
Untersuchungen zum Reaktionsverhalten von Pentelidenkomplexen

Dissertation zur Erlangung des

DOKTORGRADES DER NATURWISSENSCHAFTEN

(Dr. rer. nat.)

der Fakultät Chemie und Pharmazie

der Universität Regensburg



vorgelegt von

Diplom-Chemiker

Michael Seidl

aus Schwetzingen

Regensburg 2014

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von März 2010 bis November 2014 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Regensburg unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Manfred Scheer angefertigt.

Promotionsgesuch eingereicht am: 01.12.2014

Tag der mündlichen Prüfung: 19.12.2014

Vorsitzender: Prof. Dr. Arnd Vogler

Prüfungsausschuss: Prof. Dr. Manfred Scheer

Prof. Dr. Henri Brunner

Prof. Dr. Frank-Michael Matysik



Universität Regensburg

Eidesstattliche Erklärung

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

Michael Seidl

Teile der Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

- M. Seidl, M. Schiffer, M. Bodensteiner, A. Y. Timoshkin, M. Scheer, *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 13783 – 13791.
- M. Seidl, C. Kuntz, M. Bodensteiner, A. Y. Timoshkin, M. Scheer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, DOI: 10.1002/anie.201410191R1; *Angew. Chem.* **2014** DOI: 10.1002/ange.201410191R1.

Diese Arbeit ist meinem Vater

Hubert Seidl gewidmet.

1.	EINLEITUNG	1
1.1.	Niedervalente Hauptgruppenverbindungen	1
1.2.	Historischer Überblick über Phosphinidene	2
1.2.1.	‘Freie‘ Phosphinidene	2
1.2.2.	Terminale Phosphinidenkomplexe	4
1.2.3.	Verbrückte Phosphinidene	5
1.3.	Der Phosphinidenkomplex $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$	7
1.3.4.	Eigenschaften	8
1.3.5.	Übersicht über die Reaktivität	9
2.	AUFGABENSTELLUNG	14
3.	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	16
3.1.	Aminopentelidenkomplexe	16
3.1.1.	Darstellung und Beschreibung der Komplexe $[\text{iPrNHE}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (E = P, As)	18
3.2.	Reaktivität von Pentelidenkomplexen gegenüber Isonitrilen	24
3.2.1.	Umsetzungen von $[\text{Cp}^*\text{E}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ mit $n\text{BuNC}$	26
3.2.2.	Umsetzung von $[\text{iPrNHP}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ mit CyNC	38
3.3.	Reaktivität von Pentelidenkomplexen gegenüber bifunktionellen Verbindungen	42
3.3.1.	Reaktivität gegenüber Dinitrilen	42
3.3.1.1.	Umsetzung von $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ mit Malonsäuredinitril	43
3.3.1.2.	Umsetzung von $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ mit Parabenzodinitril	45
3.3.2.	Reaktivität gegenüber Aminobenzonitrilen	49
3.3.3.	Reaktivität gegenüber bifunktionellen Anilin- und Phenolderivaten	58
3.3.3.1.	Umsetzung von $[\text{Cp}^*\text{E}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (E = P, As) mit 2-Aminoanilin und 2-Aminophenol	59
3.3.3.2.	Umsetzung von $[\text{Cp}^*\text{E}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (E = P, As) mit 2-Aminothiophenol	61
3.3.3.3.	Umsetzung von $[\text{Cp}^*\text{E}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (E = P, As) mit 2-Phosphanyl-4-methylanilin	66
3.3.3.4.	Umsetzung von $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ mit 2-Phosphanyl-4-methylphenol	84
3.4.	Reaktivität von Pentelidenkomplexen gegenüber Heterokumulenen	86
3.4.1.	Reaktivität gegenüber Carbodiimiden	86
3.4.2.	Reaktivität gegenüber dem Di-tert.-Butylcarboimidophosphen ($t\text{BuP}=\text{C}=\text{N}t\text{Bu}$)	92

3.4.3.	Reaktivität gegenüber Diazoalkanen	104
3.4.4.	Reaktivität gegenüber Alkylaziden	122
4.	EXPERIMENTELLER TEIL	128
4.1.	Allgemeines	128
4.1.1.	Arbeitstechnik	128
4.1.2.	Analysemethoden	129
4.2.	Ausgangsverbindungen	129
4.2.1.	Darstellung von LiCp^*	130
4.2.2.	Darstellung von Cp^*PCl_2	130
4.2.3.	Darstellung von Cp^*AsCl_2	131
4.2.4.	Darstellung von $\text{Na}_2[\text{W}_2(\text{CO})_{10}]$	131
4.2.5.	Darstellung von $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (1a)	132
4.2.6.	Darstellung von $[\text{Cp}^*\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (1b)	132
4.2.7.	Darstellung von $i\text{PrNHPCl}_2$	133
4.2.8.	Darstellung von $[i\text{PrNHP}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (2a)	134
4.2.9.	Umsetzung von $[\text{Cp}^*\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (1b) mit $i\text{PrNH}_2$	134
4.3.	Reaktionen mit Isonitrilen	135
4.3.1.	Darstellung von Verbindung $3an\text{Bu}$	135
4.3.2.	Darstellung von Verbindung $3bn\text{Bu}$	136
4.3.3.	Darstellung von Verbindung $4an\text{Bu}$ und $5an\text{Bu}$	137
4.3.4.	Darstellung von Verbindung $4bn\text{Bu}$ und $5bn\text{Bu}$ d	138
4.3.5.	Darstellung von $[\text{C}(\text{NCy})\text{N}(\text{Cy})\text{C}(\text{NH}i\text{Pr})\text{C}(\text{NCy})\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (6)	140
4.4.	Reaktionen mit bifunktionellen Verbindungen	140
4.4.1.	Darstellung von $[\text{NHC}(\text{Cp}^*)\text{CHC}(\text{Cp}^*)\text{NHP}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (7)	140
4.4.2.	Darstellung von $[(\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2\text{PNC}(\text{Cp}^*))_2(\text{C}_6\text{H}_4)]$ (8)	141
4.4.3.	Umsetzung von $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ mit 2-Aminobenzonitril	142
4.4.4.	Umsetzung von $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ mit 3-Aminobenzonitril	143
4.4.5.	Umsetzung von $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ mit 4-Aminobenzonitril	144
4.4.6.	Umsetzung von $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ mit 2-Aminoanilin	145
4.4.7.	Umsetzung von $[\text{Cp}^*\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ mit 2-Aminoanilin	146
4.4.8.	Umsetzung von $[\text{Cp}^*\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ mit 2-Aminophenol	146
4.4.9.	Darstellung von $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{NH}_3\}]$ 14a	147
4.4.10.	Darstellung von $[\text{Cp}^*\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{NH}_3\}]$ 14b	148

4.4.11.	Darstellung von Verbindung 15a	149
4.4.12.	Darstellung von Verbindung 15b	150
4.4.13.	Umsetzung von $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ mit 2-Phosphanlyl-4-methylanilin	151
4.4.14.	Darstellung von $[\text{Cp}^*\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_3)\text{MeNH}_3\}]$ 17b	151
4.4.15.	Darstellung von Verbindung 18a	152
4.4.16.	Darstellung von Verbindung 18b	154
4.4.17.	Darstellung von Verbindung 19	155
4.4.18.	Darstellung von Verbindung 20	156
4.5.	Reaktionen mit Heterokumulenen	157
4.5.1.	Darstellung von $[\text{Cp}^*\text{C}(\text{NiPr})_2\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (21b)	157
4.5.2.	Darstellung von $[(i\text{PrNH})\text{C}(\text{NiPr})_2\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (22)	158
4.5.3.	Darstellung von $[(i\text{PrNH})\text{C}(\text{NCy})_2\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (23)	159
4.5.4.	Umsetzung von $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ mit $t\text{BuP}=\text{C}=\text{N}t\text{Bu}$	160
4.5.5.	Darstellung von $[t\text{Bu}\{\eta^1\text{-W}(\text{CO})_5\}\text{P}=\text{As}\{\eta^2\text{-W}(\text{CO})_5\}_2]$ (25)	161
4.5.6.	Darstellung von $[\text{Cp}^*\text{As}=\text{P}\{\eta^2\text{-W}(\text{CO})_5\}\{\eta^1\text{-W}(\text{CO})_5\}t\text{Bu}]$ (26)	162
4.5.7.	Umsetzung von $[\text{Cp}^*\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ mit 2 $t\text{BuP}=\text{C}=\text{N}t\text{Bu}$	163
4.5.8.	Darstellung von $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}=\text{N}-\text{N}\{\text{W}(\text{CO})_5\}=\text{CPh}_2]$ (29)	164
4.5.9.	Darstellung von $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}(\text{HN}-\text{N}=\text{CPh}_2)_2]$ (30)	165
4.5.10.	Umsetzung von $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ mit Diazomethan	166
4.5.11.	Darstellung von $[\text{Cp}^*\text{As}(\text{CH}_2)\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (31b)	168
4.5.12.	Umsetzung von $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ mit Hexylazid	168
4.5.13.	Darstellung von $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}\text{N}(\text{Cy})\text{NN}\{\text{W}(\text{CO})_5\}]$ (35)	169
5.	KRISTALLOGRAPHISCHER TEIL	170
5.1.	Allgemeine Anmerkungen	170
5.2.	Allgemeine Durchführungen	170
5.2.1.	Proben Handhabung	170
5.2.2.	Daten Verarbeitung	171
5.2.3.	Strukturlösung und Verfeinerung	171
5.3.	Kristallographische Daten	172
6.	ZUSAMMENFASSUNG	218
6.1.	Isonitrile	218

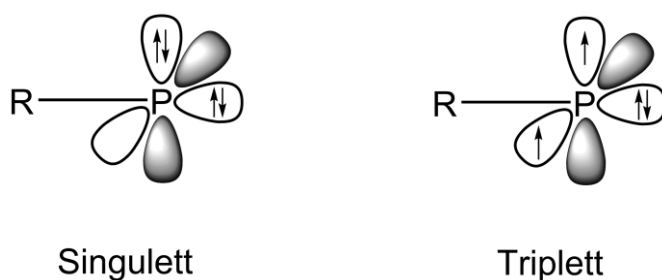
6.2. Heterokumulene	219
6.2.3. Umsetzungen mit Carbodiimiden und Alkylaziden	220
6.2.4. Umsetzungen mit Di- <i>tert.</i> -Butylcarboimidophosphen	221
6.2.5. Umsetzungen mit Diazomethanen	223
6.3. Bifunktionelle Verbindungen	225
6.3.6. Umsetzungen mit Dinitrilen	225
6.3.7. Umsetzungen mit Aminobenzonitrilen	226
6.3.8. Umsetzungen mit Anilin- und Phenol-Derivaten	227
6.4. Aminopentelidenkomplexe	229
7. ANHANG	231
7.1. Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen	231
7.2. Indizierung von NMR Spektren	233
7.3. Indizierung von IR Spektren	233
8. DANKSAGUNG	234
9. LITERATURVERZEICHNIS	235

1. Einleitung

1.1. Niedervalente Hauptgruppenverbindungen

Das Gebiet der niedervalenten Hauptgruppenverbindung hat sich in den letzten Jahrzehnten stark entwickelt. Dabei hat sich gezeigt, dass diese Verbindungen, ähnlich wie Übergangsmetall-Komplexe, dazu in der Lage sind, kleine Moleküle zu aktivieren. Die Aktivierung kleiner Moleküle stellt wiederum einen entscheidenden Schritt bei verschiedenen Katalysezyklen dar. Ausschlaggebend für den rasanten Fortschritt auf dem Gebiet der niedervalenten Hauptgruppenverbindungen war unter anderem die Synthese des ersten stabilen Carbens durch Bertrand (1988) ^[1] und des ersten stabilen N-Heterocyclischen Carbens (NHC) durch Arduengo (1991).^[2] Seit dieser Zeit wurden eine Vielzahl weiterer stabiler Carbene synthetisiert,^[3,4] die auch in der Organokatalyse Verwendung finden. ^[5] Die cyclischen Alkyl-Amino-Carbene (CAAC) sind sogar in der Lage, kleine Moleküle wie CO ^[6] oder H₂ ^[7] zu aktivieren. Auch bei den höheren Homologen, den Silylenen, konnten seit der Synthese des ersten stabilen Vertreters durch Jutzi (1986) ^[8] große Fortschritte erzielt werden. Es war möglich cyclische Silylene,^[9,10,11,12,13,14] sowie acyclische ^[15] darzustellen, darunter auch ein Aminoboran substituiertes Silylen ^[16], welches zur H₂ Aktivierung fähig ist. Als carbenanaloge Verbindungen der 15. Gruppe sind als erstes die Nitrene (R-N) zu nennen. Vor kurzem ist es Bertrand gelungen das erste bei Raumtemperatur stabile Nitren darzustellen. ^[17] Zuvor konnten diese entweder nur bei tiefen Temperaturen spektroskopisch nachgewiesen werden oder in Form von Metallonitrenen bzw. als Metall-Nitrido-Komplexe ($L_nM \equiv N \leftrightarrow L_nM-N$) isoliert werden. ^[18] Die höheren Homologen der Nitrene bezeichnet man als Phosphinidene (R-P) oder auch als Phosphanylidene (IUPAC Nomenklatur). Auch hier handelt es sich, wie bei den Carbenen, um eine 6-Valenzelektronen Spezies, die jedoch nur einen Substituenten trägt. Einen weiteren Unterschied zu den Carbenen stellt das freie Elektronenpaar am Phosphor dar, das unter Beibehaltung des carbenartigen Charakters mit Übergangsmetallfragmenten wechselwirken kann. Die Phosphinidene liegen in einem Triplett-Grundzustand vor, bei dem das Phosphoratom ein freies Elektronenpaar und zwei einfachbesetzte p-Orbitale besitzt. Jedoch beträgt der berechnete Energieunterschied

zwischen dem Triplett- und dem Singulett-Zustand bei H-P nur 28 kcal/mol. Weitere Rechnungen haben gezeigt, dass dieser Energieunterschied durch die Wahl des passenden Substituenten am Phosphoratom noch weiter vermindert werden kann, somit sollte theoretisch auch ein Singulett-Grundzustand möglich sein.^[19] Ein Singulett-Phosphiniden ist weniger reaktiv als die Triplett-Variante, deswegen stellt auch die Synthese eines Singulett-Phosphinidenes einen wichtigen Schritt im Hinblick auf die Synthese eines stabilen Phosphinidens dar. Trotz vielfältiger Versuche war es bis jetzt jedoch noch nicht möglich, ein stabiles Phosphiniden zu erhalten.



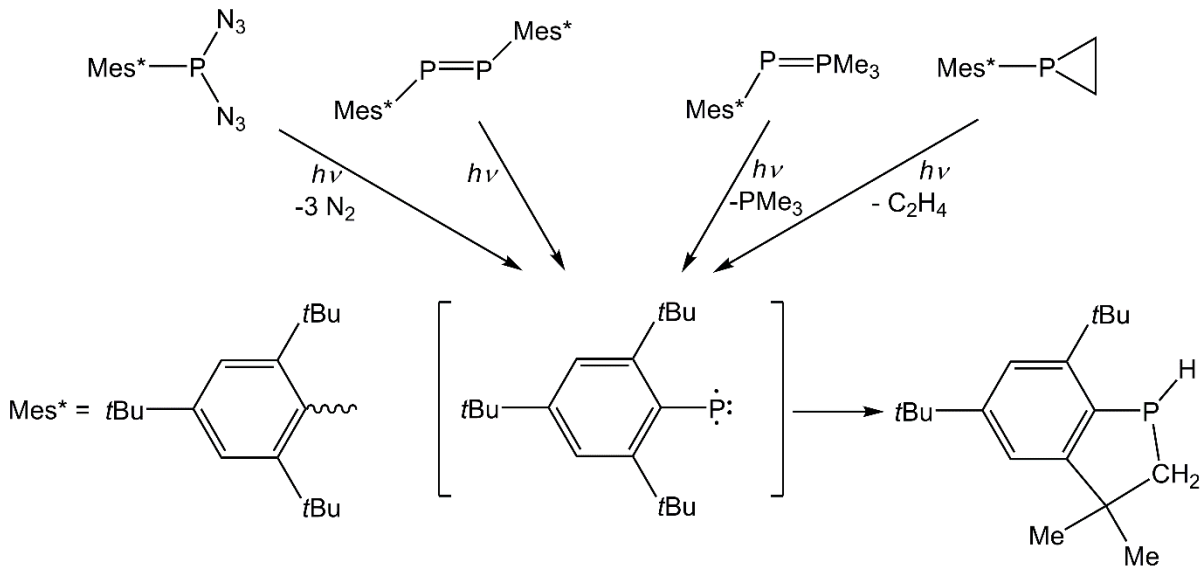
Schema 1: Möglich Zustände der Phosphinidene.

1.2. Historischer Überblick über Phosphinidene

1.2.1. ‘Freie’ Phosphinidene

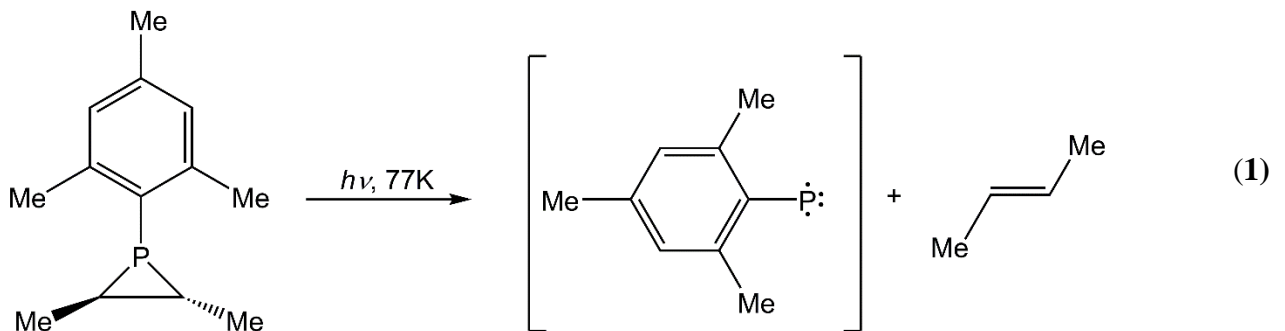
Es gab viele unterschiedliche Versuche ‘freie’ Phosphinidene darzustellen. Die ersten waren dabei die thermolytische Zersetzung von Cyclopolyphosphanen $(R-P)_n$ oder die Dehalogenierung von Dihalogenphosphanen, wobei es fraglich bleibt, ob die mit Abfangreagenzien erhaltenen Produkte wirklich durch die Reaktion mit einer Phosphiniden-Einheit entstanden sind oder sich doch auf andere Weise gebildet haben.^[20] Eine weitere Methode, Phosphinidene zu erhalten, stellt die Bestrahlung geeigneter Edukte mit UV-Licht dar. Als geeignete Edukte wurden hierfür zum Beispiel Phosphordiazide,^[21] Diphosphene,^[22] Phosphanylidenphosphorane^[23] und Phosphirane^[24] betrachtet. Eine kleine Übersicht über ausgesuchte Reaktionen ist in Schema 2 gezeigt. Es wird bei allen vier Reaktionen das

Phosphiniden $\text{Mes}^*\text{-P}$ erhalten, das jedoch nicht stabil ist und durch eine intramolekulare CH-Aktivierung zu einem Phosphaindan reagiert.



Schema 2: Möglichkeiten der photolytischen Darstellung von Phosphinidenen.

Der erste spektroskopische Nachweis eines ‘freien‘ Phosphinidens gelang Gaspar 1994. Er bewerkstelligte dies, indem er das Mesitylphosphiran bei 77K in einer Lösungsmittelmatrix mit UV-Licht bestrahlte und das dabei gebildete Mesithylphosphiniden (Gleichung (1)) mittels ESR-Spektroskopie als Triplett Phosphiniden identifizierte.^[25]



Aufgrund der hohen Reaktivität der Triplett Phosphinidene und den daraus resultierenden Problemen, diese gezielt darzustellen, sind sie für synthetische Anwendungen wenig geeignet. Dieses Problem kann durch die Koordination von Übergangsmetallen an das

Phosphoratom umgangen werden, da bei Übergangsmetall stabilisierten Phosphinidenen der Singulett-Zustand bevorzugt wird. Dabei unterscheidet man zwischen terminalen Phosphinidenkomplexen, bei denen ein Übergangsmetallfragment an das Phosphoratom koordiniert, und den phosphiniden-verbrückten Komplexen, bei denen bis zu vier Übergangsmetallfragmente an das Phosphoratom koordinieren.

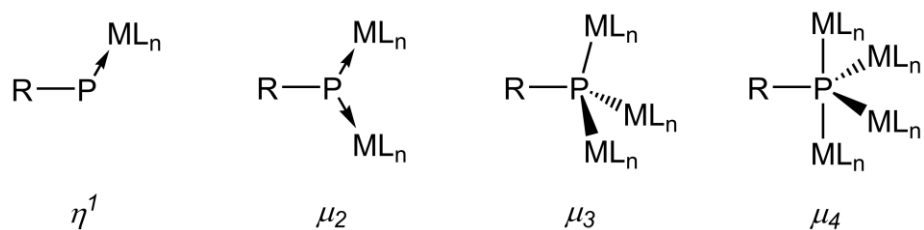
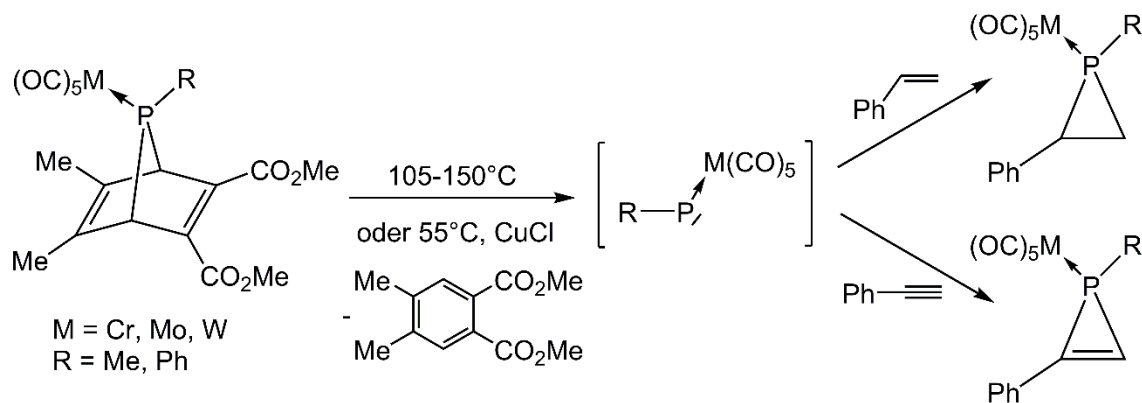


Abbildung 1: Koordinationsmodi von Phosphinidenen an Übergangsmetallfragmente.

1.2.2. Terminale Phosphinidenkomplexe

Das Gebiet der terminalen Phosphinidenkomplexe ist ein weites Forschungsgebiet, auf dem schon viele Erkenntnisse gewonnen wurden, die von Mathey und Lammertsma in einigen Übersichtsartikeln zusammengefasst sind.^[26 , 27 , 28 , 29 , 30] Die ersten terminalen Phosphinidenkomplexe wurden von Mathey durch Thermolyse von $M(\text{CO})_5$ -7-Phosphanorbornadien-Komplexen ($M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) erhalten. In Anwesenheit von Alkenen und Alkinen konnte er die ansonsten nicht stabilen terminalen Phosphinidenkomplexe als Phosphirane bzw. Phosphirene abfangen (Schema 3).^[31]



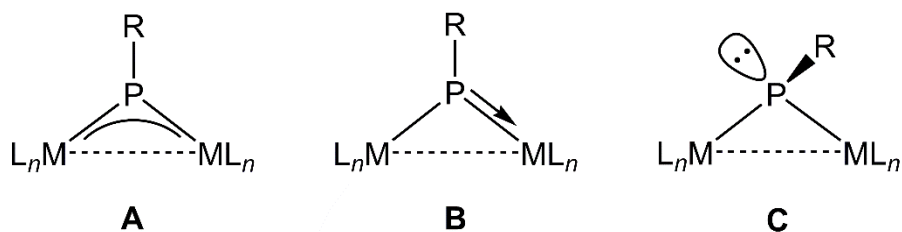
Schema 3: Darstellung von terminalen Phosphinidenkomplexen aus 7-Phosphanorbornadien-Komplexen und anschließende Abfangreaktion mit einem Alken bzw. Alkin.

