am Vakuum isoliert werden kann. Man erhält einen schwarzen pulvrigen Feststoff von **27**.

<b>Ausbeute</b>	430 mg (0.24 mmol, 81%).
<b><sup>1</sup>H-NMR</b> (THF-d <sub>8</sub> )	$\delta$ [ppm] = 1.00 – 1.25 (36H, CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ), 1.51 (d, $^3J_{H,P} = 11$ Hz, 3H, CH <sub>3</sub> ), 1.53 (s, 3H, CH <sub>3</sub> ), 1.57 (s, 3H, CH <sub>3</sub> ), 1.59 (s, 3H, CH <sub>3</sub> ), 1.75 (m, 8H, THF), 1.90 (s, 3H, CH <sub>3</sub> ), 3.61 (m, 8H, THF), 3.65 (m, 6H, CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ), 6.79 (t, $^3J_{H,H} = 8$ Hz, 3H, C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ), 7.74 (d, $^3J_{H,H} = 8$ Hz, 6H, C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ).
<b><sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR</b> (THF-d <sub>8</sub> )	$\delta$ [ppm] = -0.3 (ddd, $^1J_{P,P} = 193$ Hz, $^1J_{P,P} = 198$ Hz, $^2J_{P,P} = 19$ Hz, 1P), 37.0 (ddd, $^1J_{P,P} = 193$ Hz, $^1J_{P,P} = 148$ Hz, $^2J_{P,P} = 19$ Hz, $^1J_{P,W} = 236$ Hz, 1P), 69.0 (ddd, $^1J_{P,P} = 198$ Hz, $^1J_{P,P} = 148$ Hz, $^2J_{P,P} = 32$ Hz, $^1J_{P,W} = 138$ Hz, 1P), 103.7 (ddd, $^1J_{P,P} = 193$ Hz, $^1J_{P,P} = 198$ Hz, $^2J_{P,P} = 32$ Hz, 1P).
<b><sup>31</sup>P-NMR</b> (THF-d <sub>8</sub> )	$\delta$ [ppm] = -0.3 (ddd, $^1J_{P,P} = 193$ Hz, $^1J_{P,P} = 198$ Hz, $^2J_{P,P} = 19$ Hz, 1P), 37.0 (dd, br, $^1J_{P,P} = 193$ Hz, $^1J_{P,P} = 148$ Hz, $^1J_{P,W} = 236$ Hz,

---

	1P), 69.0 (ddd, $^1J_{\text{P,P}} = 198 \text{ Hz}$ , $^1J_{\text{P,P}} = 148 \text{ Hz}$ , $^2J_{\text{P,P}} = 32 \text{ Hz}$ , $^1J_{\text{P,W}} = 138 \text{ Hz}$ , 1P), 103.7 (ddd, $^1J_{\text{P,P}} = 193 \text{ Hz}$ , $^1J_{\text{P,P}} = 198 \text{ Hz}$ , $^2J_{\text{P,P}} = 32 \text{ Hz}$ , 1P).
IR (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	$\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 3059 \text{ (w, CH)}$ , $2962 \text{ (m, CH}_3\text{)}$ , $2869 \text{ (w, CH}_3\text{)}$ , $\text{(w, CO)}$ , $2067 \text{ (w, CO)}$ , $1932 \text{ (vs, sh, CO)}$ .
Elementaranalyse	Berechnet: C: 44.90%      H: 4.99%
C <sub>68</sub> H <sub>90</sub> NaNbO <sub>19</sub> P <sub>4</sub> W <sub>2</sub>	Gefunden: C: 44.47%      H: 5.00%
M = 1818.30 g/mol	

## 4.5 Reaktionen mit Cp\*PH<sub>2</sub>

### 4.5.1 Darstellung von **28b**

In einem 100 mL Schlenkgefäß wird eine Lösung von [Cp\*As{W(CO)<sub>5</sub>}<sub>2</sub>] (**1b**) (344 mg, 0.4 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (20 ml) auf –30°C gekühlt und mit Cp\*PH<sub>2</sub> (134 mg, 0.8 mmol) versetzt. Die intensiv blaue Farbe verschwindet nach einiger Zeit Rühren bei Raumtemperatur. Nach 16 Stunden erhält man eine braune Lösung, von der das Lösungsmittel abkondensiert wird. Nach dem Wiederaufnehmen des Rückstands in 4 mL Toluol kristallisiert **28b** bei 4°C in Form farbloser Blöcke.

<b>Ausbeute</b>	110 mg (0.1 mmol, 28%).
<b><sup>1</sup>H-NMR</b> (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	$\delta$ [ppm] = 0.72 (d, $^4J_{\text{H,P}} = 7$ Hz, 3H, CH <sub>3</sub> ), 1.44 (d, br, $^3J_{\text{H,P}} = 13$ Hz, 3H, CH <sub>3</sub> ), 1.51 (d, $^3J_{\text{H,P}} = 18$ Hz, 3H, CH <sub>3</sub> ), 1.58 (s, 3H, CH <sub>3</sub> ), 1.59 (s, 3H, CH <sub>3</sub> ), 1.80 (d, $^4J_{\text{H,P}} = 8$ Hz, 3H, CH <sub>3</sub> ), 1.83 (d, $^4J_{\text{H,P}} = 4$ Hz, 3H, CH <sub>3</sub> ), 1.85 (s, 3H, CH <sub>3</sub> ), 1.86 (s, 3H, CH <sub>3</sub> ), 1.90 (s, 3H, CH <sub>3</sub> ), 2.05 (m, 1H, C–H), 5.23 (d, $^1J_{\text{P,H}} = 293$ Hz, 1H, P–H), 5.30 (dd, $^1J_{\text{P,H}} = 288$ Hz, $^3J_{\text{P,H}} = 12$ Hz, 1H, P–H).
<b><sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR</b> (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	Konformer <b>A</b> : $\delta$ [ppm] = –42.8 (br, $\omega_{1/2} \approx 600$ Hz, 1P, P–H), –10.1 (s, br, $^1J_{\text{P,W}} = 220$ Hz 1P, P–H). Konformer <b>B</b> : $\delta$ [ppm] = –50.0 (br, $\omega_{1/2} \approx 600$ Hz, 1P, P–H), –10.1 (s, br, $^1J_{\text{P,W}} = 220$ Hz 1P, P–H).
<b><sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR</b> (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , –80°C)	Konformer <b>A</b> : $\delta$ [ppm] = –9.0 (d, $^2J_{\text{P,P}} = 20$ Hz, $^1J_{\text{P,W}} = 225$ Hz, 1P, P–H), –40.9 (d, $^2J_{\text{P,P}} = 20$ Hz, $^1J_{\text{P,W}} = 223$ Hz, 1P, P–H). Konformer <b>B</b> : $\delta$ [ppm] = –12.3 (d, $^2J_{\text{P,P}} = 17$ Hz, $^1J_{\text{P,W}} = 223$ Hz, 1P, P–H), –49.9 (d, $^2J_{\text{P,P}} = 17$ Hz, $^1J_{\text{P,W}} = 207$ Hz, 1P, P–H).
<b><sup>31</sup>P-NMR</b> (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , –80°C)	Konformer <b>A</b> : $\delta$ [ppm] = –9.0 (d, br, $^1J_{\text{P,H}} = 290$ Hz, 1P, P–H), –40.9 (d, br, $^1J_{\text{P,H}} = 283$ Hz, 1P, P–H). Konformer <b>B</b> : $\delta$ [ppm] = –12.3 (d, br, $^1J_{\text{P,H}} = 283$ Hz, 1P, P–H), –49.9 (d, br, $^1J_{\text{P,H}} = 295$ Hz, 1P, P–H).
<b><sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR</b> (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	$\delta$ [ppm] = 10.7 (d, 4 Hz, CH <sub>3</sub> ), 11.1 (m, CH <sub>3</sub> ), 11.5 (m, br, CH <sub>3</sub> ), 12.0 (s, CH <sub>3</sub> ), 12.1 (d, $^3J_{\text{C,P}} = 7$ Hz, CH <sub>3</sub> ), 13.1 (s, CH <sub>3</sub> ), 14.1 (d, $^3J_{\text{C,P}} = 9$ Hz, CH <sub>3</sub> ), 15.7 (s, CH <sub>3</sub> ), 56.4 (s, C–CH <sub>3</sub> ), 59.9 (s, C–CH <sub>3</sub> ), 63.4 (m, br, C–CH <sub>3</sub> ), 67.3 (m, br, C–CH <sub>3</sub> ), 137.8 (s, C–



	CH <sub>3</sub> ), 138.4 (s, C–CH <sub>3</sub> ), 139.1 (s, C–CH <sub>3</sub> ), 140.4 (s, br, C–CH <sub>3</sub> ), 196.9 (d, $^2J_{C,P}$ = 7 Hz, cis-CO), 197.4 (m, br, cis-CO), 198.2 (d, br, $^2J_{C,P}$ = 24 Hz, trans-CO), 198.8 (d, $^2J_{C,P}$ = 26 Hz, trans-CO).
IR (KBr)	[cm <sup>-1</sup> ] = 2965 (w, CH), 2918 (w, CH), 2870 (w, CH), 2069 (m, CO), 1914 (vs, CO).
EI MS (70eV)	<i>m/z</i> (%): 1058.1 (1) [M <sup>+</sup> ], 893.8 (48) [M <sup>+</sup> –Cp*–CO].

### 4.5.2 Darstellung von 29b

In einem 100 mL Schlenkgefäß wird eine Lösung von **28b** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 72 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt. Die Farbe ändert sich von leicht gelblich nach orange, wobei Cp\*H entsteht. Nach dem Abkondensieren des Lösungsmittels nimmt man den Rückstand in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> auf.

<sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H}-NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	Isomer A: $\delta$ [ppm] = –54.8 (d, $^2J_{P,P}$ = 5 Hz, $^1J_{P,W}$ = 220 Hz, 1P, <i>P</i> –H), –16.3 (d, $^2J_{P,P}$ = 5 Hz, $^1J_{P,W}$ = 223 Hz, 1P, <i>P</i> –H). Isomer B: $\delta$ [ppm] = –49.5 (d, $^2J_{P,P}$ = 11 Hz, $^1J_{P,W}$ = 216 Hz, 1P, <i>P</i> –H), 27.5 (d, $^2J_{P,P}$ = 11 Hz, $^1J_{P,W}$ = 206 Hz, 1P, <i>P</i> –H).
<sup>31</sup> P-NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	Isomer A: $\delta$ [ppm] = –54.8 (dm, $^1J_{P,H}$ = 303 Hz, 1P, <i>PH</i> ), –16.3 (dm, $^1J_{P,H}$ = 288 Hz, 1P, <i>P</i> –H), –49.5 (dm, $^1J_{P,H}$ = 298 Hz, 1P, <i>P</i> –H). Isomer B: $\delta$ [ppm] = –49.5 (dm, $^1J_{P,H}$ = 299 Hz, 1P, <i>P</i> –H), 27.5 (dm, $^1J_{P,H}$ = 321 Hz, 1P, <i>P</i> –H).
EI MS (70eV)	<i>m/z</i> (%): 923.8 (18) [M <sup>+</sup> ], 893.8 (55) [M <sup>+</sup> –CO].

### 4.5.3 Darstellung von 30a

In einem 100 mL Schlenkgefäß wird eine Lösung von [Cp\*P{W(CO)<sub>5</sub>}<sub>2</sub>] (**1a**) (326 mg, 0.4 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (20 ml) auf –30°C gekühlt und mit Cp\*PH<sub>2</sub> (134 mg, 0.8 mmol) versetzt. Die intensiv blaue Farbe verschwindet nach einiger Zeit Rühren bei Raumtemperatur. Nach 16 Stunden erhält man eine braune Lösung, von der das Lösungsmittel abkondensiert wird. Nach dem Wiederaufnehmen des Rückstands in 4 mL Toluol kristallisiert **28b** bei 4°C in Form farbloser Blöcke.

**Isomer A:****Ausbeute:** 98 mg (0.112 mmol, 28%).**<sup>1</sup>H-NMR** (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$  [ppm] = 0.83 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,P</sub> = 9 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.63 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,P</sub> = 19 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.67 (s, br, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.79 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 19 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.86 (d, br, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 7 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.79 (ddd, <sup>1</sup>J<sub>P,H</sub> = 168 Hz, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 47 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 8 Hz, 1H, P–H), 4.51 (dddd, <sup>1</sup>J<sub>P,H</sub> = 326 Hz, <sup>2</sup>J<sub>P,H</sub> = 12 Hz, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 34 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 8 Hz, 1H, P–H).**<sup>31</sup>P-NMR** (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$  [ppm] = –65.3 (dd, <sup>1</sup>J<sub>P,P</sub> = 84 Hz, <sup>2</sup>J<sub>P,P</sub> = 153 Hz, <sup>2</sup>J<sub>P,W</sub> = 10 Hz, 1P, P–H), 6.9 (dd, <sup>1</sup>J<sub>P,P</sub> = 153 Hz, <sup>2</sup>J<sub>P,P</sub> = 153 Hz, <sup>1</sup>J<sub>P,W</sub> = 217 Hz, <sup>2</sup>J<sub>P,W</sub> = 7 Hz, 1P, P–H), 10.2 (dd, <sup>1</sup>J<sub>P,P</sub> = 153 Hz, <sup>2</sup>J<sub>P,P</sub> = 84 Hz, <sup>1</sup>J<sub>P,W</sub> = 216 Hz, <sup>2</sup>J<sub>P,W</sub> = 7 Hz, 1P).**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR** (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$  [ppm] = –65.3 (ddddq, <sup>1</sup>J<sub>P,P</sub> = 84 Hz, <sup>2</sup>J<sub>P,P</sub> = 153 Hz, <sup>1</sup>J<sub>P,H</sub> = 168 Hz, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 34 Hz, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 9 Hz, 1P, P–H), 6.9 (m, <sup>1</sup>J<sub>P,P</sub> = 153 Hz, <sup>2</sup>J<sub>P,P</sub> = 153 Hz, <sup>1</sup>J<sub>P,H</sub> = 326 Hz, <sup>3</sup>J<sub>P,W</sub> = 12 Hz, <sup>3</sup>J<sub>P,W</sub> = 19 Hz, 1P, P–H), 10.2 (m, <sup>1</sup>J<sub>P,P</sub> = 153 Hz, <sup>2</sup>J<sub>P,P</sub> = 84 Hz, 1P).**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$  [ppm] = 10.8 (s, br, CH<sub>3</sub>), 11.8 (s, br, CH<sub>3</sub>), 11.9 (d, <sup>2</sup>J<sub>C,P</sub> = 11 Hz, CH<sub>3</sub>), 15.7 (m, br, CH<sub>3</sub>), 17.7 (d, <sup>2</sup>J<sub>C,P</sub> = 14 Hz, CH<sub>3</sub>), 62.4 (ddd, <sup>1</sup>J<sub>C,P</sub> = 14 Hz, <sup>2</sup>J<sub>C,P</sub> = 9 Hz, <sup>3</sup>J<sub>C,P</sub> = 2 Hz, C–P), 63.9 (dd, <sup>1</sup>J<sub>C,P</sub> = 9 Hz, <sup>2</sup>J<sub>C,P</sub> = 9 Hz, C–P), 77.2 (m, C–P), 137.2 (dt, <sup>2</sup>J<sub>C,P</sub> = 2 Hz, <sup>3</sup>J<sub>C,H</sub> = 7 Hz, C–CH<sub>3</sub>), 148.5 (m, C–CH<sub>3</sub>), 195.2 (d, <sup>2</sup>J<sub>C,P</sub> = 6 Hz, cis-CO), 196.0 (dd, <sup>2</sup>J<sub>C,P</sub> = 6 Hz, <sup>3</sup>J<sub>C,P</sub> = 2 Hz, cis-CO), 197.3 (d, <sup>2</sup>J<sub>C,P</sub> = 29 Hz, trans-CO), 198.1 (d, <sup>2</sup>J<sub>C,P</sub> = 26 Hz, trans-CO).**IR** (KBr) [cm<sup>–1</sup>] = 2966 (w, CH), 2919 (w, CH), 2854 (w, CH), 2073 (s, CO), 2068 (s, CO), 1990 (m, CO), 1933 (vs, CO).**EI MS** (70eV) *m/z* (%): 878.3 (15) [M<sup>+</sup>], 850.3 (25) [M<sup>+</sup>–CO], 742.8 (55) [M<sup>+</sup>–Cp\*].**Isomer B:****<sup>1</sup>H-NMR** (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$  [ppm] = 0.80 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,P</sub> = 7 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.48 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,P</sub> = 20 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.54 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 19 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.66 (s, br, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.85 (s, br, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.79 (dddd, <sup>1</sup>J<sub>P,H</sub> = 168 Hz, <sup>2</sup>J<sub>P,H</sub> = 2 Hz, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 4 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 14 Hz, 1H, P–H), 4.44 (ddd, <sup>1</sup>J<sub>P,H</sub> = 320 Hz, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 14 Hz, 1H, P–H).

---

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR (CD}_2\text{Cl}_2)$	$\delta$ [ppm] = $-70.6$ (dd, $^1J_{\text{P,P}} = 130$ Hz, $^2J_{\text{P,P}} = 14$ Hz, $^2J_{\text{P,W}} = 10$ Hz, 1P, P- <i>H</i> ), $-5.8$ (dd, $^1J_{\text{P,P}} = 204$ Hz, $^1J_{\text{P,P}} = 130$ Hz, $^1J_{\text{P,W}} = 224$ Hz, $^2J_{\text{P,W}} = 7$ Hz, 1P, P- <i>H</i> ), $20.8$ (dd, $^1J_{\text{P,P}} = 204$ Hz, $^2J_{\text{P,P}} = 14$ Hz, $^1J_{\text{P,W}} = 220$ Hz, $^2J_{\text{P,W}} = 7$ Hz, 1P).
$^{31}\text{P}\text{-NMR (CD}_2\text{Cl}_2)$	$\delta$ [ppm] = $-70.6$ (ddddq, $^1J_{\text{P,P}} = 130$ Hz, $^2J_{\text{P,P}} = 14$ Hz, $^1J_{\text{P,H}} = 168$ Hz, $^4J_{\text{P,H}} = 14$ Hz, $^3J_{\text{P,H}} = 7$ Hz, 1P, P- <i>H</i> ), $-5.8$ (m, $^1J_{\text{P,P}} = 204$ Hz, $^1J_{\text{P,P}} = 130$ Hz, 1P, P- <i>H</i> ), $20.8$ (m, $^1J_{\text{P,P}} = 204$ Hz, $^2J_{\text{P,P}} = 14$ Hz, 1P).
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR (CD}_2\text{Cl}_2)$	$\delta$ [ppm] = $9.8$ (d, $^2J_{\text{C,P}} = 4$ Hz, CH <sub>3</sub> ), $9.9$ (d, $^3J_{\text{C,P}} = 4$ Hz, CH <sub>3</sub> ), $12.6$ (s, br, CH <sub>3</sub> ), $14.1$ (d, $^2J_{\text{C,P}} = 10$ Hz, CH <sub>3</sub> ), $16.5$ (d, $^2J_{\text{C,P}} = 13$ Hz, CH <sub>3</sub> ), $58.2$ (dd, $^1J_{\text{C,P}} = 9$ Hz, $^2J_{\text{C,P}} = 2$ Hz, C-P), $59.1$ (dd, $^1J_{\text{C,P}} = 18$ Hz, $^2J_{\text{C,P}} = 2$ Hz, C-P), $61.2$ (dd, $^1J_{\text{C,P}} = 10$ Hz, $^2J_{\text{C,P}} = 2$ Hz, C-P), $133.5$ (m, C-CH <sub>3</sub> ), $138.9$ (m, C-CH <sub>3</sub> ), $195.7$ (d, $^2J_{\text{C,P}} = 6$ Hz, cis-CO), $195.8$ (d, $^2J_{\text{C,P}} = 6$ Hz, cis-CO), $197.7$ (d, $^2J_{\text{C,P}} = 8$ Hz, trans-CO), $197.8$ (d, $^2J_{\text{C,P}} = 8$ Hz, trans-CO).

## 4.6 Reaktionen von 1a und 1b mit Carbenen und deren höhere Homologe

### 4.6.1 Darstellung von $^{Dipp}(\text{NHC})\text{H}^+[\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2\text{PC}_{10}\text{H}_{14}]^-$ (31a)

In einem 100 mL Schlenkgefäß wird eine Lösung von  $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**1a**) (163 mg, 0.2 mmol) in Toluol (20 ml) auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt. Mit Hilfe einer Teflonkapillare wird 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazolyiden (25 mg, 0.2 mmol) langsam zugetropft. Die intensiv blaue Farbe verschwindet nach vollständiger Zugabe und man erhält eine dunkelbraune Lösung. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur wird die Reaktionslösung für weitere 16 h gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel abkondensiert, das braune Öl in 10 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  aufgenommen und mit der gleichen Menge an *n*-Hexan überschichtet. Bei  $-28^\circ\text{C}$  bildet sich ein hellbraunes Öl, welches nach Abdekantieren der Mutterlauge 2x mit 5 mL *n*-Hexan gewaschen wird. Nach dem Trocknen im Vakuum erhält man einen pulvrigen, hellbraunen Feststoff.

**Ausbeute** 190 mg (0.16 mmol, 79%).

**$^1\text{H}$ -NMR** (THF- $d_8$ )  $\delta$  [ppm] = 1.24 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 7$  Hz, 12H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.32 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 7$  Hz,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.54 (d,  $^3J_{\text{P,H}} = 11$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.68 (d,  $^5J_{\text{H,P}} = 4$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.70 (d,  $^3J_{\text{P,H}} = 10$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.79 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.48 (sept,  $^3J_{\text{H,H}} = 7$  Hz, 4H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 4.80 (d,  $^4J_{\text{P,H}} = 4$  Hz, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 4.94 (d,  $^4J_{\text{H,P}} = 4$  Hz, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 7.53 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8$  Hz, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 7.69 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 8$  Hz, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 8.23 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 2$  Hz, 2H, C–H), 9.60 (t,  $^4J_{\text{H,H}} = 2$  Hz, 1H, C–H).

**$^{31}\text{P}$ -NMR** (THF- $d_8$ )  $\delta$  [ppm] =  $-80.8$  (s,  $^1J_{\text{P,W}} = 152$  Hz,  $^1J_{\text{P,W}} = 177$  Hz).

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (THF- $d_8$ )  $\delta$  [ppm] =  $-80.8$  (m,  $^1J_{\text{P,W}} = 152$  Hz,  $^1J_{\text{P,W}} = 177$  Hz).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (THF- $d_8$ )  $\delta$  [ppm] = 10.6 (d,  $^3J_{\text{C,P}} = 2$  Hz,  $\text{CH}_3$ ), 13.7 (s,  $\text{CH}_3$ ), 18.1 (d,  $^2J_{\text{C,P}} = 4$  Hz,  $\text{CH}_3$ ), 20.9 (d,  $^2J_{\text{C,P}} = 3$  Hz,  $\text{CH}_3$ ), 23.5 (s,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 24.6 (s,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 29.9 (s,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 39.3 (d,  $^1J_{\text{C,P}} = 29$  Hz, C–P), 46.1 (d,  $^1J_{\text{C,P}} = 28$  Hz, C–P), 101.8 (d,  $^3J_{\text{C,P}} = 2$  Hz,  $\text{CH}_2$ ), 125.6 (s,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 126.9 (s, C–H), 131.0 (s,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 131.6 (d,  $^3J_{\text{C,P}} = 9$  Hz, C– $\text{CH}_3$ ), 133.2 (s,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 139.9 (s, C–H), 146.1 (s,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 151.2 (d,  $^2J_{\text{C,P}} = 3$  Hz, C– $\text{CH}_3$ ), 163.5 (d,  $^2J_{\text{C,P}} = 3$  Hz, C– $\text{CH}_3$ ),

	202.1 (m, br, $^1J_{C,W} = 126$ Hz, cis-CO), 204.1 (m, br, $^1J_{C,W} = 128$ Hz, trans-CO).
IR (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	$\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2971$ (m, CH), 2931 (w, CH), 2874 (w, CH), 2060 (w, CO), 2044 (m, CO), 1974 (s, CO), 1928 (vs, CO).
ESI MS (MeCN)	Anionen: $m/z$ : 813.1 (100) [M <sup>-</sup> ], 785.0 (8) [M <sup>-</sup> -CO]. Kationen: $m/z$ : 389.3 (100) [M <sup>+</sup> ].