Aufgrund der beobachteten Reaktivität lassen sich die terminalen Phosphinidenkomplexe in zwei Gruppen einteilen. Zum einen in elektrophile terminale Phosphinidenkomplexe, die den Fischer Carbenen entsprechen und zum anderen in die nukleophilen terminalen Phosphinidenkomplexe, welche den Schrock Carbenen entsprechen. Diese Unterscheidung wurde anhand theoretischer Studien untersucht.^[32] Folglich können die elektrophilen terminalen Phosphinidenkomplexe vereinfacht als ein dativer Komplex zwischen einem Singulett-Phosphiniden und einem Übergangsmetallfragment im Singulett-Zustand betrachtet werden, wobei es zusätzlich zu einer π -Rückbindung von einem besetzten d-Orbital des Metalls in das leere p-Orbital am Phosphor kommt. Eine charakteristische Reaktion dieser Komplexe stellt die Reaktion mit Alkenen zu Phosphiranen dar, wie sie auch für den Komplex $[\{W(CO)_5\}P-Ph]$ beobachtet wurde. Dabei gleicht ihr Reaktionsverhalten dem der Singulett-Carbene. Die nukleophilen terminalen Phosphinidenkomplexe können als Kombination aus einem Triplett-Phosphiniden und einem Triplett-Übergangsmetallfragment betrachtet werden, was in einer Doppelbindung zwischen dem Phosphoratom und dem Übergangsmetall resultiert.^[29] Diese nukleophilen terminalen Phosphinidenkomplexe reagieren unter anderem mit Ketonen oder Aldehyden zu Phosphaalkenen. Am stärksten wird das Reaktionsverhalten der terminalen Phosphinidenkomplexen durch die Liganden am Übergangsmetall beeinflusst, so erhöhen starke σ -Donor-Liganden am Metall die Elektronendichte am Phosphoratom und somit die Nukleophilie. Andererseits führen starke π -Akzeptor-Liganden zu einer Absenkung der Elektronendichte am Phosphoratom was eine erhöhte Elektrophilie bewirkt.^[33] Der erste nukleophile terminale Phosphinidenkomplex $[Cp_2M=P-Mes^*]$ ($M = Mo, W$) wurde von Lappert durch die Reaktion eines lithiierten Metallocenhydrides $[\{Cp_2MHLi\}_4]$ mit einem Dichlorophosphan (Mes^*-PCl_2) unter Salzeliminierung dargestellt.^[34] Carty ist es gelungen neben verschiedenen stabilen kationischen elektrophilen terminalen Phosphinidenkomplexen auch den neutralen Komplex $[CpV(CO)_3\{P(NiPr_2)\}]$ darzustellen.^[35,36]

1.2.3. Verbrückte Phosphinidene

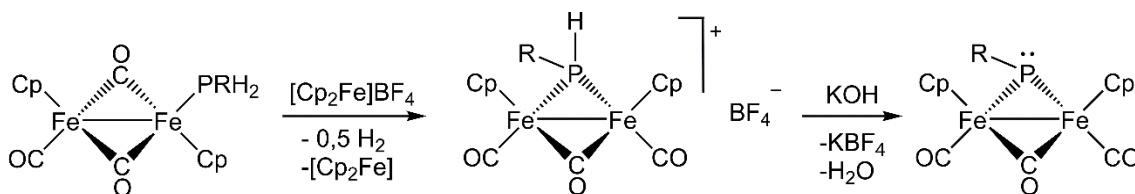
Die μ -Phosphinidenkomplexe haben sich im Vergleich zu den terminalen Phosphinidenkomplexen als wesentlich stabiler erwiesen, weswegen es Huttner auch möglich

war, den ersten μ -Phosphinidenkomplex $[(C_6H_5)P\{(CO)_2MnCp\}_2]$ bereits 1975 darzustellen.^[37] Im Gegensatz zu den terminalen Komplexen sind bei den μ -Phosphinidenkomplexen auch Komplexe der höheren Homologen (As, Sb) bekannt. Die μ -Phosphinidenkomplexe lassen sich in drei Gruppen (A bis C) einteilen, die sich in den unterschiedlichen Koordinationsmodi und der daraus ergebenden Reaktivität unterscheiden.



Die μ -Phosphinidenkomplexe der Art **A** sind am längsten bekannt und lassen sich weiter in zwei Untergruppen unterteilen. In eine 'offene' Form, bei der keine Metall-Metall Bindung vorhanden ist und ML_n als ein 16 VE Fragment (VE = Valenzelektronen) wie zum Beispiel $M(CO)_5$ ($M = Cr, Mo, W$), $Mn(CO)_2Cp$ und $Co(CO)Cp$ vorliegt. Die meisten Beispiele dieser Gruppe stammen von Huttner.^[37, 38, 39, 40] Es sind aber auch Beispiele einer 'geschlossenen' Form bekannt, bei denen Metall-Metall Bindungen auftreten. Bei diesen Beispielen handelt es sich bei ML_n um 15 bzw. 14 VE Fragmente wie $M(CO)_2Cp$ ($M = Mo, W$), $Co(CO)_3$ bzw. $V(CO)_2Cp$.^[41] In einem Übersichtsartikel wurde von Huttner verschiedene Darstellungsmethoden der μ -Phosphinidenkomplexe der 'offenen' Form **A** sowie auch der höheren Homologen (As, Sb) aufgeführt.^[42] In diesem Artikel werden des Weiteren auch die Bindungssituation in diesen Komplexen sowie die spektroskopischen Besonderheiten beschrieben. Auf diese Punkte wird jedoch erst im Kapitel 1.3 am Beispiel des Phosphinidenkomplexes $[Cp^*P\{W(CO)_5\}_2]$ eingegangen. Bei der Untersuchung der Reaktivität hat sich gezeigt, dass die Komplexe der Form **A** als Elektrophile reagieren.^[38] Als Beispiel für die μ -Phosphinidenkomplexe der Art **B** ist der Komplex $[Mo_2Cp_2(\mu-\kappa^1:\kappa^1, \eta^6-PMes^*)(CO)_2]$ ($Mes^* = 2,4,6-C_6H_2tBu_3$) zu nennen, der durch die Bestrahlung des Komplexes $[Mo_2Cp_2(\mu-PMes^*)(CO)_4]$ mit UV-Licht von Ruiz erhalten wurde.^[43] Bei derartigen Komplexen (**B**) handelt es sich bei ML_n um ein 15 VE bzw. um ein 17 VE Fragment. Die Bindung zwischen dem Phosphoratom und dem Metallatom des 15 VE Fragmentes weist einen Doppelbindungscharakter auf. Dies konnte auch durch das

Reaktionsverhalten der Komplexe **B** nachgewiesen werden. So findet in einer CO Atmosphäre oder in siedendem Toluol eine Addition von Alkinen an die Doppelbindung statt.^[44,45] Es wurde ebenfalls eine Addition von HCl^[46] sowie die Koordination von Übergangsmetallfragmenten wie $M(\text{CO})_5$ ($M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$)^[47] oder $\text{Fe}(\text{CO})_4$ ^[46] an die Doppelbindung beobachtet. Bei der letzten Gruppe der μ -Phosphinidenkomplexe (**C**) ist das Phosphoratom nicht mehr trigonal planar umgeben, sondern weist eine pyramidale Umgebung auf. Ein Beispiel für eine derartige Verbindung ist der Komplex $[\text{Fe}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PPh})(\mu\text{-CO})(\text{CO})_2]$ der von Ruiz, wie in Schema 4 gezeigt, dargestellt wurde.^[48]

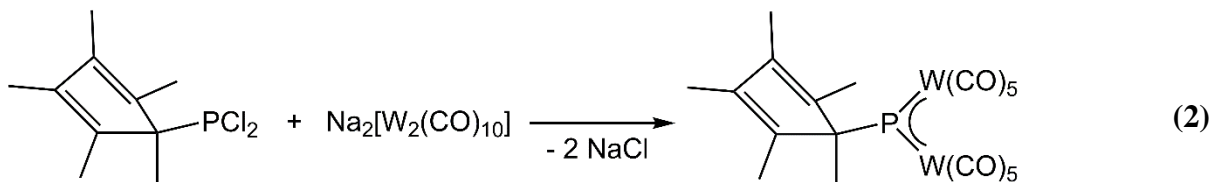


Schema 4: Darstellung des Komplexes $[\text{Fe}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PPh})(\mu\text{-CO})(\text{CO})_2]$.

Derartige Phosphinidenkomplexe zeigen ein nukleophiles Reaktionsverhalten, wie auch anhand der Reaktionen mit verschiedenen Methylierungsreagenzien ersichtlich wird.^[49] Das freie Elektronenpaar am Phosphoratom steht aber auch für die Koordination von Boranen^[49] oder von Übergangsmetallfragmenten wie $M(\text{CO})_5$ ($M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$), $\text{Fe}(\text{CO})_4$, $\text{MnCp}(\text{CO})_2$ oder MCl ($M = \text{Cu}, \text{Au}$) zur Verfügung.^[50] Auf die ebenfalls bekannten Clusterverbindungen, bei denen eine Phosphinideneinheit drei bzw. vier Übergangsmetallfragmente verbrückt wird hier nicht näher eingegangen.

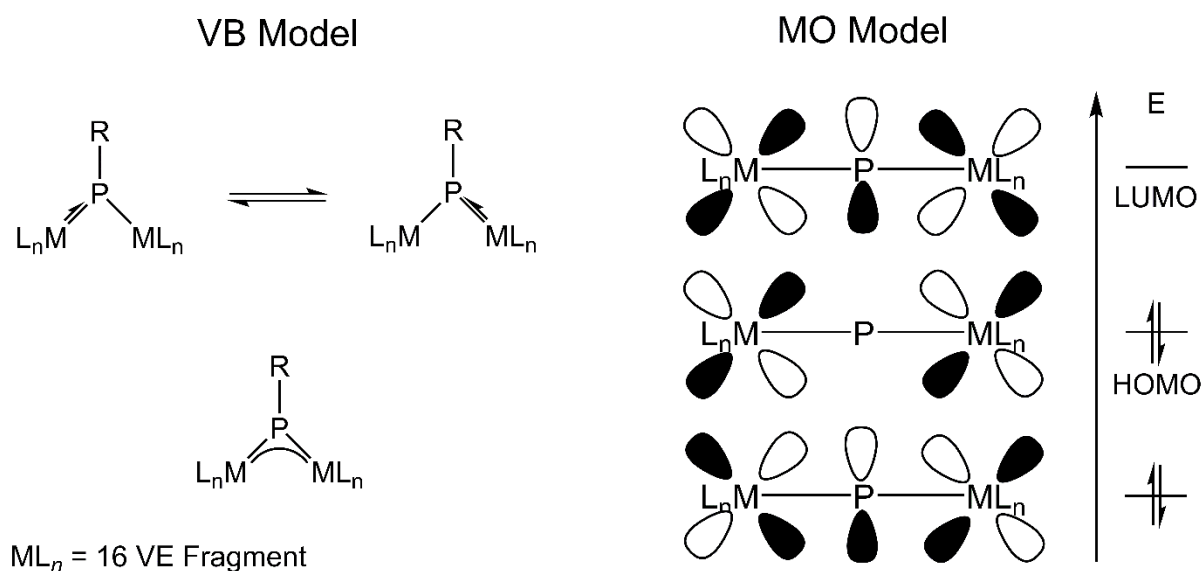
1.3. Der Phosphinidenkomplex $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$

Unsere Arbeitsgruppe beschäftigt sich schon seit längerem mit der Reaktivität des Phosphinidenkomplexes $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$, der zuerst von Jutzi durch die Reaktion von Cp^*PCl_2 mit dem Metallat $\text{Na}_2[\text{W}_2(\text{CO})_{10}]$ unter Abspaltung von NaCl dargestellt wurde (Gleichung (2)).^[51]



1.3.4. Eigenschaften

Der Phosphinidenkomplex $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (**1a**) stellt einen Vertreter der Gruppe **A** der μ -Phosphinidenkomplexe dar, deren Bindungssituation von Huttner wie folgt beschrieben wurde.^[42] Die Phosphiniden Einheit (R-P) koordiniert an zwei 16 VE Fragmenten, wobei das Phosphoratom trigonal planar umgeben ist. Die beiden Elektronenpaare am Phosphoratom bilden eine σ -Hinbindung zu den Metallfragmenten aus. Es findet aber auch eine π -Rückbindung von den besetzten d-Oritalen der Metallatome in das leere p-Orbital am sp^2 -hybridisierten Phosphoratom statt. Somit kann dieses System, wie auch im Schema 5, anhand des MO Models zu sehen ist, als ein 3-Zentren-4 π -Elektronensystem betrachtet werden. Das 3-Zentren-4 π -Elektronensystem führt zu einem relativ geringen HOMO-LUMO Abstand, was einen starken Einfluss auf die spektroskopischen Eigenschaften derartiger Phosphinidenkomplexe hat. Dies spiegelt sich in der intensiven Färbung dieser Komplexe in Lösung wieder (Lösungen von $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ weisen eine tief blaue Färbung auf). Dabei beruht die intensive Färbung, wie anhand des Arsinidenkomplexes $[(\text{C}_6\text{H}_5)\text{As}\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_2]$ gezeigt wurde, auf einem Elektronenübergang vom nichtbindenden in das antibindende π^* -Orbital des 3-Zentren-4 π -Elektronensystems.^[52]



Schema 5: Bindungssituation in μ -Phosphinidenkomplexen der Form **A**.

Die Phosphinidenkomplexe besitzen stark paramagnetisch verschobenen ^{31}P -NMR-Resonanzsignale ($[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ zeigt ein Signal im ^{31}P -NMR-Spektrum bei $\delta = 1076$ ppm). Eine Erklärung hierfür ist, dass der paramagnetische Beitrag zur ^{31}P -NMR-Verschiebung durch den geringen HOMO-LUMO-Abstand im 3-Zentren- 4π -Elektronensystem stark erhöht wird. Huttner konnte dies durch die Korrelation der Energie des $\pi-\pi^*$ -Übergangs (entspricht HOMO-LUMO-Abstand) und der Verschiebung im ^{31}P -NMR-Spektrum nachweisen.^[53]

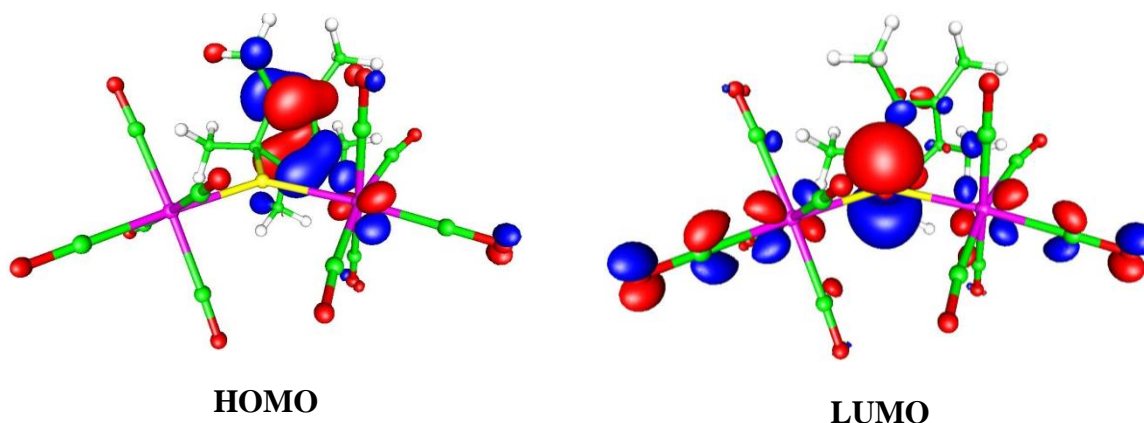


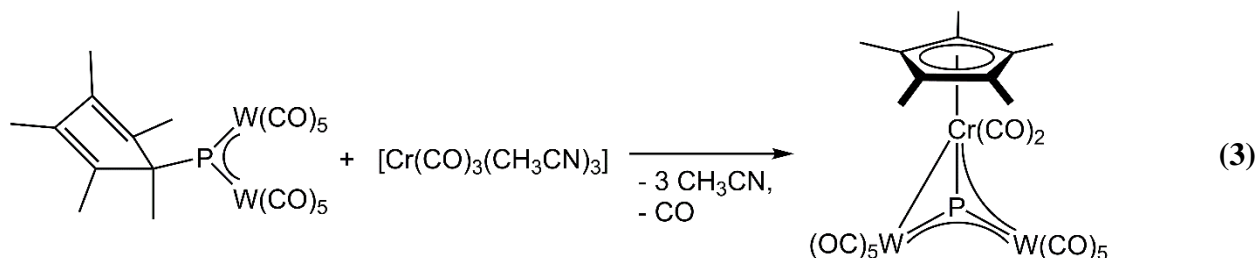
Abbildung 2: Graphische Darstellung der Grenzorbitale von $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$.

In Abbildung 2 sind die Grenzorbitale des Phosphinidenkomplexes $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (**1a**) dargestellt. Man kann deutlich erkennen, dass das HOMO am Diensystem des Cp^* -Substituenten lokalisiert ist. Das LUMO ist hauptsächlich am Phosphoratom lokalisiert, weswegen der Phosphinidenkomplex mit geeigneten Nukleophilen bevorzugt Lewis-Säure/Base-Addukte bildet. Die Reaktivität des Komplexes $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (**1a**) und der Arsen-analogen Verbindung (**1b**) sind jedoch auch stark durch den Cp^* -Substituenten am Pentelatom geprägt.

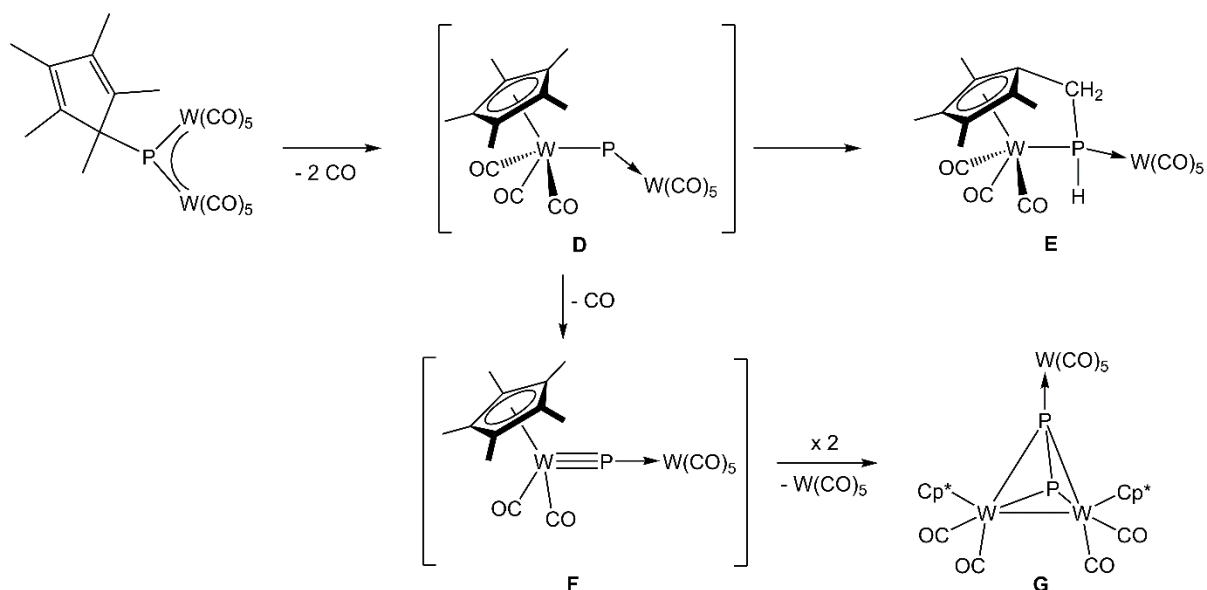
1.3.5. Übersicht über die Reaktivität

Wie Jutzi et. al. bereits zeigen konnten, spielt der Cp^* -Substituent bei den Reaktionen des Phosphinidenkomplexes $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (**1a**) eine wichtige Rolle. So konnten sie bei der Reaktion von **1a** mit dem Übergangsmetallfragment $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3]$, unter Eliminierung der Acetonitril-Liganden und eines CO-Liganden, den Komplex $[\text{Cp}^*\text{Cr}(\text{CO})_2\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$

erhalten (Gleichung (3)). Bei dieser Reaktion wurde der Cp*-Substituent auf das Chromfragment übertragen, wobei sich der Koordinationsmodus von $\eta^1(\sigma)$ am Phosphoratom zu η^5 am Chrom geändert hat.^[51]

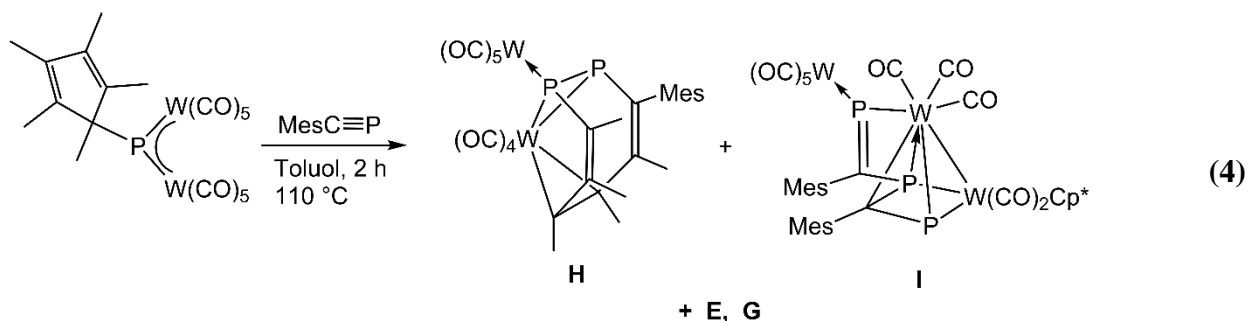


Am eigenen Arbeitskreis konnte unter Thermolysebedingungen (110°C , Toluol) eine solche Wanderung des Cp*-Substituenten ebenfalls beobachtet werden. Dabei geht der Wanderung des σ -gebundenen Cp*-Substituenten vom Phosphor- zum Wolframatom (η^5 -Koordination) eine Abspaltung von 2 CO-Liganden voraus und es bildet sich das Intermediat **D**. Dieses Intermediat kann durch CH-Aktivierung einer Methylgruppe des Cp*-Liganden zur Verbindung $[(\text{CO})_3\text{W}(\eta^5\text{C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2)\text{P}(\text{H})\text{W}(\text{CO})_5]$ (**E**) reagieren. Die weitere Abspaltung eines CO-Liganden von **D** führt zur Bildung des Intermediates **F** $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{P}\rightarrow\text{W}(\text{CO})_5]$, bei dem es sich um eine Verbindung mit einer Wolfram-Phosphor-Dreifachbindung handelt.

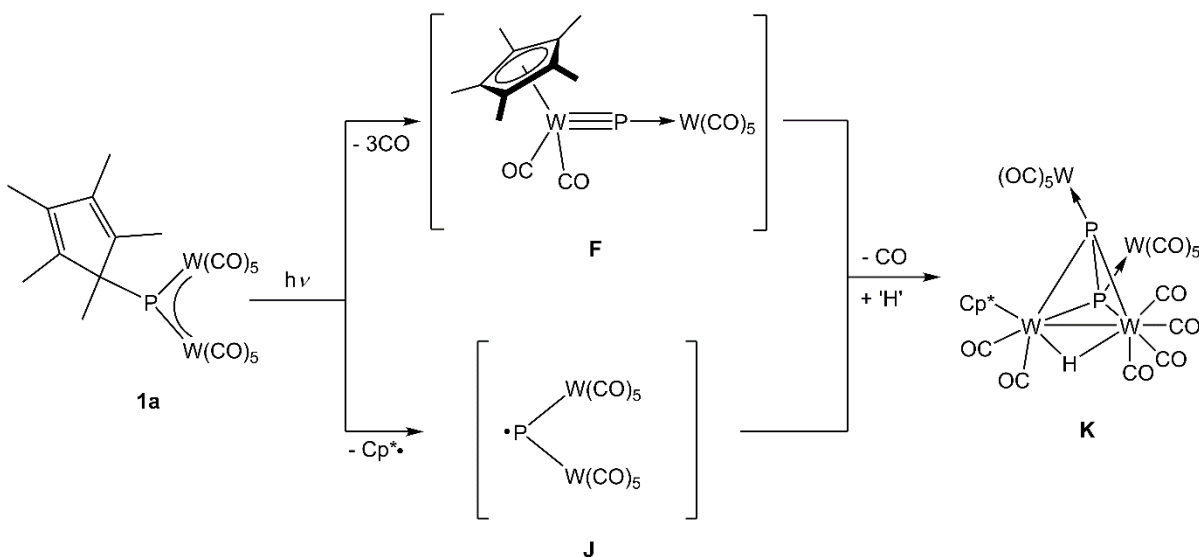


Schema 6: Reaktionsweg der Thermolyse von $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (**1a**).

Dieses Intermediat ist nicht stabil und reagiert mit einem zweiten Äquivalent unter Abspaltung einer $\text{W}(\text{CO})_5$ -Gruppe zu dem Tetrahedrankomplex **G**.^[54] In Anwesenheit von geeigneten Abfangreagenzien wie Alkinen^[55] oder Phosphaalkinen^[54,56] kann **F** über eine formale [2+2]-Cycloaddition zu einer Vielzahl an Übergangsmetall-Phosphor-Käfigverbindungen reagieren. Dabei erwies sich die Reaktion des Mesitylphosphaalkins mit dem Phosphinidenkomplex **1a** unter thermolytischen Bedingungen als besonders interessant, da hier durch die Ringerweiterung des Cp^* -Substituenten ein 1,2-Diphosphacyclooctatetraen-Ligand gebildet wird (Gleichung (4)).^[56]

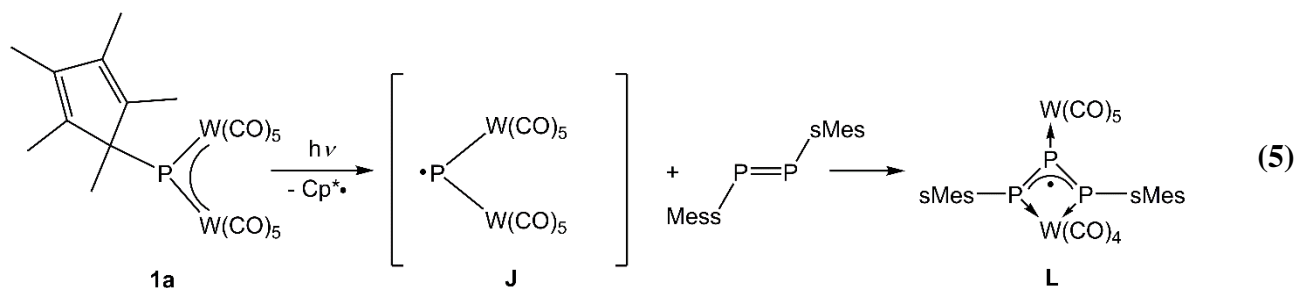


Der Phosphinidenkomplex $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ wurde ebenfalls auf seine Reaktivität unter photolytischen Bedingungen untersucht. Auch hierbei zeigt sich, dass der Cp^* -Substituent einen starken Einfluss auf die Reaktivität hat. Wie in Schema 7 zu sehen ist, bildet sich bei der Photolyse von **1a** der Tetrahedrankomplex **K** aus den beiden Intermediaten **F** und **J**.^[57]

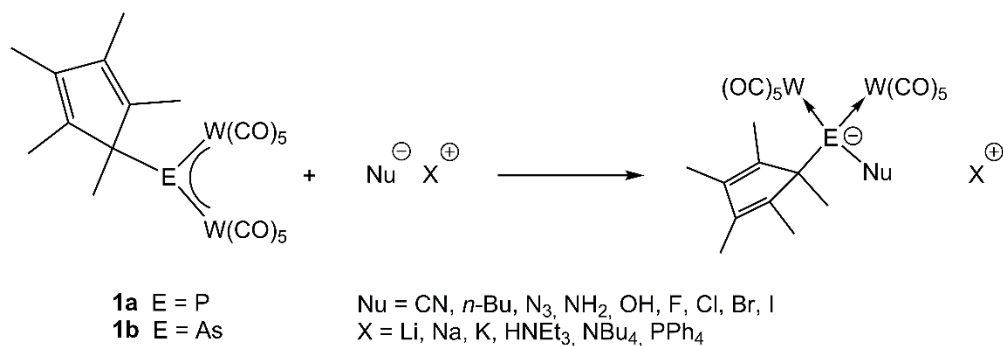


Schema 7: Reaktionsweg der Photolyse von $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (**1a**).

Das Intermediat **F** bildet sich, wie schon bei der Thermolyse von **1a** beschrieben, durch die Wanderung des Cp*-Substituenten. Das Intermediat **J** wird neben einem Cp*-Radikal durch die homolytische Spaltung der P–C-Bindung zwischen dem Phosphoratom und dem Cp*-Substituenten gebildet. Wird diese Reaktion in Anwesenheit des Diphosphens Mes*P=P Mes* (Mes* = 2,4,6-tri-tert.-Butylphenyl) durchgeführt, so reagiert **J** mit dem Diphosphens zu dem stabilen radikalischen Triphosphaallylkomplex **L** (Gleichung (5)).^[58]



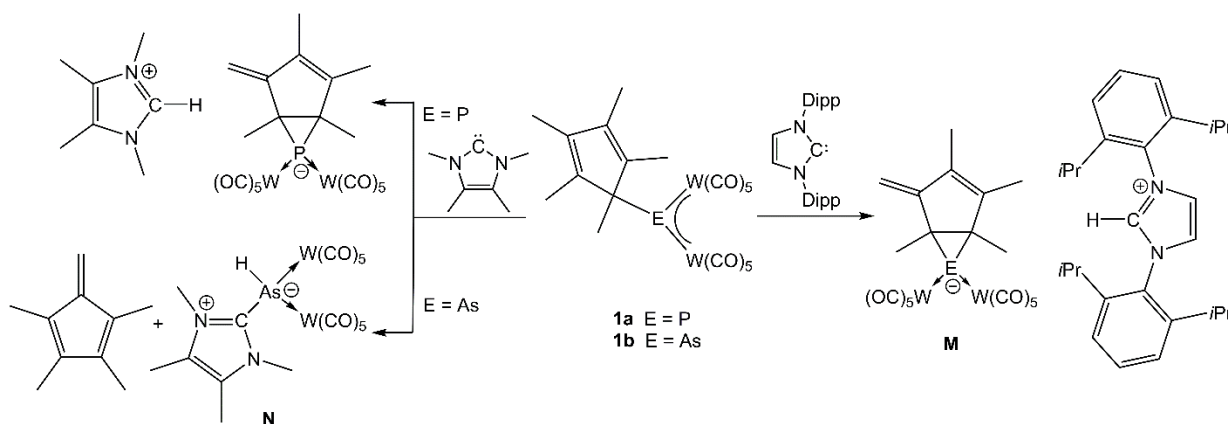
Der Phosphinidenkomplex reagiert, wie auch Huttner schon für andere Phosphinidenkomplexe der Gruppe **A** beschrieben hat, mit verschiedenen Nukleophilen zu Lewis-Säure/Base-Addukten. Dabei haben sich kleine ionische Nukleophile wie OH[−], N₃[−], CN[−], F[−] oder Cl[−] besonders bewährt (Schema 8).^[59]



Schema 8: Reaktion von [Cp*E{W(CO)₅}₂] (E = P, As) mit ionischen Nukleophilen.

Als Nukleophile können aber auch *N*-Heterocyclische Carbene dienen, da diese im Singulett Zustand vorliegen und somit ebenfalls ein freies Elektronenpaar zur Bildung eines Adduktes zur Verfügung haben. Dabei wird die Reaktivität der *N*-Heterocyclischen Carbene mit den Pentelidenkomplexen hauptsächlich durch den sterischen Anspruch der Carbene beeinflusst. So wird bei der Reaktion der Pentelidenkomplexe mit dem

1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazolylden [$^{Dipp}(\text{NHC})$] keine Adduktbildung beobachtet. Das Carben fungiert vielmehr als Base und es findet eine Deprotonierung einer Methylgruppe des Cp*-Substituenten mit anschließender Bildung der Verbindungen **M** statt. Wird die Reaktion jetzt mit dem sterisch weniger anspruchsvollen 1,3,4,5-Tetramethyl-1,3-dihydro-2-imidazolylden [$^{Me}(\text{NHC})$] durchgeführt, so kann für den Phosphinidenkomplex eine zum ^{Dipp}NHC analoge Reaktion beobachtet werden. Die Reaktion mit dem Arsinidenkomplex hingegen führt unter Abspaltung eines Tetramethylfulvens zur Bildung des Adduktes **N**.^[59]



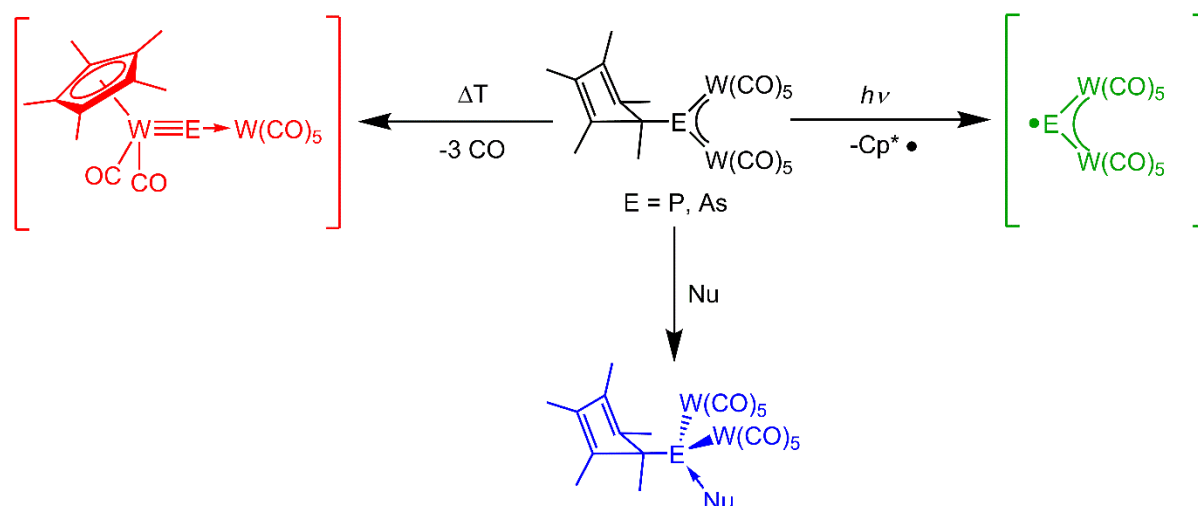
Schema 9: Reaktion von $[\text{Cp}^*\text{E}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ ($\text{E} = \text{P}, \text{As}$) mit *N*-Heterocyclischen Carbenen.

Auch die Reaktionen mit den Carbenen zeigen, wie wichtig der Cp*-Substituent für die Vielfalt der Reaktivität der Komplexe $[\text{Cp}^*\text{E}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ ($\text{E} = \text{P}, \text{As}$) ist.

Auf die ebenfalls bereits untersuchte Reaktivität des Phosphinidenkomplexes gegenüber Nitrilen, Phosphanen und Aminen wird in späteren Kapiteln näher eingegangen, weswegen hier nur erwähnt sei, dass diese Nukleophile ein interessantes Reaktionsverhalten mit den Phosphinidenkomplex **1a** zeigen.

2. Aufgabenstellung

Die Pentelidenkomplexe der Form $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (**1a**) und $[\text{Cp}^*\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (**1b**) zeigen, wie bereits in der Einleitung erwähnt, drei generelle Reaktionsweisen. So wird unter thermolytischen Bedingungen eine Cp^* -Wanderung initiiert, wobei Intermediate des Typs $[\text{Cp}^*\text{W}(\text{CO})_2\equiv\text{E}\rightarrow\{\text{W}(\text{CO})_5\}]$ ($\text{E} = \text{P}, \text{As}$) gebildet werden.^[54] Das Reaktionsverhalten dieser Intermediate gegenüber einer Vielzahl von Abfangreagenzien, bei denen es sich im Allgemeinen um Verbindungen mit einer Doppel- oder Dreifachbindung handelt, wurde am eigenen Arbeitskreis schon ausführlich untersucht.^[54,55,56] Eine weitere Reaktionsweise stellt die Bildung der Intermediate des Typs $[\cdot\text{E}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ ($\text{E} = \text{P}, \text{As}$) dar, wobei unter photolytischen Reaktionsbedingungen die C-E-Bindung homolytisch gespalten und ein Cp^* -Fragment eliminiert wird.^[57] Durch den Elektronenmangel am Pentelatom weisen die Pentelidenkomplexe **1a/b** ebenfalls eine Reaktivität gegenüber Nukleophilen auf, die sich in der Bildung von Lewis-Säure/Base-Addukten zeigt. Hierzu wurden am eigenen Arbeitskreis schon Untersuchungen bezüglich der Reaktivität gegenüber ionischen Nukleophilen, Phosphanen, Aminen, Carbenen und deren höheren Homologen durchgeführt.^[68,59] Bei einer Vielzahl dieser Reaktionen zeigte sich neben der Adduktbildung eine vielfältige Folgechemie.



Schema 10: Übersicht über die Reaktionsweise der Pentelidenkomplexe.

Aufgabe dieser Arbeit war es, das Reaktionsverhalten der Pentelidenkomplexe $[\text{Cp}^*\text{E}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ ($\text{E} = \text{P}, \text{As}$) mit verschiedenen Nukleophilen zu untersuchen.

Ein Hauptziel stellte hierbei die Darstellung neuer Heterocyclen dar. Dabei erwiesen sich vor allem Isonitrile und Heterokumulene wie Carbodiimide, Carboimidophosphene, Diazoalkane und Alkylazide als vielversprechende Stoffklassen.

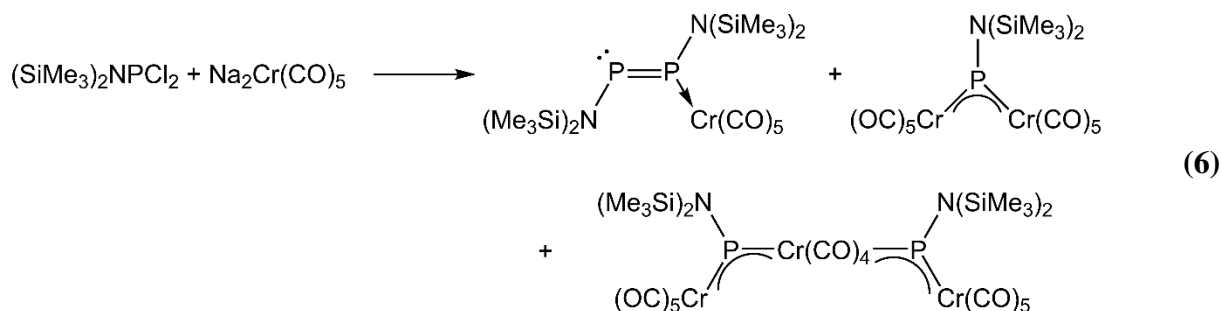
Des Weiteren sollte die Reaktivität der Pentelidenkomplexe gegenüber verschiedener bifunktioneller Verbindungen untersucht werden. Zum Einen ebenfalls im Hinblick auf die Bildung neuer Heterocyclen. Zum Anderen, um die Reaktivität der einzelnen Funktionellen Gruppen gegenüber den Pentelidenkomplexen zu vergleichen.

Als weiteres Aufgabengebiet sollte anhand von ausgesuchten Reaktionen das Reaktionsverhalten von Aminopentelidenkomplexen der Form $[\text{iPrNHE}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ ($\text{E} = \text{P}, \text{As}$) mit dem Reaktionsverhalten der Cp^* -substituierten Pentelidenkomplexen verglichen werden.

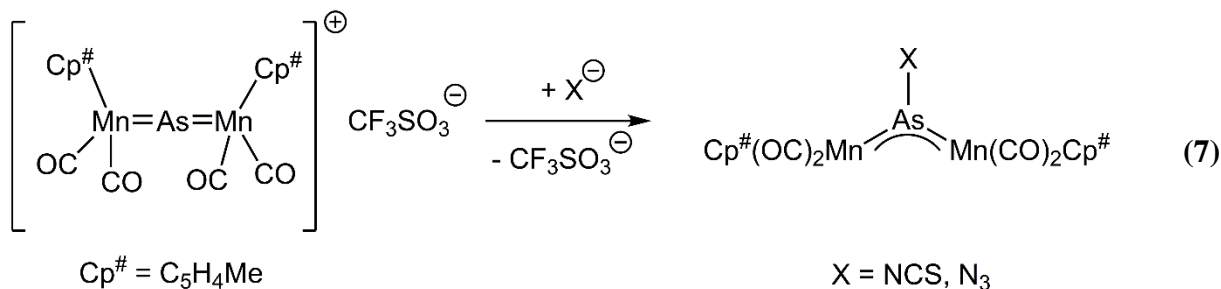
3. Ergebnisse und Diskussion

3.1. Aminopentelidenkomplexe

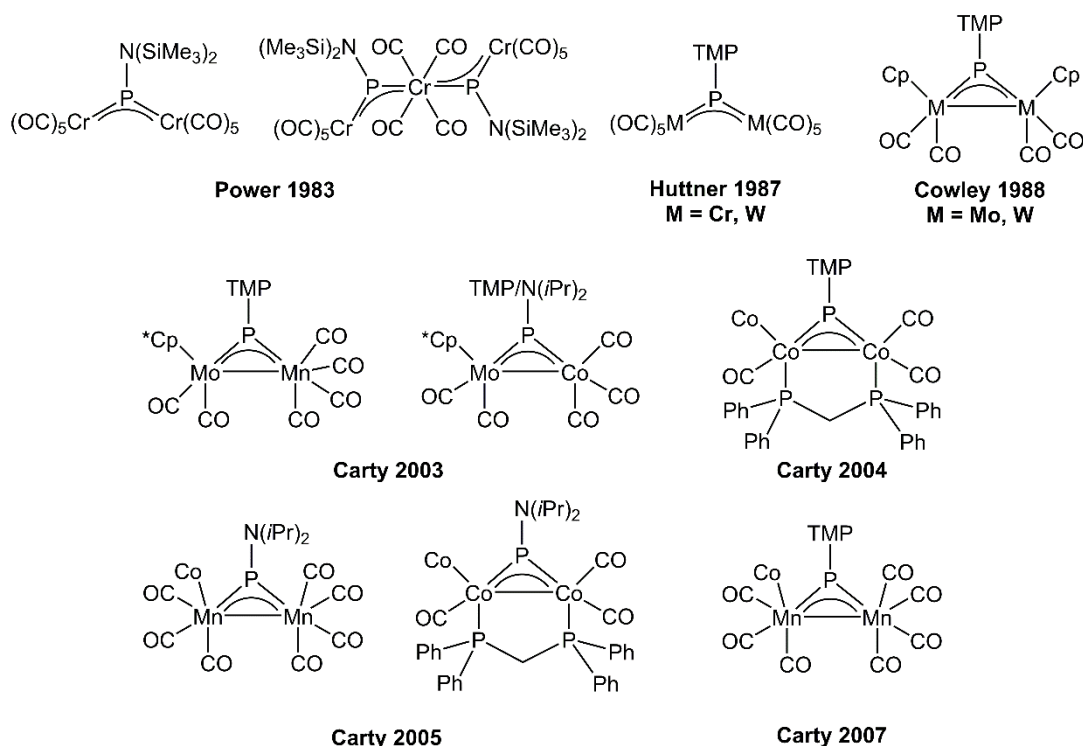
Als Aminopentelidene bezeichnet man Pentelidene, die als Substituent anstelle eines Alkyl- oder Aryl-Restes ein Amin tragen. Über die ersten Aminopenteliden-verbrückten Komplexe wurde 1983 von der Gruppe um P. P. Power berichtet. Die Synthese folgte dabei einem generellen Ablauf. Es wurden die Salze $\text{Na}_2\text{Cr}(\text{CO})_5$ bzw. $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ mit $(\text{SiMe}_3)_2\text{NECl}_2$ ($\text{E} = \text{P}, \text{As}$) bei 25°C in Et_2O zusammen gegeben, dabei wurde eine Vielzahl neuer Produkte erhalten (Gleichung (6)).^[60]



In der Literatur sind nur 2 Beispiele von Aminoarsinidenkomplexen bekannt. Bei diesen Beispielen handelt es sich um die von Power dargestellten Komplexe $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NAs}\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_2]$ und $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NAs}\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}_2]$.^[60] Die Arbeitsgruppe um Huttner konnte, wie in Gleichung (7) gezeigt, ebenfalls N-substituierte Arsinidenkomplexe darstellen, bei denen es sich aufgrund der Substituenten (Isothiocyanat (NCS) und Azid (N_3)) jedoch um Spezialfälle handelt.^[61]

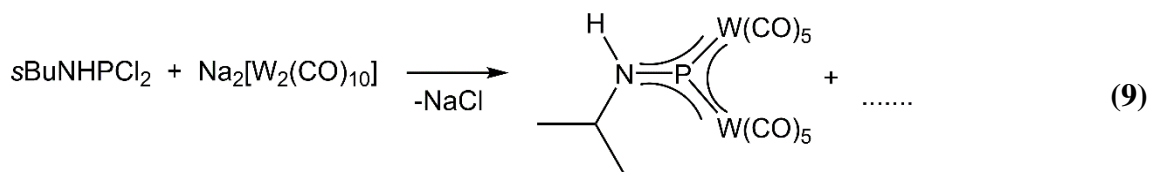
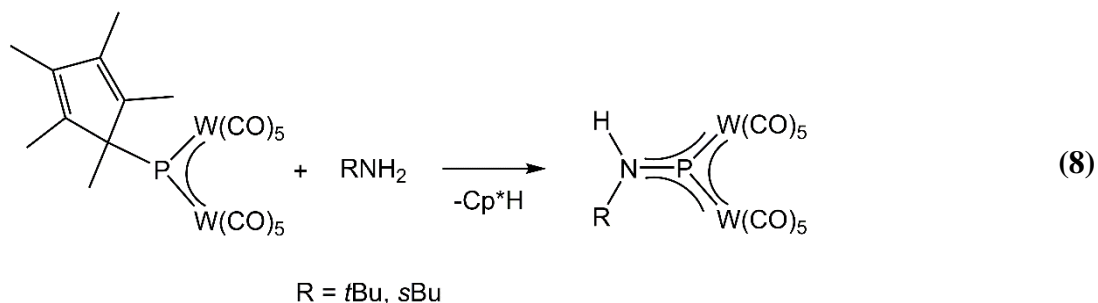


Auch die Anzahl der Aminophosphiniden-verbrückten Komplexe ist relativ gering.^[60,62,63,64,65,66,67] Eine Übersicht, über die bekannten Aminophosphinidenkomplexe, ist in Schema 11 gezeigt. Die Darstellung dieser Komplexe erfolgt in der Regel über eine Salzeliminierung, wie bereits anhand der Synthese des Komplexes $[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\text{P}\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_2]$ von Power in Gleichung (6) gezeigt wurde.



Schema 11: Übersicht über die bekannten Aminophosphinidenkomplexe (TMP = 2,2',6,6'-Tetramethylpiperidyl).