#### 4.6.2 Darstellung von *Dipp*(NHC)H<sup>+</sup>[{W(CO)<sub>5</sub>}<sub>2</sub>AsC<sub>10</sub>H<sub>14</sub>]<sup>-</sup> (**31b**)

In einem NMR-Röhrchen wird [Cp\*As{W(CO)<sub>5</sub>}<sub>2</sub>] (**1b**) (86 mg, 0.1 mmol) in Toluol-d<sub>8</sub> bei -78°C mit 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazolyriden (39 mg, 0.1 mmol) versetzt. Man beobachtet einen sehr schnellen Farbumschlag von blau nach gelb-braun. Die Reaktionslösung wird anschließend sofort für NMR Untersuchungen bei 203 Kelvin verwendet. Bei Raumtemperatur tritt eine Zersetzung von **31b** unter Abspaltung von Tetramethylfulven ein.

<sup>1</sup> H-NMR (THF-d <sub>8</sub> ) 203 K	$\delta$ [ppm] = 1.22 (d, $^3J_{H,H} = 7$ Hz, 12H, CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ), 1.33 (d, $^3J_{H,H} = 7$ Hz, 12H, CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ), 1.60 (s, 3H, CH <sub>3</sub> ), 1.73 (s, 3H, CH <sub>3</sub> ), 1.77 (s, 3H, CH <sub>3</sub> ), 1.83 (s, 3H, CH <sub>3</sub> ), 2.46 (sept, $^3J_{H,H} = 7$ Hz, 4H, CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ), 4.89 (s, 1H, CH <sub>2</sub> ), 5.18 (s, 1H, CH <sub>2</sub> ), 7.60 (d, $^3J_{H,H} = 8$ Hz, 4H, C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ), 7.73 (t, $^3J_{H,H} = 8$ Hz, 2H, C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ), 8.42 (s, 2H, C-H), 9.72 (s, 1H, C-H).
<sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}-NMR (THF-d <sub>8</sub> ) 203 K	$\delta$ [ppm] = 11.1 (s, CH <sub>3</sub> ), 13.8 (s, CH <sub>3</sub> ), 17.8 (s, CH <sub>3</sub> ), 20.0 (s, CH <sub>3</sub> ), 23.4 (s, CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ), 25.1 (s, CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ), 30.0 (s, CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ), 43.5 (s, C-As), 51.7 (s, C-As), 100.0 (s, CH <sub>2</sub> ), 125.6 (s, C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ), 127.3 (s, C-H), 130.8 (s, C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ), 131.0 (s, C-CH <sub>3</sub> ), 133.1 (s, C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ), 139.6 (s, C-H), 146.1 (s, C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ), 149.5 (s, C-CH <sub>3</sub> ), 162.8 (s, C-CH <sub>3</sub> ), 201.4 (s, $^1J_{C,W} = 126$ Hz, cis-CO), 201.9 (s, trans-CO), 203.6 (s, $^1J_{C,W} = 127$ Hz, cis-CO), 204.1 (s, trans-CO).

### 4.6.3 Darstellung von $^{Me}(\text{NHC})\text{H}^+[\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2\text{PC}_{10}\text{H}_{14}]^-$ (32a)

In einem 100 mL Schlenkgefäß wird eine Lösung von  $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**1a**) (163 mg, 0.2 mmol) in Toluol (20 ml) auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt. Mit Hilfe eines Teflonschlauches wird 1,3,4,5-Tetramethyl-1,3-dihydro-2-imidazolylden (25 mg, 0.2 mmol) langsam zugetropft. Die intensiv blaue Farbe verschwindet nach vollständiger Zugabe und man erhält eine dunkelbraune Lösung. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur wird die Reaktionslösung für weitere 16 h gerührt. Anschließend kondensiert man das Lösungsmittel ab, nimmt den braunen Rückstand in 10 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  auf und überschichtet diesen mit der gleichen Menge an *n*-Hexan. Dabei bildet sich ein hellbraunes Öl, welches nach dem Abdekantieren der Mutterlauge 2x mit 5 mL *n*-Hexan gewaschen wird. Durch Trocknen im Vakuum erhält man einen pulverigen, hellbraunen Feststoff.

<b>Ausbeute</b>	120 mg (0.13 mmol, 64%).
<b><math>^1\text{H}</math>-NMR</b> ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )	$\delta$ [ppm] = 1.53 (d, $^3J_{\text{P,H}} = 11$ Hz, 3H, $\text{CH}_3$ ), 1.68 (d, $^5J_{\text{H,P}} = 4$ Hz, 3H, $\text{CH}_3$ ), 1.70 (d, $^3J_{\text{P,H}} = 10$ Hz, 3H, $\text{CH}_3$ ), 1.79 (s, 3H, $\text{CH}_3$ ), 2.28 (s, 6H, $\text{C}-\text{CH}_3$ ), 3.78 (s, 6H, $\text{N}-\text{CH}_3$ ), 4.84 (d, $^4J_{\text{P,H}} = 4$ Hz, 1H, $\text{CH}_2$ ), 4.97 (d, $^4J_{\text{H,P}} = 4$ Hz, 1H, $\text{CH}_2$ ), 8.72 (s, 1H, $\text{C}-\text{H}$ ).
<b><math>^{31}\text{P}</math>-NMR</b> ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )	$\delta$ [ppm] = $-85.1$ (s, $^1J_{\text{P,W}} = 154$ Hz, $^1J_{\text{P,W}} = 175$ Hz).
<b><math>^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}</math>-NMR</b> ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )	$\delta$ [ppm] = $-85.1$ (m, $^1J_{\text{P,W}} = 154$ Hz, $^1J_{\text{P,W}} = 175$ Hz).
<b><math>^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}</math>-NMR</b> ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )	$\delta$ [ppm] = 8.5 (s, $\text{C}-\text{CH}_3$ ), 10.5 (d, $^3J_{\text{C,P}} = 2$ Hz, $\text{CH}_3$ ), 13.6 (s, $\text{CH}_3$ ), 17.7 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 4$ Hz, $\text{CH}_3$ ), 20.6 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 3$ Hz, $\text{CH}_3$ ), 34.0 (s, $\text{N}-\text{CH}_3$ ), 39.0 (d, $^1J_{\text{C,P}} = 29$ Hz, $\text{C}-\text{P}$ ), 45.9 (d, $^1J_{\text{C,P}} = 28$ Hz, $\text{C}-\text{P}$ ), 101.8 (d, $^3J_{\text{C,P}} = 2$ Hz, $\text{CH}_2$ ), 128.1 (s, $\text{C}-\text{CH}_3$ ), 131.4 (d, $^3J_{\text{C,P}} = 9$ Hz, $\text{C}-\text{CH}_3$ ), 134.9 (s, $\text{C}-\text{H}$ ), 151.4 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 3$ Hz, $\text{C}-\text{CH}_3$ ), 163.1 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 3$ Hz, $\text{C}-\text{CH}_3$ ), 201.7 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 2$ Hz, $^1J_{\text{C,W}} = 124$ Hz, cis-CO), 202.7 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 10$ Hz, trans-CO), 203.9 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 4$ Hz, $^1J_{\text{C,W}} = 127$ Hz, cis-CO), 204.1 (s, trans-CO), 204.6 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 15$ Hz, trans-CO).
<b>IR</b> ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )	$\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2964 (w, CH), 2916 (w, CH), 2857 (w, CH), 2058 (w, CO), 2044 (m, CO), 1928 (vs, CO), 1890 (s, CO).
<b>ESI MS</b> (MeCN)	Anionen: $m/z$ : 812.9 (100) $[\text{M}^-]$ . Kationen: $m/z$ : 125.0 (100) $[\text{M}^+]$ .

#### 4.6.4 Darstellung von [<sup>Me</sup>(NHC)AsH(W(CO)<sub>5</sub>)<sub>2</sub>] (33)

In einem 100 mL Schlenkgefäß wird eine Lösung von [Cp\*As{W(CO)<sub>5</sub>}<sub>2</sub>] (**1b**) (173 mg, 0.2 mmol) in Toluol (20 ml) auf –78°C gekühlt. Mit Hilfe eines Teflonschlauches wird 1,3,4,5-Tetramethyl-1,3-dihydro-2-imidazolylden (25 mg, 0.2 mmol) langsam zugetropft. Die intensiv blaue Farbe verschwindet nach vollständiger Zugabe und man erhält eine dunkelbraune Lösung. Bei Erwärmen auf ca. –40°C schlägt die Farbe der Reaktionslösung nach intensiv grün um. Nach dem Abkondensieren des Lösungsmittels nimmt man den Rückstand in 2 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wieder auf. Bei –28°C erhält man grüne Kristalle die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind. Die Verbindung ist nur bis –28°C stabil.

<b>Ausbeute</b>	100 mg (0.11 mmol, 59%).		
<b><sup>1</sup>H-NMR</b> (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )	δ [ppm] = 0.89 (s, 3H, C–CH <sub>3</sub> ), 1.09 (s, 3H, C–CH <sub>3</sub> ), 2.59 (s, 3H, N–CH <sub>3</sub> ), 3.20 (s, 3H, N–CH <sub>3</sub> ), 3.50 (s, 1H, As–H).		
<b><sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR</b> (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )	δ [ppm] = 7.5 (s, C–CH <sub>3</sub> ), 7.9 (s, C–CH <sub>3</sub> ), 33.4 (s, N–CH <sub>3</sub> ), 34.2 (s, N–CH <sub>3</sub> ), 126.7 (s, C–CH <sub>3</sub> ), 150.5 (s, C–As), 199.2 (s, <sup>1</sup> J <sub>C,W</sub> = 127 Hz, cis-CO), 200.6 (s, trans-CO).		
<b>IR</b> (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	ν̃ [cm <sup>–1</sup> ] = 2990 (w, CH), 2980 (w, CH), 2058 (w, CO), 2071 (m, CO), 2058 (m, CO), 1977 (m, CO), 1939 (vs, CO), 1915 (s, CO).		
<b>ESI MS</b> (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	Anionen: <i>m/z</i> : 847.0 (100) [M <sup>–</sup> –H]. Kationen: <i>m/z</i> : 849.0 (100) [M <sup>+</sup> +H].		
<b>Elementaranalyse</b>	Berechnet: C: 30.06%    H: 2.19%    N: 3.01		
C <sub>17</sub> H <sub>13</sub> AsO <sub>10</sub> N <sub>2</sub> W <sub>2</sub> ; [0.9 C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> ]	Gefunden: C: 29.59%    H: 2.69%    N: 3.27		
M = 1818.30 g/mol			

#### 4.6.5 Darstellung von [Cp\*As(CH<sub>2</sub>){W(CO)<sub>5</sub>}<sub>2</sub>] (34)

Zu einer Lösung von 1,1,2,2-Tetrakis(diisopropylamino)-diphosphan (68 mg, 0.2 mmol) in 10 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wird über einen Teflonschlauch die intensiv blaue Lösung von [Cp\*As{W(CO)<sub>5</sub>}<sub>2</sub>] (**1b**) (173 mg, 0.2 mmol) in 10 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei –78°C langsam zugetropft. Die blaue Farbe der Reaktionslösung schlägt beim Erwärmen auf Raumtemperatur

nach orange um. Nach 16 h rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittels auf ca. 1 mL eingeeengt. Bei  $-28^{\circ}\text{C}$  erhält man orange Kristalle.

<b>Ausbeute</b>	18 mg (0.02 mmol, 11%).
<b><math>^1\text{H-NMR}</math> (<math>\text{CD}_2\text{Cl}_2</math>)</b>	$\delta$ [ppm] = 0.95 (s, 3H, $\text{CH}_3$ ), 1.93 (s, 6H, $\text{CH}_3$ ), 1.99 (s, 3H, $\text{CH}_3$ ), 2.03 (s, 3H, $\text{CH}_3$ ), 4.12 (s, 2H, $\text{CH}_2$ ).
<b><math>^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}</math> (<math>\text{CD}_2\text{Cl}_2</math>)</b>	$\delta$ [ppm] = 11.2 (s, $\text{CH}_3$ ), 11.5 (s, $\text{CH}_3$ ), 11.9 (s, $\text{CH}_3$ ), 12.2 (s, $\text{CH}_3$ ), 15.6 (s, $\text{CH}_3$ ), 43.8 (s, $\text{As-CH}_2$ ), 66.9 (s, $\text{As-C}$ ), 134.5 (s, $\text{C-CH}_3$ ), 136.6 (s, $\text{C-CH}_3$ ), 140.6 (s, $\text{C-CH}_3$ ), 142.2 (s, $\text{C-CH}_3$ ), 194.4 (s, cis-CO), 196.7 (s, cis-CO), 197.5 (s, trans-CO), 200.3 (s, trans-CO).
<b>IR</b> ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )	$\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2920 (m, CH), 2853 (w, CH), 2093 (w, CO), 2067 (m, CO), 1926 (sh, CO).
<b>EI MS</b> (70eV)	$m/z$ (%): 871.9 (5) [ $\text{M}^+$ ], 736.8 (10) [ $\text{M}^+\text{-Cp}^*$ ], 708.9 (5) [ $\text{M}^+\text{-Cp}^*\text{-CO}$ ], 680.9 (5) [ $\text{M}^+\text{-Cp}^*\text{-2CO}$ ], 652.9 (10) [ $\text{M}^+\text{-Cp}^*\text{-3CO}$ ], 624.9 (10) [ $\text{M}^+\text{-Cp}^*\text{-4CO}$ ], 596.9 (8) [ $\text{M}^+\text{-Cp}^*\text{-5CO}$ ], 568.9 (8) [ $\text{M}^+\text{-Cp}^*\text{-6CO}$ ], 540.9 (5) [ $\text{M}^+\text{-Cp}^*\text{-7CO}$ ], 512.9 (5) [ $\text{M}^+\text{-Cp}^*\text{-8CO}$ ], 484.9 (5) [ $\text{M}^+\text{-Cp}^*\text{-9CO}$ ], 456.9 (5) [ $\text{M}^+\text{-Cp}^*\text{-10CO}$ ].

#### 4.6.6 Darstellung von $[\text{Cp}^*\text{P}(\text{CH})(\text{Cp}_2\text{Ta})\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (**35**)

Zu einer grünlichen Lösung von  $[\text{Cp}_2\text{Ta}=\text{CH}_2(\text{CH}_3)]$  (68 mg, 0.2 mmol) in 20 mL Toluol wird über einen Teflonschlauch die intensiv blaue Lösung von  $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**1a**) (163 mg, 0.2 mmol) in 40 mL Toluol langsam zugetropft. Nach vollständiger Zugabe erhält man eine rötlich braune Lösung. Nach dem Abkondensieren des Lösungsmittels wird der braune Rückstand in 1 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen und mittels Dünnschichtchromatographie auf einer Kieselgelplatte aufgetrennt. Als Laufmittel verwendet man eine Mischung aus *n*-Hexan und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2/3). Aufgrund der Instabilität der Reaktionslösung tritt Zersetzung auf den Kieselgelplatten ein. Es wurde eine orange Fraktion isoliert, die mit nicht identifizierbaren Produkten verunreinigt ist. Aus dieser Fraktion entstehen nach Einengen des Lösungsmittels bei  $-28^{\circ}\text{C}$  für Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle.

<b>Ausbeute</b>	32 mg (0.03 mmol, 15%).
-----------------	-------------------------



---

<b><math>^1\text{H-NMR}</math></b> ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )	$\delta$ [ppm] = 0.83 (d, $^3J_{\text{P,H}} = 11$ Hz, 3H, $\text{CH}_3$ ), 1.78 (m, 3H, $\text{CH}_3$ ), 1.87 (m, 3H, $\text{CH}_3$ ), 2.06 (s, 3H, $\text{CH}_3$ ), 2.13 (s, 3H, $\text{CH}_3$ ), 5.49 (s, 5H, $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 5.68 (s, 5H, $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 7.06 (d, $^2J_{\text{H,P}} = 21$ Hz, 1H, C–H).
<b><math>^{31}\text{P-NMR}</math></b> ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )	$\delta$ [ppm] = 42.4 (s, $^1J_{\text{P,W}} = 29$ Hz, $^1J_{\text{P,W}} = 236$ Hz).
<b><math>^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}</math>-NMR</b> ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )	$\delta$ [ppm] = 42.4 (s, br, $^1J_{\text{P,W}} = 236$ Hz).

### 4.6.7 Umsetzung von $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (**1a**) mit Silylenen

#### 4.6.7.1 Umsetzung von $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (**1a**) mit N,N-Bis(2,2-dimethylpropyl)-benzimidazolin-2-ylidene

In einem NMR-Röhrchen wird  $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**1a**) (163 mg, 0.2 mmol) in 20 ml Toluol- $\text{d}_8$  bei mit N,N-Bis(2,2-dimethylpropyl)-benzimidazolin-2-yliden (55 mg, 0.2 mmol,) versetzt. Man beobachtet einen sehr schnellen Farbumschlag von blau nach gelb braun. Die Reaktionslösung wird anschließend sofort für NMR spektroskopische Untersuchungen verwendet. Die Ausbeute von Verbindung **36** wurde bei  $-78^\circ\text{C}$  mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektroskopie bestimmt und beträgt über 80%.

<b><math>^{31}\text{P-NMR}</math></b> (Toluol- $\text{d}_8$ )	$\delta$ [ppm] = 30.5 (s, br, $^1J_{\text{P,W}} = 218$ Hz).
<b><math>^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}</math>-NMR</b> (Toluol- $\text{d}_8$ )	$\delta$ [ppm] = 30.5 (s, br, $^1J_{\text{P,W}} = 218$ Hz).
<b><math>^{29}\text{Si-NMR}</math></b> (Toluol- $\text{d}_8$ )	$\delta$ [ppm] = $-16.5$ (d, $^1J_{\text{Si,P}} = 73$ Hz).
<b>FD MS</b>	$m/z$ (%): 782.3 (100) $[\text{M}^+ + \text{H}_2\text{O}]^2$ .

#### 4.6.7.2 Umsetzung von $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (**1a**) mit $[\text{PhC}(\text{N}^t\text{Bu})_2]\text{SiCl}$

In einem NMR-Röhrchen wird  $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**1a**) (163 mg, 0.2 mmol) in Toluol- $\text{d}_8$  bei  $-78^\circ\text{C}$  mit  $[\text{PhC}(\text{N}^t\text{Bu})_2]\text{SiCl}$  (59 mg, 0.2 mmol,) versetzt. Man beobachtet einen sehr schnellen Farbumschlag von blau nach gelb braun. Die Reaktionslösung wird anschließend sofort für NMR Untersuchungen bei 193 K verwendet. Die Ausbeute bei  $-78^\circ\text{C}$  wurde mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektroskopie bestimmt und beträgt über 75%.

---

<sup>2</sup> Da ein streng inertes Arbeiten anlagenbedingt bei der Massenspektroskopie nicht möglich war, ist aufgrund der hohen Hydrolyseempfindlichkeit nur ein Lewis-Säure/Base-Addukt mit Wasser detektiert worden.

---

<b><math>^{31}\text{P}</math>-NMR</b> (THF- $d_8$ , 193 K)	$\delta$ [ppm] = $-145.0$ (s, $^1J_{\text{P,Si}} = 123$ Hz, $^1J_{\text{P,W}} = 163$ Hz).
<b><math>^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}</math>-NMR</b> (THF- $d_8$ , 193 K)	$\delta$ [ppm] = $-145.0$ (br, $^1J_{\text{P,Si}} = 123$ Hz, $^1J_{\text{P,W}} = 163$ Hz).
<b><math>^{29}\text{Si}</math>-NMR</b> (THF- $d_8$ , 193 K)	$\delta$ [ppm] = $16.9$ (d, $^1J_{\text{Si,P}} = 123$ Hz).
<b>FD MS</b>	$m/z$ (%): $786.4$ (40) [ $\text{M}^+$ ].

#### 4.6.8 Umsetzung von $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (**1a**) mit $\text{Cp}^*\text{GeCl}$

In einem 100 mL Schlenkgefäß werden  $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**1a**) (82 mg, 0.1 mmol) und  $\text{Cp}^*\text{GeCl}$  (25 mg, 0.1 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10 ml) gelöst und auf  $-90^\circ\text{C}$  gekühlt. Die intensiv blaue Farbe verschwindet und man erhält eine gelb-braune Lösung. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur kommt es wiederum zum Farbwechsel zur ursprünglichen Farbe von **1a**. Dieser Vorgang ist reversibel und kann mittels NMR Spektroskopie verfolgt werden.

<b><math>^1\text{H}</math>-NMR</b> ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 203 K)	$\delta$ [ppm] = $1.53$ (s, 3H, $\text{CH}_3$ ), $1.71$ (s, 6H, $\text{CH}_3$ ), $1.87$ (s, 6H, $\text{CH}_3$ ), $2.05$ (s, 15H, $\text{CH}_3$ ).
<b><math>^{31}\text{P}</math>-NMR</b> ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 203 K)	$\delta$ [ppm] = $185.3$ (s, br, $^1J_{\text{P,W}} = 176$ Hz).
<b><math>^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}</math>-NMR</b> ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 203 K)	$\delta$ [ppm] = $185.3$ (s, br, $^1J_{\text{P,W}} = 176$ Hz).
<b><math>^1\text{H}</math>-NMR</b> ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 223 K)	$\delta$ [ppm] = $1.78$ (s, br, 15H, $\text{CH}_3$ ), $2.06$ (s, 15H, $\text{CH}_3$ ).
<b><math>^{31}\text{P}</math>-NMR</b> ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 223 K)	$\delta$ [ppm] = $184.8$ (s, br).
<b><math>^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}</math>-NMR</b> ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 223 K)	$\delta$ [ppm] = $184.8$ (s, br).
<b><math>^1\text{H}</math>-NMR</b> ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 243 K)	$\delta$ [ppm] = $1.83$ (s, br, 15H, $\text{CH}_3$ ), $2.06$ (s, 15H, $\text{CH}_3$ ).
<b><math>^{31}\text{P}</math>-NMR</b> ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 243 K)	$\delta$ [ppm] = $1075.9$ (s, $^1J_{\text{W,P}} = 166$ Hz bzw. $175$ Hz).
<b><math>^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}</math>-NMR</b> ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 243 K)	$\delta$ [ppm] = $1075.9$ (s, br, $^1J_{\text{W,P}} = 166$ Hz bzw. $175$ Hz).

#### 4.6.9 Umsetzung von $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (**1a**) mit $\text{Cp}^*\text{SnCl}$

In einem 100 mL Schlenkgefäß werden  $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (**1a**) (82 mg, 0.1 mmol) und  $\text{Cp}^*\text{SnCl}$  (29 mg, 0.1 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10 ml) gelöst und auf  $-90^\circ\text{C}$  gekühlt. Die intensiv blaue Farbe bleibt bestehen. Auch nach mehreren Stunden rühren bei Raumtemperatur findet keine Reaktion statt.