In der Literatur sind nur Beispiele mit sterisch anspruchsvollen Amin-Substituenten wie dem Hexamethyldisilazan, dem 2,2',6,6'-Tetramethylpiperidyl (TMP) oder dem Diisopropylamin bekannt. Am eigenen Arbeitskreis ist es Christian Eisenhut jedoch gelungen neuartige Aminophosphinidenkomplexe durch die Reaktion des Komplexes $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (**1a**) mit primären und sekundären Aminen darzustellen (Gleichung (8)).^[68] Um die Verwendung des Phosphinidenkomplexes $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (**1a**) bei der Synthese dieser Aminophosphinidenkomplexe zu vermeiden, wurde von Christian Eisenhut auch eine auf einer Salzeliminierung basierende Synthesevorschrift ausgearbeitet, wie in Gleichung (9) gezeigt.^[68]



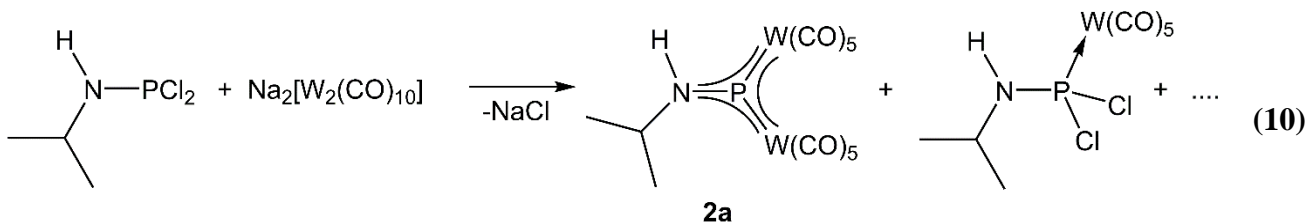
Es wurden auch erste Untersuchungen zur Reaktivität des Aminophosphinidenkomplexes $[s\text{BuNHP}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ durchgeführt. Dabei lag das Augenmerk vor allem darauf, das Reaktionsverhalten des Aminophosphinidenkomplexes mit dem des Phosphinidenkomplexes $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (**1a**) zu vergleichen. Es zeigte sich, dass die Reaktion von $[s\text{BuNHP}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ mit 2 Äquivalenten $t\text{BuPH}_2$ unter Abspaltung von $s\text{BuNH}_2$ zu dem Triphosphankomplex $[\{(\text{CO})_5\text{W}\}\{t\text{BuP}(\text{H})\text{P}(\text{H})\text{P}(\text{H})t\text{Bu}\}\{\text{W}(\text{CO})_5\}]$ reagiert. ^[68] Diese Verbindung konnte ebenfalls bei der Reaktion von $t\text{BuPH}_2$ mit dem Phosphinidenkomplex $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (**1a**) erhalten werden. ^[69] Dies lässt vermuten, dass beide Phosphinidenkomplexe ein ähnliches Reaktionsverhalten gegenüber Nukleophilen aufweisen, was jedoch anhand zusätzlicher Untersuchungen weiter bekräftigt werden muss.

3.1.1. Darstellung und Beschreibung der Komplexe

$[i\text{PrNHE}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (E = P, As)

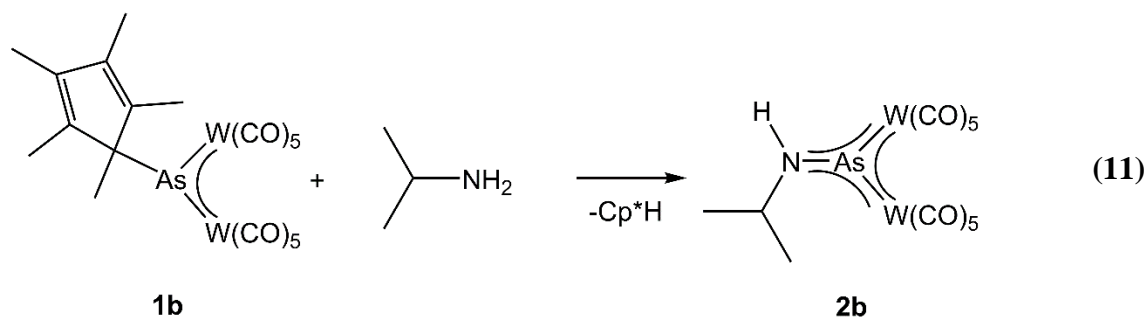
Aufbauend auf den von Christian Eisenhut erhaltenen Ergebnisse sollte im Zuge dieser Arbeit weitere Aminopentelidenkomplexe dargestellt und deren Reaktivität untersucht werden. Hierzu wurde $\text{Na}_2[\text{W}_2(\text{CO})_{10}]$ in 150 ml Toluol suspendiert und auf 0°C gekühlt. Das Dichlorophosphanylamin $i\text{PrNHPCl}_2$ wird ebenfalls in Toluol gelöst und langsam zur Suspension zugetropft, dabei wird eine Farbänderung zu Rot beobachtet. Die Suspension wird auf Raumtemperatur erwärmt und für drei Stunden gerührt. Der vorhandene Feststoff wird abfiltriert, die Lösung eingeeengt und bei -78°C gelagert, wobei sich ein roter Feststoff

bildet. Dieser Feststoff wird isoliert und in DCM umkristallisiert, um das Nebenprodukt $[i\text{PrNHPCl}_2\{\text{W}(\text{CO})_5\}]$ abzutrennen, das im ^{31}P -NMR-Spektrum bei einer chemischen Verschiebung von 105.2 ppm mit einer Kopplungskonstante von $^1J_{\text{PW}} = 376 \text{ Hz}$ beobachtet wird. Nach dem Umkristallisieren konnte der Aminophosphinidenkomplex $[i\text{PrNHP}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (**2a**) in Form roter Nadeln isoliert werden.



Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Komplexes **2a** zeigt ein Singulett bei 704.8 ppm mit einer Kopplungskonstante von $^1J_{\text{PW}} = 197 \text{ Hz}$, was in sehr guter Übereinstimmung mit den Werten des Komplexes $[\text{sBuNHP}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ ist. ^[68] Im ^{31}P -NMR-Spektrum kann nur eine Verbreiterung des Signals beobachtet werden.

Es stellte sich die Frage, ob es möglich ist, auch Aminoarsinidenkomplexe der Art $[\text{RNHAs}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ darzustellen. Dies sollte zuerst über die Reaktion des Arsinidenkomplexes $[\text{Cp}^*\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (**1b**) mit dem primären Amin $i\text{PrNH}_2$ bewerkstelligt werden (Gleichung (11)). Hierzu wurde der Arsinidenkomplex in DCM gelöst und auf -78°C gekühlt. Im Anschluss wurde das Isopropylamin zugegeben, wobei ein Farbumschlag von blau nach gelb beobachtet wird, was für die Bildung eines Lewis-Säure/Base-Adduktes spricht. Diese Vermutung wurde durch die Beobachtung bekräftigt, dass bei höheren Temperaturen wieder eine Farbänderung zu blau auftritt. Erst nach 16 Stunden Rühren bei Raumtemperatur konnte eine Rotfärbung beobachtet werden. Nach dem Einengen des Lösungsmittels und der Lagerung bei -28°C konnten wenige rote Nadeln von $[i\text{PrNHAs}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (**2b**) erhalten werden. Durch das Lagern bei -78°C für einen weiteren Tag konnte ein rotes Pulver erhalten werden.



Das vom Pulver aufgenommene ^1H -NMR-Spektrum war jedoch nicht aussagekräftig, da in Lösung mehrere verschiedene Spezies vorliegen. Anhand eines FD-Massenspektrums (FD = Felddesorption) konnten drei dieser Verbindungen aufgeklärt werden. Zum Einen konnte der Molekülionenpeak von Verbindung **2b** bei einem $m/z = 781.0$ mit dem erwarteten Isotopenmuster nachgewiesen werden. Zum Anderen konnte bei $m/z = 1121.6$ der Molekülionenpeak der Verbindung $[\text{As}_2\{\text{W}(\text{CO})_5\}_3]$ nachgewiesen werden. Diese Verbindung stellt ein Zersetzungsprodukt des Arsinidenkomplexes sowohl unter photolytischen als auch unter thermolytischen Bedingungen dar. ^[70] Der Peak mit der stärksten Intensität bei $m/z = 861.1$ stammt jedoch vom Lewis-Säure/Base-Addukt $[\text{Cp}^*\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2(\text{NH}_2i\text{Pr})]$ bei dem 2 CO-Gruppen abgespalten wurden.

Eine Auftrennung des Produktgemisches mittels Dünnschichtchromatographie war nicht erfolgreich. Da die Isolierung von Verbindung **2b** in vernünftigen Mengen nicht möglich war wurde auf nachfolgende Reaktivitätsuntersuchungen verzichtet. Nichts desto trotz konnte gezeigt werden, dass Arsinidenkomplexe der Art $[\text{RNHAs}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ darstellbar sind.

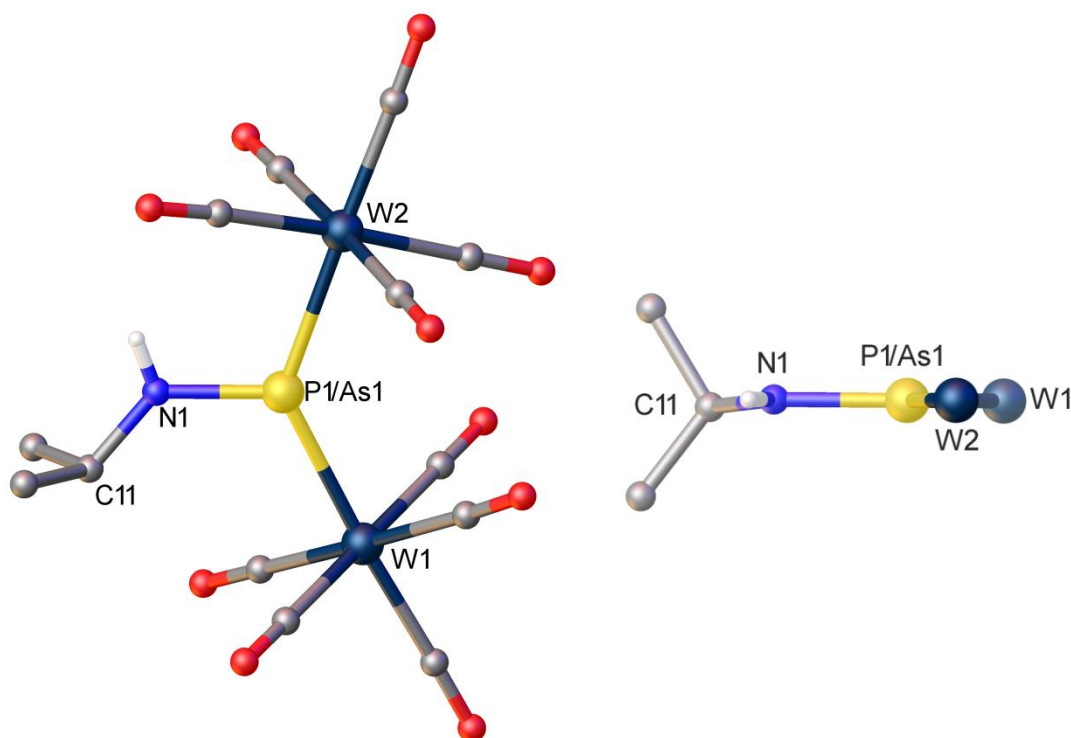


Abbildung 3: Molekülstruktur von Verbindung **2a/b** im Festkörper. An Kohlenstoffatome gebundene H-Atome wurden aufgrund der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Molekülstruktur von oben (links) und ohne CO-Gruppen von der Seite (rechts). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **2a**: W1-P1 2.452(1), W2-P1 2.419(1), P1-N1 1.635(4), N1-C11 1.482(7); W1-P1-W2 132.27(5), W1-P1-N1 109.77(16), W2-P1-N1 117.96(16). **2b**: W1-As1 2.508(1), W2-As1 2.530(1), As1-N1 1.775(6), N1-C11 1.455(10); W1-As1-W2 134.38(3), W1-As1-N1 116.3(2), W2-As1-N1 109.4(2).

Die Molekülstrukturen der Verbindungen **2a/b** sind in Abbildung 3 gezeigt. Wie man anhand der Abbildung erkennen kann, besitzt das Pentelatom eine für die Pentelidenkomplexe typische trigonal planare Umgebung. Die Wolfram–Phosphor- bzw. Wolfram–Arsen-Abstände liegen mit 2.452(1) Å und 2.419(1) Å (**2a**) bzw. 2.508(1) Å und 2.530(1) Å (**2b**) im gleichen Bereich wie die Bindungsabstände bei den Cp*-substituierten Pentelidenkomplexen [2.428(2)/2.445(2) Å bzw. 2.5390(16)/2.5562(16) Å].^[70,71] Dies spricht dafür, dass auch bei den Verbindungen **2a/b** eine π -Rückbindung von den d-Orbitalen der Wolfram-Atome in das leere p-Orbital der Pentelatome auftritt. Das Stickstoffatom ist ebenfalls trigonal planar umgeben und liegt in einer Ebene mit den Atomen C11, W1, W2 und P1 bzw. As1. Dies und die Tatsache, dass die E–N-Bindung mit 1.635(4) Å für Phosphor bzw. 1.775(6) Å für Arsen im Vergleich zu normalen E–N-Einfachbindungen [1.76 Å bzw. 1.88 Å]^[72] verkürzt sind deutet darauf hin, dass eine Wechselwirkung zwischen dem freien Elektronenpaar am

Stickstoffatom und dem leeren p-Orbital am Pentelatome stattfindet. Dies würde bedeuten, dass ein 4-Zentren-6 π -Elektronen-System vorliegt. Bei der von Huttner beschriebenen Verbindung [(TMP)P{W(CO)₅}₂] liegt keine oder nur eine geringe Delokalisation über 4 Zentren vor, da hier die Koordinationsebene des Stickstoffs zu der des Phosphoratoms um 70° verdreht ist, was aber auf den sterischen Anspruch des TMP-Substituenten zurück zu führen ist, wie Rechnungen an dem Modellsystem [H₂NP{W(CO)₅}₂] gezeigt haben.^[62]

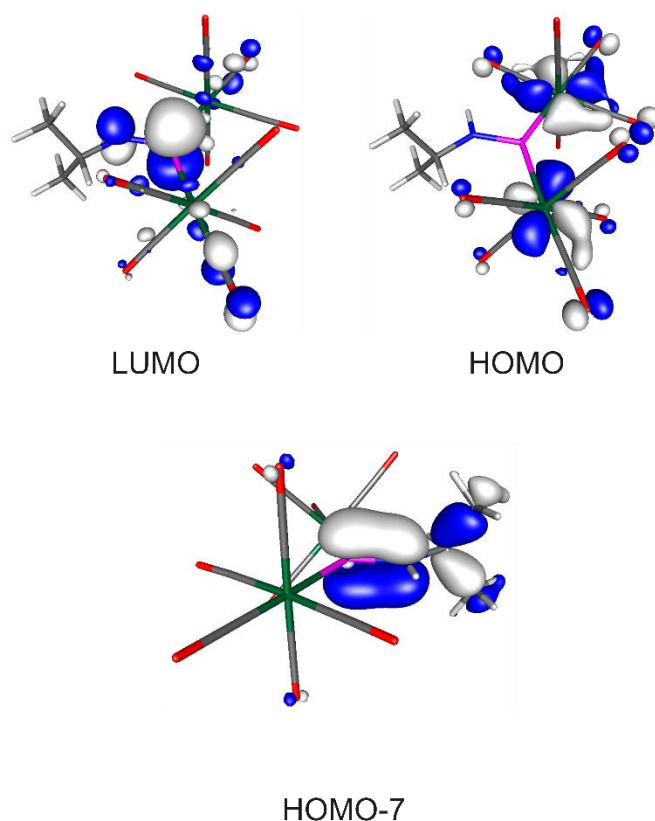


Abbildung 4: Ausgewählte Grenzorbitale von Verbindung [*i*PrNHP{W(CO)₅}₂] (**2a**).

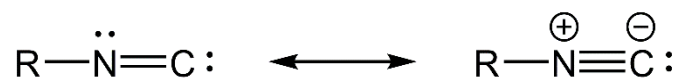
Für die Verbindung [*i*PrNHP{W(CO)₅}₂] (**2a**) wurden von Dr. G. Balázs ebenfalls quantenchemische Rechnungen bezüglich der Grenzorbitale durchgeführt. Hierzu wurde das Programm Turbomole auf dem BP86/TZVP Niveau mit einer RI und MARIJ-Näherung verwendet. Ausgesuchte Grenzorbitale sind in Abbildung 4 gezeigt. Eine Analyse der Orbitale zeigt, dass es sich bei dem LUMO von Verbindung **2a** um das π^* -Orbital des 4-Zentren-6 π -Elektronen-Systems handelt, das zu einem Großteil am leeren p-Orbital des

Phosphors lokalisiert ist. Dies ist vor allem für die Reaktion mit Nukleophilen von großer Bedeutung, da aufgrund der Lage der Grenzorbitale ein nukleophiler Angriff voraussichtlich am Phosphoratom stattfindet, dabei sollte auch eine Schwächung der P–N- und P–W-Bindung beobachtet werden. Das HOMO von Verbindung **2a** ist hauptsächlich an den beiden Wolframatomen lokalisiert und sollte im Gegensatz zum HOMO des Phosphinidenkomplex **1a**, das am Dien-System des Cp*-Substituenten lokalisiert ist, nur eine geringe Bedeutung für Folgereaktionen haben. Die Analyse des HOMO-7-Orbitals deutet auf eine Wechselwirkung des freien Elektronenpaars am Stickstoff mit dem leeren p-Orbital am Phosphoratom hin. Dies erklärt auch die verkürzte P–N-Bindung sowie die Planarität des W₂PNC-Systems. Anhand der Betrachtung der Grenzorbitale kann das Vorhandensein eines 4-Zentren-6 π -Elektronen Systems bestätigt werden.

Auf das Reaktionsverhalten des Aminophosphinidenkomplexes $[i\text{PrNHP}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ gegenüber verschiedenen Nukleophilen wird in den folgenden Kapiteln näher eingegangen.

3.2. Reaktivität von Pentelidenkomplexen gegenüber Isonitrilen

Wie schon in der Einleitung beschrieben, zeigten die Pentelidenkomplexe ein interessantes Reaktionsverhalten gegenüber Phosphanen.^[69] Aus diesem Grund bestand ein besonderes Interesse an der Untersuchung der Reaktivität der Pentelidenkomplexe gegenüber weiterer Nukleophile. Als vielversprechende Verbindungen erwiesen sich die Isonitrile (RNC). Sie sind gute Nukleophile^[73] und weisen sowohl einen carbenartigen wie auch einen zwiterionischen Charakter auf (Schema 12).^[74] Durch ihre einzigartigen Eigenschaften wurden die Isonitrile zu unentbehrlichen Bausteinen bei organischen Synthesen, im speziellen bei der Synthese von Heterocyclen,^[75] was sie im Hinblick auf die Aufgabenstellung dieser Arbeit besonders interessant machte.

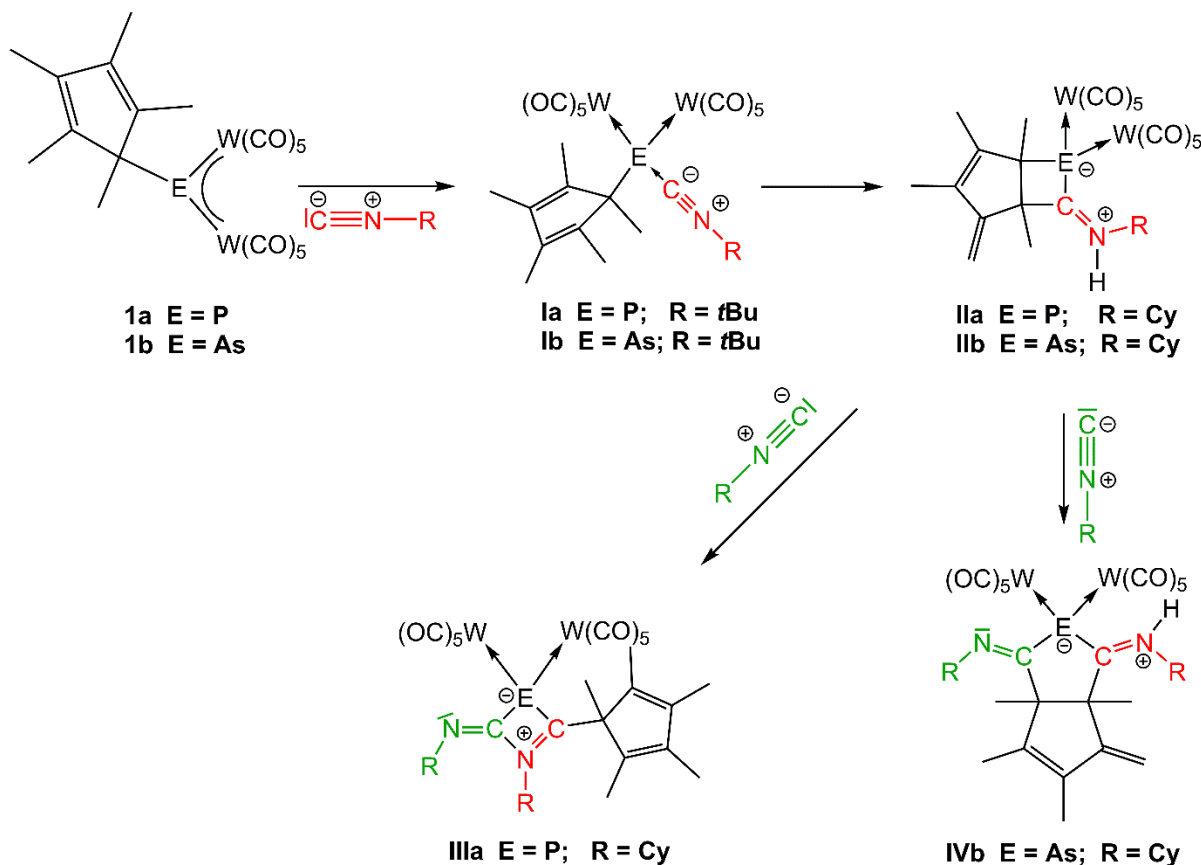


Schema 12: Resonanzformeln für Isonitrile (RNC).

Bei der Reaktion des Phosphinidenkomplexes $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ **1a** mit dem sterisch anspruchsvollen Isonitril *tert.*-Butylisonitril, das im Folgenden nur noch als *t*BuNC bezeichnet wird, konnte Michael Schiffer das Lewis-Säure/Base-Addukt $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2(\textit{t}\text{BuNC})]$ (**1a**) erhalten.^[76,77] Im Zuge weiterer Untersuchungen konnte auch das Lewis-Säure/Base-Addukt $[\text{Cp}^*\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2(\textit{t}\text{BuNC})]$ (**1b**) dargestellt werden.^[77,78] Eine Dissoziation in die Ausgangsprodukte war jedoch nur bei **1a**, durch das Erhitzen einer Lösung von **1a** in Toluol auf 110°C für wenige Minuten zu bewerkstelligen. Das Arsen-Derivat **1b** zersetzte sich unter diesen Bedingungen jedoch in nicht identifizierbare Produkte. Ein Überschuss an *t*BuNC bei der Reaktion mit den Pentelidenkomplexen führte in beiden Fällen zu den gleichen Produkten.

Deshalb war es wichtig, den sterischen Einfluss des Substituenten am Isonitril zu untersuchen. Dazu wurden die Pentelidenkomplexe **1a/b** mit dem sterisch weniger anspruchsvollen Cyclohexylisonitril (CyNC) im Verhältnis 1:1 zur Reaktion gebracht. Dabei bildeten sich die bicyclischen Komplexe **IIa/b** (Schema 13). Die Reaktion findet bereits bei tiefen Temperaturen (-78°C) statt, was anhand eines Farbwechsels von blau nach gelb

beobachtet werden konnte. Dies lässt auf die Bildung eines Lewis-Säure/Base-Adduktes schließen, das sich beim Erwärmen der Lösung in die Verbindung **II** umwandelt. Um diese Vermutung zu bestätigen, wurde der Reaktionsverlauf mittels $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie in einem Temperaturbereich zwischen -78°C und 27°C untersucht. Bei der Reaktion von **1a** mit CyNC konnte im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum im Temperaturbereich zwischen -78°C und 0°C nur ein Singulett bei -73.7 ppm mit $^1J_{\text{PW}} = 164$ Hz beobachtet werden. Diese chemische Verschiebung ist beinahe mit der von Verbindung **1a** identisch ($\delta = -73.1$ ppm), was die anfängliche Bildung des Lewis-Säure/Base-Adduktes bestätigt. Das Signal von Verbindung **IIa** ($\delta = 25.4$ ppm, $^1J_{\text{PW}} = 143$ Hz, $^1J_{\text{PW}} = 156$ Hz) tritt zum ersten Mal bei einer Temperatur von 0°C auf.^[77, 78]



Schema 13: Übersicht für die Reaktion zwischen $[\text{Cp}^*\text{E}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ ($\text{E} = \text{P}, \text{As}$) mit Isonitrilen RNC ($\text{R} = t\text{Bu}, \text{Cy}$).

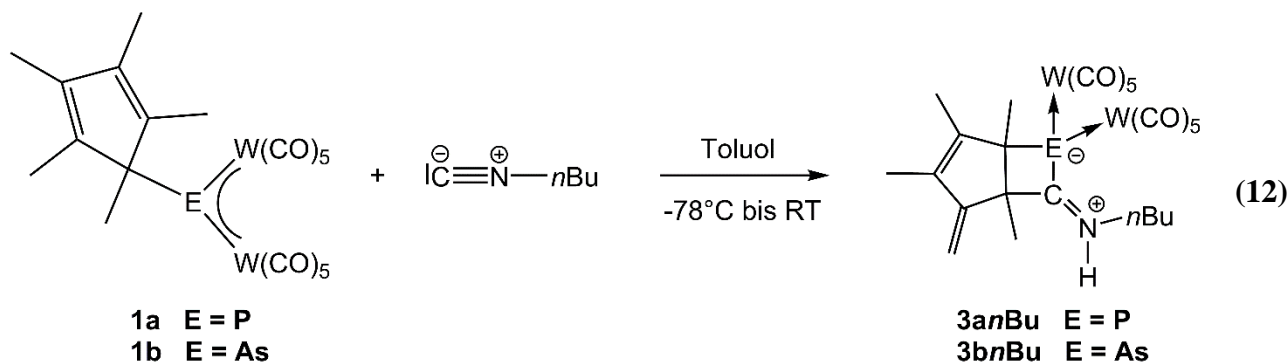
Die Reaktion des Phosphinidenkomplexes $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ mit 2 Äquivalenten von CyNC führt, im Gegensatz zu der Reaktion mit einem Überschuss an $t\text{BuNC}$, zu der neuen

Verbindung **IIIa** (Schema 13), einem 2,3-Dihydro-1,3-azaphosphetkomplex.^[77, 78] In der Literatur sind nur 2 weitere Beispiele für diesen Strukturtyp bekannt. In einem Beispiel berichten Roques et al. von der Reaktion eines Phosphenium-Kations mit Isonitrilen, welche, wie sie anhand von spektroskopischen Daten vermuten, zur Bildung eines 1-Aza-3-phosphetin-Kations führte.^[79] Die Gruppe um Streubel berichtet ebenfalls von der Bildung eines 2,3-Dihydro-1,3-azaphosphetkomplexes bei der Reaktion eines 2H-Aza-phosphirens mit CyNC in Anwesenheit von Trifluormethansulfonsäure und Triethylamin.^[80]

Im Gegensatz zu der Reaktion des Phosphinidenkomplexes **1a** mit 2 Äquivalenten CyNC führt die Reaktion des Arsinidenkomplexes **1b** mit 2 Äquivalenten CyNC nicht zur Bildung eines 2,3-Dihydro-1,3-azaarsetkomplexes, sondern zur Bildung von Verbindung **IVb** (Schema 13).^[77, 78]

3.2.1. Umsetzungen von $[\text{Cp}^*\text{E}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ mit $n\text{BuNC}$

Wie zuvor schon gezeigt wurde, hat die Verringerung des sterischen Anspruchs des Substituenten am Isonitril einen großen Einfluss auf den Reaktionsverlauf. Aus diesem Grund sollte das Reaktionsverhalten der Pentelidenkomplexe **1a/b** mit dem sterisch noch weniger anspruchsvollen n -Butylisonitril ($n\text{BuNC}$) untersucht werden. Bei der Reaktion von $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (**1a**) mit $n\text{BuNC}$ im Verhältnis 1:1 kann die Verbindung **3anBu** in guten Ausbeuten erhalten werden (Gleichung (12)). Die Verbindung ist isostrukturell zu den Verbindungen **II**. Es bildet sich bei der Reaktion ebenfalls zuerst das Lewis-Säure/Base-Addukt, das sich bei Raumtemperatur zur Verbindung **3anBu** umlagert.



Bei Verbindung **3anBu** konnte jedoch eine Besonderheit beobachtet werden. Mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse kann nur das Z-Isomer von Verbindung **3anBu** nachgewiesen werden. Die ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren zeigen jedoch zwei Signalsätze, die für das Vorhandensein von zwei Isomeren in Lösung sprechen. Um dies näher zu untersuchen, wurden Kristalle von **3anBu** in C_6D_6 gelöst und es wurden ^1H - und ^{31}P -NMR Spektren aufgenommen. Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt zwei Singulets bei $\delta = 24.5$ ppm ($^1J_{\text{PW}} = 143$ Hz, 151 Hz) und $\delta = 27.1$ ppm ($^1J_{\text{PW}} = 144$ Hz) im Verhältnis von 82 zu 18. Dies bestätigt die Annahme, dass sich das Z-Isomer von Verbindung **3anBu** in Lösung in das E-Isomer umwandeln kann. Um die NMR Signale den einzelnen Isomeren zuzuordnen, wurde ein ROESY-NMR-Spektrum aufgenommen (ROESY = rotating frame nuclear Overhauser effect spectroscopy). Die Zuordnung war möglich, da nur das Z-Isomer eine “through space“ Kopplung zwischen dem Proton am Stickstoffatom und einem Proton der CH_2 -Gruppe des Cp^* -Restes zeigte (Abbildung 5).

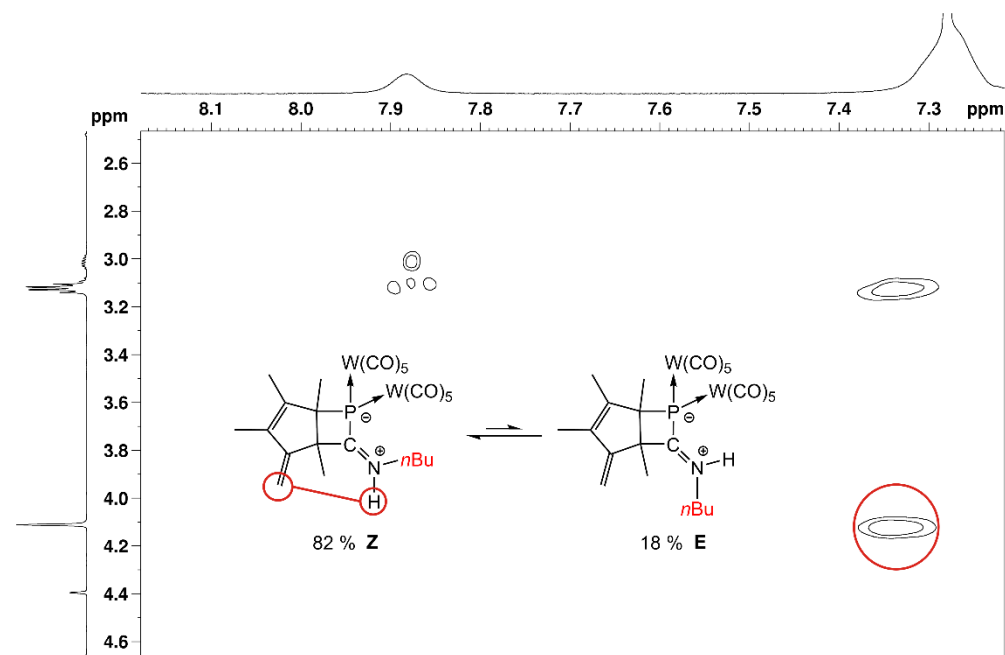


Abbildung 5: Ausschnitt aus dem ROESY-NMR-Spektrum (C_6D_6 , 600 MHz, 25°C) von Verbindung **3anBu**.

Das Z-Isomer stellt immer noch die Hauptkomponente dar, was in Übereinstimmung zu theoretischen Rechnungen ist. Die Rechnungen haben ergeben, dass das Z-Isomer geringfügig stabiler als das E-Isomer ist (um 2 kJ/mol).^[77]

Die Reaktion des Arsinidenkomplexes **1b** mit einem Äquivalent *n*BuNC führt zur Bildung der isostrukturellen Verbindung **3bnBu**. Bei tiefen Temperaturen war es möglich, die Verbindung in kristalliner Form zu isolieren. Bei Raumtemperatur und in Lösung findet jedoch eine langsame Dissoziation in die Edukte statt, was anhand der Blaufärbung der Lösung durch freies **1b** beobachtet werden kann. Es findet außerdem eine Reaktion zwischen dem freien *n*BuNC und dem noch vorhandenem **3bnBu** statt, wobei die zu Verbindung **IVb** isostrukturelle Verbindung **5bnBu** gebildet wird. Dies konnte anhand einer ^1H -NMR-Untersuchung gezeigt werden. Dazu wurden Kristalle von **3bnBu** in C_6D_6 gelöst und es wurde ein ^1H -NMR-Spektrum aufgenommen, bei dem nur geringste Verunreinigungen beobachtet wurden. Nach 8 Stunden Lagerung bei Raumtemperatur wurde nochmals ein ^1H -NMR-Spektrum aufgenommen, wobei die Signale für **5bnBu**, freiem **1b** und noch vorhandenem **3bnBu** detektiert wurden (siehe Abbildung 6).

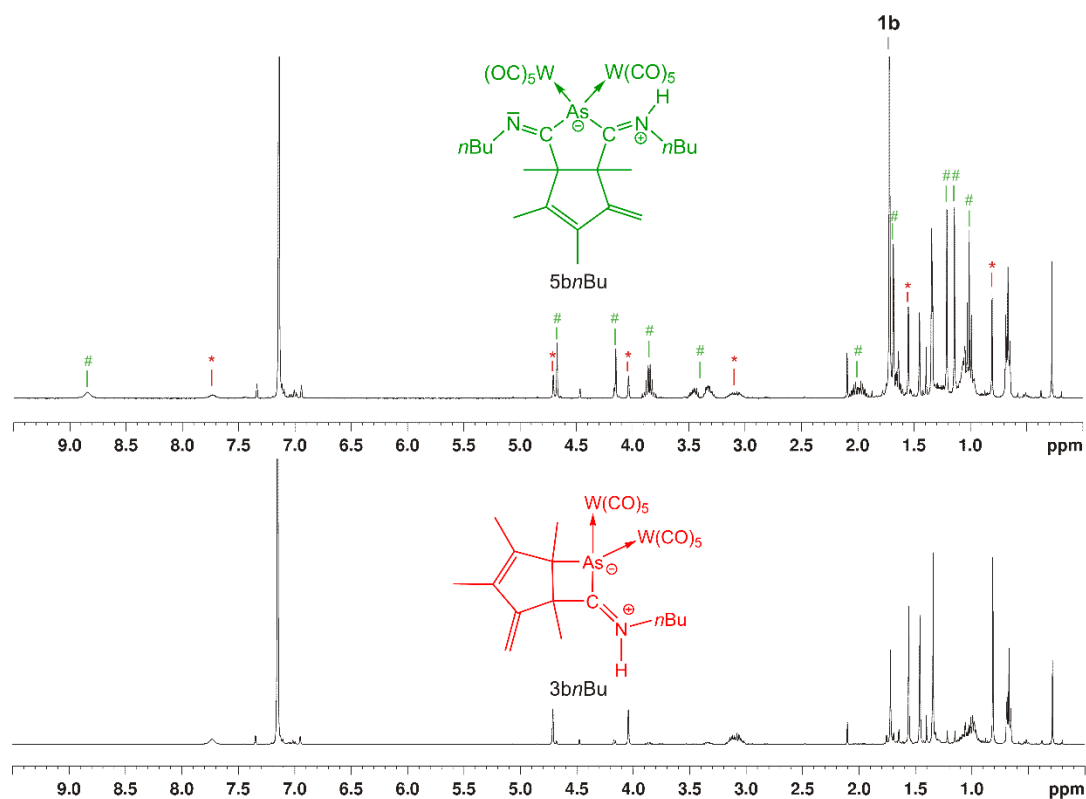
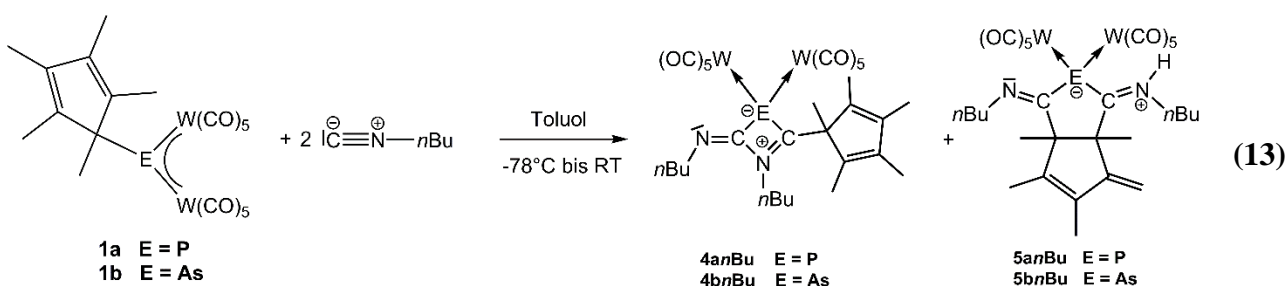


Abbildung 6: ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz, 27°C) von Verbindung **3bnBu**. Aufnahme direkt nach dem Lösen der Kristalle in C_6D_6 (unten) und nach 8 Stunden (oben). Die zu **5bnBu** gehörenden Signale sind mit # gekennzeichnet.

Verbindung **5bnBu** wird durch die Insertion eines $n\text{BuNC}$ in die As–C-Bindung von Verbindung **3bnBu** gebildet. Die Triebkraft für diese Reaktion ist der Abbau der Ringspannung, der durch die Ringerweiterung von einem Vierring zu einem Fünfring erfolgt. Die Insertion von Isonitrilen in Bindungen von Hauptgruppenelementen ist bekannt, wie das Beispiel einer Insertion eines Isonitrils in eine B–B-Bindung zeigt.^[81] Über die Insertion eines Isonitrils in eine As–C-Bindung wurde jedoch bisher noch nicht berichtet. In Anbetracht dieses Ergebnisses wurde auch die Bildung von Verbindung **IVb** nochmal näher untersucht, dabei konnte durch die Reaktion von **IIb** mit einem Äquivalent von CyNC die Bildung von Verbindung **IVb** beobachtet werden. Dies bekräftigte die Annahme, dass die Bildung über eine Insertion eines zweiten Isonitrils verläuft. Bei der Reaktion von **IIa** mit einem weiteren Isonitril kann die Entstehung von **IVa** jedoch nicht beobachtet werden, vielmehr entsteht Verbindung **IIIa**.



Im Gegensatz zu den Reaktionen von zwei Äquivalenten CyNC mit den Pentelidenkomplexen, bei denen im Falle des Phosphinidenkomplexes nur Verbindung **IIIa** und im Falle des Arsinidenkomplexes nur Verbindung **IVb** gebildet wird, werden bei der Reaktion mit zwei Äquivalenten $n\text{BuNC}$ jeweils die beiden isostrukturellen Verbindungen erhalten (Gleichung (13)). Bei der Reaktion mit dem Phosphinidenkomplex **1a** wird ein Gemisch aus den Verbindungen **4anBu** und **5anBu** im Verhältnis von 70 zu 30 erhalten, das durch Säulenchromatographie aufgetrennt werden kann. Die Verbindung **4anBu** zeigt im ^{31}P -NMR-Spektrum ein Singulett bei $\delta = 58.5 \text{ ppm}$ ($^1J_{\text{PW}} = 160 \text{ Hz}$), was im Vergleich zur Verbindung **IIIa** ($\delta = 48.0 \text{ ppm}$; $^1J_{\text{PW}} = 160 \text{ Hz}$) etwas Tieffeld verschoben ist. Für **5anBu** kann bei $\delta = -101.2 \text{ ppm}$ ($^1J_{\text{PW}} = 138 \text{ Hz}, 155 \text{ Hz}$) ein Singulett detektiert werden. Bei der Umsetzung des Arsinidenkomplexes **1b** mit zwei Äquivalenten $n\text{BuNC}$ wird ebenfalls ein

Gemisch aus den Verbindungen **4bnBu** und **5bnBu** erhalten. Bei Verbindung **5bnBu** handelt es sich in diesem Fall jedoch um das Hauptprodukt (72%) und bei Verbindung **4bnBu** (28%) um das Nebenprodukt. Durch Einengen der Lösung und Lagerung bei -28°C konnten von beiden Verbindungen nebeneinander Kristalle erhalten und mithilfe einer Röntgenstrukturanalyse untersucht werden. Eine Trennung beider Substanzen mit Hilfe der Säulenchromatographie war jedoch nicht erfolgreich, da sich die Verbindung **4bnBu** dabei zersetzt. Verbindung **5bnBu** konnte jedoch als Reinstoff isoliert werden. Bei Verbindung **4bnBu** handelt es sich um das erste Beispiel für einen 2,3-Dihydro-1,3-azaarsetkomplex.

Durch die Reaktionen mit zwei Äquivalenten an Isonitril konnte Verbindungen mit dem Strukturmotiv von **4** bzw. **5** erhalten werden. Es stellte sich die Frage, ob es möglich ist, diese Struktur motive durch die Reaktion von zwei verschiedenen Isonitrilen (CyNC und *n*BuNC) mit **1a/b** ebenfalls zu erhalten. Es sind zwei mögliche Herangehensweisen denkbar, zum Einen lässt man Verbindung **1a/b** mit je einem Äquivalent an CyNC und *n*BuNC reagieren. Zum Anderen kann man Verbindung **IIa** mit einem Äquivalent von *n*BuNC umsetzen. Für den ersten Fall wurde der Phosphinidenkomplex [Cp*P{W(CO)₅}₂] (**1a**) in DCM gelöst und auf -78°C gekühlt und mit einem Äquivalent CyNC zur Reaktion gebracht. Die Lösung wird auf 0°C erwärmt und für eine Stunde bei dieser Temperatur gerührt. Nach dieser Zeit wurde ein Äquivalent an *n*BuNC zugegeben und für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das ³¹P-NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt die bekannten Signale für die Verbindungen **5anBu** (-102.0 ppm), **IIIa** (47.1 ppm) und **4anBu** (57.5 ppm). Es treten aber ebenfalls neue Signale auf, die für die Bildung der neuen Verbindungen **4anBuCy**, **4aCynBu** (59.9 ppm und 45.8 ppm), **5anBuCy** und **5aCynBu** (-107.0 ppm und -109.3 ppm) sprechen (Abbildung 7). Es fällt jedoch auf, dass sich die Verbindungen mit dem Strukturmotiv **4** bevorzugt bilden. Dies kann jedoch durch längeres Rühren in einem Temperaturbereich von 0°C bis 5°C, vor der Zugabe des zweiten Isonitrils, verhindert werden, da sich hierbei ein größerer Anteil an Verbindung **IIa** in Lösung bildet. Mit Hilfe einer Säulenchromatographie war es jedoch nur möglich, die Verbindungen **4anBu** und **IIa** zu trennen. Die Reaktion von **IIa** mit einem Äquivalent an *n*BuNC führte ebenfalls zu den oben aufgeführten Verbindungen. Bei der Umsetzung von Verbindung **IIb** mit *n*BuNC konnte im Massenspektrum ebenfalls Peaks für die Verbindungen **4bnBuCy**, **4bCynBu**, **5bnBuCy** und **5bCynBu** gefunden werden, jedoch ist hier eine Unterscheidung der

Verbindungen nicht möglich, da es sich um Konstitutionsisomere handelt. Abschließend kann gesagt werden, dass es möglich ist, auch bei der Reaktion der Pentelidenkomplexe **1a/b** mit gemischten Isonitrilen Verbindungen mit den Strukturmotiven **4** und **5** zu erhalten.

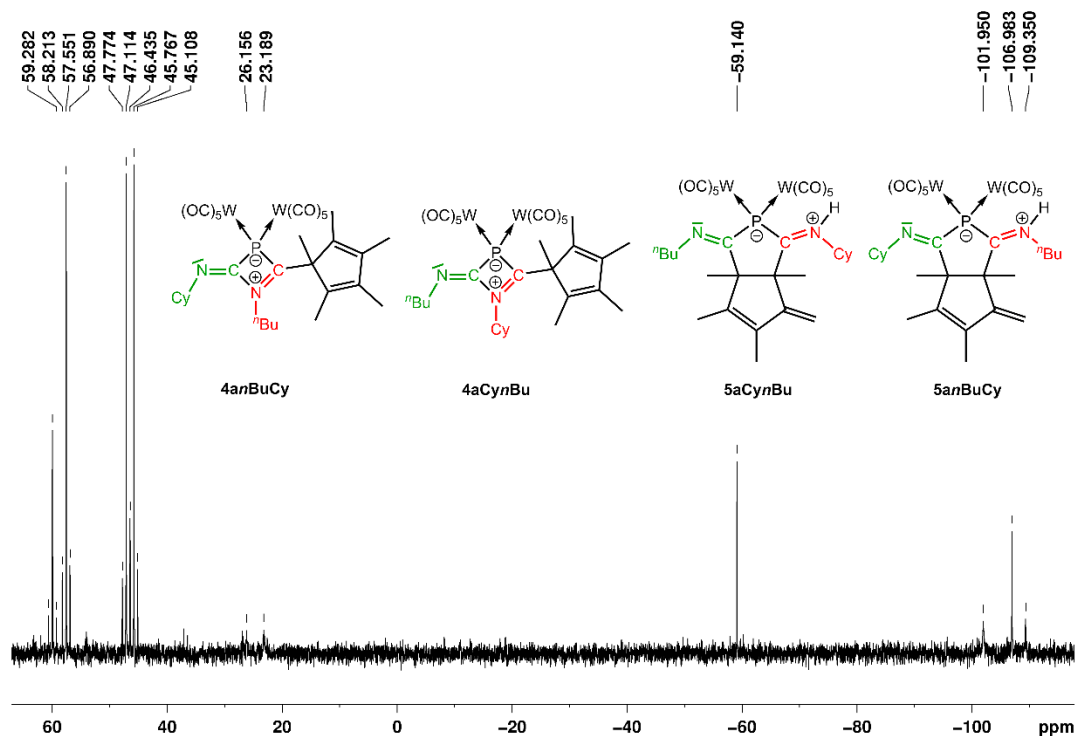


Abbildung 7: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (C_6D_6 , 162 MHz, 27°C) der Reaktion von **1a** mit CyNC und *n*BuNC nach dem Tempern bei 0°C für 1 Stunde.

Die Molekülstruktur von den Verbindungen **3anBu/3bnBu** sind in Abbildung 8 gezeigt. Die Verbindungen können als zwitterionische Bicyclen betrachtet werden, die aus einem Vierring und einem Fünfring aufgebaut sind. Das Grundgerüst des Fünfrings wird dabei durch den Cp*-Rest gebildet. Der Vierring setzt sich aus dem Kohlenstoffatom des Isonitrils (C21), zwei Kohlenstoffen des Cp*-Liganden (C11, C12) und dem Pentelatom (P1/As1) zusammen. Die Ebenen durch die beiden Ringsysteme schließen einen Winkel von 113° ein. Die Bindungslängen für die Bindungen C14-C15, C13-C18 und N1-C21 sind in beiden Verbindungen ähnlich (**3anBu/3bnBu**: 1.356(10)/1.336(10) Å, 1.330(10)/1.327(10) Å und 1.286/1.277(8) Å) und im Bereich von C–C- und N–C-Doppelbindungen. Mit einem Wert

von 1.823(6) Å stellt die Bindung P1-C21 eine P–C-Einfachbindung dar. Im Gegensatz dazu, weist die Bindung P1-C11 mit 1.966(5) Å eine Aufweitung auf, die vermutlich durch den sterischen Anspruch der W(CO)₅-Gruppe und den Methylgruppen des Cp*-Liganden verursacht wird. Diese Bindungsaufweitung lässt vermuten, dass es sich bei der Bindung P1-C11 um die schwächste Bindung im Vierring handelt und dass sie aus diesem Grund auch als erstes gebrochen wird. Dies konnte durch die Reaktion zu den Verbindungen **4** und **5** gezeigt werden. Die gleiche Bindungssituation liegt auch bei Verbindung **3bnBu** vor (As1-C21 1.957(6) Å, As1-C11 2.080(5) Å). Die Winkel im Vierring liegen zwischen 90° und 98°. Eine Ausnahme bildet der Winkel C11-E1-C21 (E = P, As), der für Verbindung **3anBu** 74.0° und für Verbindung **3bnBu** 70.6° beträgt.