## 5 Kristallstrukturuntersuchungen

### 5.1 Allgemeines

Die Einkristallstrukturanalysen wurden mit zwei Geräten der Firma Agilent Technologies durchgeführt. Als Strahlungsquellen wurden Röntgenröhren mit Cu- $K_\alpha$ - ( $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$ ) oder Mo- $K_\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71072 \text{ \AA}$ ) verwendet. Das Oxford Diffraction Gemini R Ultra ist mit einer Cu- $K_\alpha$  und einer Mo- $K_\alpha$ -Feinfokus-Röntgenquelle sowie einem Ruby CCD-Detektor ausgestattet, während das Oxford Diffraction SuperNova eine Microfocussource-Cu- $K_\alpha$ -Röntgenquelle und einen hochempfindlichen Atlas CCD-Detektor besitzt. Für die Integration und Datenreduktion der Datensätze wurde das Softwarepaket *CrysAlis<sup>Pro</sup>*<sup>[139]</sup> von Agilent Technologies verwendet. Die Strukturlösungen erfolgten sowohl durch direkte Methoden mit den Programmen *SHELXS*<sup>[140]</sup>, *SIR97*<sup>[141]</sup> als auch durch *charge flipping* Methoden mit dem Programm *Superflip*.<sup>[142]</sup> Die Strukturverfeinerung erfolgte nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen  $F_o^2$  mit dem Programm *SHELXL*.<sup>[140]</sup> Alle Atome, mit Ausnahme der Wasserstoffatome, wurden mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert. Diese wurden auf idealisierte Positionen berechnet und isotrop verfeinert sofern nicht anders erwähnt. Die Abbildungen der Molekülstrukturen wurden mit dem Programm *OLEX2*<sup>[143]</sup> angefertigt.

**Kristallographische Daten von (C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>Et)AsCl<sub>2</sub>:**

(C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>Et)AsCl<sub>2</sub> kristallisiert in Form farbloser Blöcke.

Summenformel	C <sub>11</sub> H <sub>17</sub> As Cl <sub>2</sub>
Molare Masse $M/\text{g mol}^{-1}$	295.07
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Elementarzelle	$a = 14.3361(2)$ $\alpha = 90$ $b = 8.4873(1)$ $\beta = 96.424(2)$ $c = 10.4503(2)$ $\gamma = 90$
Volumen $V/\text{\AA}^3$	1263.55(3)
Formeleinheiten $Z$	4
Messtemperatur $T/\text{K}$	123(1)
Kristallgröße /mm <sup>3</sup>	0.40 x 0.20 x 0.16
Röntgenographische Dichte $\rho/\text{M gm}^{-3}$	1.551
$F(000)$	600
Absorptionskoeffizient $\mu/\text{mm}^{-1}$	7.208
Transmission $T_{\min} / T_{\max}$	0.25824 / 1.00000
Absorptionskorrektur	multi-scan
Wellenlänge $\lambda/\text{\AA}$	1.54178
Gemessene/ unabhängige Reflexe	11568
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ ( $R_{\text{int}}$ )	2206 (0.0370)
Indexbereich $hkl$	$-17 < h < 17, -10 < k < 10, -11 < l < 12$
Messbereich $\theta/^\circ$	3.10 / 66.53
Completeness ( $\theta_{\text{full}}$ )	0.992
Restraints / Parameter	0 / 132
$R_1/wR_2$ (alle Reflexe)	0.0254 / 0.0657
$R_1/wR_2$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0.0249 / 0.0649
Goodness-of-fit $S(F^2)$	1.099
Max./min. Restelektronendichte $/\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$	0.388 / -0.535

**Kristallographische Daten von 2b:**

**2b** kristallisiert in Form schwarzer Blöcke.

Summenformel	C <sub>45</sub> H <sub>58</sub> As O <sub>9</sub> P <sub>2</sub> W <sub>2</sub>
Molare Masse $M/\text{g mol}^{-1}$	1247.45
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$
Elementarzelle	$a = 15.5184(2) \quad \alpha = 90$ $b = 20.6524(3) \quad \beta = 93.377(1)$ $c = 15.5281(2) \quad \gamma = 90$
Volumen $V/\text{\AA}^3$	4967.99(12)
Formeleinheiten $Z$	4
Messtemperatur $T/\text{K}$	123(1)
Kristallgröße $/\text{mm}^3$	0.25 x 0.20 x 0.14
Röntgenographische Dichte $\rho/\text{M gm}^{-3}$	1.668
$F(000)$	2444
Absorptionskoeffizient $\mu/\text{mm}^{-1}$	10.183
Transmission $T_{\min} / T_{\max}$	0.251 / 0.422
Absorptionskorrektur	analytisch
Wellenlänge $\lambda/\text{\AA}$	1.54178
Gemessene/ unabhängige Reflexe	10842 / 4368
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ ( $R_{\text{int}}$ )	3932 (0.0315)
Indexbereich $hkl$	$-18 < h < 17, -21 < k < 24, -17 < l < 18$
Messbereich $\theta/^\circ$	3.57 / 66.69
Completeness ( $\theta_{\text{full}}$ )	0.986
Restraints / Parameter	0 / 278
$R_1/wR_2$ (alle Reflexe)	0.0444 / 0.0992
$R_1/wR_2$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0.0403 / 0.0968
Goodness-of-fit $S(F^2)$	1.068
Max./min. Restelektronendichte $/\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$	2.326 / -2.979

**Kristallographische Daten von 3b:**

Verbindung **3b** kristallisiert in Form schwarzer Blöcke. Die beiden terminalen Phosphoratome sind über zwei Positionen fehlgeordnet und wurden mit einer Besetzung von 89% zu 11% verfeinert.

Summenformel	C <sub>58</sub> H <sub>74</sub> As O <sub>9</sub> P <sub>2</sub> Co Cl <sub>6</sub> W <sub>2</sub>
Molare Masse $M/\text{g mol}^{-1}$	1691.34
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1$
Elementarzelle	$a = 11.5340(1) \quad \alpha = 90$ $b = 15.6993(2) \quad \beta = 90.422(1)$ $c = 18.5095(2) \quad \gamma = 90$
Volumen $V/\text{\AA}^3$	3351.53(6)
Formeleinheiten $Z$	2
Messtemperatur $T/\text{K}$	123(1)
Kristallgröße $/\text{mm}^3$	0.45 x 0.35 x 0.11
Röntgenographische Dichte $\rho/\text{M gm}^{-3}$	1.676
$F(000)$	1668
Absorptionskoeffizient $\mu/\text{mm}^{-1}$	4.495
Transmission $T_{\min} / T_{\max}$	0.172 / 0.615
Absorptionskorrektur	analytisch
Wellenlänge $\lambda/\text{\AA}$	0.71073
Gemessene/ unabhängige Reflexe	36562 / 18026
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ ( $R_{\text{int}}$ )	16220 (0.0293)
Indexbereich $hkl$	$-15 < h < 16, -22 < k < 22, -26 < l < 26$
Messbereich $\theta/^\circ$	3.10 / 30.54
Completeness ( $\theta_{\text{full}}$ )	0.997
Restraints / Parameter	33 / 728
$R_1/wR_2$ (alle Reflexe)	0.0356 / 0.0679
$R_1/wR_2$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0.0303 / 0.0665
Goodness-of-fit $S(F^2)$	1.002
Max./min. Restelektronendichte $/\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$	1.500 / -1.288
Flack Parameter	0.016(4)

**Kristallographische Daten von 5a:**

Verbindung **5a** kristallisiert in Form dunkelgrüner Rauten. Im Kristall findet zusätzlich zum neutralem Molekül eine zwitterionische Spezies der zu einem Anteil von 50% verfeinert wurde.

Summenformel	C <sub>46</sub> H <sub>59</sub> O <sub>9</sub> P <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> W <sub>2</sub>
Molare Masse $M/\text{g mol}^{-1}$	1287.43
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Elementarzelle	$a = 18.542(5)$ $\alpha = 90$ $b = 11.015(5)$ $\beta = 99.614(5)$ $c = 25.183(5)$ $\gamma = 90$
Volumen $V/\text{\AA}^3$	5071(3)
Formeleinheiten $Z$	4
Messtemperatur $T/\text{K}$	123(1)
Kristallgröße $/\text{mm}^3$	0.19 x 0.07 x 0.05
Röntgenographische Dichte $\rho/\text{M gm}^{-3}$	1.686
$F(000)$	2536
Absorptionskoeffizient $\mu/\text{mm}^{-1}$	10.541
Transmission $T_{\min} / T_{\max}$	0.217 / 0.631
Absorptionskorrektur	analytisch
Wellenlänge $\lambda/\text{\AA}$	1.54178
Gemessene/ unabhängige Reflexe	22144 / 8634
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ ( $R_{\text{int}}$ )	7533 (0.0242)
Indexbereich $hkl$	$-21 < h < 15, -13 < k < 12, -29 < l < 29$
Messbereich $\theta/^\circ$	2.75 / 66.65
Completeness ( $\theta_{\text{full}}$ )	0.963
Restraints / Parameter	7 / 585
$R_1/wR_2$ (alle Reflexe)	0.0330 / 0.0693
$R_1/wR_2$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0.0274 / 0.0671
Goodness-of-fit $S(F^2)$	1.036
Max./min. Restelektronendichte $/\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$	1.954 / -0.854

**Kristallographische Daten von 9b:**

Verbindung **9b** kristallisiert in Form grüner Plättchen. Das phosphorgebundene Wasserstoffatom wurde aus der Differenzfourierkarte lokalisiert und isotrop verfeinert.

Summenformel	C <sub>45</sub> H <sub>59</sub> As O <sub>9</sub> P <sub>2</sub> W <sub>2</sub>
Molare Masse $M/\text{g mol}^{-1}$	1248.46
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Elementarzelle	$a = 9.7503(3)$ $\alpha = 80.752(3)$ $b = 10.9078(4)$ $\beta = 80.828(3)$ $c = 24.5253(8)$ $\gamma = 78.210(3)$
Volumen $V/\text{\AA}^3$	2498.44(15)
Formeleinheiten $Z$	2
Messtemperatur $T/\text{K}$	123(1)
Kristallgröße $/\text{mm}^3$	0.24 x 0.16 x 0.05
Röntgenographische Dichte $\rho/\text{M gm}^{-3}$	1.660
$F(000)$	1224
Absorptionskoeffizient $\mu/\text{mm}^{-1}$	10.124
Transmission $T_{\min} / T_{\max}$	0.208 / 0.625
Absorptionskorrektur	analytisch
Wellenlänge $\lambda/\text{\AA}$	1.54178
Gemessene/ unabhängige Reflexe	19293 / 8498
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ ( $R_{\text{int}}$ )	7932 (0.0177)
Indexbereich $hkl$	$-10 < h < 11, -12 < k < 12, -28 < l < 28$
Messbereich $\theta/^\circ$	4.18 / 65.08
Completeness ( $\theta_{\text{full}}$ )	0.997
Restraints / Parameter	15 / 563
$R_1/wR_2$ (alle Reflexe)	0.0344 / 0.0734
$R_1/wR_2$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0.0314 / 0.0718
Goodness-of-fit $S(F^2)$	1.068
Max./min. Restelektronendichte $/\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$	2.957 / -1.699



**Kristallographische Daten von 10b:**

Verbindung **10b** kristallisiert in Form gelber Rauten.

Summenformel	C <sub>32</sub> H <sub>39</sub> As F K O <sub>16</sub> W <sub>2</sub>
Molare Masse $M/\text{g mol}^{-1}$	1180.33
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Elementarzelle	$a = 10.7824(2)$ $\alpha = 70.073(1)$ $b = 12.3814(2)$ $\beta = 89.417(1)$ $c = 17.8841(3)$ $\gamma = 66.996(2)$
Volumen $V/\text{\AA}^3$	2045.12(7)
Formeleinheiten $Z$	2
Messtemperatur $T/\text{K}$	123(1)
Kristallgröße $/\text{mm}^3$	0.24 x 0.09 x 0.09
Röntgenographische Dichte $\rho/\text{M gm}^{-3}$	1.917
$F(000)$	1136
Absorptionskoeffizient $\mu/\text{mm}^{-1}$	12.670
Transmission $T_{\min} / T_{\max}$	0.81864 / 1.00000
Absorptionskorrektur	multi-scan
Wellenlänge $\lambda/\text{\AA}$	1.54178
Gemessene/ unabhängige Reflexe	18539 / 7088
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ ( $R_{\text{int}}$ )	6586 (0.0258)
Indexbereich $hkl$	$-10 < h < 12, -14 < k < 14, -21 < l < 20$
Messbereich $\theta/^\circ$	4.04 / 66.58
Completeness ( $\theta_{\text{full}}$ )	0.982
Restraints / Parameter	0 / 483
$R_1/wR_2$ (alle Reflexe)	0.0217 / 0.0441
$R_1/wR_2$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0.0192 / 0.0431
Goodness-of-fit $S(F^2)$	1.048
Max./min. Restelektronendichte $/\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$	0.835 / -0.688

**Kristallographische Daten von 11B:**

Verbindung **11B** kristallisiert in Form farbloser Blöcke.

Summenformel	C <sub>32</sub> H <sub>39</sub> As Cl K O <sub>16</sub> W <sub>2</sub>
Molare Masse $M/\text{g mol}^{-1}$	1196.78
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Elementarzelle	$a = 11.1273(2)$ $\alpha = 105.887(2)$ $b = 12.2192(2)$ $\beta = 90.370(1)$ $c = 17.1911(3)$ $\gamma = 114.737(2)$
Volumen $V/\text{\AA}^3$	2022.16(7)
Formeleinheiten $Z$	2
Messtemperatur $T/\text{K}$	123(1)
Kristallgröße $/\text{mm}^3$	0.47 x 0.32 x 0.027
Röntgenographische Dichte $\rho/\text{M gm}^{-3}$	1.965
$F(000)$	1152
Absorptionskoeffizient $\mu/\text{mm}^{-1}$	6.731
Transmission $T_{\min} / T_{\max}$	0.106 / 0.265
Absorptionskorrektur	analytisch
Wellenlänge $\lambda/\text{\AA}$	0.71073
Gemessene/ unabhängige Reflexe	20384 / 9501
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ ( $R_{\text{int}}$ )	8578 (0.0364)
Indexbereich $hkl$	$-14 < h < 14, -16 < k < 16, -23 < l < 22$
Messbereich $\theta/^\circ$	3.02 / 26.00
Completeness ( $\theta_{\text{full}}$ )	0.991
Restraints / Parameter	0 / 483
$R_1/wR_2$ (alle Reflexe)	0.0318 / 0.0555
$R_1/wR_2$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0.0272 / 0.0535
Goodness-of-fit $S(F^2)$	1.048
Max./min. Restelektronendichte $/\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$	1.453 / -1.213

**Kristallographische Daten von  $[\text{W}(\text{CO})_5\text{Cl}][\text{PPh}_4]$ :**

Verbindung **11c** kristallisiert in Form gelber Rauten. Der Cl-Ligand und eine CO Gruppe sind über zwei Positionen fehlgeordnet und wurden jeweils zu 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit berechnet.

Summenformel	$\text{C}_{29} \text{H}_{20} \text{Cl} \text{O}_5 \text{P} \text{W}$
Molare Masse $M/\text{g mol}^{-1}$	698.71
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$
Elementarzelle	$a = 22.4382(9) \quad \alpha = 90$ $b = 6.8090(3) \quad \beta = 100.411(4)$ $c = 17.6462(6) \quad \gamma = 90$
Volumen $V/\text{\AA}^3$	2651.63(19)
Formeleinheiten $Z$	4
Messtemperatur $T/\text{K}$	123(1)
Kristallgröße $/\text{mm}^3$	0.45 x 0.10 x 0.09
Röntgenographische Dichte $\rho/\text{Mg m}^{-3}$	1.750
$F(000)$	1360
Absorptionskoeffizient $\mu/\text{mm}^{-1}$	9.890
Transmission $T_{\min} / T_{\max}$	0.25825 / 1.00000
Absorptionskorrektur	multi-scan
Wellenlänge $\lambda/\text{\AA}$	1.54178
Gemessene/ unabhängige Reflexe	4458 / 2418
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ ( $R_{\text{int}}$ )	2120 (0.0296)
Indexbereich $hkl$	$-27 < h < 26, -8 < k < 7, -17 < l < 21$
Messbereich $\theta/^\circ$	4.01 / 70.78
Completeness ( $\theta_{\text{full}}$ )	0.970
Restraints / Parameter	7 / 184
$R_1/wR_2$ (alle Reflexe)	0.0524 / 0.1545
$R_1/wR_2$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0.0484 / 0.1484
Goodness-of-fit $S(F^2)$	1.229
Max./min. Restelektronendichte $/\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$	1.560 / -3.342

**Kristallographische Daten von 14a:**

Verbindung **14a** kristallisiert in Form farbloser Blöcke. In der Struktur ist noch ein Molekül Toluol enthalten, das jedoch so fehlgeordnet ist, dass eine zufriedenstellende Verfeinerung nicht möglich war. Deswegen wurde diese mit Hilfe des Programms SQUEEZE behandelt.

Summenformel	C <sub>26</sub> H <sub>32</sub> N O <sub>11</sub> P W <sub>2</sub>
Molare Masse $M/\text{g mol}^{-1}$	933.18
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Elementarzelle	$a = 9.1250(3)$ $\alpha = 83.357(2)$ $b = 11.7926(3)$ $\beta = 81.771(2)$ $c = 17.5143(4)$ $\gamma = 68.616(3)$
Volumen $V/\text{\AA}^3$	1732.73(9)
Formeleinheiten $Z$	2
Messtemperatur $T/\text{K}$	123(1)
Kristallgröße $/\text{mm}^3$	0.17 x 0.12 x 0.06
Röntgenographische Dichte $\rho/\text{M gm}^{-3}$	1.789
$F(000)$	892
Absorptionskoeffizient $\mu/\text{mm}^{-1}$	12.969
Transmission $T_{\min} / T_{\max}$	0.200 / 0.505
Absorptionskorrektur	analytisch
Wellenlänge $\lambda/\text{\AA}$	1.54178
Gemessene/ unabhängige Reflexe	25708 / 6828
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ ( $R_{\text{int}}$ )	6663 (0.0186)
Indexbereich $hkl$	$-11 < h < 10$ , $-14 < k < 14$ , $-21 < l < 21$
Messbereich $\theta/^\circ$	4.04 / 73.14
Completeness ( $\theta_{\text{full}}$ )	0.983
Restraints / Parameter	0 / 380
$R_1/wR_2$ (alle Reflexe)	0.0181 / 0.0448
$R_1/wR_2$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0.0175 / 0.0442
Goodness-of-fit $S(F^2)$	1.116
Max./min. Restelektronendichte $/\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$	0.547 / -1.109

**Kristallographische Daten von 14b:**

Verbindung **14b** kristallisiert in Form farbloser Blöcke.

Summenformel	C <sub>27</sub> H <sub>34</sub> As Cl <sub>2</sub> N O <sub>11</sub> W <sub>2</sub>
Molare Masse $M/\text{g mol}^{-1}$	1062.05
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Elementarzelle	$a = 19.2811(2)$ $\alpha = 90$ $b = 16.2295(2)$ $\beta = 90.368(1)$ $c = 11.2769(1)$ $\gamma = 90$
Volumen $V/\text{\AA}^3$	3528.72(6)
Formeleinheiten $Z$	4
Messtemperatur $T/\text{K}$	123(1)
Kristallgröße $/\text{mm}^3$	0.41 x 0.29 x 0.09
Röntgenographische Dichte $\rho/\text{M gm}^{-3}$	1.999
$F(000)$	2024
Absorptionskoeffizient $\mu/\text{mm}^{-1}$	14.774
Transmission $T_{\min} / T_{\max}$	0.056 / 0.406
Absorptionskorrektur	analytisch
Wellenlänge $\lambda/\text{\AA}$	1.54178
Gemessene/ unabhängige Reflexe	20323 / 7157
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ ( $R_{\text{int}}$ )	6897 (0.0592)
Indexbereich $hkl$	$-23 < h < 23, -13 < k < 19, -14 < l < 13$
Messbereich $\theta/^\circ$	3.56 / 76.06
Completeness ( $\theta_{\text{full}}$ )	1.000
Restraints / Parameter	0 / 405
$R_1/wR_2$ (alle Reflexe)	0.0563 / 0.1502
$R_1/wR_2$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0.0540 / 0.1463
Goodness-of-fit $S(F^2)$	1.138
Max./min. Restelektronendichte $/\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$	2.927 / -2.357

**Kristallographische Daten von 15a:**

Verbindung **15a** kristallisiert in Form schwach gelber Rauten. Die stickstoffgebundenen Wasserstoffatome wurden aus der Differenzfourierkarte lokalisiert und isotrop verfeinert.

Summenformel	C <sub>32</sub> H <sub>41</sub> N Na O <sub>16</sub> P W <sub>2</sub>
Molare Masse $M/\text{g mol}^{-1}$	1117.30
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Elementarzelle	$a = 10.7632(6)$ $\alpha = 71.753(4)$ $b = 11.7869(5)$ $\beta = 76.508(5)$ $c = 17.7862(10)$ $\gamma = 67.640(4)$
Volumen $V/\text{\AA}^3$	1965.03(19)
Formeleinheiten $Z$	2
Messtemperatur $T/\text{K}$	123(1)
Kristallgröße /mm <sup>3</sup>	0.58 x 0.15 x 0.13
Röntgenographische Dichte $\rho/\text{M gm}^{-3}$	1.888
$F(000)$	1084
Absorptionskoeffizient $\mu/\text{mm}^{-1}$	11.762
Transmission $T_{\min} / T_{\max}$	0.066 / 0.345
Absorptionskorrektur	analytisch
Wellenlänge $\lambda/\text{\AA}$	1.54178
Gemessene/ unabhängige Reflexe	14564 / 6829
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ ( $R_{\text{int}}$ )	6216 (0.0526)
Indexbereich $hkl$	$-12 < h < 12, -11 < k < 14, -15 < l < 21$
Messbereich $\theta/^\circ$	4.19 / 66.68
Completeness ( $\theta_{\text{full}}$ )	0.985
Restraints / Parameter	0 / 483
$R_1/wR_2$ (alle Reflexe)	0.0433 / 0.1031
$R_1/wR_2$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0.0398 / 0.1000
Goodness-of-fit $S(F^2)$	1.077
Max./min. Restelektronendichte $/\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$	1.439 / -1.398

**Kristallographische Daten von 16b:**

Verbindung **16b** kristallisiert in Form gelber Blöcke.

Summenformel	C <sub>64</sub> H <sub>78</sub> As <sub>2</sub> N <sub>6</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>32</sub> W <sub>4</sub>
Molare Masse $M/\text{g mol}^{-1}$	2374.54
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Elementarzelle	$a = 10.9334(4)$ $\alpha = 97.281(3)$ $b = 11.4231(5)$ $\beta = 106.683(4)$ $c = 17.9023(7)$ $\gamma = 104.776(3)$
Volumen $V/\text{\AA}^3$	2022.10(16)
Formeleinheiten $Z$	1
Messtemperatur $T/\text{K}$	123.0(2)
Kristallgröße /mm <sup>3</sup>	0.20 x 0.11 x 0.10
Röntgenographische Dichte $\rho/\text{M gm}^{-3}$	1.950
$F(000)$	1144
Absorptionskoeffizient $\mu/\text{mm}^{-1}$	11.999
Transmission $T_{\min} / T_{\max}$	0.59084 / 1.00000
Absorptionskorrektur	multi-scan
Wellenlänge $\lambda/\text{\AA}$	1.54178
Gemessene/ unabhängige Reflexe	14030 / 7843
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ ( $R_{\text{int}}$ )	6848 (0.0357)
Indexbereich $hkl$	$-13 < h < 13, -11 < k < 14, -21 < l < 18$
Messbereich $\theta/^\circ$	4.10 / 73.27
Completeness ( $\theta_{\text{full}}$ )	0.998
Restraints / Parameter	0 / 501
$R_1/wR_2$ (alle Reflexe)	0.0368 / 0.0804
$R_1/wR_2$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0.0316 / 0.0782
Goodness-of-fit $S(F^2)$	0.996
Max./min. Restelektronendichte $/\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$	1.400 / -2.058

**Kristallographische Daten von 18B:**

Verbindung **18B** kristallisiert in Form gelber Blöcke.