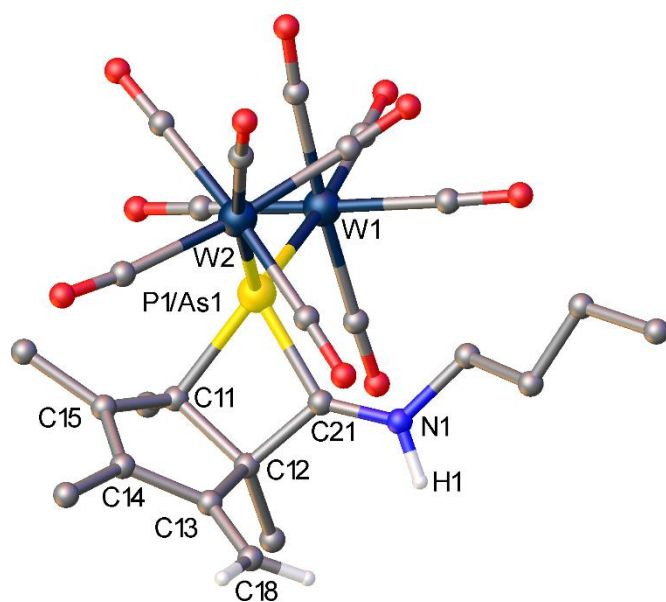
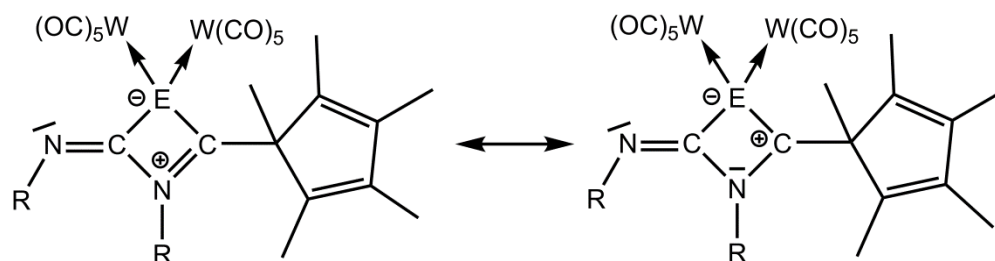


Abbildung 8: Molekülstruktur von Verbindung **3anBu/3bnBu** im Festkörper. An Kohlenstoffatome gebundene H-Atome wurden aufgrund der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Eine Ausnahme bilden die an C18 gebundenen H-Atome. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **3anBu**: W1-P1 2.6183(14), W2-P1 2.6140(14), P1-C11 1.966(5), P1-C21 1.823(6), C11-C12 1.572(9), C12-C21 1.503(7), C14-C15 1.356(10), C13-C18 1.330(10), N1-C21 1.286(7), W1-P1-W2 120.02(5), C11-P1-C21 74.0(3), P1-C11-C12 90.9(3), C11-C12-C21 95.8(4), P1-C21-C12 98.9(4); **3bnBu**: W1-As1 2.6854(6), W2-As1 2.6806(6), As1-C11 2.080(5), As1-C21 1.957(6), C11-C12 1.563(8), C12-C21 1.511(10), C13-C18 1.327(10), C14-C15 1.336(10), N1-C21 1.277(8); W1-As1-W2 122.32(2), C11-As1-C21 70.6(3), As1-C11-C12 91.9(4), C11-C12-C21 98.7(5), As1-C21-C12 98.4(4).

Das zentrale Strukturmotiv der Verbindungen **4anBu** und **4bnBu** stellt ein Vierring dar. Er setzt sich aus dem Pentelatom (P1/As1), je einem Kohlenstoffatom eines Isonitrils (C11, C12) und dem Stickstoffatom eines Isonitrils (N1) zusammen (Abbildung 9). Die Abstände im Vierring liegen im Bereich von Einfachbindungen, nur die Bindung C11-N1 liegt mit 1.317(6) Å bzw. 1.342(7) Å im Bereich zwischen einer Einfach- und einer Doppelbindung.

Eine Erklärung liefern die zwei möglichen Resonanzstrukturen für die Verbindungen **4anBu** und **4bnBu**, die in Schema 14 gezeigt sind.



Schema 14: Zwei wahrscheinliche Resonanzstrukturen der Komplexe **4anBu** und **4bnBu**.

Auffällig bei diesen Verbindungen ist ebenfalls der Winkel C11-E1-C12, der für **4anBu** 69.7° und für **4bnBu** sogar 66.5° beträgt und somit im Vergleich zu den Verbindungen **3anBu** und **3bnBu** nochmal um jeweils ca. 4° spitzer ist, was zu einer Erhöhung der Ringspannung führt.

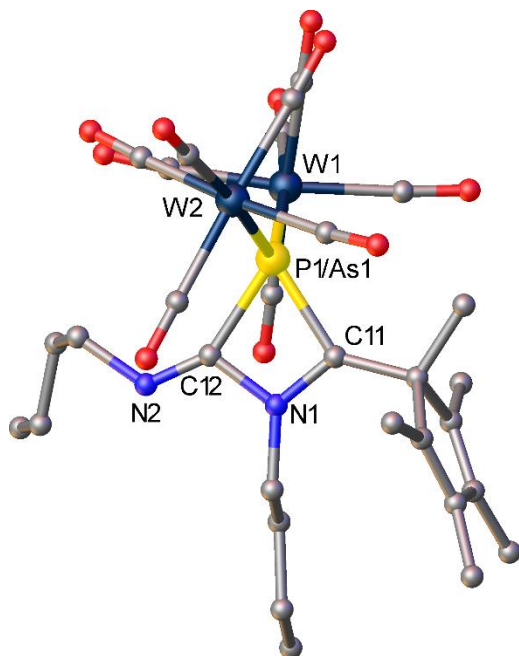


Abbildung 9: Molekülstruktur von Verbindung **4anBu/4bnBu** im Festkörper. An Kohlenstoffatome gebundene H-Atome wurden aufgrund der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **4anBu**: W1-P1 2.5776(9), W2-P1 2.5766(9), P1-C11 1.880(4), P1-C12 1.896(5), N1-C11 1.317(6), N1-C12 1.446(5), N2-C12 1.251(6); W1-P1-W2 126.17(4), C11-P1-C12 69.7(2), P1-C11-N1 96.4(3), C11-N1-C12 102.6(3), P1-C12-N1 91.4(3), P1-C12-N2 148.6(3), N1-C12-N2 120.1(4), **4bnBu**: W1-As1 2.6483(6), W2-As1 2.6505(6), As1-C11 2.010(5), As1-C12 2.018(6), N1-C11 1.342(7), N1-C12 1.447(7), N2-C12 1.245(8); W1-As1-W2 128.19(3), C11-As1-C12 66.5(2), As1-C11-N1 96.4(3), C11-N1-C12 104.5(5), As1-C12-N1 92.7(4), As1-C12-N2 148.1(4), N1-C12-N2 119.3(5).

Die Molekülstruktur der Verbindungen **5anBu** bzw. **5bnBu** sind in Abbildung 10 gezeigt. Es handelt sich auch hier um einen zwitterionischen Bicyclus, der sich aus zwei Fünfringen zusammensetzt. Ein Fünfring wird durch das Grundgerüst des Cp*-Restes gebildet. Der

zweite Fünfring setzt sich aus dem Pentelatom, zwei Kohlenstoffatomen von zwei Isonitrilen und den zwei Kohlenstoffatomen des Cp*-Restes zusammen. Die Ebenen durch die beiden Ringsysteme schließen einen Winkel von 110.5° für Verbindung **5bnBu** und einen Winkel von 111.1° für Verbindung **5anBu** ein. Die Bindungsabstände in dem neugeformten Fünfring liegen alle im Bereich von Element–Element-Einfachbindungen.

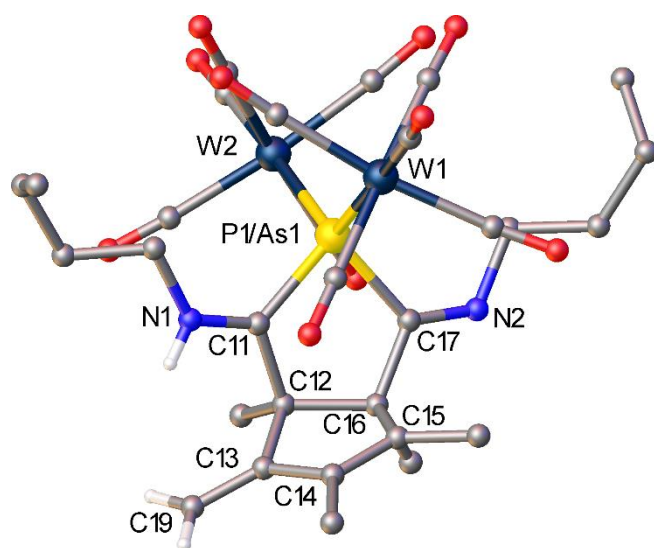
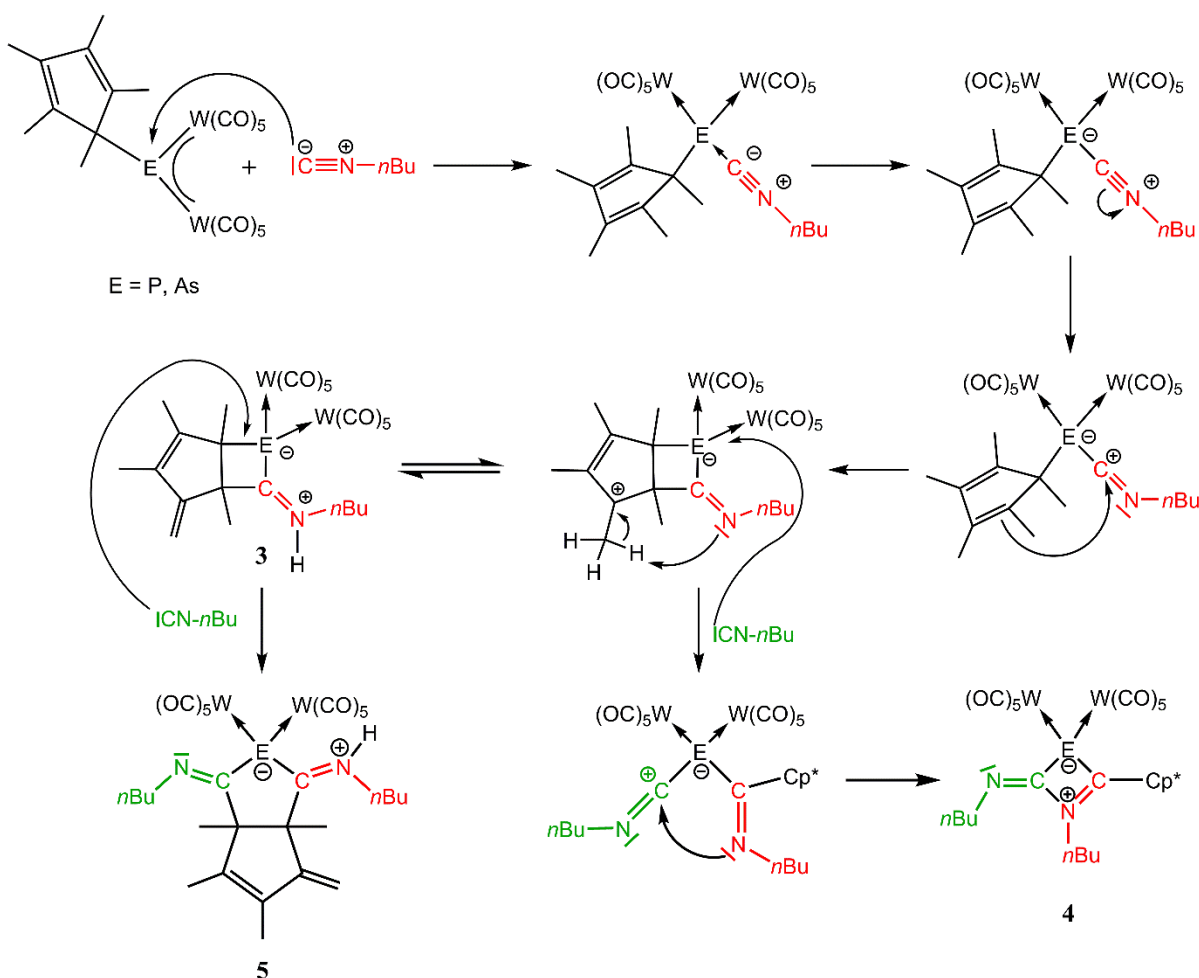


Abbildung 10: Molekülstruktur von Verbindung **5anBu/5bnBu** im Festkörper. An Kohlenstoffatome gebundene H-Atome wurden aufgrund der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Eine Ausnahme bilden die an C19 gebundenen H-Atome. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **5anBu**: W1-P1 2.6258(16), W2-P1 2.6246(16), P1-C11 1.826(8), P1-C17 1.857(7), C11-C12 1.536(11), C12-C16 1.559(10), C16-C17 1.537(11), N1-C11 1.289(8), N2-C17 1.281(8); W1-P1-W2 125.93(7), C11-P1-C17 88.6(3), P1-C11-C12 115.8(4), C11-C12-C16 105.8(6), C12-C16-C17 108.5(6), P1-C17-C16 113.5(4), **5bnBu**: W1-As1 2.6959(4), W2-As1 2.6927(4), As1-C11 1.950(4), As1-C17 1.993(4), C11-C12 1.536(6), C12-C16 1.552(6), C16-C17 1.525(7), N1-C11 1.283(5), N2-C17 1.261(5); W1-As1-W2 127.82(2), C11-As1-C17 85.07(17), As1-C11-C12 115.5(3), C11-C12-C16 107.0(4), C12-C16-C17 110.9(4), As1-C17-C16 112.7(3).

Ein möglicher Reaktionsverlauf für die Reaktion der Pentelidenkomplexe mit Isonitrilen ist in Schema 15 gezeigt. Den ersten Schritt stellt der nucleophile Angriff des Isonitrils am Pentelatom dar. Dabei bildet sich ein Lewis-Säure/Base-Addukt, das nur bei tiefen Temperaturen stabil ist, mit Ausnahme des *t*BuNC, das aufgrund des sterischen Anspruchs des Substituenten auch ein bei Raumtemperatur stabiles Addukt bildet. Bei sterisch weniger anspruchsvollen Resten am Isonitril findet eine Umlagerung statt und es wird eine neue C–C-Bindung geknüpft, was zur Bildung der Verbindungen mit dem Strukturmotiv **3** führt. Zum Schluss findet noch eine Deprotonierung einer Methylgruppe am Cp*-Rest durch das Stickstoffatom des Isonitrils statt. Dieser Schritt könnte alternativ auch die Bildung der neuen

C–C-Bindung einleiten. Ist ein zweites Isonitril anwesend, so sind zwei Reaktionspfade zur weiteren Reaktion mit **3** denkbar. Es kann eine Insertion des zweiten Isonitrils in die E–C-Bindung auftreten, um eine Verbindung mit dem Strukturmotiv **5** zu erhalten. Alternativ kann die CH₂-Gruppe am Cp*-Rest durch das Proton am Iminium-Fragment protoniert werden. Im Anschluss findet ein Angriff des zweiten Isonitrils am Pentelatom statt, was durch den Bruch der E–C-Bindung zur Wanderung des Cp*-Substituenten vom Pentelatom zum Kohlenstoffatom des ersten Isonitrils führt. Als nächster Schritt wird der Vierring durch die Formung einer neuen C–N-Bindung geschlossen und man erhält die Verbindungen mit dem Strukturmotiv **4**.



Schema 15: Möglicher Reaktionsverlauf für die Reaktion zwischen den Pentelidenkomplexen [Cp*E{W(CO)₅}₂] (E = P, As) mit *n*BuNC.

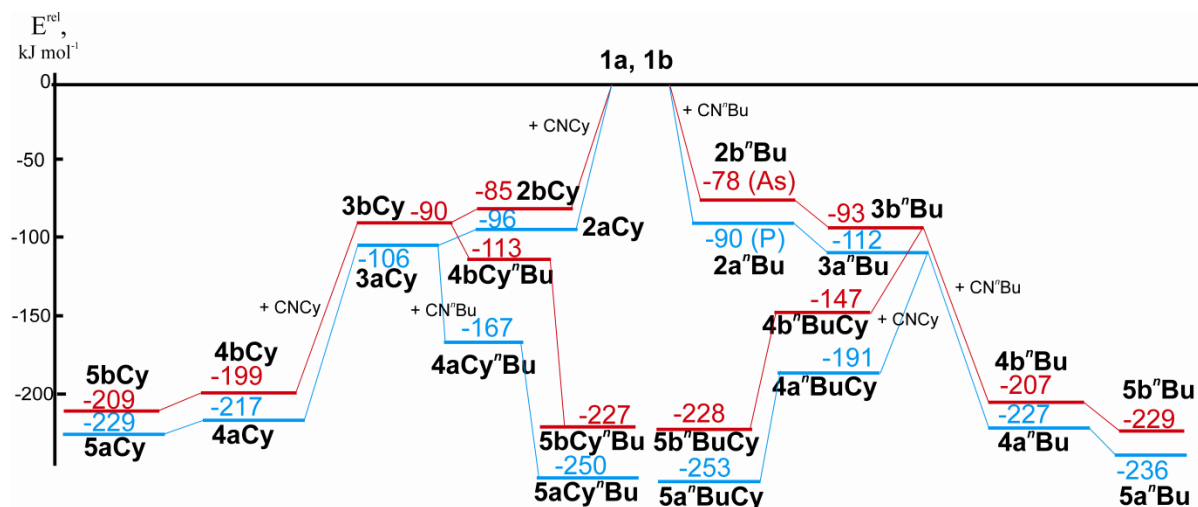


Abbildung 11: Energieprofil für die Reaktion von **1a/b** mit Isonitrilen in der Gasphase.

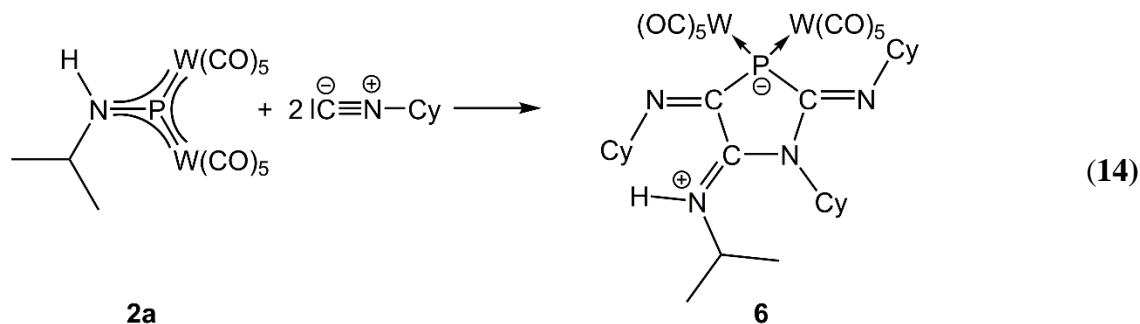
Um einen genaueren Einblick in den Reaktionsverlauf zu erhalten, wurden DFT-Rechnungen von Alexey Timoshkin angefertigt.^[77] In Abbildung 11 ist das für die Gasphase berechnete Energieprofil für die Reaktion von **1a/b** mit Isonitrilen abgebildet. Die thermodynamischen Parameter für die angenommenen Reaktionen sind in Tabelle 1 aufgeführt. Die Rechnungen haben gezeigt, dass alle Reaktionen mit Isonitrilen exotherm sind, wobei die Art des Substituenten (Cy oder *n*Bu) eine eher untergeordnete Rolle für die Reaktionsenergien spielt. Die phosphorhaltigen Verbindungen reagieren mit den Isonitrilen etwas exothermer als die Arsenverbindungen, die Differenz in der Reaktionsenergie ist jedoch gering (unter 20 kJ mol^{-1}). Die Reaktionen mit einem zweiten Äquivalent an Isonitril sind alle stark exotherm, sowohl für die Bildung von **4** als auch von **5**. Man kann aber erkennen, dass die Verbindungen **5** die energetisch bevorzugten Produkte sind. Dies gilt für beide Substituenten Cy und *n*Bu. Daraus kann man folgern, dass es sich bei den Verbindungen **4** eher um die kinetisch kontrollierten Produkte und bei den Verbindungen **5** eher um die thermodynamisch kontrollierten Produkte handelt. Es wurden mit Hilfe des PCM (polarizable continuum model) die Reaktionsenergien in einer Toluol-Lösung berechnet, um die erhaltenen Werte mit denen in der Gasphase zu vergleichen. Dabei konnte gezeigt werden, dass beide Werte ähnlich sind und sich maximal um 12 kJ mol^{-1} unterscheiden.

Tabelle 1: Die Reaktionsenergie ΔE°_0 , die Standardenthalpie ΔH°_{298} und die Gibbs-Energie sind in kJ mol⁻¹, die Standardentropie ΔS°_{298} in J mol⁻¹ K⁻¹ und die Gleichgewichtskonstanten K_{298} bei 298 K sind für Gasphasenprozesse berechnet. Die Reaktionsenergie in Toluol Lösung ΔE°_0 (solv) sind in kJ mol⁻¹ mit dem PCM berechnet. Die Rechnungen wurden auf dem B3LYP/6-31G* (LANL2DZ ECP on W) Niveau durchgeführt.

	ΔE°_0	ΔE°_0 (solv)	ΔH°_{298}	ΔS°_{298}	ΔG°_{298}	K_{298}
1a + ⁿBuNC = 2aⁿBu	-90.0	-90.8	-81.2	-187.6	-25.2	$2.63 \cdot 10^4$
1a + CyNC = 2aCy	-95.8	-95.8	-87.1	-194.6	-29.0	$1.22 \cdot 10^5$
1b + ⁿBuNC = 2aⁿBu	-78.1	-79.1	-72.9	-205.7	-11.6	$1.06 \cdot 10^2$
1b + CyNC = 2bCy	-84.5	-84.2	-76.2	-193.9	-18.4	$1.68 \cdot 10^3$
2aⁿBu + ⁿBuNC = 4aⁿBu	-137.2	-127.6	-124.5	-219.8	-59.0	$2.19 \cdot 10^{10}$
2aCy + CyNC = 4aCy	-120.5	-111.0	-107.8	-209.0	-45.5	$9.46 \cdot 10^7$
2bⁿBu + ⁿBuNC = 4bⁿBu	-128.9	-118.8	-113.4	-201.8	-53.3	$2.16 \cdot 10^9$
2bCy + CyNC = 4bCy	-114.5	-104.6	-101.4	-220.8	-35.6	$1.72 \cdot 10^6$
2aⁿBu = Z-3aⁿBu	-21.6	-23.8	-17.2	-47.1	-3.2	3.62
2aCy = 3aCy	-9.8	-12.7	-5.7	-39.1	5.9	$9.17 \cdot 10^{-2}$
2bⁿBu = Z-3bⁿBu	-14.7	-16.7	-7.8	-27.0	0.3	0.89
2bCy = 3bCy	-5.2	-8.4	-0.7	-44.3	12.5	$6.53 \cdot 10^{-3}$
Z-3aⁿBu + ⁿBuNC = 5aⁿBu	-146.8	-136.0	-137.3	-219.4	-71.9	$3.91 \cdot 10^{12}$
3aCy + CyNC = 5aCy	-122.9	-111.6	-111.6	-216.0	-47.3	$1.90 \cdot 10^8$
Z-3bⁿBu + ⁿBuNC = 5bⁿBu	-143.3	-132.3	-133.3	-214.3	-69.4	$1.45 \cdot 10^{12}$
3bCy + CyNC = 5bCy	-119.3	-107.8	-107.8	-216.2	-43.3	$3.93 \cdot 10^7$
Z-3aⁿBu + CyNC = 5aⁿBuCy	-140.5	-128.9	-129.7	-219.5	-64.3	$1.85 \cdot 10^{11}$
3aCy + ⁿBuNC = 5aCyⁿBu	-144.1	-133.0	-134.0	-210.0	-71.4	$3.18 \cdot 10^{12}$
Z-3bⁿBu + CyNC = 5bⁿBuCy	-134.8	-123.2	-124.2	-216.2	-59.8	$2.94 \cdot 10^{10}$
3bCy + ⁿBuNC = 5bCyⁿBu	-136.8	-125.8	-126.8	-207.2	-65.0	$2.46 \cdot 10^{11}$
Z-3aⁿBu + ⁿBuNC = 4aⁿBu	-115.6	-103.7	-107.3	-172.7	-55.8	$6.1 \cdot 10^9$
3aCy + CyNC = 4aCy	-110.7	-98.2	-102.1	-169.9	-51.4	$1.03 \cdot 10^9$
Z-3bⁿBu + ⁿBuNC = 4bⁿBu	-114.2	-102.1	-105.7	-174.7	-53.6	$2.43 \cdot 10^9$
3bCy + CyNC = 4bCy	-109.4	-96.3	-100.7	-176.4	-48.1	$2.63 \cdot 10^8$
5aⁿBu = 4aⁿBu	29.3	29.7	27.4	41.5	15.1	$2.29 \cdot 10^{-3}$
5aCy = 4aCy	12.2	13.4	9.5	46.0	-4.2	5.42
5bⁿBu = 4bⁿBu	21.9	22.7	20.1	33.9	10.0	$1.78 \cdot 10^{-2}$
5bCy = 4bCy	9.9	11.5	7.2	39.8	-4.7	6.69
Z-3aⁿBu + CyNC = 4aⁿBuCy	-78.6	-66.5	-70.6	-189.6	-14.1	$2.93 \cdot 10^2$
3aCy + ⁿBuNC = 4aCyⁿBu	-61.3	-50.2	-52.2	-199.6	7.3	$5.17 \cdot 10^{-2}$
Z-3bⁿBu + CyNC = 4bⁿBuCy	-54.3	-43.0	-45.3	-183.6	9.4	$2.22 \cdot 10^{-2}$
3bCy + ⁿBuNC = 4bCyⁿBu	-23.3	-11.3	-17.1	-209.5	45.3	$1.14 \cdot 10^{-8}$
5aⁿBuCy = 5aCyⁿBu	2.4	2.1	1.4	10.4	-1.7	2.0
5bⁿBuCy = 5bCyⁿBu	1.1	0.8	1.1	3.5	0.0	$9.85 \cdot 10^{-1}$
4aⁿBuCy = 4bCyⁿBu	23.3	22.4	24.0	-9.0	26.7	$2.08 \cdot 10^{-5}$
4bⁿBuCy = 4bCyⁿBu	34.2	35.0	31.9	-31.3	41.2	$6.05 \cdot 10^{-8}$

3.2.2. Umsetzung von $[i\text{PrNHP}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ mit CyNC

Um die Reaktivität des Aminophosphinidenkomplexes $[i\text{PrNHP}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (**2a**) mit der des Phosphinidenkomplexes $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (**1a**) zu vergleichen wurde der Komplex $[i\text{PrNHP}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (**2a**) ebenfalls mit CyNC zur Reaktion gebracht, wie in Gleichung (14) gezeigt. Dabei konnte schon der erste Unterschied zu den Reaktionen mit dem Komplex $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (**1a**) beobachtet werden, da hier, bei der Zugabe des Isonitrils bei -78°C , keine sofortige Farbänderung beobachtet werden konnte. Eine Aufhellung der Reaktionslösung erfolgte vielmehr erst nach dem Erwärmen der Lösung auf Raumtemperatur. Die Lösung wurde für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt drei Signale bei $\delta = -82.2$ ppm, $\delta = -112.8$ ppm und $\delta = -137.2$ ppm im Verhältnis 1:1.5:4.5. Nach der Aufarbeitung konnten einige gelbe Kristalle von Verbindung **6** erhalten werden.