Summenformel	C <sub>33</sub> H <sub>39</sub> As K N O <sub>16</sub> W <sub>2</sub>
Molare Masse $M/\text{g mol}^{-1}$	1187.35
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Elementarzelle	$a = 11.0794(3)$ $\alpha = 74.603(2)$ $b = 12.3366(2)$ $\beta = 89.922(2)$ $c = 17.1313(3)$ $\gamma = 65.937(2)$
Volumen $V/\text{\AA}^3$	2046.07(9)
Formeleinheiten $Z$	2
Messtemperatur $T/\text{K}$	123(1)
Kristallgröße $/\text{mm}^3$	0.58 x 0.49 x 0.22
Röntgenographische Dichte $\rho/\text{M gm}^{-3}$	1.927
$F(000)$	11544
Absorptionskoeffizient $\mu/\text{mm}^{-1}$	6.590
Transmission $T_{\min} / T_{\max}$	0.116 / 0.322
Absorptionskorrektur	analytisch
Wellenlänge $\lambda/\text{\AA}$	0.71073
Gemessene/ unabhängige Reflexe	20157 / 9465
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ ( $R_{\text{int}}$ )	8554 (0.0341)
Indexbereich $hkl$	$-15 < h < 13, -15 < k < 17, -22 < l < 23$
Messbereich $\theta/^\circ$	3.02 / 26.00
Completeness ( $\theta_{\text{full}}$ )	0.988
Restraints / Parameter	0 / 492
$R_1/wR_2$ (alle Reflexe)	0.0314 / 0.0632
$R_1/wR_2$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0.0270 / 0.0614
Goodness-of-fit $S(F^2)$	1.106
Max./min. Restelektronendichte $/\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$	0.739 / -1.221



**Kristallographische Daten von 20 und 21:**

Der Mischkristall beinhaltet die Verbindungen **20** und **21** und kristallisiert in Form oranger Rauten. Das phosphorgebundene Wasserstoffatom wurde berechnet und der Bindungsabstand auf 1.35(1) Angstroms festgelegt.

Summenformel	C <sub>30</sub> H <sub>25.89</sub> Cl <sub>0.21</sub> Co O <sub>10</sub> P W <sub>2</sub>
Molare Masse $M/\text{gmol}^{-1}$	1012.62
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	$R\bar{3}$
Elementarzelle	$a = 35.9341(5) \quad \alpha = 90$ $b = 35.9341(5) \quad \beta = 90$ $c = 13.2128(3) \quad \gamma = 120$
Volumen $V/\text{\AA}^3$	14775.4(4)
Formeleinheiten $Z$	18
Messtemperatur $T/\text{K}$	123(1)
Kristallgröße $/\text{mm}^3$	0.32 x 0.11 x 0.08
Röntgenographische Dichte $\rho/\text{Mgm}^{-3}$	2.049
$F(000)$	8641
Absorptionskoeffizient $\mu/\text{mm}^{-1}$	17.659
Transmission $T_{\min} / T_{\max}$	0.18872 / 1.00000
Absorptionskorrektur	multi-scan
Wellenlänge $\lambda/\text{\AA}$	1.54178
Gemessene/ unabhängige Reflexe	11851 / 6325
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ ( $R_{\text{int}}$ )	5587 (0.0255)
Indexbereich $hkl$	$-44 < h < 42, -40 < k < 42, -16 < l < 10$
Messbereich $\theta/^\circ$	3.63 / 73.00
Completeness ( $\theta_{\text{full}}$ )	0.962
Restraints / Parameter	62 / 361
$R_1/wR_2$ (alle Reflexe)	0.0515 / 0.1122
$R_1/wR_2$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0.0444 / 0.1066
Goodness-of-fit $S(F^2)$	1.066
Max./min. Restelektronendichte $/\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$	1.972 / -2.051

**Kristallographische Daten von 20 und 21:**

Der Mischkristall beinhaltet die Verbindungen **20** und **21** und kristallisiert in Form dunkelgelber Blöcke. Das phosphorgebundene Wasserstoffatom wurde berechnet und der Bindungsabstand auf 1.35(1) Angstroms festgelegt.

Summenformel	C <sub>30</sub> H <sub>25.43</sub> Cl <sub>0.57</sub> Co O <sub>10</sub> P W <sub>2</sub>
Molare Masse $M/\text{g mol}^{-1}$	1023.72
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Elementarzelle	$a = 9.8971(4)$ $\alpha = 89.217(3)$ $b = 10.8277(4)$ $\beta = 75.095(3)$ $c = 16.0942(5)$ $\gamma = 78.992(3)$
Volumen $V/\text{\AA}^3$	1634.86(11)
Formeleinheiten $Z$	2
Messtemperatur $T/\text{K}$	123(1)
Kristallgröße $/\text{mm}^3$	0.22 x 0.15 x 0.12
Röntgenographische Dichte $\rho/\text{Mg m}^{-3}$	2.080
$F(000)$	970
Absorptionskoeffizient $\mu/\text{mm}^{-1}$	18.006
Transmission $T_{\min} / T_{\max}$	0.34581 / 1.00000
Absorptionskorrektur	multi-scan
Wellenlänge $\lambda/\text{\AA}$	1.54178
Gemessene/ unabhängige Reflexe	11329 / 6329
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ ( $R_{\text{int}}$ )	6067 (0.0282)
Indexbereich $hkl$	$-11 < h < 12, -13 < k < 13, -16 < l < 19$
Messbereich $\theta/^\circ$	4.16 / 73.08
Completeness ( $\theta_{\text{full}}$ )	0.965
Restraints / Parameter	13 / 412
$R_1/wR_2$ (alle Reflexe)	0.0409 / 0.1017
$R_1/wR_2$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0.0394 / 0.1005
Goodness-of-fit $S(F^2)$	1.100
Max./min. Restelektronendichte $/\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$	2.569 / -2.539

**Kristallographische Daten von 19, 20 und 21:**

Der Mischkristall beinhaltet die Verbindungen **19**, **20** und **21** kristallisiert in Form oranger Plättchen. Das phosphorgebundene Wasserstoffatom wurde berechnet und der Bindungsabstand auf 1.35(1) Angstroms festgelegt.

Summenformel	C <sub>30</sub> H <sub>25.25</sub> Co O <sub>10</sub> P W <sub>2</sub>
Molare Masse $M/\text{gmol}^{-1}$	1003.38
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Elementarzelle	$a = 9.1967(1) \quad \alpha = 90$ $b = 30.2845(3) \quad \beta = 98.012(1)$ $c = 11.6826(1) \quad \gamma = 90$
Volumen $V/\text{\AA}^3$	3222.05(6)
Formeleinheiten $Z$	4
Messtemperatur $T/\text{K}$	123(1)
Kristallgröße $/\text{mm}^3$	0.10 x 0.08 x 0.01
Röntgenographische Dichte $\rho/\text{Mgm}^{-3}$	2.067
$F(000)$	1892
Absorptionskoeffizient $\mu/\text{mm}^{-1}$	17.831
Transmission $T_{\min} / T_{\max}$	0.26288 / 1.00000
Absorptionskorrektur	multi-scan
Wellenlänge $\lambda/\text{\AA}$	1.54178
Gemessene/ unabhängige Reflexe	40923 / 6429
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ ( $R_{\text{int}}$ )	6172 (0.0398)
Indexbereich $hkl$	$-11 < h < 11, -37 < k < 37, -14 < l < 14$
Messbereich $\theta/^\circ$	4.09 / 73.17
Completeness ( $\theta_{\text{full}}$ )	0.993
Restraints / Parameter	4 / 465
$R_1/wR_2$ (alle Reflexe)	0.0346 / 0.0756
$R_1/wR_2$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0.0330 / 0.0747
Goodness-of-fit $S(F^2)$	1.143
Max./min. Restelektronendichte $/\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$	1.656 / -1.503

**Kristallographische Daten von 26:**

Verbindung **26** kristallisiert in Form farbloser Blöcke. Das phosphorgebundene Wasserstoffatom wurde aus der Differenzfourierkarte lokalisiert und isotrop verfeinert

Summenformel	C <sub>71</sub> H <sub>59</sub> O <sub>20</sub> P <sub>4</sub> W <sub>4</sub>
Molare Masse $M/\text{g mol}^{-1}$	2091.42
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Elementarzelle	$a = 9.8756(3)$ $\alpha = 101.612(3)$ $b = 11.6646(4)$ $\beta = 94.675(3)$ $c = 16.5229(6)$ $\gamma = 96.722(3)$
Volumen $V/\text{\AA}^3$	1840.75(11)
Formeleinheiten $Z$	1
Messtemperatur $T/\text{K}$	123(1)
Kristallgröße /mm <sup>3</sup>	0.39 x 0.15 x 0.07
Röntgenographische Dichte $\rho/\text{M gm}^{-3}$	1.887
$F(000)$	1001
Absorptionskoeffizient $\mu/\text{mm}^{-1}$	12.670
Transmission $T_{\min} / T_{\max}$	0.110 / 0.496
Absorptionskorrektur	analytisch
Wellenlänge $\lambda/\text{\AA}$	1.54178
Gemessene/ unabhängige Reflexe	20359 / 6387
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ ( $R_{\text{int}}$ )	5912 (0.0598)
Indexbereich $hkl$	$-9 < h < 11, -13 < k < 13, -19 < l < 19$
Messbereich $\theta/^\circ$	3.91 / 66.51
Completeness ( $\theta_{\text{full}}$ )	0.983
Restraints / Parameter	0 / 461
$R_1/wR_2$ (alle Reflexe)	0.0376 / 0.0887
$R_1/wR_2$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0.0347 / 0.0862
Goodness-of-fit $S(F^2)$	1.061
Max./min. Restelektronendichte $/\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$	1.680 / -1.096

**Kristallographische Daten von 27:**

Verbindung **27** kristallisiert in Form brauner Blöcke. In der Struktur ist ein Molekül Hexan enthalten, das jedoch so fehlgeordnet ist, dass eine zufriedenstellende Verfeinerung nicht möglich war. Aus diesem Grund wurde dieses mit Hilfe des Programms SQUEEZE behandelt.

Summenformel	C <sub>82</sub> H <sub>119</sub> Na Nb O <sub>21</sub> P <sub>4</sub> W <sub>2</sub>
Molare Masse $M/\text{g mol}^{-1}$	2048.24
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Elementarzelle	$a = 15.5700(3)$ $\alpha = 78.198(1)$ $b = 16.0909(3)$ $\beta = 86.176(1)$ $c = 18.4744(3)$ $\gamma = 87.037(1)$
Volumen $V/\text{\AA}^3$	4517.13(14)
Formeleinheiten $Z$	2
Messtemperatur $T/\text{K}$	123(1)
Kristallgröße $/\text{mm}^3$	0.56 x 0.46 x 0.37
Röntgenographische Dichte $\rho/\text{M gm}^{-3}$	1.506
$F(000)$	2078
Absorptionskoeffizient $\mu/\text{mm}^{-1}$	6.880
Transmission $T_{\min} / T_{\max}$	0.121 / 0.311
Absorptionskorrektur	analytisch
Wellenlänge $\lambda/\text{\AA}$	1.54178
Gemessene/ unabhängige Reflexe	48920 / 17877
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ ( $R_{\text{int}}$ )	17122 (0.0560)
Indexbereich $hkl$	$-16 < h < 19$ , $-19 < k < 19$ , $-22 < l < 22$
Messbereich $\theta/^\circ$	2.81 / 74.10
Completeness ( $\theta_{\text{full}}$ )	1.000
Restraints / Parameter	735 / 1137
$R_1/wR_2$ (alle Reflexe)	0.0498 / 0.1303
$R_1/wR_2$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0.0483 / 0.1288
Goodness-of-fit $S(F^2)$	1.067
Max./min. Restelektronendichte $/\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$	1.713 / -2.994

**Kristallographische Daten von 28b:**

Verbindung **28b** kristallisiert in Form farbloser Blöcke. Die phosphorgebundenen Wasserstoffatome wurden aus der Differenzfourierkarte lokalisiert und isotrop verfeinert

Summenformel	C <sub>30</sub> H <sub>33</sub> As O <sub>10</sub> P <sub>2</sub> W <sub>2</sub>
Molare Masse $M/\text{g mol}^{-1}$	1058.11
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Elementarzelle	$a = 9.8692(5)$ $\alpha = 80.608(4)$ $b = 12.9844(6)$ $\beta = 72.490(4)$ $c = 15.2994(6)$ $\gamma = 69.895(4)$
Volumen $V/\text{\AA}^3$	1751.86(15)
Formeleinheiten $Z$	2
Messtemperatur $T/\text{K}$	123(1)
Kristallgröße /mm <sup>3</sup>	0.31 x 0.20 x 0.11
Röntgenographische Dichte $\rho/\text{M gm}^{-3}$	2.006
$F(000)$	1008
Absorptionskoeffizient $\mu/\text{mm}^{-1}$	14.317
Transmission $T_{\min} / T_{\max}$	0.069 / 0.320
Absorptionskorrektur	analytisch
Wellenlänge $\lambda/\text{\AA}$	1.54178
Gemessene/ unabhängige Reflexe	28010 / 6116
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ ( $R_{\text{int}}$ )	5679 (0.0436)
Indexbereich $hkl$	$-11 < h < 11, -15 < k < 15, -18 < l < 18$
Messbereich $\theta/^\circ$	3.04 / 66.64
Completeness ( $\theta_{\text{full}}$ )	0.985
Restraints / Parameter	1 / 424
$R_1/wR_2$ (alle Reflexe)	0.0269 / 0.0631
$R_1/wR_2$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0.0243 / 0.0611
Goodness-of-fit $S(F^2)$	1.051
Max./min. Restelektronendichte $/\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$	1.042 / -1.171

**Kristallographische Daten von 30a:**

Verbindung **28b** kristallisiert in Form farbloser Blöcke. Die phosphorgebundenen Wasserstoffatome wurden aus der Differenzfourierkarte lokalisiert und isotrop verfeinert.

Summenformel	$C_{20} H_{17} O_{10} P_3 W_2$
Molare Masse $M/\text{g mol}^{-1}$	877.93
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Elementarzelle	$a = 9.4184(5)$ $a = 71.461(5)$ $b = 10.4395(5)$ $\beta = 89.764(4)$ $c = 15.6135(8)$ $\gamma = 64.716(5)$
Volumen $V/\text{\AA}^3$	1300.46(14)
Formeleinheiten $Z$	2
Messtemperatur $T/\text{K}$	123(1)
Kristallgröße $/\text{mm}^3$	0.08 x 0.06 x 0.03
Röntgenographische Dichte $\rho/\text{Mg m}^{-3}$	2.242
$F(000)$	820
Absorptionskoeffizient $\mu/\text{mm}^{-1}$	18.315
Transmission $T_{\min} / T_{\max}$	0.362 / 0.638
Absorptionskorrektur	analytisch
Wellenlänge $\lambda/\text{\AA}$	1.54178
Gemessene/ unabhängige Reflexe	8886 / 4805
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ ( $R_{\text{int}}$ )	3975 (0.0508)
Indexbereich $hkl$	$-7 < h < 11, -12 < k < 12, -19 < l < 16$
Messbereich $\theta/^\circ$	4.86 / 70.78
Completeness ( $\theta_{\text{full}}$ )	0.960
Restraints / Parameter	2 / 327
$R_1/wR_2$ (alle Reflexe)	0.0556 / 0.1263
$R_1/wR_2$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0.0457 / 0.1179
Goodness-of-fit $S(F^2)$	1.051
Max./min. Restelektronendichte $/\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$	1.178 / -2.646

**Kristallographische Daten von 33:**

Verbindung **33** kristallisiert in Form grüner Rauten.

Summenformel	C <sub>17</sub> H <sub>13</sub> As N <sub>2</sub> O <sub>10</sub> W <sub>2</sub>
Molare Masse $M/\text{g mol}^{-1}$	847.89
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Elementarzelle	$a = 9.2830(2)$ $\alpha = 90$ $b = 17.3254(3)$ $\beta = 105.186(2)$ $c = 15.5351(3)$ $\gamma = 90$
Volumen $V/\text{\AA}^3$	2411.29(8)
Formeleinheiten $Z$	4
Messtemperatur $T/\text{K}$	123(1)
Kristallgröße /mm <sup>3</sup>	0.61 x 0.19 x 0.08
Röntgenographische Dichte $\rho/\text{M gm}^{-3}$	2.336
$F(000)$	1560
Absorptionskoeffizient $\mu/\text{mm}^{-1}$	19.378
Transmission $T_{\min} / T_{\max}$	0.01130 / 1.00000
Absorptionskorrektur	multi-scan
Wellenlänge $\lambda/\text{\AA}$	1.54178
Gemessene/ unabhängige Reflexe	12987 / 4714
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ ( $R_{\text{int}}$ )	4314 (0.0788)
Indexbereich $hkl$	$-11 < h < 9, -16 < k < 21, -19 < l < 15$
Messbereich $\theta/^\circ$	3.90 / 73.27
Completeness ( $\theta_{\text{full}}$ )	0.974
Restraints / Parameter	0 / 293
$R_1/wR_2$ (alle Reflexe)	0.0702 / 0.1914
$R_1/wR_2$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0.0668 / 0.1876
Goodness-of-fit $S(F^2)$	1.076
Max./min. Restelektronendichte $/\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$	4.927 / -1.388



**Kristallographische Daten von 34:**

Verbindung **34** kristallisiert in Form oranger Blöcke.

Summenformel	C <sub>49</sub> H <sub>42</sub> As <sub>2</sub> O <sub>20</sub> W <sub>4</sub>
Molare Masse $M/\text{g mol}^{-1}$	1836.03
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Elementarzelle	$a = 9.1945(4)$ $\alpha = 96.683(4)$ $b = 10.3656(5)$ $\beta = 95.653(4)$ $c = 15.7114(7)$ $\gamma = 110.025(4)$
Volumen $V/\text{\AA}^3$	1381.87(12)
Formeleinheiten $Z$	1
Messtemperatur $T/\text{K}$	123(1)
Kristallgröße /mm <sup>3</sup>	0.17 x 0.11 x 0.08
Röntgenographische Dichte $\rho/\text{M gm}^{-3}$	2.206
$F(000)$	858
Absorptionskoeffizient $\mu/\text{mm}^{-1}$	16.955
Transmission $T_{\min} / T_{\max}$	0.198 / 0.478
Absorptionskorrektur	analytisch
Wellenlänge $\lambda/\text{\AA}$	1.54178
Gemessene/ unabhängige Reflexe	10355 / 5591
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ ( $R_{\text{int}}$ )	5122 (0.0355)
Indexbereich $hkl$	$-10 < h < 11, -13 < k < 10, -19 < l < 18$
Messbereich $\theta/^\circ$	4.60 / 76.56
Completeness ( $\theta_{\text{full}}$ )	0.963
Restraints / Parameter	73 / 376
$R_1/wR_2$ (alle Reflexe)	0.0406 / 0.1088
$R_1/wR_2$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0.0375 / 0.1057
Goodness-of-fit $S(F^2)$	1.076
Max./min. Restelektronendichte $/\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$	0.999 / -1.386

**Kristallographische Daten von 35:**

Verbindung **35** kristallisiert in Form oranger Prismen. Das Wasserstoffatom am Carben-Kohlenstoffatom wurde lokalisiert und isotrop verfeinert. In der Struktur sind noch 1,5 Moleküle Toluol enthalten, die jedoch fehlgeordnet sind, dass eine zufriedenstellende Verfeinerung nicht möglich war. Deswegen wurden diese mit Hilfe des Programms SQUEEZE behandelt.

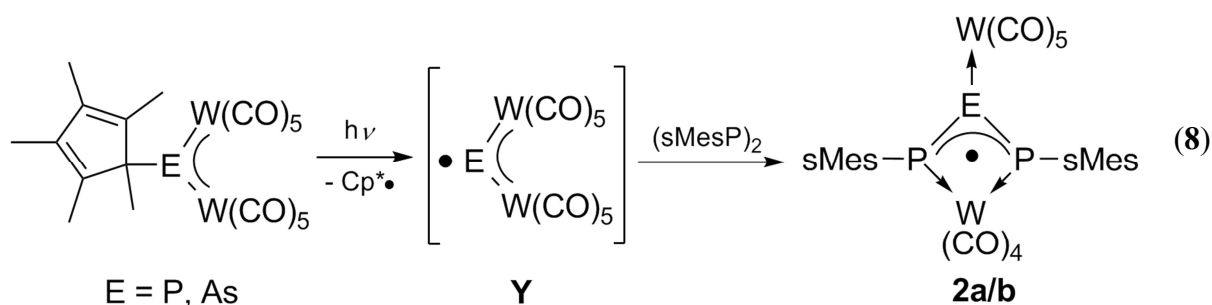
Summenformel	C <sub>31</sub> H <sub>26</sub> O <sub>10</sub> P Ta W <sub>2</sub>
Molare Masse $M/\text{g mol}^{-1}$	1138.12
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Elementarzelle	$a = 9.3672(9)$ $a = 93.998(13)$ $b = 13.4354(13)$ $\beta = 98.803(13)$ $c = 16.728(2)$ $\gamma = 91.485(11)$
Volumen $V/\text{\AA}^3$	2074.0(4)
Formeleinheiten $Z$	2
Messtemperatur $T/\text{K}$	123(1)
Kristallgröße /mm <sup>3</sup>	0.16 x 0.12 x 0.10
Röntgenographische Dichte $\rho/\text{M gm}^{-3}$	1.822
$F(000)$	1056
Absorptionskoeffizient $\mu/\text{mm}^{-1}$	8.246
Transmission $T_{\min} / T_{\max}$	0.2310 / 0.3245
Absorptionskorrektur	analytisch
Wellenlänge $\lambda/\text{\AA}$	0.71073
Gemessene/ unabhängige Reflexe	20934 / 7495
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ ( $R_{\text{int}}$ )	4521 (0.0956)
Indexbereich $hkl$	$-11 < h < 11, -16 < k < 16, -20 < l < 20$
Messbereich $\theta/^\circ$	2.03 / 25.84
Completeness ( $\theta_{\text{full}}$ )	0.934
Restraints / Parameter	0 / 410
$R_1/wR_2$ (alle Reflexe)	0.0838 / 0.1235
$R_1/wR_2$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0.0520 / 0.1158
Goodness-of-fit $S(F^2)$	0.834
Max./min. Restelektronendichte $/\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$	2.253 / -0.770

## 6 Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, sowohl Eigenschaften und Redoxverhalten der radikalischen Verbindungen  $[(\text{CO})_5\text{W}(\mu, \eta^1: \eta^1: \eta^1\text{-P}_2\text{E}(\text{sMes})_2)\text{W}(\text{CO})_4]$  ( $\text{E} = \text{P}$  (**2a**),  $\text{As}$  (**2b**)), als auch das Reaktionsverhalten der verbrückenden Pentelidenkomplexe  $[\text{Cp}^*\text{E}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  ( $\text{E} = \text{P}$  (**1a**),  $\text{As}$  (**1b**)) mit nukleophilen Reagenzien genauer zu untersuchen. Dabei erwiesen sich die Umsetzungen mit kleinen ionischen Verbindungen, einem  $\text{P}_n$ -Ligandkomplex,  $\text{Cp}^*\text{PH}_2$  und verschiedener Carbene und deren schwereren Homologen als erfolgreich.

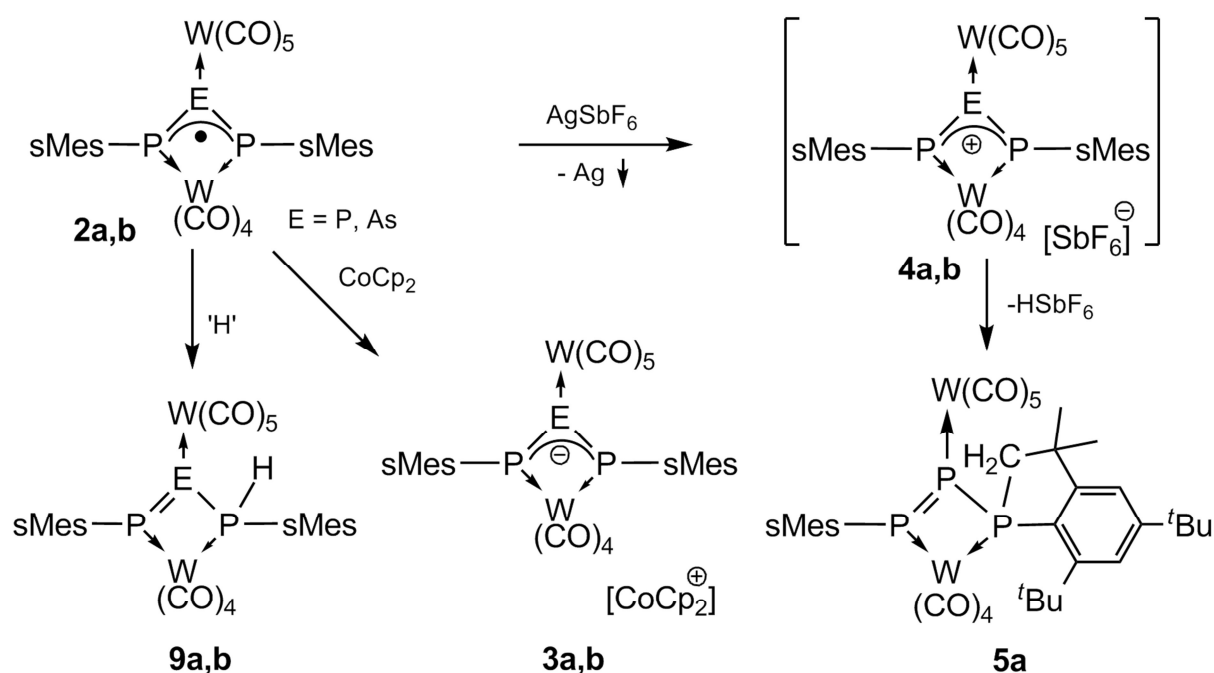
### 6.1 Eigenschaften und Reaktivität der radikalischen Verbindungen $[(\text{CO})_5\text{W}(\mu, \eta^1: \eta^1: \eta^1\text{-P}_2\text{E}(\text{sMes})_2)\text{W}(\text{CO})_4]$ ( $\text{E} = \text{P}, \text{As}$ )

Der erste Abschnitt der Arbeit behandelt die Eigenschaften und Reaktivität der radikalischen Verbindungen  $[(\text{CO})_5\text{W}(\mu, \eta^1: \eta^1: \eta^1\text{-P}_2\text{E}(\text{sMes})_2)\text{W}(\text{CO})_4]$  (**2a/b**), welche durch Photolyse des Phosphiniden- bzw. Arsinidenkomplexes in Gegenwart von  $(\text{sMes})\text{P}=\text{P}(\text{sMes})$  dargestellt wurden.<sup>[68]</sup>



Die photolytische Aktivierung der Pentelidenkomplexe **1a,b** führt zur Insertion der radikalischen Intermediate **Y** in die  $\text{P}=\text{P}$ -Doppelbindung von  $(\text{sMes})\text{P}=\text{P}(\text{sMes})$ , bei dem das ungepaarte Elektron im gebildeten Hetero-Allylsystem (**2a/b**) stabilisiert wird (Gleichung (8)). Die berechneten SOMOs und die entsprechende Spindichtevertellung zeigen, dass das ungepaarte Elektron in beiden Verbindungen gleichmäßig über beide, terminalen Phosphoratome verteilt ist. Diese Annahme wird durch die Aufspaltungsmuster der jeweiligen ESR Spektren bestätigt.

Bei der dünnschichtchromatographischen Aufarbeitung entstehen durch Hydrolyse die protonierten Derivate der Radikale  $[(\text{CO})_5\text{W}(\mu, \eta^1: \eta^1: \eta^1\text{-P}_2\text{EH}(\text{sMes})_2)\text{W}(\text{CO})_4]$  (**9a/b**). Diese Nebenreaktion kann jedoch durch Trocknen der DC-Platten weitgehend unterdrückt werden. Die Reduktion dieser Radikale mit  $\text{Cp}_2\text{Co}$  führt zu den stabilen Anionen  $[(\text{CO})_5\text{W}(\mu, \eta^1: \eta^1: \eta^1\text{-P}_2\text{E}(\text{sMes})_2)\text{W}(\text{CO})_4][\text{Cp}_2\text{Co}]$  (**3a/b**), während die Oxidation mit  $\text{AgSbF}_6$  zu den kationischen Derivaten (**4a,b**) führt, die nur bei tiefen Temperaturen stabil sind (Schema 19). Das kationische Phosphorderviat reagiert beim Erwärmen unter CH-Aktivierung zu  $[(\text{CO})_5\text{W}(\mu, \eta^1: \eta^1: \eta^1\text{-P}_3(\text{sMes})(\text{C}_6\text{H}_2^t\text{Bu}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2)\text{W}(\text{CO})_4)]$  (**5a**), bei dem vermutlich unter  $\text{H}^+$ -Abspaltung ein terminales Phosphoratom in eine C–H-Bindung der Methylgruppe des sMes-Liganden insertiert. Diese Reaktion wird für das Arsenderivat nicht beobachtet, da sich der kationische Komplex viel schneller als **4a** in  $\{(\text{sMes})\text{PH}_2[\text{W}(\text{CO})_5]\}$  und weitere nicht identifizierbare Produkte zersetzt.

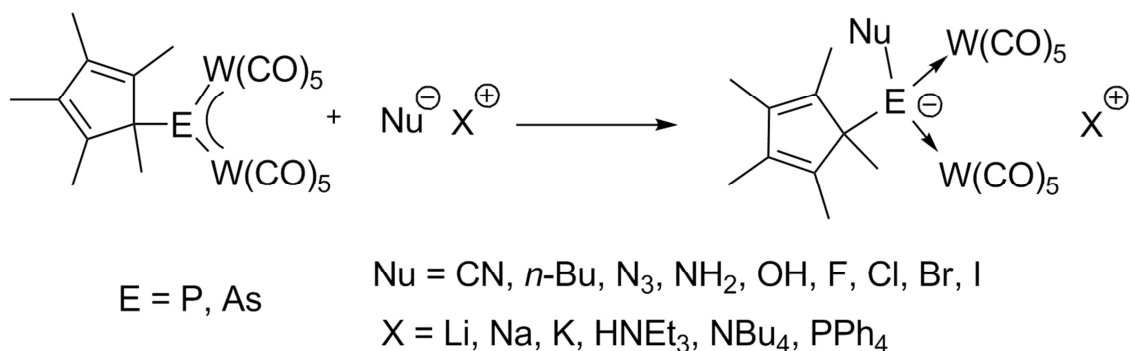


**Schema 19:** Übersicht zur Reaktivität von  $[(\text{CO})_5\text{W}(\mu, \eta^1: \eta^1: \eta^1\text{-P}_2\text{E}(\text{sMes})_2)\text{W}(\text{CO})_4]$  (E = P, As).

## 6.2 Umsetzungen von $[\text{Cp}^*\text{E}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ ( $\text{E} = \text{P}, \text{As}$ ) mit verschiedenen Nukleophilen

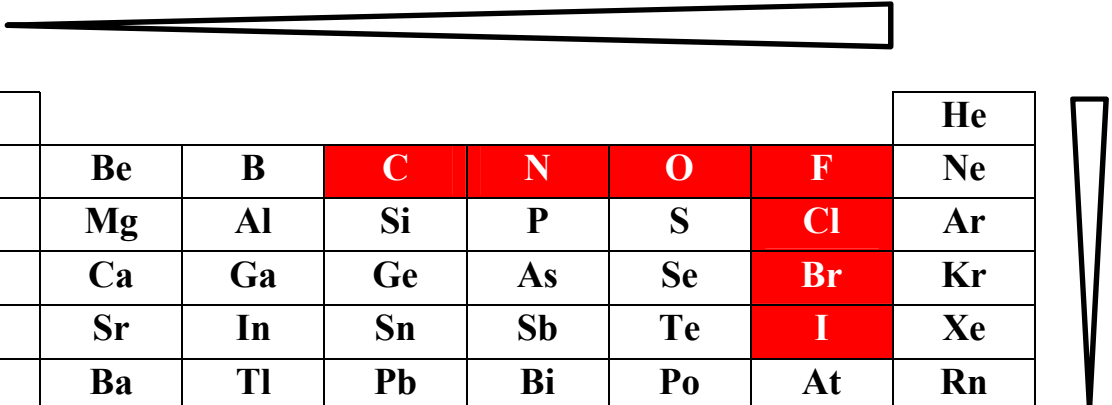
Der zweite Teil der Arbeit behandelt die Reaktivität der Pentelidenkomplexe mit verschiedenen Nukleophilen. Theoretische Rechnungen zeigen, dass das LUMO des Phosphinidenkomplexes **1a** hauptsächlich am leeren p-Orbital des Phosphoratoms lokalisiert ist, weshalb verschiedene Nukleophile mit den Pentelidenkomplexen Lewis-Säure/Base-Addukte bilden (Schema 20).<sup>[45]</sup>

Die ausgewählten Nukleophile geben eine Übersicht, wo sich die Grenzen der Stabilität dieses Systems befinden und welche Addukte Folgereaktionen zeigen. Die Stabilität dieser Addukte ist bei den Arsinidenkomplexen im Vergleich zu den Phosphorderivaten deutlich höher, da die Lewis-Azidität des Arsens größer ist. Grundsätzlich lässt sich die Aussage treffen, je stärker das Nukleophil desto stabiler ist das Addukt. Deshalb sind auch die Addukte mit den anionischen Nukleophilen der Elemente der zweiten Periode bei Raumtemperatur stabil und isolierbar. Zur Abklärung der Stabilität innerhalb einer Gruppe wurden die Halogene verwendet.



**Schema 20:** Lewis-Säure/Base-Addukte mit verschiedenen Nukleophilen.

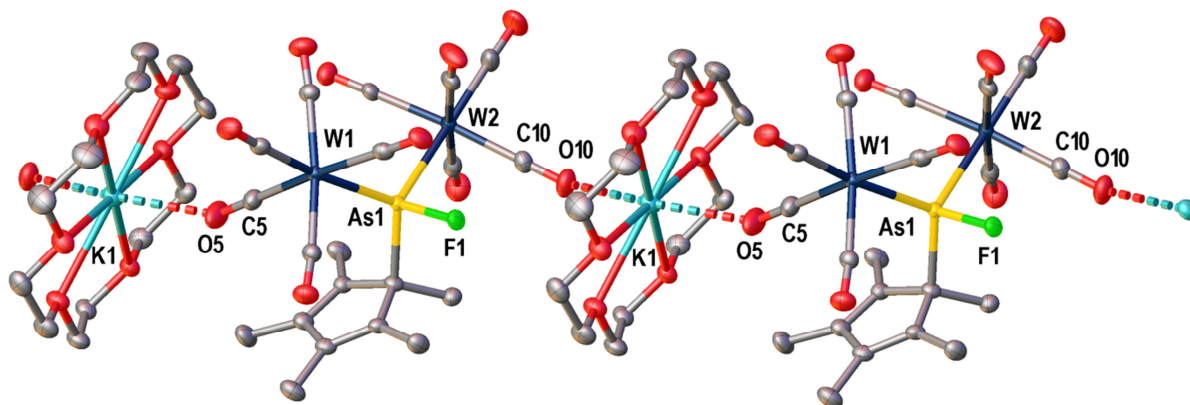
Dabei sind die Addukte von Fluorid und Chlorid bei Raumtemperatur stabil, während dies bei Bromid nur noch auf den Arsinidenkomplex zutrifft. Für das Iodid sind die Addukte nur noch bei tiefen Temperaturen in den NMR Spektren detektierbar, weil sie sich bei 0°C unter Abspaltung von  $[\text{W}(\text{CO})_5\text{I}]^-$  zersetzen.



<b>H</b>							<b>He</b>
<b>Li</b>	<b>Be</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>N</b>	<b>O</b>	<b>F</b>	<b>Ne</b>
<b>Na</b>	<b>Mg</b>	<b>Al</b>	<b>Si</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>Cl</b>	<b>Ar</b>
<b>K</b>	<b>Ca</b>	<b>Ga</b>	<b>Ge</b>	<b>As</b>	<b>Se</b>	<b>Br</b>	<b>Kr</b>
<b>Rb</b>	<b>Sr</b>	<b>In</b>	<b>Sn</b>	<b>Sb</b>	<b>Te</b>	<b>I</b>	<b>Xe</b>
<b>Cs</b>	<b>Ba</b>	<b>Tl</b>	<b>Pb</b>	<b>Bi</b>	<b>Po</b>	<b>At</b>	<b>Rn</b>

**Schema 21:** Ausschnitt des Periodensystems der Elemente (Hauptgruppen) mit den Tendenzen für die Stabilität der Lewis-Säure/Base-Addukte. Die rot hinterlegten Elemente repräsentieren die Donoratome der verwendeten Nukleophile.

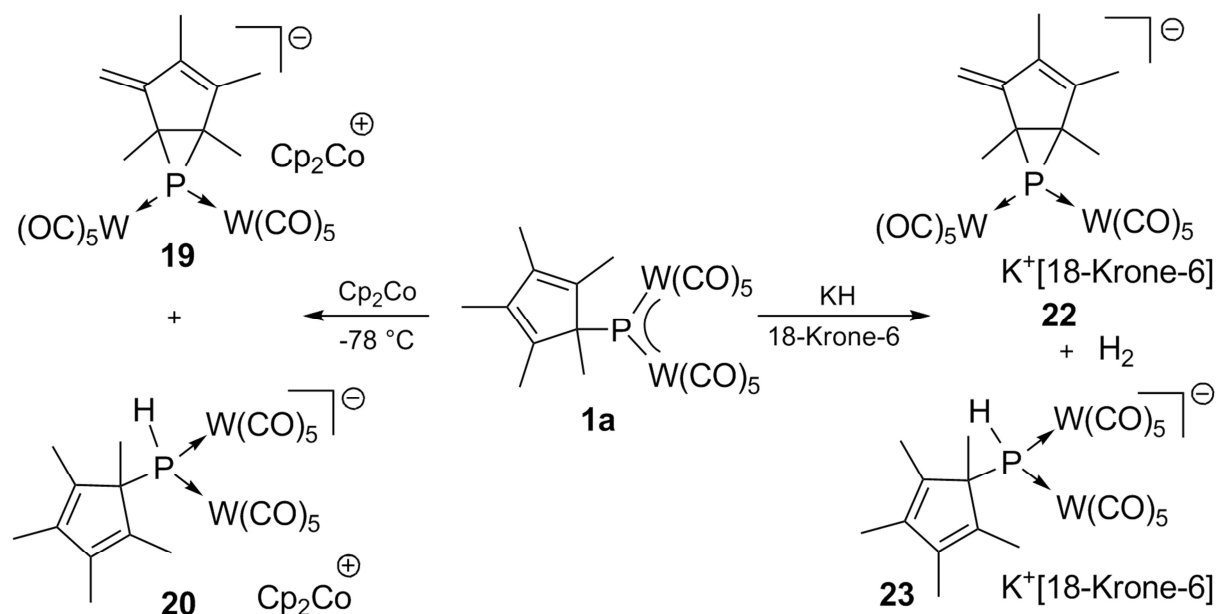
Eine Möglichkeit, diese Addukte in kristalliner Form mit guter Ausbeute zu isolieren, ist die Verwendung von Alkalimetallkationen mit Zusatz von 18-Krone-6. Dabei bilden sich 1D-Polymere, die gut kristallisieren und trotzdem in THF oder  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wieder löslich sind (Abbildung 42).



**Abbildung 42:** Molekülstruktur von **10b** im Kristall als Beispiel für ein 1D-Polymer dieser Substanzklasse.

Die Umsetzung des Phosphinidenkomplexes **1a** mit KH führt zu zwei unterschiedlichen Produkten. Zum einen wird das erwartete Addukt **23** gebildet und zum anderen reagiert das Hydrid als Base unter  $\text{H}_2$ -Eliminierung (Schema 22). Dabei wird ein Proton einer Methylgruppe des  $\text{Cp}^*$ -Substituenten entfernt. Die entstandene negative Ladung wird über

den Cp\*-Substituenten mesomeriestabilisiert. Durch einen intramolekularen nukleophilen Angriff bildet sich ausschließlich ein dreigliedriger Ring (**22**).

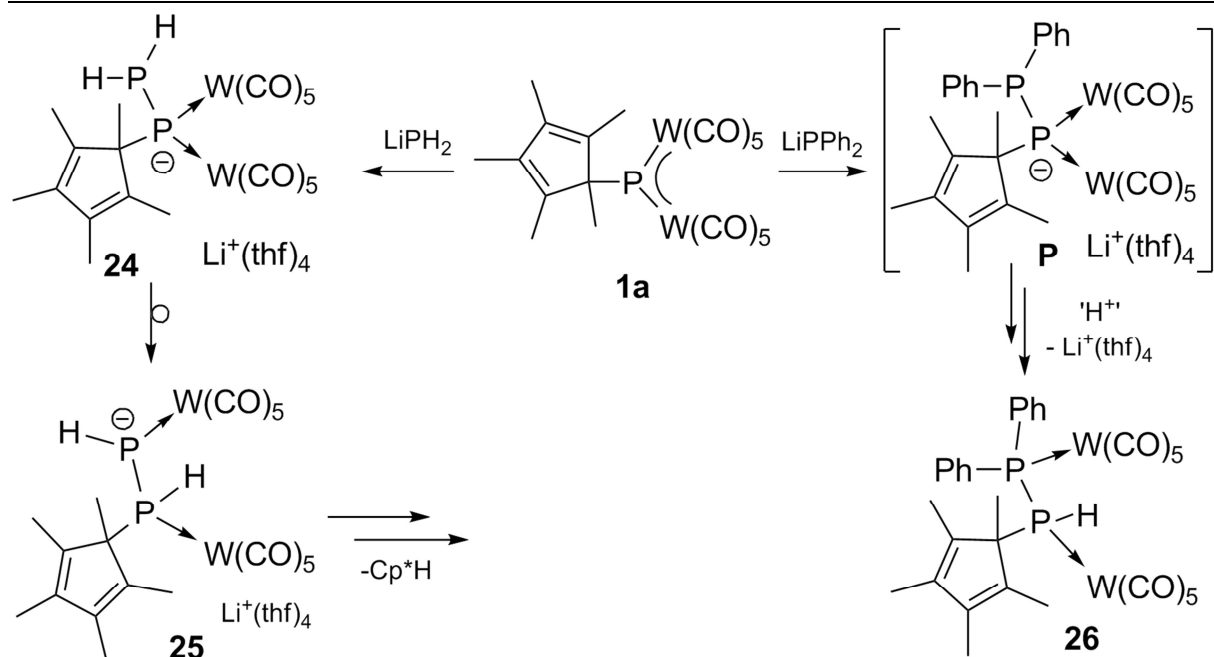


**Schema 22:** Umsetzung von **1a** mit  $\text{Cp}_2\text{Co}$  bzw.  $\text{KH}$ .

Ähnliche Produkte beobachtet man bei der Umsetzung von **1a/b** mit  $\text{Cp}_2\text{Co}$  (Schema 22). Hier bildet sich im ersten Schritt ein Radikalanion, welches intermolekular, auf radikalischen Mechanismus basierend, zu denselben Anionen (**19** bzw. **20**) mit unterschiedlichem Kation reagiert.

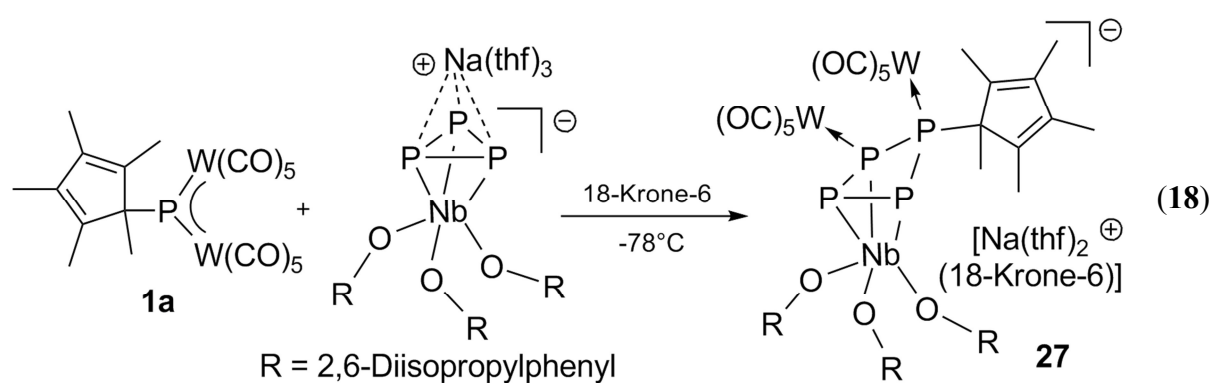
Als einziges Nukleophil zeigt  $\text{LiPH}_2$  eine Folgereaktion. Dabei kommt es nach der Bildung des erwarteten Lewis-Säure/Base-Addukts (**24**) zu einer Umlagerungsreaktion bei der Verbindung **25** gebildet wird. Durch eine anschließende Hydrophosphanierungsreaktion am Cp\*-Substituenten kommt es vermutlich zu einer Retro-Diels-Alder-Reaktion bei der der Cp\*-Substituent abgespalten wird (Schema 23). Dieser wurde durch  $^1\text{H-NMR}$  Spektroskopie in der Reaktionslösung nachgewiesen. Die durch die anschließenden Folgereaktionen gebildeten Produkte konnten aufgrund der geringen Selektivität und Löslichkeit nicht weiter charakterisiert werden.

Diese Hydrophosphanierungsreaktion findet durch die Verwendung von  $\text{LiPPh}_2$  nicht statt, da kein  $\beta$ -ständiges, phosphorgebundenes Proton mehr vorhanden ist. Damit wird die Abspaltung des Cp\*-Substituenten verhindert. Da die Reaktion nicht sehr selektiv ist, konnte die Protonenquelle nicht identifiziert werden, welche nötig ist um das Intermediat **P** in **26** zu überführen (Schema 23).