Bei Verbindung **6** handelt es sich um einen fünfgliedrigen Heterocyclus, der sich aus dem Phosphoratom des Aminophosphinidenkomplexes, einem Kohlenstoffatom von je drei Isonitrilen und einem Stickstoffatom eines Isonitrils zusammensetzt. Im Verlauf der Reaktion findet eine Wanderung des Amin-Substituenten vom Phosphoratom auf das Kohlenstoffatom eines Isonitrils statt. Im ^{31}P -NMR-Spektrum von Verbindung **6** (Kristalle gelöst in C_6D_6) ist keine eindeutige Zuordnung der Signale möglich. Anstelle des erwarteten Signals werden drei Signale beobachtet. Das Hauptsignal tritt als Singulett bei $\delta = -137.0$ ppm ($^1J_{\text{PW}} = 157$ Hz), die beiden anderen Signale bei $\delta = -112.5$ ppm ($^1J_{\text{PW}} = 157$ Hz) und $\delta = -82.0$ ppm ($^1J_{\text{PW}} = 157$ Hz) auf. Diese Signale zeigen die gleiche chemische Verschiebung und auch ein ähnliches Verhältnis ihrer Intensitäten (1:2:4) wie die Signale,

die im ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung detektiert wurden. Diese Signale wurden bei mehreren Versuchen, ein NMR-Spektrum von den gelösten Kristallen aufzunehmen, erhalten. Daher liegt Verbindung **6** in Lösung vermutlich im Gleichgewicht mit zwei anderen Spezies vor. Das aufgenommene Massenspektrum (EI) von Verbindung **6** lieferte das Signal für den Molekionenpeak bei $m/z = 1064.1$ mit dem zu Verbindung **6** gehörigen Isotopenmuster. Es kann auch eine sukzessive Abspaltung von allen 10 CO-Gruppen beobachtet werden. Es werden ebenfalls Peaks bei einem $m/z = 740.2$, $m/z = 416.4$ und $m/z = 333.4$ erhalten, die zu Fragmenten von Verbindung **6** passen, bei denen eine $\text{W}(\text{CO})_5$ -Gruppe, zwei $\text{W}(\text{CO})_5$ -Gruppen bzw. zwei $\text{W}(\text{CO})_5$ -Gruppen und eine C_6H_{11} -Einheit abgespalten wurden. Im Massenspektrum treten auch noch zwei Peaks auf, die einen Hinweis auf eine der in Lösung vorliegenden Spezies geben. So können die Peaks bei $m/z = 630.3$ und $m/z = 307.4$ den Fragmenten einer Verbindung zugeordnet werden, die sich aus dem Aminophosphinidenkomplex und zwei CyNC-Einheiten zusammensetzt. Bei den Fragmenten sind ein bzw. zwei $\text{W}(\text{CO})_5$ -Einheiten abgespalten.

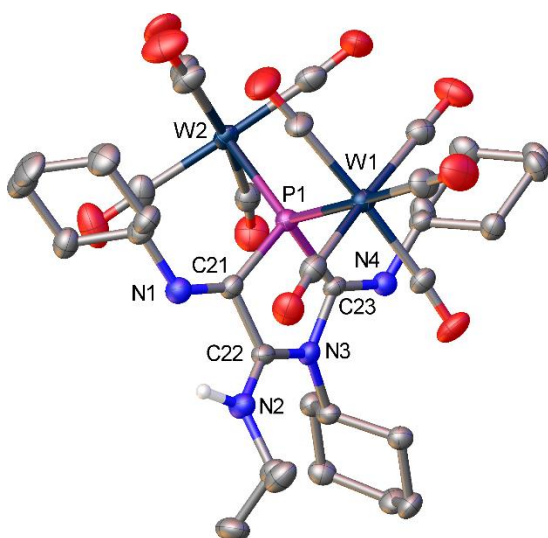
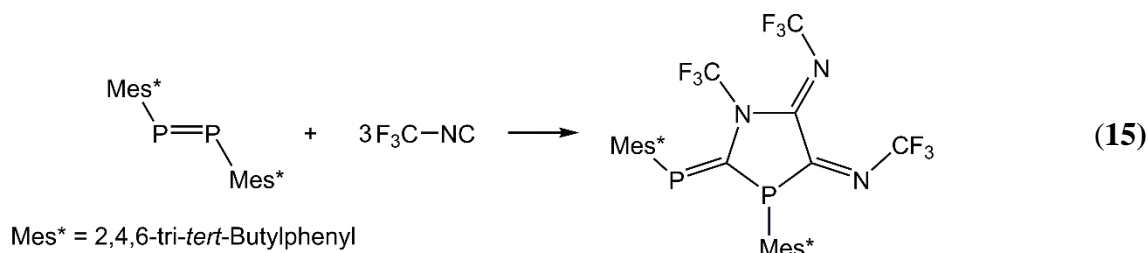


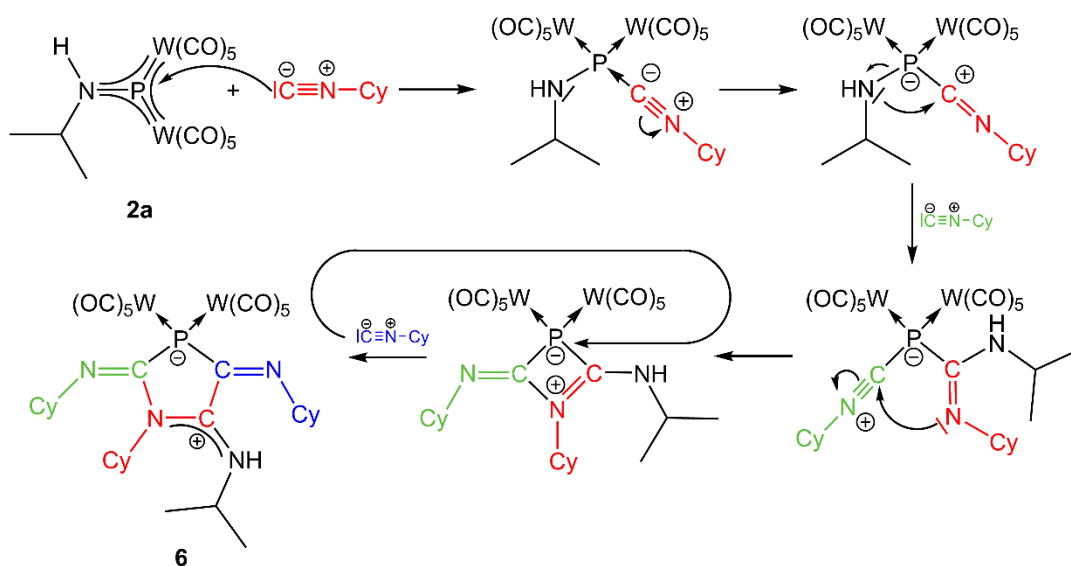
Abbildung 12: Molekülstruktur von Verbindung **6** im Festkörper. An Kohlenstoffatome gebundene H-Atome wurden aufgrund der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: W1-P1 2.6154(12), W2-P1 2.5884(12), P1-C21 1.840(5), P1-C23 1.885(5), N1-C21 1.273 (6), C21-C22 1.511(6), C22-N2 1.311(6), C22-N3 1.341(6), N3-C23 1.440(6), C23-N4 1.259(6); W1-P1-W2 132.12(5), C21-P1-C23 88.9(2), P1-C21-C22 108.0(3), C21-C22-N3 115.1(4), C22-N3-C23 114.3(4), N3-C23-P1 110.6(3).

Die Molekülstruktur von Verbindung **6** ist in Abbildung 12 dargestellt. Das zentrale Strukturmotiv bildet der Fünfring, der sich aus einem Phosphoratom (P1), drei Kohlenstoffatomen (C21, C22, C23) und einem Stickstoffatom (N3) zusammensetzt. Die Verbindung **6** weist eine ähnliche Struktur wie Verbindung **5anBu** auf, jedoch wird hier der Cp*-Rest, der bei Verbindung **5anBu** Teil des Fünfrings ist, durch ein drittes Isonitril ersetzt.

Der Fünfring ist fast planar, nur das Kohlenstoffatom C22 ist um 0.3 Å außerhalb der Ebene, die von den Atomen C21-P1-C23 aufgespannt wird. Die Bindungslängen im Fünfring entsprechen denen von Element-Element-Einfachbindungen. Nur die Bindung C22-N3 liegt mit 1.341(6) Å im Bereich zwischen einer Einfach- und einer Doppelbindung. Das Selbe gilt für die Bindung C22-N2 (1.311(6) Å). Dies lässt auf ein konjugiertes System schließen, das die positive Ladung auf die beiden Stickstoffatome (N2 und N3) verteilt.



Ein Beispiel für eine Verbindung mit einem ähnlichen Strukturmotiv wurde 1992 von Lentz und Marschall gegeben. Sie berichteten von der Reaktion eines Diphosphens mit dem Trifluoromethylisocyanid, dabei konnten sie, die in Gleichung (15) gezeigte Verbindung, erhalten.^[82]



Schema 16: Vorgeschlagener Bildungsweg für die Reaktion des Aminophosphinidenkomplexes $[i\text{PrNHP}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ mit CyNC .

Ein vorgeschlagener Bildungsweg für die Reaktion des Aminophosphinidenkomplexes $[i\text{PrNHP}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ mit CyNC ist in Schema 16 gezeigt. Auch hier wird als erster Schritt

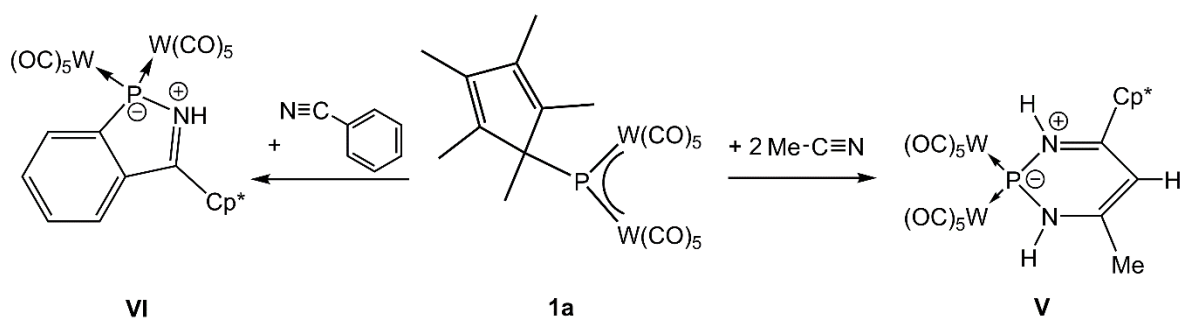
der nukleophile Angriff des Isonitrils an das leere p-Orbital des Phosphoratoms angenommen, wobei sich zuerst ein Lewis-Säure/Base-Addukt bildet. In Anwesenheit eines zweiten Isonitrils findet eine Wanderung des Amin-Substituenten vom Phosphoratom an das Kohlenstoffatom des ersten Isonitrils statt. Im Anschluss wird durch die Bildung einer neuen N–C-Bindung der Vierring geschlossen. Hinweise für dieses Intermediat mit einem viergliedrigen Heterocyclus wurden, wie oben beschrieben, durch das Massenspektrum von Verbindung **6** erhalten. Durch die Insertion eines dritten Isonitrils in die P–C-Bindung wird Verbindung **6** erhalten.

Vergleicht man jetzt die Reaktionen der Pentelidenkomplexe **1a** und **2a** mit dem CyNC miteinander, so kann festgestellt werden, dass die Reaktionen ähnlich verlaufen. In beiden Fällen findet eine Wanderung des Substituenten vom Phosphoratom zum Kohlenstoffatom des Isonitrils statt. Außerdem wird ein viergliedriger Heterocyclus gebildet, der im Falle der Umsetzung mit **1a** das Endprodukt und im Falle von **2a** ein Intermediat darstellt. Vermutlich findet aufgrund des größeren sterischen Anspruchs des Cp*-Substituenten keine Insertion eines dritten Isonitrils in die C–P-Bindung der Verbindung **IIIa** bzw. **4anBu** statt.

3.3. Reaktivität von Pentelidenkomplexen gegenüber bifunktionellen Verbindungen

3.3.1. Reaktivität gegenüber Dinitrilen

Am eigenen Arbeitskreis wurde bereits das Reaktionsverhalten der Pentelidenkomplexe gegenüber Nitrilen untersucht. Zuerst sollte versucht werden, das bei der Thermolyse auftretende Intermediat $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{P}\rightarrow\text{W}(\text{CO})_5]$ (**F**) durch [2+2]-Cycloadditionen mit Nitrilen abzufangen, dabei konnte jedoch schon bei Raumtemperatur eine Reaktion des Nitrils mit dem Phosphinidenkomplex $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ beobachtet werden (Schema 17).^[83] Sowohl bei der Reaktion mit dem Benzonitril als auch bei der Reaktion mit dem Acetonitril fand eine Wanderung des Cp^* -Substituenten statt. Eine Besonderheit bei diesen Reaktionen stellt zum einen die C–H-Aktivierung und zum anderen die Knüpfung einer neuen C–C-Bindung dar. Jedoch zeigen nicht alle Nitrile dieses Verhalten. So konnte keine Reaktion zwischen dem Phosphinidenkomplex und dem *t*BuCN beobachtet werden, auch nicht unter Thermolysebedingungen. Bei den gleichen Bedingungen konnte ebenfalls keine Reaktion zwischen dem Aminophosphinidenkomplex $[\text{sBuNHP}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ und einem Überschuss an Acetonitril festgestellt werden.

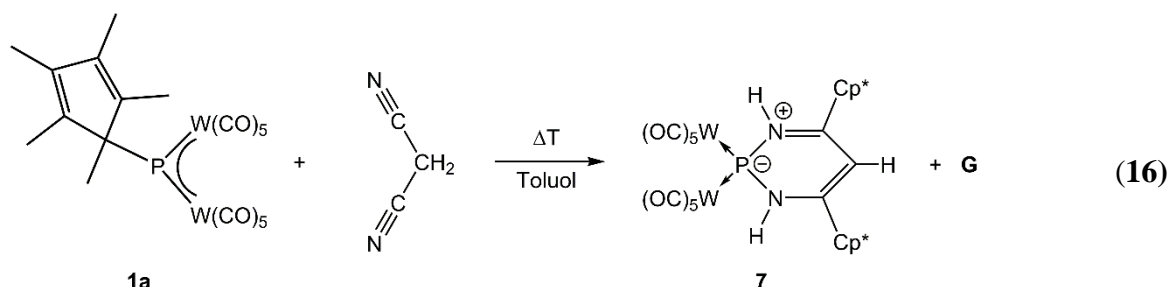


Schema 17: Reaktion des Komplexes $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ mit Benzonitril bzw. Acetonitril.

Ausgehend von diesen Ergebnissen, sollte die Reaktion der Pentelidenkomplexe mit verschiedenen Dinitrilen untersucht werden.

3.3.1.1. Umsetzung von $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ mit Malonsäuredinitril

Bei Raumtemperatur in Toluol findet keine Reaktion zwischen dem Malonsäuredinitril und dem Phosphinidenkomplex **1a** statt. Erst nachdem die Lösung für ca. 3.5 Stunden auf 110°C erhitzt wurde, konnte eine Reaktion festgestellt werden (Gleichung (16)). Das ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt als Hauptsignal ein Singulett bei 176.4 ppm mit einer relativen Intensität von 64%, ausgehend von der Intensität aller Signale.¹ Das erhaltene Reaktionsgemisch wurde mit Hilfe der präparativen Dünnschichtchromatographie aufgetrennt. Dabei konnten zwei Fraktionen isoliert werden, eine gelbe Fraktion, die die Verbindung $[\text{NHC}(\text{Cp}^*)\text{C}(\text{H})\text{C}(\text{Cp}^*)\text{NHP}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (**7**) enthält und eine orange Fraktion, bei der es sich um ein Thermolyseprodukt von **1a** handelt ($[\text{Cp}^*_2(\text{CO})_4\text{W}_2(\mu, \eta^2\text{-P}_2\{\text{W}(\text{CO})_5\})]$ (**G**)). Verbindung **7** kann in mäßigen Ausbeuten als oranger kristalliner Feststoff erhalten werden. Die Verbindung ist Isostrukturell zu Verbindung **V**, bei der ein Cp^* -Substituent durch eine Methylgruppe ersetzt ist. Der zweite Cp^* -Substituent wird vermutlich bei der Thermolyse von einem Phosphinidenkomplex abgespalten, was auch erklären würde, warum bei Raumtemperatur keine Reaktion zu beobachten ist.



Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **7** zeigt ein Singulett bei $\delta = 174.5$ ppm mit einer Kopplungskonstante von $^1J_{\text{PW}} = 202$ Hz. Das Auftreten von nur einem Satz an Wolframsatelliten spricht für eine Dynamik der $[\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ -Einheit in Lösung, da ansonsten, aufgrund der nicht äquivalenten Wolframatome W1 und W2 im Festkörper (wie in Abbildung 13 gezeigt), zwei Wolframsatellitenpaare zu erwarten sind. Im ^{31}P -NMR-Spektrum kann man eine Aufspaltung des Signals in ein Triplett mit einer

¹ Es ist jedoch zu beachten, dass das Signal des Thermolyseproduktes **G** im ^{31}P -NMR-Spektrum bei Raumtemperatur aufgrund einer Dynamik der $\text{W}(\text{CO})_5$ -Gruppe nicht beobachtet wird.^[54]

Kopplungskonstante von $^2J_{\text{PH}} = 23 \text{ Hz}$ beobachten, was auf die an die Stickstoffatome gebundenen Wasserstoffatome zurückzuführen ist. Diese Werte sind in sehr guter Übereinstimmung mit den Werten von Verbindung **V**. Im ^1H -NMR-Spektrum beobachtet man bei $\delta = 1.21 \text{ ppm}$, 1.79 ppm und 1.80 ppm die Singulets für die Methylgruppen der Cp*-Substituenten. Das Singulett für die Methingruppe kann bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 5.23 \text{ ppm}$ nachgewiesen werden. Dieser Bereich ist typisch für die Methin-Protonen in einem β -Diketiminatoliganden. Die Signale für die Protonen am Stickstoff werden als Dublett bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 5.49 \text{ ppm}$ ($^2J_{\text{PH}} = 23 \text{ Hz}$) nachgewiesen. Das IR Spektrum von Verbindung **7** zeigt die erwarteten Banden für die terminal gebundenen $\text{W}(\text{CO})_5$ -Gruppen ($\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 1897, 1919, 1948, 1955, 1969, 1978, 2054, 2072$) und die N-H Valenzschwingungen bei 3311 und 3325 cm^{-1} . Das EI Massenspektrum von **7** zeigt neben dem Molekülionenpeak bei $m/z = 1016.2$ auch Peaks für eine sukzessive Abspaltung aller zehn CO-Gruppen.

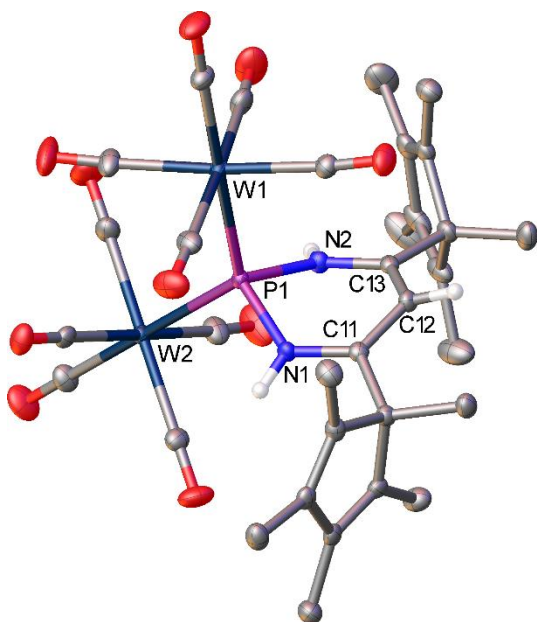
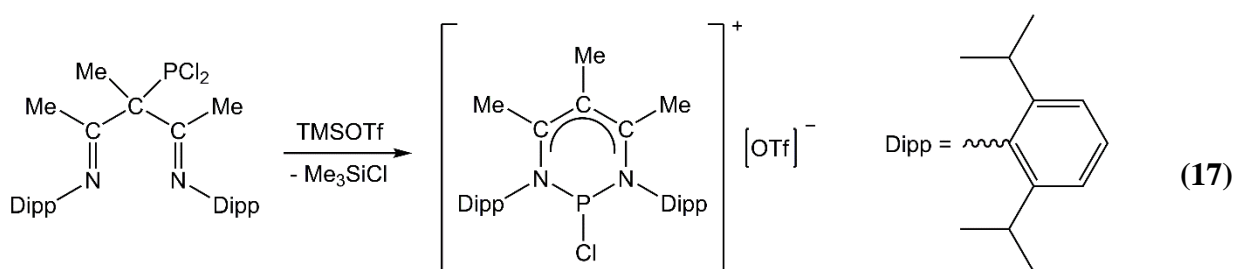


Abbildung 13: Molekülstruktur von Verbindung **7** im Festkörper. An Kohlenstoffatome gebundene H-Atome wurden aufgrund der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Eine Ausnahme bildet hier nur das Kohlenstoffatom C12. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1-W1 2.5261(6), P1-W2 2.5288(6), P1-N1 1.776(2), P1-N2 1.763(2), N1-C11 1.327(3), C11-C12 1.402(4), C12-C13 1.393(4), C13-N2 1.325(3); W1-P1-W2 124.33(3), N1-P1-N2 91.46(10), P1-N1-C11 125.18(18), N1-C11-C12 121.0(2), C11-C12-C13 120.8(2), C12-C13-N2 120.4(2), C13-N2-P1 125.89(19).