**Schema 23:** Umsetzung von **1a** mit lithiierten Phosphanen.

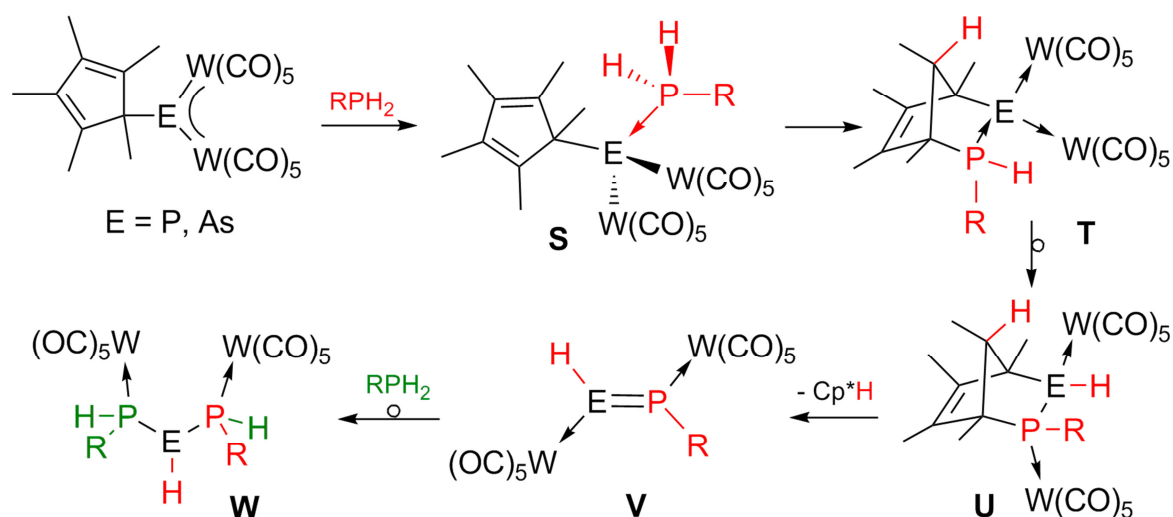
Da phosphorhaltige Nukleophile Folgereaktionen zeigen, wurde der ionische Komplex [Na(thf)<sub>3</sub>][P<sub>3</sub>Nb(ODipp)<sub>3</sub>] (Dipp = Diisopropylphenyl) für weitere Untersuchungen verwendet. Bei der Reaktion mit dem Phosphinidenkomplex **1a** bildet sich der Komplex **27**. Das Phosphinidenphosphoratoms insertiert dabei in eine Bindung des P<sub>3</sub>-Rings, wobei zusätzlich eine W(CO)<sub>5</sub>-Umlagerung stattfindet (Gleichung (18)).





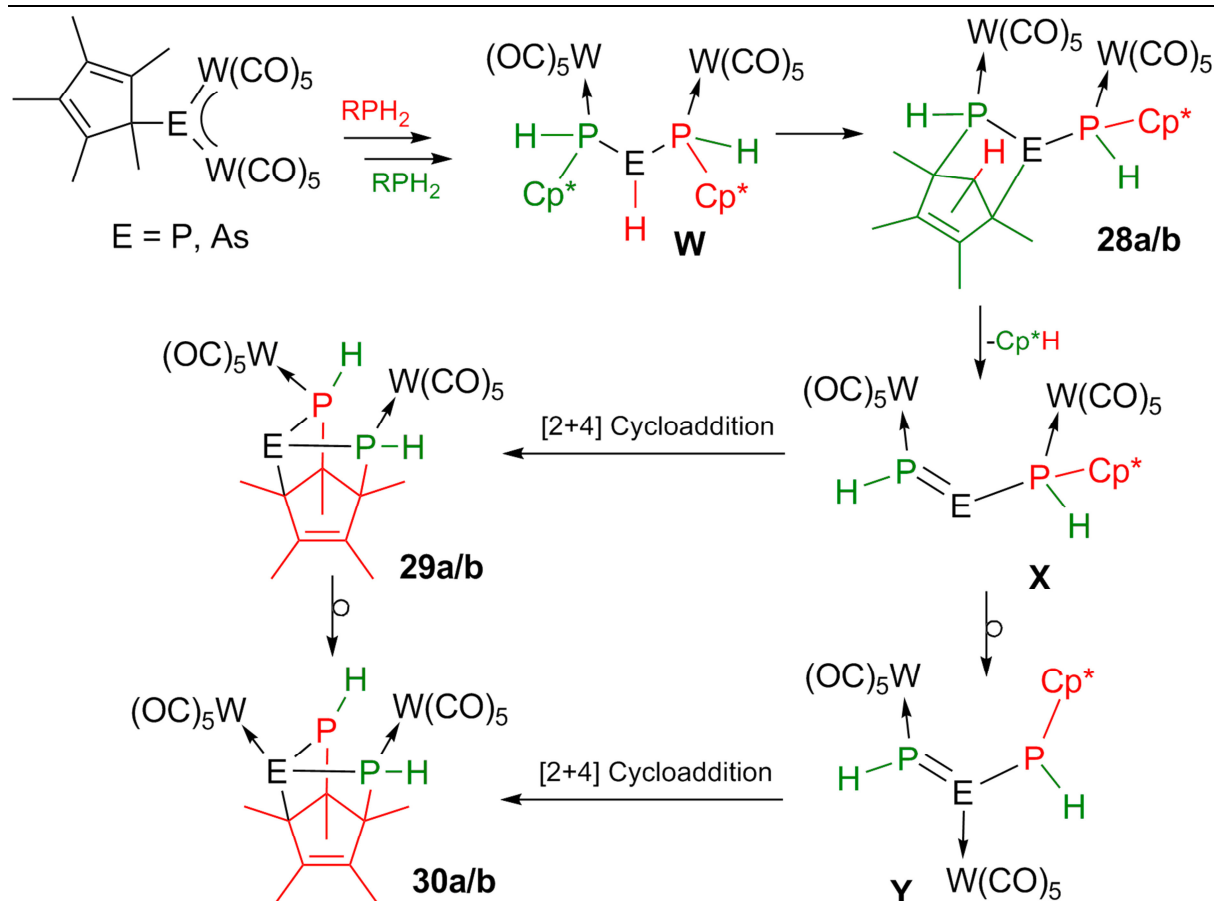
## 6.3 Reaktivität von $[\text{Cp}^*\text{E}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ ( $\text{E} = \text{P}, \text{As}$ ) gegenüber $\text{Cp}^*\text{PH}_2$

Ein weiterer Teil der Arbeit behandelt die Umsetzung von  $\text{Cp}^*\text{PH}_2$  mit den Pentelidenkomplexen **1a** und **1b**. Im Arbeitskreis wurden bereits Umsetzungen von verschiedenen primären Phosphanen durchgeführt.<sup>[65]</sup> Dabei beobachtet man zuerst eine Addition des primären Phosphans an das Lewis-Azide Pentelidenatom. Das entstandene Lewis-Säure/Base-Addukt (**S**) reagiert in einer intramolekularen Hydrophosphanierungsreaktion zu Intermediat (**T**), einem Norbornenderivat. Nach Umlagerung zu **U** wird  $\text{Cp}^*\text{H}$  in einer Retro-Diels-Alder-Reaktion eliminiert (Bildung von **V**) und durch Zugabe eines weiteren Äquivalents Phosphan bildet sich Triphosphan- bzw. Arsadiphosphankomplexe (**W**) (Schema 12).



**Schema 12:** Verlauf der Reaktion von primären Phosphanen mit **1a** und **1b**.

Bei Verwendung des  $\text{Cp}^*$ -Substituenten am primären Phosphan bleibt die Reaktion nicht beim Intermediat **W** stehen. Stattdessen kommt es zu einer zweiten Hydrophosphanierungs- bzw. Hydroarsanierungsreaktion, wobei sich die Verbindungen **28a/b** bilden. Ähnlich wie bei den Intermediaten **T** und **U** handelt es sich um ein Heteronorbornengerüst, bei dem anschließend  $\text{Cp}^*\text{H}$  in einer Retro-Diels-Alder-Reaktion eliminiert wird. Die entstandene Doppelbindung reagiert intramolekular mit dem Diensystem des  $\text{Cp}^*$ -Substituenten und bildet die Verbindungen **29a/b** durch eine [2+4] Cycloaddition. Die anschließende  $\text{W}(\text{CO})_5$ -Wanderung führt zur Bildung der Verbindungen **30a/b** (Schema 13). Die Komplexe **28b** und **30a** konnten isoliert und durch Einkristallstrukturanalyse charakterisiert werden.



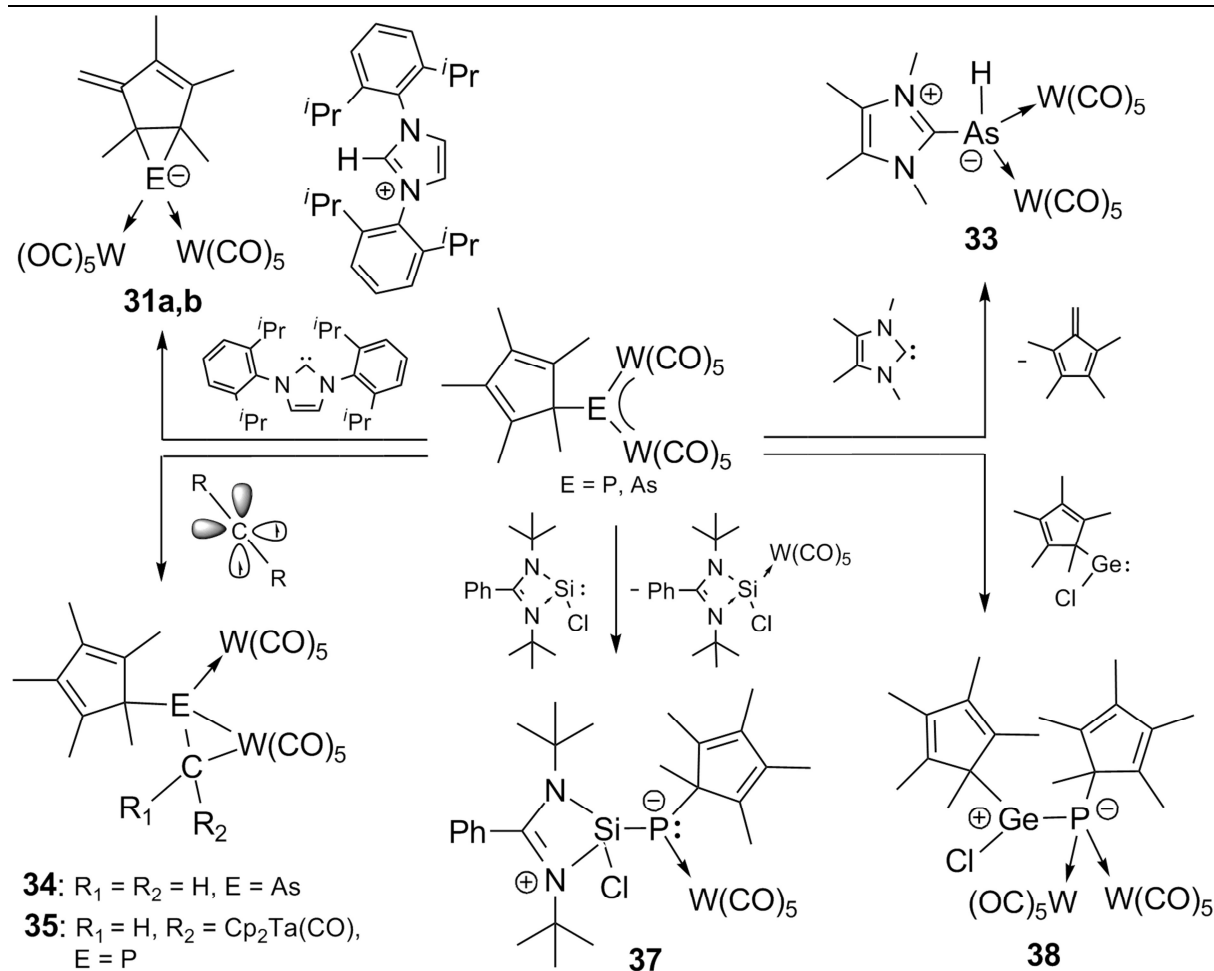
**Schema 13:** Postulierter Reaktionsverlauf der Reaktion von **1a/b** mit  $\text{Cp}^*\text{PH}_2$ .

Da bei diesen Reaktionen die Stereochemie eine bedeutende Rolle spielt, wurden die relativen Energien aller Isomere der einzelnen Verbindungen berechnet. Die Verbindungen mit den niedrigsten relativen Energien stimmen mit den isolierten Verbindungen **28b** und **30a** überein. Die Rechnungen bestätigen auch die Bildung von **30a**, während die Reaktion des Arsenderivats bei Komplex **29b** stehen bleibt und keine  $\text{W(CO)}_5$ -Wanderung zu **30b** erfolgt. Zusammenfassend ist die Umsetzung der Pentelidenkomplexe mit  $\text{Cp}^*\text{PH}_2$  eine komplexe Reaktionskaskade, die aus Hydrophosphanierungs- bzw. Hydroarsanierungsreaktionen, Umlagerungen und Cycloadditionenreaktionen besteht.

## 6.4 Die Reaktivität von $[\text{Cp}^*\text{E}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ ( $\text{E} = \text{P}, \text{As}$ ) in Gegenwart von Carbenen und deren höhere Homologe

Der letzte Teil der Arbeit behandelt die Reaktivität der Pentelidenkomplexe **1a/b** gegenüber verschiedenen Carbenen, Silylenen, einem Germylenen und einem Stannylene. Dabei zeigt sich, dass die Reaktivität bei den Carbenen zwar einerseits vom sterischen Anspruch der Substituenten, aber hauptsächlich vom elektronischen Grundzustand abhängt. Für die Untersuchung von Singulettcarbenen wurden *N*-Heterocyclische Carbene (NHC) mit unterschiedlich großen Resten an den Stickstoffatomen wie 2,6-Diisopropylphenyl und Methyl verwendet. <sup>Dipp</sup>(NHC) reagiert als Base und nicht als Nukleophil und bildet daher kein Addukt. Bei der Reaktion mit den Pentelidenkomplexen kommt es zu einer Deprotonierung einer Methylgruppe des Cp\*-Substituenten. Die entstandene negative Ladung, welche im Dien-System des Cp\*-Substituenten durch Mesomerie stabilisiert ist, greift das Pentelatom intramolekular an unter Bildung von Verbindung **31a** bzw. **31b**, die einen dreigliedrigen Ring aus zwei Kohlenstoff- und einem Pentelatom enthalten (Schema 24). Dieser Verlauf wird auch bei der Reaktion des sterisch weniger anspruchsvollen <sup>Me</sup>(NHC) mit dem Phosphinidenkomplex **1a** beobachtet. Im Gegensatz dazu reagiert das <sup>Me</sup>(NHC) mit dem Arsinidenkomplex **1b** unter Bildung eines Lewis-Säure/Base-Addukts, bei dem der Cp\*-Substituent als Tetramethylfulven abgespalten wurde (Schema 24). Für die abweichende Reaktivität gibt es drei mögliche Gründe. Die erleichterte Abspaltung des Substituenten, die höhere Lewis-Azidität des Arsenatoms und bessere Zugänglichkeit des Arsenatoms bedingt durch die längeren Bindungen im Vergleich zum Phosphorderivat.

Ein anderes Reaktionsverhalten zeigten die Carbene mit Triplettgrundzustand. Für die Bildung von Lewis-Säure/Base-Addukten muss ein Elektron sein Spin umkehren. Als Reaktionsprodukt bilden sich ein Metallocyclopropan (**34**) (Schema 24). Diese Reaktion ist sehr gut vergleichbar mit der Addition von Carben in Triplettgrundzustand an C=C-Doppelbindungen. Da durch die Rückbindung von den d-Orbitalen des Wolframatoms in das leere p-Orbital am Pentelidenatom formal eine Doppelbindung vorliegt, verläuft die Reaktion vermutlich über denselben Mechanismus. Für die Umsetzungen wurde die Stammverbindung der Carbene  $[:\text{CH}_2]$  generiert und der Carbenkomplexe  $[\text{Cp}_2\text{Ta}=\text{CH}_2(\text{Me})]$  verwendet. Bei der Umsetzung mit  $[\text{Cp}_2\text{Ta}=\text{CH}_2(\text{Me})]$  wird im Laufe der Reaktion Methan abgespalten und das entstandene Carben  $(\text{Cp}_2\text{Ta})\text{C}(\text{H})$  reagiert mit **1a** zum im Schema 24 gezeigten Produkt **35**.



**Schema 24:** Übersicht der Reaktionen von **1a,b** mit verschiedenen Carbenen und deren schwereren Homologen.

Für die Vertreter der Silylene wurden die Verbindungen  $\text{Si}[(\text{NCH}_2^t\text{Bu})_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-1,2}]$  und  $[\text{PhC}(\text{N}^t\text{Bu})_2]\text{SiCl}$ , welche beide einen Singulett-Grundzustand besitzen, mit **1a** umgesetzt. Diese reagieren wie erwartet unter Bildung der Lewis-Säure/Base-Addukte. Anders als bei der Reaktion von  $^{\text{Me}}(\text{NHC})$  mit dem Arsinidenkomplex, wird jedoch nicht Tetramethylfulven sondern eine  $\text{W}(\text{CO})_5$ -Gruppe abgespalten. Ein ähnliches Reaktionsverhalten zeigen die Umsetzungen der Pentelidenkomplexe mit tertiären Phosphanen, bei dem die Phosphorderivate bevorzugt eine  $\text{W}(\text{CO})_5$ -Gruppe abspalten, während bei den Arsenderivaten ausschließlich die Abspaltung von Tetramethylfulven beobachtet wird.

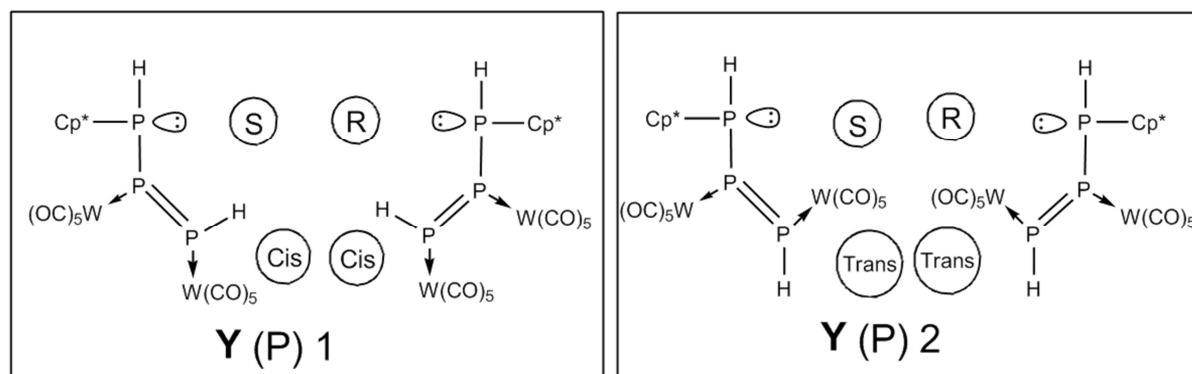
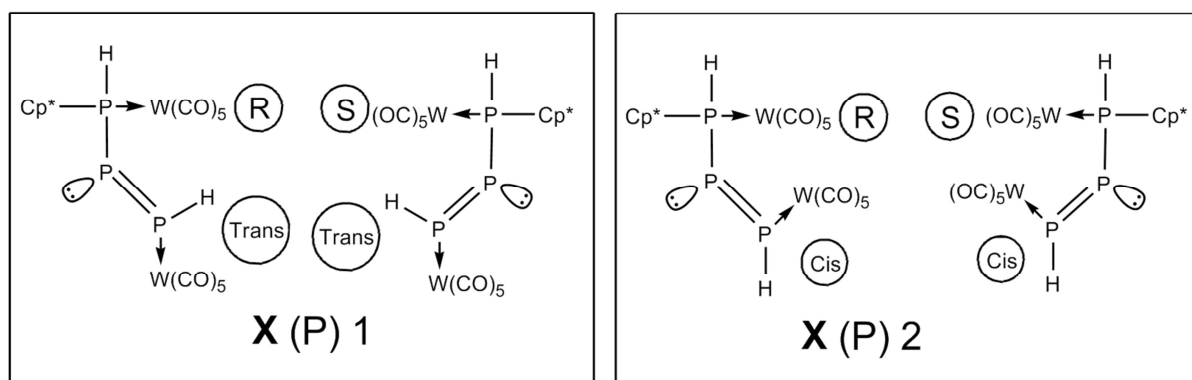
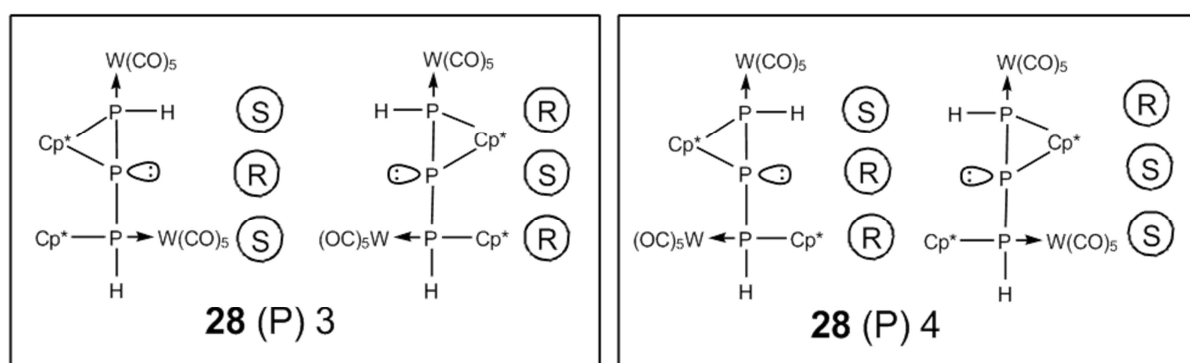
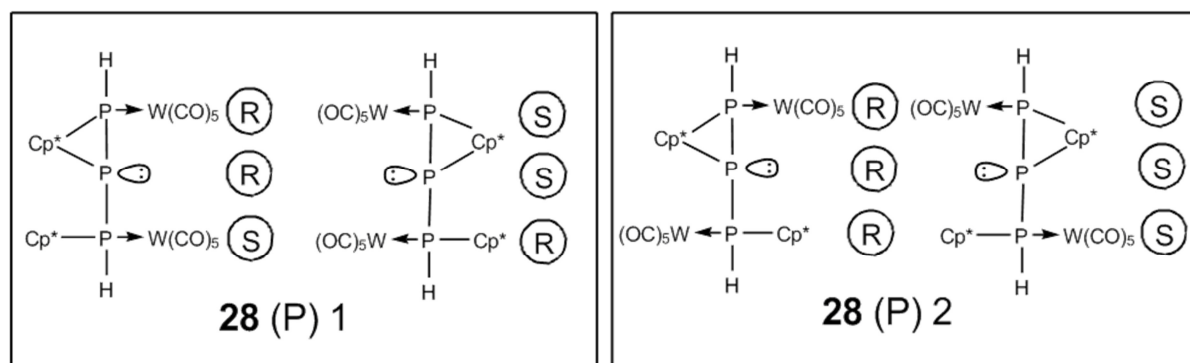
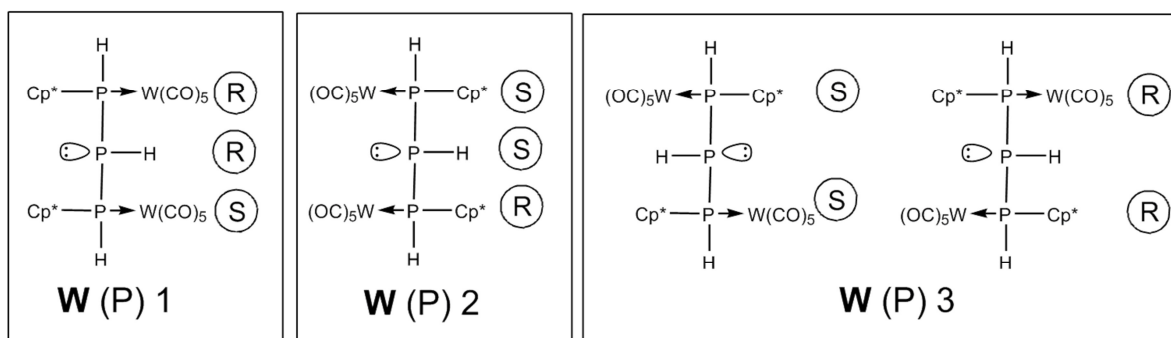
Des Weiteren wurden auch noch  $\text{Cp}^*\text{GeCl}$  und  $\text{Cp}^*\text{SnCl}$  als Vertreter der schwereren Homologe verwendet. Die Umsetzung von  $\text{Cp}^*\text{GeCl}$  mit **1a** (Schema 24) zeigte bei Temperaturen unter  $-70^\circ\text{C}$  eine Adduktbildung. Bei höheren Temperaturen bilden sich die Edukte wieder zurück. Diese Reaktion ist durch Abkühlen des Systems reversibel. Bei dem Stannylene wird auch bei  $-90^\circ\text{C}$  keine Adduktbildung mehr beobachtet. Grund dafür ist vermutlich die geringe Nukleophilie des Elektronenpaars.<sup>[111]</sup>

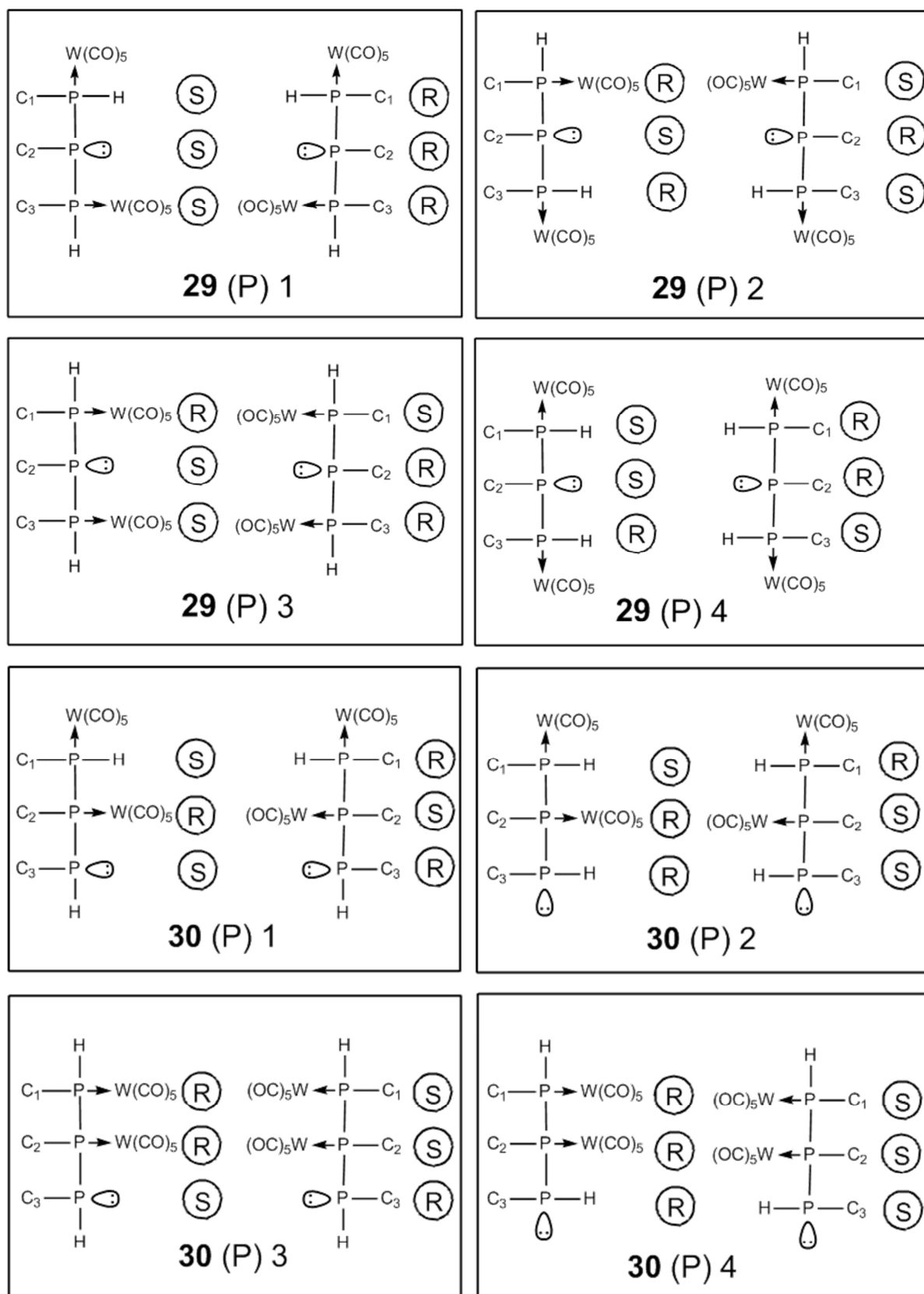
## 7 Anhang

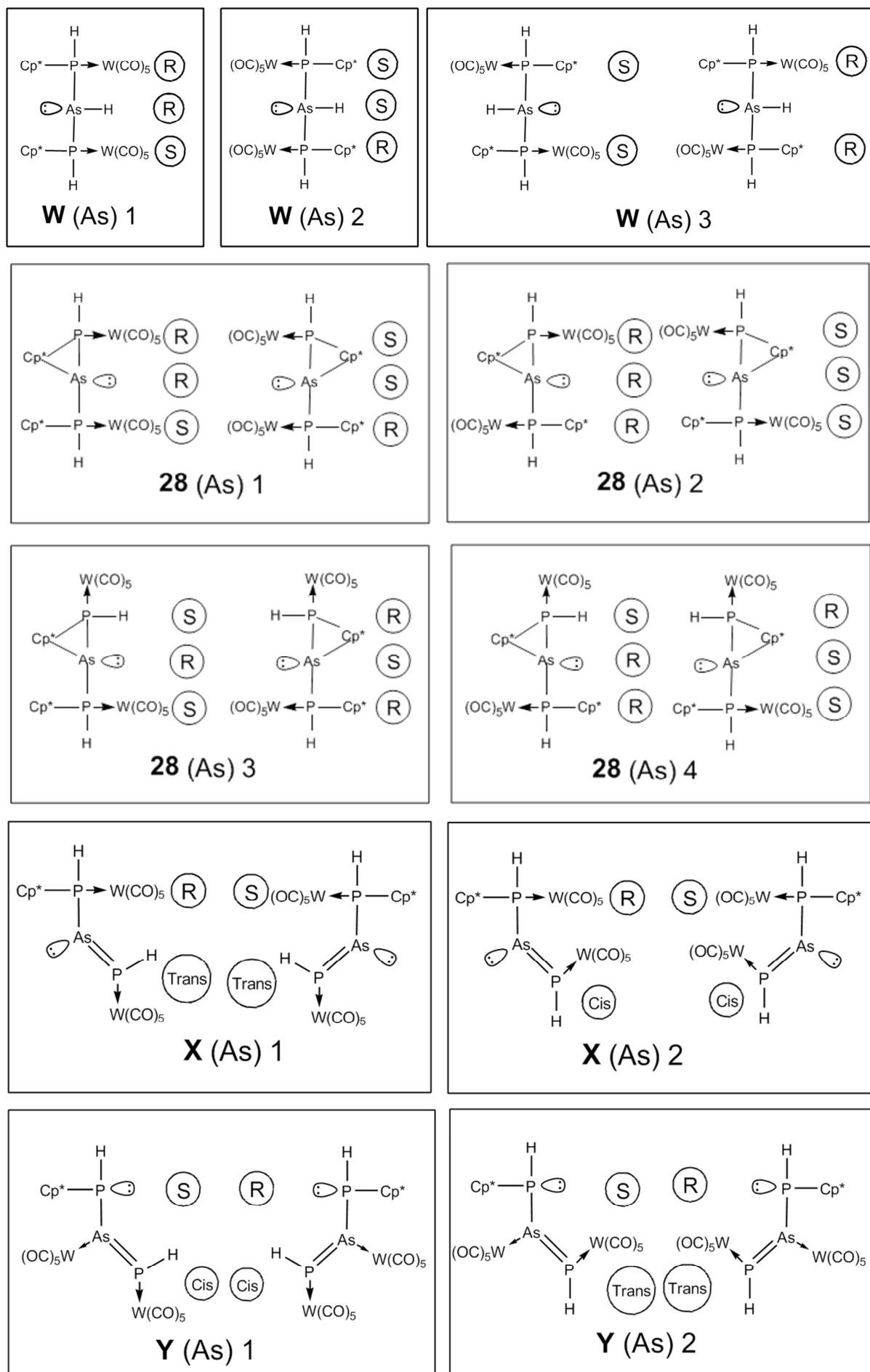
### 7.1 Theoretische Rechnungen

Verbindung	$E^{\circ}_0$	$H^{\circ}_{298}$	$S^{\circ}_{298}$
HCp*	-390.8243631	-390.438853	104.873
W(P)1	-3075.23898	-3074.615891	326.692
W(P)2	-3075.23233	-3074.609508	327.279
W(P)3	-3075.240122	-3074.616708	324.972
28(P)1	-3075.243897	-3074.617957	316.906
28(P)2	-3075.238241	-3074.61194	313.257
28(P)3	-3075.227717	-3074.601002	313.879
28(P)4	-3075.225716	-3074.599572	317.224
W(As)1	-4967.310848	-4966.68914	332.859
W(As)2	-4967.304049	-4966.682423	332.611
W(As)3	-4967.312167	-4966.689954	328.484
28(As)1	-4967.322475	-4966.697095	319.26
28(As)2	-4967.317233	-4966.691744	318.731
28(As)3	-4967.308139	-4966.682196	316.573
28(As)4	-4967.303452	-4966.677945	320.017
X(P)1	-2684.536571	-2684.160739	277.627
X(P)2	-2684.536983	-2684.160688	270.543
Y(P)1	-2684.530369	-2684.155001	275.33
Y(P)2	-2684.529881	-2684.154366	277.681
29(P)1	-2684.545455	-2684.168957	259.377
29(P)2	-2684.544953	-2684.168489	259.519
29(P)3	-2684.542438	-2684.166015	258.511
29(P)4	-2684.53502	-2684.158351	256.14
30(P)1	-2684.5459999	-2684.16979	256.329
30(P)2	-2684.545683	-2684.169322	254.513
30(P)3	-2684.542846	-2684.166541	253.569
30(P)4	-2684.540651	-2684.164408	253.236
X(As)1	-4576.61201	-4576.236797	281.447
X(As)2	-4576.612718	-4576.237028	273.442
Y(As)1	-4576.603219	-4576.228407	279.756
Y(As)2	-4576.602898	-4576.228044	284.677
29(As)1	-4576.620658	-4576.244719	263.3
29(As)2	-4576.620238	-4576.244227	261.34
29(As)3	-4576.618113	-4576.242341	261.893
29(As)4	-4576.611584	-4576.235262	257.837
30(As)1	-4576.618596	-4576.243186	260.683
30(As)2	-4576.617941	-4576.24242	260.129
30(As)3	-4576.616088	-4576.240487	259.019
30(As)4	-4576.613808	-4576.238278	258.78

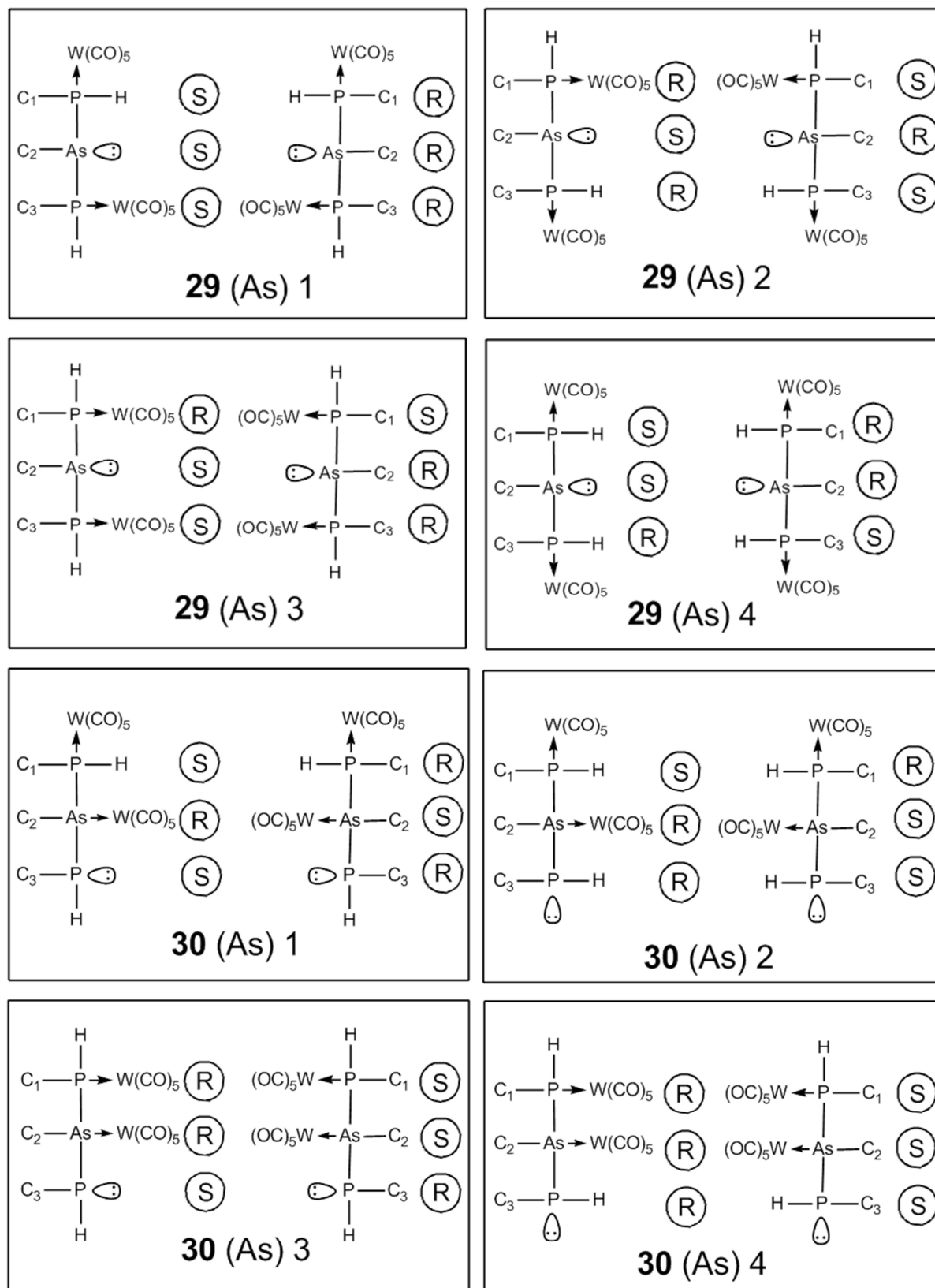
**Tabelle 7:** Gesamtenergie  $E^{\circ}_0$ , Summe aus elektr. und thermaler Enthalpie  $H^{\circ}_{298}$  (Hartree) und Standartentropie  $S^{\circ}_{298}$  ( $\text{cal mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) berechnet auf dem B3LYP/6-31G\*(ECP für W) Niveau.



Abbildung 43: Mögliche Isomere bei der Reaktion von **W** nach 30a.





Abbildung 44: Mögliche Isomere bei der Reaktion von **W** nach 30b.

## 7.2 Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

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

Hz	=	Hertz	
IR	=	Infrarot	
<i>J</i>	=	Kopplungskonstante	
M	=	Metall	
Me	=	Methyl	–CH <sub>3</sub>
ML <sub>n</sub>	=	Komplexfragment	
NMR	=	Kernmagnetische Resonanz	
Ph	=	Phenyl	–C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
ppm	=	parts per million	
RT	=	Raumtemperatur	
THF, thf	=	Tetrahydrofuran	
sMes	=	2,4,6-tri- <i>tert</i> -Butylphenyl	–C <sub>18</sub> H <sub>29</sub>
Dipp	=	2,6-Diisopropylphenyl	–C <sub>12</sub> H <sub>17</sub>
<i>i</i> Pr	=	Isopropyl	–C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
Bu	=	<i>n</i> -Butyl	–C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
<i>t</i> Bu	=	Tertiärbutyl	–C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
NHC	=	N-Heterocyclische Carbene	
R	=	Organischer Rest	
Mes	=	2,4,6-tri-Methylphenyl	–C <sub>9</sub> H <sub>11</sub>
Å	=	Angström [ $1 \cdot 10^{-10}$ m]	
Δ	=	Thermische Energie	
Cp	=	Cyclopentadienyl-Ligand	–C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>
Cp*	=	Pentamethylcyclopentadienyl-Ligand	–C <sub>10</sub> H <sub>15</sub>
Hal	=	Halogene	
MeCN	=	Acetonitril	
Cy	=	Cyclohexyl	–C <sub>6</sub> H <sub>10</sub>
DFT	=	Dicht-Funktional-Theorie	
eV	=	Elektronenvolt	
K	=	Kelvin	
dme	=	1,2-Dimethoxyethan	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>
ESI	=	Elektrospray Ionisation	
EI	=	Elektronenstoßionisation	
HOMO	=	Highest Occupied Molecular Orbital	
LUMO	=	Lowest Unoccupied Molecular Orbital	
SOMO	=	Single Occupied Molecular Orbital	

## 7.3 Indizierung von NMR Spektren

s	Singulett
d	Dublett
dd	Dublett von Dubletts
t	Triplett
q	Quartett
m	Multiplett
br	breites Signal
sept	Septett

## 7.4 Indizierung von IR Spektren

w	schwach
m	mittel
s	stark
vs	sehr stark
sh	Schulter

## 7.5 Verzeichnis von nummerierten 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>1c</b>	$[(\text{CpMe}_4\text{Et})\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$
<b>1d</b>	$[(\text{CpMe}_4\text{Et})\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$
<b>2a</b>	$[(\text{CO})_5\text{W}(\mu, \eta^1: \eta^1: \eta^1\text{-P}_3(\text{sMes})_2)\text{W}(\text{CO})_4]$
<b>2b</b>	$[(\text{CO})_5\text{W}(\mu, \eta^1: \eta^1: \eta^1\text{-P}_2\text{As}(\text{sMes})_2)\text{W}(\text{CO})_4]$
<b>3a</b>	$[(\text{CO})_5\text{W}(\mu, \eta^1: \eta^1: \eta^1\text{-P}_3(\text{sMes})_2)\text{W}(\text{CO})_4]^- [\text{CoCp}_2]^+$
<b>3b</b>	$[(\text{CO})_5\text{W}(\mu, \eta^1: \eta^1: \eta^1\text{-P}_2\text{As}(\text{sMes})_2)\text{W}(\text{CO})_4]^- [\text{CoCp}_2]^+$
<b>4a</b>	$[(\text{CO})_5\text{W}(\mu, \eta^1: \eta^1: \eta^1\text{-P}_3(\text{sMes})_2)\text{W}(\text{CO})_4]^- [\text{SbF}_6]^+$
<b>4b</b>	$[(\text{CO})_5\text{W}(\mu, \eta^1: \eta^1: \eta^1\text{-P}_2\text{As}(\text{sMes})_2)\text{W}(\text{CO})_4]^- [\text{SbF}_6]^+$
<b>5a</b>	$[(\text{CO})_5\text{W}(\mu, \eta^1: \eta^1: \eta^1\text{-P}_3(\text{sMes})(\text{C}_5\text{H}_2\text{Bu}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2))\text{W}(\text{CO})_4]$
<b>6</b>	Cis $[(\text{CO})_5\text{W}(\eta^1\text{-(sMes)P=P(sMes)})]$
<b>7</b>	Trans $[(\text{CO})_5\text{W}(\eta^1\text{-(sMes)P=P(sMes)})]$
<b>8</b>	$[\text{As}_2\{\text{W}(\text{CO})_5\}_3]$

<b>9a</b>	$[(\text{CO})_5\text{W}(\mu, \eta^1: \eta^1: \eta^1\text{-P}_3\text{H}(\text{sMes})_2)\text{W}(\text{CO})_4]$
<b>9b</b>	$[(\text{CO})_5\text{W}(\mu, \eta^1: \eta^1: \eta^1\text{-P}_2\text{AsH}(\text{sMes})_2)\text{W}(\text{CO})_4]$
<b>10a</b>	$[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2\text{F}]^- [\text{K}(18\text{-Krone-6})]^+$
<b>10b</b>	$[\text{Cp}^*\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2\text{F}]^- [\text{K}(18\text{-Krone-6})]^+$
<b>11a</b>	$[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2\text{Cl}]^- [\text{PPh}_4]^+$
<b>11b</b>	$[\text{Cp}^*\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2\text{Cl}]^- [\text{PPh}_4]^+$
<b>11B</b>	$[\text{Cp}^*\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2\text{Cl}]^- [\text{K}(18\text{-Krone-6})]^+$
<b>12a</b>	$[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2\text{Br}]^- [\text{PPh}_4]^+$
<b>12b</b>	$[\text{Cp}^*\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2\text{Br}]^- [\text{PPh}_4]^+$
<b>13a</b>	$[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2\text{I}]^- [\text{K}(18\text{-Krone-6})]^+$
<b>13b</b>	$[\text{Cp}^*\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2\text{I}]^- [\text{K}(18\text{-Krone-6})]^+$
<b>14a</b>	$[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2\text{OH}]^- [\text{HNEt}_3]^+$
<b>14b</b>	$[\text{Cp}^*\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2\text{OH}]^- [\text{HNEt}_3]^+$
<b>15a</b>	$[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2\text{NH}_2]^- [\text{Na}(18\text{-Krone-6})]^+$
<b>15b</b>	$[\text{Cp}^*\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2\text{NH}_2]^- [\text{Na}(18\text{-Krone-6})]^+$
<b>16a</b>	$[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2\text{N}_3]^- [\text{Na}(18\text{-Krone-6})]^+$
<b>16b</b>	$[\text{Cp}^*\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2\text{N}_3]^- [\text{Na}(18\text{-Krone-6})]^+$
<b>17a</b>	$[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2\text{Bu}]^- [\text{Li}(\text{thf})_4]^+$
<b>17b</b>	$[\text{Cp}^*\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2\text{Bu}]^- [\text{Li}(\text{thf})_4]^+$
<b>18a</b>	$[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2\text{CN}]^- [\text{NBu}_4]^+$
<b>18b</b>	$[\text{Cp}^*\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2\text{CN}]^- [\text{NBu}_4]^+$
<b>18B</b>	$[\text{Cp}^*\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2\text{CN}]^- [\text{K}(18\text{-Krone-6})]^+$
<b>19</b>	$[\{\text{C}_5\text{Me}_4(\text{CH}_2)\}\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]^- [\text{Cp}_2\text{Co}]^+$
<b>20</b>	$[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2\text{H}]^- [\text{Cp}_2\text{Co}]^+$
<b>21</b>	$[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2\text{Cl}]^- [\text{Cp}_2\text{Co}]^+$
<b>22</b>	$[\{\text{C}_5\text{Me}_4(\text{CH}_2)\}\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]^- [\text{K}(18\text{-Krone-6})]^+$
<b>23</b>	$[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2\text{H}]^- [\text{K}(18\text{-Krone-6})]^+$
<b>24</b>	$[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2\text{PH}_2]^- [\text{Li}(\text{thf})_4]^+$
<b>25</b>	$[\text{Cp}^*\text{P}(\text{H})\{\text{W}(\text{CO})_5\}-\text{P}(\text{H})\{\text{W}(\text{CO})_5\}]^- [\text{Li}(\text{thf})_4]^+$
<b>26</b>	$[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}-\text{PPh}_2\{\text{W}(\text{CO})_5\}]$
<b>27</b>	$\text{Na}(18\text{-Krone-6})(\text{thf})_2[\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2\text{Cp}^*\text{P}_4\text{Nb}(\text{ODipp})_3]$
<b>28a</b>	[1,4,5,6,7]-pentamethyl-2-[P(H)(Cp*)({W(CO) <sub>5</sub> })]-3-{W(CO) <sub>5</sub> }-2,3-diphospha-bicyclo[2.2.1]hept-5-en
<b>28b</b>	[1,4,5,6,7]-pentamethyl-2-[P(H)(Cp*)({W(CO) <sub>5</sub> })]-3-{W(CO) <sub>5</sub> }-2-arsa-3-phospha-bicyclo[2.2.1]hept-5-en
<b>29a</b>	[6,8]-dipentacarbonylwolfram(0)-[1,2,3,4,5]-pentamethyl-6,7,8-triphosphor-tricyclo-[3,3,0,0 <sup>2,7</sup> ]-3-okten
<b>29b</b>	[6,8]-dipentacarbonylwolfram(0)-[1,2,3,4,5]-pentamethyl-6,8-diphosphor-7-arsa-tricyclo-[3,3,0,0 <sup>2,7</sup> ]-3-okten

<b>30a</b>	[6,7]-dipentacarbonylwolfram(0)-[1,2,3,4,5]-pentamethyl-6,7,8-triposphor-tricyclo-[3,3,0,0 <sup>2,7</sup> ]-3-okten
<b>30b</b>	[6,7]-dipentacarbonylwolfram(0)-[1,2,3,4,5]-pentamethyl-6,8-diphosphor-7-arsa-tricyclo-[3,3,0,0 <sup>2,7</sup> ]-3-okten
<b>31a</b>	<sup>Dipp</sup> (NHC)H <sup>+</sup> [ {C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub> (CH <sub>2</sub> ) } P {W(CO) <sub>5</sub> } <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>
<b>31b</b>	<sup>Dipp</sup> (NHC)H <sup>+</sup> [ {C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub> (CH <sub>2</sub> ) } As {W(CO) <sub>5</sub> } <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>
<b>32a</b>	<sup>Me</sup> (NHC)H <sup>+</sup> [ {C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub> (CH <sub>2</sub> ) } P {W(CO) <sub>5</sub> } <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>
<b>33</b>	<sup>Me</sup> (NHC)[HAs {W(CO) <sub>5</sub> } <sub>2</sub> ]
<b>34</b>	[Cp*As(CH <sub>2</sub> ) {W(CO) <sub>5</sub> } <sub>2</sub> ]
<b>35</b>	[Cp*R(CH-Cp <sub>2</sub> Ta {CO} ) {W(CO) <sub>4</sub> } {W(CO) <sub>5</sub> }]
<b>36</b>	[Cp*P {W(CO) <sub>5</sub> } ]Si[(NCH <sub>2</sub> <sup>t</sup> Bu) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -1,2]
<b>37</b>	[Cp*P {W(CO) <sub>5</sub> } ][PhC(N <sup>t</sup> Bu) <sub>2</sub> ]SiCl
<b>38</b>	[Cp*P {W(CO) <sub>5</sub> } <sub>2</sub> ][Cp*GeCl]
<b>A</b>	L <sub>n</sub> M=P-R
<b>B</b>	L <sub>n</sub> M=P-R'
<b>C</b>	[Cp*(CO) <sub>2</sub> W≡P→W(CO) <sub>5</sub> ]
<b>D</b>	[Cp* <sub>2</sub> (CO) <sub>4</sub> W <sub>2</sub> (μ,η <sup>2</sup> :η <sup>1</sup> -P <sub>2</sub> {W(CO) <sub>5</sub> })]
<b>E</b>	[•P {W(CO) <sub>5</sub> } <sub>2</sub> ]
<b>F</b>	[•As {W(CO) <sub>5</sub> } <sub>2</sub> ]
<b>G</b>	[ {Cp*(CO) <sub>6</sub> W <sub>2</sub> } (μ-H)((μ-η <sup>1</sup> :η <sup>1</sup> -P <sub>2</sub> ){W(CO) <sub>5</sub> } <sub>2</sub> )]
<b>H</b>	[ (Cp*) <sub>2</sub> {W(CO) <sub>3</sub> } <sub>2</sub> (μ <sub>3</sub> -As) <sub>3</sub> {μ <sub>3</sub> -AsW(CO) <sub>5</sub> } ]
<b>I</b>	[ (Cp*) <sub>2</sub> {W(CO) <sub>3</sub> } <sub>2</sub> (μ <sub>3</sub> -As) <sub>4</sub> ]
<b>J</b>	[Cp*(CO) <sub>2</sub> W(η <sup>3</sup> -As <sub>3</sub> )]
<b>K</b>	[As <sub>2</sub> {W(CO) <sub>5</sub> } <sub>3</sub> ]
<b>L</b>	C <sub>29</sub> H <sub>26</sub> O <sub>9</sub> P <sub>2</sub> W <sub>2</sub> Diphosphacyclooctadienkomplex
<b>M</b>	[Cp*P {W(CO) <sub>5</sub> } <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> [Cp <sub>2</sub> Co] <sup>+</sup>
<b>N</b>	[W(CO) <sub>3</sub> ](H)P=P[W(CO) <sub>3</sub> ] <sup>-</sup> [Li(thf) <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>
<b>O</b>	[Cp*P {W(CO) <sub>5</sub> } <sub>2</sub> PH <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> [Li(thf) <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>
<b>P</b>	[Cp*P {W(CO) <sub>5</sub> } <sub>2</sub> PPh <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> [Li(thf) <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>
<b>Q</b>	[Cp* {W(CO) <sub>5</sub> } P-PPh <sub>2</sub> {W(CO) <sub>5</sub> }] <sup>-</sup> [Li(thf) <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>
<b>R</b>	Na(18-Krone-6)(thf) <sub>2</sub> [P <sub>3</sub> Nb(ODipp) <sub>3</sub> ][Cp*P {W(CO) <sub>5</sub> } <sub>2</sub> ]
<b>S</b>	[Cp*P {W(CO) <sub>5</sub> } <sub>2</sub> {H <sub>2</sub> PBH <sub>2</sub> •NMe <sub>3</sub> } ]
<b>T</b>	[1,4,5,6,7]-pentamethyl-2-isopropyl-3-(pentacarbonylwolfram)-2,3-diphosphabicyclo[2.2.1]hept-5-en
<b>U</b>	[1,4,5,6,7]-pentamethyl-2-phenyl-2,3-bis(pentacarbonylwolfram)-2,3-diphosphabicyclo[2.2.1]hept-5-en
<b>V</b>	[ (CO) <sub>5</sub> W (BP(H)E(H)P(H) <sup>t</sup> Bu)W(CO) <sub>5</sub> ] (E = P, As)
<b>W</b>	[ (CO) <sub>5</sub> W { (H)P=E-P(H)(Cp*) } W(CO) <sub>5</sub> ] (E = P, As)
<b>X</b>	[ (CO) <sub>5</sub> W { (H)P=E(W(CO) <sub>5</sub> )-P(H)(Cp*) } ] (E = P, As)
<b>Y</b>	[•E {W(CO) <sub>5</sub> } <sub>2</sub> ] (E = P, As)

## **Danken möchte ich an dieser Stelle**

- Herrn Prof. Dr. M. Scheer für die interessante Aufgabenstellung und die stets sehr gute Unterstützung dieser Arbeit
- Dr. Gabor Balazs und Dr. Michael Bodensteiner für das gründliche Korrekturlesen der Arbeit und die hilfreichen Diskussionen
- Dr. Burgemeister, Fritz Kastner, Annette Schramm und Georgine Stühler aus der NMR Abteilung für die Aufnahme der NMR Spektren
- Herrn Söllner und Herrn Kiermaier für die Aufnahme der Massenspektren
- Wilhelmine Krutina, Barbara Baumann und Helmut Schüller für die Aufnahme der Elementaranalysen
- Dr. Zabel und Dr. Michael Bodensteiner für die Hilfe bei Problemen in der Röntgenstrukturanalyse
- Dr. Alexey Y. Timoshkin und Dr. Marek Sierka für die DFT Rechnungen
- Den Mitarbeitern Karin, Schotti, Lizzy, Petra, Walter, Musch, Naziha und Barbara für gute Zusammenarbeit
- Meinem Laborkollegen Oime und Michi für sehr angenehme und unkomplizierte Arbeitsatmosphäre
- Den Computer Administratoren Hannes Krauss, Michael Bodensteiner Andreas Stauber und Bastian Hiltl
- Den ehemaligen Mitgliedern Kuntzi, Ari, Brian, Conny, Rasta, Miriam, Hut, Andrea, Oime, Bodi, Fabi, Bieggi, Efendi, Patrick, Welschi und den aktuellen Mitgliedern Thoms, Smmü, Andy, Küken, Bianca, Susi, Claudi, Sabine, Michi, Basti, Kathl, Mia, Eva, Moni, Eric, Mikhail, Moartl und Hias für das gute Arbeitsklima und die schönen Jahre am AK Scheer
- Meinen Eltern für die Unterstützung während meiner gesamten Studienzeit
- Meiner Oma für die Unterkunft und Verköstigung während meiner Unilaufbahn
- Besonderer Dank gilt Martina für die emotionale Unterstützung während der Promotion

## 7.6 Literaturverzeichnis

- 1 A. J. Arduengo III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361 – 363.
- 2 A. Igau, A. Baceiredo, G. Trinquier, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 617 – 618; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 621 – 622.
- 3 D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbaï, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39 – 92.
- 4 W. Kirmse, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1794 – 1801; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1767 – 1769.
- 5 E. Hahn, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1374 – 1378; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1348 – 1352.
- 6 A. Igau, H. Gruetzmacher, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6463 – 6466.
- 7 M. Denk, R. Lennon, R. Hayashi, R. West, A. V. Belyakov, H. P. Verne, A. Haaland, M. Wagner, N. L. Metzler, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2691 – 2692.
- 8 W. A. Herrmann, M. Denk, J. Behm, W. Scherer, F. R. Klingan, H. Bock, B. Solouki, M. Wagner, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1489 – 1492; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1485 – 1488.
- 9 D. Enders, T. Balensiefer, *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 534 – 541.
- 10 A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, de Gruyter, **2009**, Vol. 102.
- 11 J. Waluk, H.-P. Klein, A. J. Ashe III, J. Michl, *Organometallics* **1989**, *8*, 2804 – 2808.
- 12 U. Schmidt, *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 535 – 539; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, *14*, 523 – 527.
- 13 X. Li, D. Lei, M. Y. Chiang, P. G. Gaspar, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8526 – 8531.
- 14 A. H. Cowley, F. Gabbaï, R. Schluter, D. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3142 – 3144.
- 15 M. Yoshifuji, T. Sato, N. Inamoto, *Chem. Lett.* **1988**, 1735 – 1738.
- 16 X. Li, S. I. Weissman, T.-S. Lin, P. G. Gaspar, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7899 – 7900.
- 17 P. F. Zittel, W. C. Lineberger, *J. Chem. Phys.*, **1976**, *65*, 1236 – 1244.
- 18 M. T. Nguyen, A. Van Keer, and L. G. Vanquickenborn *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 7077 – 7084.
- 19 G. Frison, F. Mathey, A. Sevin, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *570*, 225 – 234.
- 20 A. W. Ehlers, K. Lammertsma, E. J. Baerends *Organometallics* **1998**, *17*, 2738 – 2742.
- 21 T. P. Hamilton, A. G. Willis, S. D. Williams, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *246*, 59 – 65.
- 22 P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, W. P. Leung, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 1282 – 1283.
- 23 B. T. Sterenberg, A. J. Carty, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 617 – 618, 696 – 701.
- 24 B. T. Sterenberg, K. A. Udachin, A. J. Carty, *Organometallics* **2001**, *20*, 4463 – 4465.
- 25 C. C. Cummins, R. R. Schrock, W. M. Davis, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 758 – 761; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 756 – 759.
- 26 J. S. Freundlich, R. R. Schrock, W. M. Davies, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3643 – 3655.
- 27 J. B. Bonanno, P. T. Wolczanski, E. B. Lobkovsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11159 – 11160.
- 28 D. S. J. Arney, R. C. Schnabel, B. C. Scott, C. J. Burns, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6780 – 6781.
- 29 Z. Hou, T. L. Breen, D. W. Stephan, *Organometallics* **1993**, *12*, 3158 – 3167.
- 30 Z. Hou, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10088 – 10089.
- 31 A. Mahieu, A. Igau, J. P. Majoral, *Phosphorus, Sulfur, Silicon* **1995**, *104*, 235 – 239.
- 32 T. L. Breen, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11914 – 11921.

- 
- 33 A. H. Cowley, B. Pellerin, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6734 – 6735.
- 34 A. Marinetti, F. Mathey, *Organometallics* **1984**, *3*, 456 – 461.
- 35 F. Mathey, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 285 – 296.
- 36 M. L. G. Borst, R. E. Buló, C. W. Winkel, D. J. Gibney, A. W. Ehlers, M. Schakel, M. Lutz, A. L. Spek, K. Lammertsma, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5800 – 5801.
- 37 A. H. Cowley, A. R. Barron, *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 81 – 88.
- 38 A. H. Cowley, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 445 – 451.
- 39 K. B. Dillon, F. Mathey, J. F. Nixon, Phosphorus: The Carbon Copy, John Wiley & Sons, New York, 1998, Kapitel 3.
- 40 F. Mathey, N. H. T. Huy, A. Marinetti, *Helv. Chim. Acta* **2001**, *84*, 2938 – 2957.
- 41 K. Lammertsma, M. J. M. Vlaar, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 1127 – 1138.
- 42 A. W. Ehlers, E. J. Baerends, K. Lammertsma, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2831 – 2838.
- 43 A. H. Cowley, R. L. Geerts, C. M. Nunn, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6523 – 6524.
- 44 G. Huttner, *Pure and Appl. Chem.* **1986**, *58*, 585 – 596.
- 45 G. Huttner, K. Evertz, *Acc. Chem. Res.* **1986**, *19*, 406 – 413.
- 46 G. Huttner, J. Borm, L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *263*, C33 – C36.
- 47 G. Huttner, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *308*, C11 – C13.
- 48 W. A. Herrmann, B. Koumboris, E. Herdtweck, M. Ziegler, P. Weber, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 931 – 936.
- 49 A. Strube, J. Heuser, G. Huttner, H. Lang, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *356*, C9 – C11
- 50 DFT Rechnungen von Dr. Daniel Himmel, Universität Freiburg.
- 51 P. Jutzi, G. Reumann, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 2237 – 2244.
- 52 P. Jutzi, *Pure Appl. Chem.* **2003**, *75*, 483 – 494.
- 53 P. Jutzi, N. Burford, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 969 – 990.
- 54 S. Pilotek, Dissertation, **1999**, Universität Bielefeld.
- 55 P. Jutzi, R. Kroos, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1399 – 1401.
- 56 H. Lang, M. Winter, M. Leise, O. Walter, L. Zsolnai, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 595 – 596.
- 57 M. Scheer, E. Leiner, P. Kramkowski, M. Schiffer, G. Baum, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1917 – 1923.
- 58 M. Schiffer, M. Scheer, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 1855 – 1861.
- 59 M. Schiffer, M. Scheer, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3520 – 3523. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3413 – 3416.
- 60 M. Seidl, Diplomarbeit, **2010**, Universität Regensburg.
- 61 C. Kuntz, Dissertation, **2008**, Universität Regensburg.
- 62 M. Schiffer, E. Leiner, M. Scheer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1661 – 1663.
- 63 B. P. Johnson, M. Schiffer, M. Scheer, *Organometallics* **2000**, *19*, 3404 – 3409.
- 64 C. Eisenhut, Dissertation, **2009**, Universität Regensburg.
- 65 M. Scheer, C. Kuntz, M. Stubenhofer, M. Zabel, A. Y. Timoshkin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 188 – 192.
- 66 M. Stubenhofer, Diplomarbeit, **2008**, Universität Regensburg.



- 
- 67 M. Scheer, D. Himmel, B. P. Johnson, C. Kuntz, M. Schiffer, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4045 – 4049; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3971 – 3975.
- 68 M. Scheer, C. Kuntz, M. Stubenhofer, M. Linseis, R. F. Winter, M. Sierka, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 2638 – 2642; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2600 – 2604.
- 69 M. Stubenhofer, C. Kuntz, M. Bodensteiner, U. Zenneck, M. Sierka, M. Scheer, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 7488 – 7495.
- 70 A. Cowly, J. Kilduff, N. Norman, M. Paluski, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 4845 – 4846.
- 71 B. P. Johnson, M. Schiffer, M. Scheer, *Organometallics*, **2000**, *19*, 3404 – 3409.
- 72 C. Kuntz, Dissertation, **2008**, Universität Regensburg.
- 73 L. Weber, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1839 – 1906.
- 74 Y. Canec, A. Baceiredo, W. W. Schöllner, D. Gimes, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7579 – 7580.
- 75 M. Yoshifuji, T. Hashida, K. Shibayama, N. Inamoto, *Chem. Lett.* **1985**, *3*, 287 – 290.
- 76 H. Lang, L. Zsolnai, G. Huttner, *Z. Naturforsch. B: Anorg. Chem., Org. Chem.*, **1985**, *40b*, 500 – 506.
- 77 K. C. Schwan, A. Adolf, C. Thoms, M. Zabel, A. Y. Timoshkin, M. Scheer, *Dalton Trans.* **2008**, 5054 – 5058.
- 78 H. G. M. Edwards, V. Fawcett, *Spectrochimica Acta*, **1989**, *45A*, 147 – 152.
- 79 S. Berger, S. Braun, H. O. Kalinowski, *NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen*, G. Thieme, **1993**.
- 80 J. B. Russell, L. B. Susan, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1652 – 1655.
- 81 A. Bondi, *Physical Chemistry*, **1964**, *68*, 441 – 451.
- 82 M. Schiffer, M. Scheer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3413 – 3416.
- 83 E. Riedl, *Moderne Anorganische Chemie*, de Gruyter, **2007**, *3. Auflage*, 530.
- 84 H. G. Ang, W. L. Kwik, Y. W. Lee, S. Liedle, H. Oberhammer, *J. Mol. Struct.* **1992**, *268*, 389 – 394.
- 85 H. G. Ang, W. L. Kwik, Y. W. Lee, H. Oberhammer, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4425 – 4426.
- 86 T. M. Klapötke, H. Nöth, T. Schütt, M. Warchhold, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2197 – 2199; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2108 – 2109.
- 87 W. Beck, T. M. Klapötke, J. Knizek, H. Nöth, T. Schütt, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 523 – 526.
- 88 H. J. Metternich, E. Nieck, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 232 – 233.
- 89 J. T. Hung, K. Lammertsma, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 1800 – 1803.
- 90 A. Marinetti, F. Mathey, *Organometallics* **1984**, *3*, 456 – 461.
- 91 J. T. Hung, S. W. Yang, P. Chand, G. M. Gray, K. Lammertsma, *Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10966 – 10971.
- 92 A. Simon, H. Borrmann, J. Horakh, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 1235 – 1240.
- 93 M. J. Aroney, I. E. Buys, M. S. Davies, T. W. Hambley, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 2827 – 2834.
- 94 B. M. Cossairt, M.-C. Diawara, C. C. Cummins, *Science*, **2009**, *323*, 602 – 602.
- 95 U. Vogel, M. Scheer, *Z. Anorg., Allg. Chem.* **2001**, *627*, 1593 – 1598.
- 96 P. Freeman, V. Rao and G. Bigam, *Chem. Commun.* **1965**, *21*, 511 – 512.

- 
- 97 R. Streubel, M. Bode, G. Frantzius, C. Hrib, P. Jones, A. Monsees, *Organometallics*, **2007**, *26*, 1371 – 1375.
- 98 R. Streubel, U. Schiemann, N. Hoffmann, Y. Schiemann, P. G. Jones, D. Gudat, *Organometallics* **2000**, *19*, 475 – 481.
- 99 U. Rohde, F. Ruthe, P. G. Jones, R. Streubel, *Angew. Chem.*, **1999**, *111*, 158 – 160; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 215 – 217.
- 100 B. Wang, C. H. Lake, K. Lammertsma, *Organometallics* **1997**, *16*, 4145 – 4149.
- 101 A. Marinetti, F. Mathey, J. Fischer, A. Mitschler, *New J. Chem.* **1984**, *8*, 453 – 457.
- 102 P. Pykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 186 – 197.
- 103 P. Pykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12770 – 12779.
- 104 P. Paetzold, *Chemie: Eine Einführung* **2009**, 352.
- 105 W. A. Herrmann, B. Koumbouris, A. Schäfer, T. Zahn, M. L. Ziegler, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 2472 – 2488.
- 106 C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, Teubner Verlag **2005**, *5. Auflage*, 335.
- 107 C. A. Morgan, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, *Inorganica Chimica Acta* **1994**, *224*, 105 – 111.
- 108 M. Driess, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *145*, 1 – 25.
- 109 V. Y. Lee, A. Sekiguchi, J. Escudié, H. Ranaivonjatovo, *Chem. Lett.* **2010**, *39*, 312 – 318.
- 110 H. Cui, J. Zhang, C. Cui, *Organometallics* **2007**, DOI: 10.1021/om3008184.
- 111 A. F. Holleman, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Auflage, de Gruyter, **2007**.
- 112 *Topspin 3.0*, Bruker Biospin.
- 113 R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165 – 169.
- O. Treutler, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 346 – 354.
- 114 A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098 – 3100.
- 115 S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200 – 1211.
- 116 J. P. Perdew, *Phys. Rev. B*, **1986**, *33*, 8822 – 8824.
- 117 F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297 – 3305.
- 118 K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *242*, 652 – 660.
- 119 M. Sierka, A. Hogeckamp, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 9136 – 9148.
- 120 F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1057 – 1065.
- 121 D. Andrae, U. Häußermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuß, *Theor. Chim. Acta*, **1990**, *77*, 123 – 141.
- 122 A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648 – 5652.
- 123 C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev. B.* **1988**, *37*, 785 – 789.
- 124 M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels,

- M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian03, revision B.05. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
- 125 P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 270 – 283.
- 126 W.R. Wadt, P.J. Hay, *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 284 – 298.
- 127 P.J. Hay, W.R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 299 – 310.
- 128 D. E. Pearson, M. G. Frazer, V. S. Frazer, L. C. Washburn, *Synthesis*, **1976**, 621 – 623.
- 129 M. Yoshifuji, I. Shima, N. Inamoto, K. Hirotsu, T. Higuchi, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 4587 – 4589.
- 130 P. Jutzi, H. Saleske, *Chem. Ber.* **1984**, 117, 222 – 233.
- 131 H. Schäfer, G. Fritz, W. Hölderich, *Z. Anorg. allg. Chem.* **1977**, 428, 222 – 224.
- 132 N. Kuhn, T. Kratz, *Synthesis* **1993**, 561 – 562.
- 133 A. J. Arduengo, R. Krafczyk, R. Schmutzler, *Tetrahedron* **1999**, 55, 14523 – 14534.
- 134 H. Westermann, M. Nieger, E. Niecke, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 13 – 16.
- 135 B. Gehrhuis, M. F. Lappert, J. Heinicke, R. Boese, D. Bläser, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1931 – 1932.
- 136 C. W. So, H. W. Roesky, J. Magull, R. B. Oswald, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 4052 – 4056 ; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 3948 – 3950.
- 137 F. X. Kohl, P. Jutzi, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 243, 31 – 34.
- 138 S. P. Constantine, M. G. M. De Lima, P. B. Hitchcock, J. M. Keates, G. A. Lawless, I. Marziano, *Organometallics* **1997**, 16, 793 – 795.
- 139 *CrysAlis<sup>Pro</sup>* 171.36.20 (12.7.2012) früher Oxford Diffraction Ltd.
- 140 G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2008**, A64, 112 – 122.
- 141 A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Cryst.* **1999**, 32, 115 – 119.
- 142 L. Palatinus, G. Chapuis, *J. Appl. Cryst.* **2007**, 40, 786 – 790.
- 143 O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, OLEX2: A complete structure solution, refinement and analysis program *J. Appl. Cryst.* **2009**, 42, 339 – 341.