Die Molekülstruktur von Verbindung **7** ist in Abbildung 13 gezeigt. Sie weist als zentrales Strukturmotiv einen Sechsring auf, der sich aus einem β -Diketiminatoliganden und einem über die Stickstoffatome chelatisierten $\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2$ -Fragment zusammensetzt. Der Sechsring ist nicht planar, was an der Summe der Bindungswinkel ersichtlich ist (704.7°). Das Phosphoratom liegt um 0.7 Å oberhalb der durch den β -Diketiminatoliganden (NCCCN)

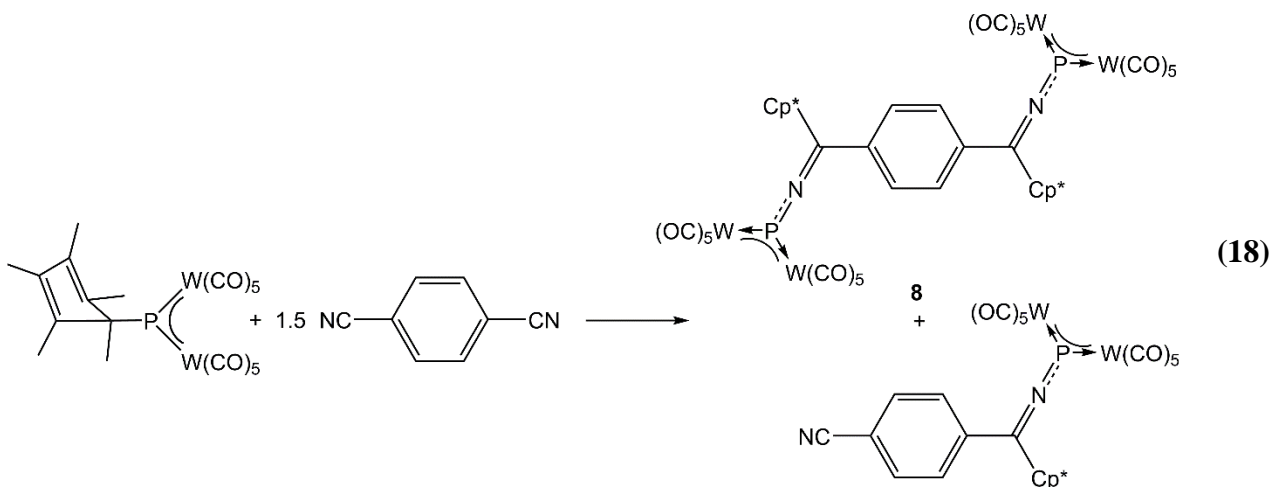
aufgespannten Ebene. Die P–N-Bindungsabstände liegen mit 1.776(2) Å und 1.763(2) Å im Bereich von Einfachbindungen. Die restlichen Bindungsabstände des Sechsrings liegen im Bereich zwischen einer Einfach- und einer Doppelbindung (N1–C11 1.327(3) Å, C11–C12 1.402(4) Å, C12–C13 1.393(4) Å, C13–N2 1.325(3) Å).

Neben Verbindung **V**, welche das erste Beispiel für einen N,N'-chelatisierten β -Diketiminatokomplex an Phosphor darstellt, und Verbindung **7** sind in der Literatur nur wenig weitere Verbindungen dieser Art bekannt. So wurde von Cowley et al. von der Darstellung eines Phosphenium-Kations berichtet, das durch einen β -Diketiminatoliganden stabilisiert wurde (Gleichung (17)).^[84]



3.3.1.2. Umsetzung von $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ mit Parabenzodinitril

Wiegt man den Phosphinidenkomplex **1a** mit einem leichten Überschuss an Parabenzodinitril zusammen ein und löst beides in CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur, so kann zu Beginn keine Reaktion beobachtet werden. Nach einem Tag zeigt die Reaktionslösung eine violette Färbung und nach einem weiteren Tag ist die Lösung rot.



Anhand des ^{31}P -NMR-Spektrums der Reaktionslösung kann man bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 548.0 \text{ ppm}$ ($^1J_{\text{PW}} = 193 \text{ Hz}$), $\delta = 534.2 \text{ ppm}$ ($^1J_{\text{PW}} = 193 \text{ Hz}$) und $\delta = 533.7 \text{ ppm}$ ($^1J_{\text{PW}} = 193 \text{ Hz}$) drei neue Singulets im Verhältnis 1:1:5 beobachten. Es konnten neben dem Edukt Parabenzodinitril wenige Kristalle von Verbindung **8** erhalten werden. Es ist jedoch nicht möglich die Kristalle von **8** vom Parabenzodinitril zu trennen, da beide Kristallsorten von einem klebrigen Ölfilm überzogen sind, der auch durch das Waschen mit Pentan nicht entfernt werden kann. Eine Auftrennung der Reaktionslösung mittels Dünnschichtchromatographie war nicht erfolgreich, da sich die entstandenen Produkte auf der DC-Platte zersetzen. Bei der Reaktion bilden sich, wie in Gleichung (18) gezeigt, vermutlich zwei unterschiedliche Produkte. Zum Einen Verbindung **8**, bei welcher zwei Einheiten von **1a** mit dem Parabenzodinitril reagiert haben und zum Anderen ein Produkt, bei dem nur eine Einheit des Phosphinidenkomplexes mit dem Dinitril reagiert hat. Eine eindeutige Zuordnung der Signale im ^{31}P -NMR-Spektrum ist nicht möglich, dennoch liegt die Vermutung nahe, dass das Signal bei $\delta = 548.0 \text{ ppm}$ der Verbindung mit einer Phosphinideneinheit zuzuordnen ist. Eine Erklärung für die beiden restlichen Signale bei $\delta = 534.2 \text{ ppm}$ und $\delta = 533.7 \text{ ppm}$ (Verhältnis 1:5) stellt die aus sterischen Gründen gehinderte Rotation einer $[\text{Cp}^*\text{C}=\text{NP}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ -Einheit um die C–C-Bindung zwischen dem Benzolring und dem Kohlenstoffatom des Nitrils dar. Diese gehinderte Rotation hätte zur Folge, dass zwei Konformationsisomere von Verbindung **8** vorliegen können (Abbildung 14), welche jeweils ein Signal im ^{31}P -NMR-Spektrum zeigen.

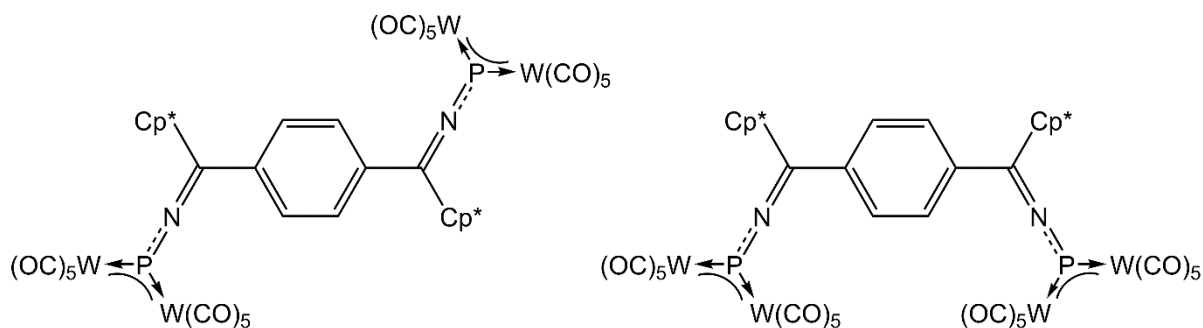
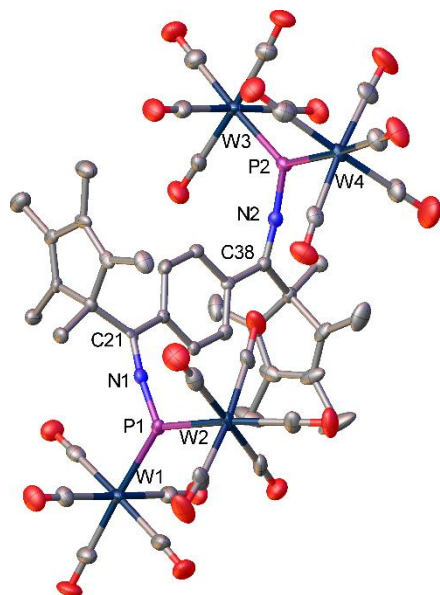


Abbildung 14: Zwei mögliche Konformationsisomere von **8**.

a)



b)

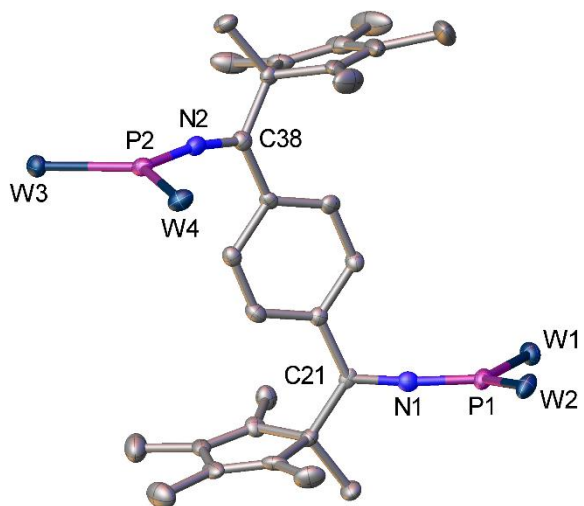


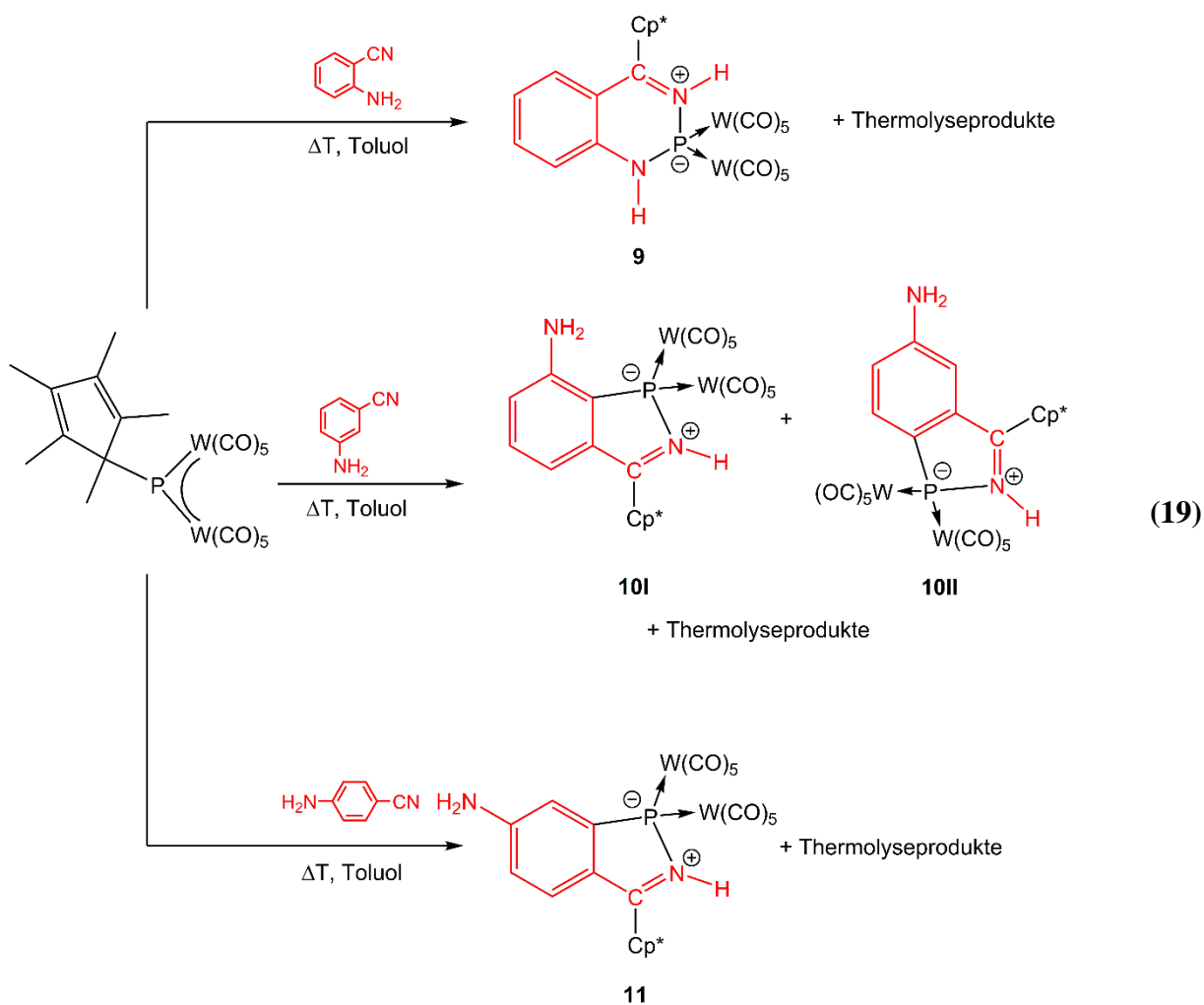
Abbildung 15: a) Molekülstruktur von Verbindung **8** im Festkörper b) Grundgerüst von **8** ohne CO Liganden an den Wolframatoemen. An Kohlenstoffatome gebundene H-Atome wurden aufgrund der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1-W1 2.4475(14), P1-W2 2.4272(13), P2-W3 2.4412(13), P2-W4 2.4321(13), P1-N1 1.582(4), P2-N2 1.584(4), N1-C21 1.274(7), N2-C38 1.280(7); W1-P1-W2 132.43(6), W1-P1-N1 113.66(14), W2-P1-N1 113.23(14), P1-N1-C21 172.9(4), W3-P2-W4 132.30(6), W3-P2-N2 113.04(14), W4-P2-N2 114.51(14), P2-N2-C38 168.4(4).

In Abbildung 15 ist die Molekülstruktur von Verbindung **8** gezeigt. Man kann deutlich erkennen, dass beide Phosphoratome jeweils von zwei $W(CO)_5$ -Gruppen und einem Stickstoffatom trigonal planar koordiniert sind, wie es bei μ -Phosphinidenkomplexen üblich ist. Auch die P–W-Abstände sind mit 2.427(2) bis 2.448(1) Å verkürzt, was auf die π -Rückbindung der Wolframatoeme in das leere p-Orbital am Phosphor zurückzuführen ist. Diese Verkürzung wird auch beim Phosphinidenkomplex **1a** beobachtet (P1-W1 2.445(2) Å, P1-W2 2.428(2) Å)^[71]. Auch die P–N-Bindungen zeigen mit 1.582(4) Å bzw. 1.584(4) Å schon einen starken Doppelbindungscharakter, wie man anhand des Vergleichs mit der von Niecke vorgestellten Verbindung $[Cp^*P=N(Mes^*)]$ (P–N 1.551(8) Å) sehen kann.^[85] Dieser Doppelbindungscharakter kommt durch die Donierung des freien Elektronenpaares am Stickstoffatom in das leere p-Orbital am Phosphoratom zustande. Im Falle von Verbindung **8** ist diese Donierung jedoch stärker ausgeprägt als bei dem Aminophosphinidenkomplex **2a**, wie anhand der Bindungslängen ersichtlich ist (**2a**: P1-N1 1.635(4) Å, **8**: P1-N1 1.582(4) Å,

P2-N2 1.584(4) Å). Die Stärke der Donierung kann auch anhand der chemischen Verschiebungen im ^{31}P -NMR-Spektrum verglichen werden. Bei nicht donierenden Resten wie dem Cp*-Rest findet man ein Signal bei $\delta = 1076$ ppm (**1a**), im Fall von **2a** ist das Signal hochfeldverschoben und tritt bei $\delta = 704.8$ ppm auf. Das ^{31}P -NMR Signal von Verbindung **8** tritt sogar noch stärker hochfeldverschoben auf ($\delta = 533.7$ ppm bzw. 534.2 ppm) was auf eine höhere Elektronendichte am Phosphoratom zurückzuführen ist, was mit der Annahme der stärkeren N→P Donierung übereinstimmen würde. Eine weitere Besonderheit stellen die sp-hybridisierten Stickstoffatome dar. Sie sind beinahe linear von einem Phosphor- und einem Kohlenstoffatom umgeben ($\angle \text{P1-N1-C21} = 172.9(4)$, $\angle \text{P2-N2-C38} = 168.4(4)$). Die Bindungslängen N1-C21 und N2-C38 liegen mit 1.274(7) Å und 1.280(7) Å im Bereich von N–C-Doppelbindungen. Das P–N–C System kann somit als ein Heterokumulensystem betrachtet werden. Aufgrund der Orientierung des Phosphinidenfragmentes zum Benzolring (der Winkel zwischen der Ebenen W–P–W und der Ebene durch den Benzolring beträgt 82° bzw. 85°) kann eine Konjugation über das ganze Molekül ausgeschlossen werden. Verbindung **8** stellt somit aus zweierlei Gründen eine Besonderheit dar, sie weist zum einen zwei Phosphinideneinheiten in einem Molekül auf und zum anderen stellt sie das erste Beispiel für einen Aminophosphinidenkomplex mit einem kumulenartigen Aufbau dar.

3.3.2. Reaktivität gegenüber Aminobenzonitrilen

Die Aminobenzonitrile waren aus dem Grund von Interesse, weil sie einen direkten Vergleich zwischen der Reaktivität des Phosphinidenkomplexes **1a** mit Aminen und Nitrilen erlauben. Diese Untersuchungen wurden für das 2-, 3- bzw. 4-Aminobenzonitril durchgeführt. In allen drei Fällen kann bei Raumtemperatur eine Reaktion über mehrere Tage hinweg beobachtet werden. Führt man die Reaktionen jedoch in siedendem Toluol durch, so ist die Reaktion bereits nach wenigen Stunden vollständig abgelaufen. Dabei konnten die in Gleichung (19) gezeigten Verbindungen erhalten werden. Nach Beendigung der Reaktion war in allen Fällen eine dünnschichtchromatographische Aufreinigung erforderlich, um ebenfalls entstandene Thermolyse- oder Zersetzungsprodukte abzutrennen.



Bei Raumtemperatur in Toluol findet die Reaktion des Phosphinidenkomplexes **1a** mit dem 2-Aminobenzonitril in einem Zeitraum von 5 Tagen statt. Dabei bilden sich, laut ^{31}P -NMR-Spektrum (Toluol/ C_6D_6 , 121 MHz) der Reaktionslösung, neben einer Vielzahl von unbekannten Zersetzungsprodukten zwei Produkte, die ein Singulett bei $\delta = 178.9$ ppm ($^1J_{\text{PW}} = 198$ Hz) bzw. $\delta = 120.0$ ppm ($^1J_{\text{PW}} = 369$ Hz) zeigen. Das Produkt mit der chemischen Verschiebung bei $\delta = 178.9$ ppm stellt das Hauptprodukt (54%) dar und kann Verbindung **9** zugeordnet werden. Das Produkt, das ein Signal bei $\delta = 120.0$ ppm aufweist, ist ein Nebenprodukt (19%), das nicht isoliert oder charakterisiert werden konnte. Führt man die Reaktion des Phosphinidenkomplexes **1a** mit dem 2-Aminobenzonitril in Toluol bei 105°C durch, ist sie bereits nach 45 Minuten beendet, da keine Blaufärbung von **1a** mehr zu erkennen ist. Im ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung wird bei $\delta = 177.9$ ppm das intensivitätsstärkste Signal detektiert, wobei auch hier wieder beachtet werden muss, dass das Thermolyseprodukt **G** bei Raumtemperatur im ^{31}P -NMR-Spektrum kein Signal zeigt.^[54] Bei der dünnschichtchromatographischen Auftrennung ist es möglich eine orangene Fraktion zu isolieren, die Verbindung **9** enthält.

Die Reaktion des Phosphinidenkomplexes **1a** mit dem 3-Aminobenzonitril in Toluol bei Raumtemperatur ist erst nach 9 Tagen beendet, wie ein Farbwechsel von dunkelblau nach rotbraun anzeigt. Im ^{31}P -NMR-Spektrum ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_6\text{D}_6$, 121 MHz) der Reaktionslösung treten drei Hauptsignale bei $\delta = 82.5$ ppm (58%, **10I**), $\delta = 88.6$ ppm (15%, **10II**) und $\delta = 143.1$ ppm (12%) auf. Wird die Reaktion in siedendem Toluol durchgeführt, so ist sie nach 2 Stunden beendet. Das ^{31}P -NMR-Spektrum (CD_2Cl_2 , 162 MHz) der Reaktionslösung zeigt, dass sich neben den bekannten Thermolyseprodukten von **1a** auch noch zwei weitere Produkte (**10I** bzw. **10II**) im Verhältnis 2:1 bilden. Die Verbindungen können mittels präparativer Dünnschichtchromatographie aufgetrennt werden. Dabei wird als erstes eine orange Fraktion isoliert, die das Thermolyseprodukt $[\text{Cp}^*_2(\text{CO})_4\text{W}_2(\mu, \eta^2\text{-P}_2\{\text{W}(\text{CO})_5\})]$ (**G**) enthält. Die beiden folgenden Fraktionen, ebenfalls orange, enthalten die beiden in Gleichung (19) gezeigten Verbindungen **10I** und **10II**, bei denen es sich um zwei Konstitutionsisomere handelt. Vergleicht man jetzt die Reaktion bei Raumtemperatur mit der in siedendem Toluol, so kann man feststellen, dass sich in beiden Fällen die Verbindungen **10I** und **10II** bilden. Verbindung **10I** stellt beide Male das Hauptprodukt dar.

Führt man die Reaktion des Phosphinidenkomplex **1a** mit 4-Aminobenzonitril in siedendem Toluol durch, so kann man nach einer Reaktionszeit von eineinhalb Stunden schon eine Rotfärbung beobachten. Im ^{31}P -NMR-Spektrum (CDCl_3 , 121 MHz) der Reaktionslösung findet man bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 536.7$ ppm ($^1J_{\text{PW}} = 193$ Hz), 142.7 ppm ($^1J_{\text{PW}} = 287$ Hz) und 80.3 ppm neue Signale. Das Signal bei 80.3 ppm kann Verbindung **11** zugeordnet werden. Es weist jedoch eine geringe Intensität auf. Führt man jetzt die Reaktion für 3,5 Stunden in siedendem Toluol durch und nimmt von der Reaktionslösung wiederum ein ^{31}P -NMR-Spektrum (CDCl_3 , 121 MHz) auf, so findet man ebenfalls die oben erwähnten Signale. Es fällt jedoch auf, dass die Intensität des Signals bei $\delta = 80.3$ ppm (**11**) erheblich zugenommen und die des Signals bei $\delta = 536.7$ ppm abgenommen hat. Dies lässt vermuten, dass es sich, bei der dem Signal bei $\delta = 536.7$ ppm zuzuordnenden Verbindung, um eine Vorstufe von Verbindung **11** handelt. Der Versuch, die Verbindungen mit Hilfe einer präparativen Dünnschichtchromatographie zu trennen, war nur zum Teil erfolgreich, da nur eine langgezogene gelbe Bande isoliert werden konnte, die die Verbindung **11** und ein Lewis-Säure/Base-Addukt eines $\text{W}(\text{CO})_5$ -Fragmentes mit der Nitril-Gruppe eines 4-Aminobenzonitrils ($[\{\text{W}(\text{CO})_5\text{NC}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{NH}_2\}]$) enthielt. Durch Umkristallisation konnte Verbindung **11** rein erhalten werden. Auch bei Verbindung **11** handelt es sich um ein Konstitutionsisomer zu den Verbindungen **10I** und **10II**. Gibt man den Phosphinidenkomplex **1a** mit 4-Aminobenzonitril bei Raumtemperatur zusammen und löst beides in Toluol, so kann man anhand einer Rotfärbung, die im Zeitraum von einigen Tagen (ca. 6 Tage) auftritt, eine Reaktion beobachten. Das ^{31}P -NMR-Spektrum ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_6\text{D}_6$, 121 MHz) der Reaktionslösung zeigt, neben weiteren Signalen, die für eine Zersetzung des Phosphinidenkomplexes sprechen, ein Singulett bei $\delta = 536.5$ ppm. Dieses Signal weist die höchste Intensität auf. Es ist zu erwähnen, dass sich Verbindung **11** bei der Reaktion bei Raumtemperatur nicht bildet (kein Signal bei $\delta = 80.0$ ppm), sondern nur die vermeintliche Vorstufe (Signal bei $\delta = 536.5$ ppm), die jedoch nicht isoliert werden konnte.

Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **9** zeigt bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 177.1$ ppm ($^1J_{\text{PW}} = 198$ Hz) ein Singulett, das auch im ^{31}P -NMR-Spektrum nur eine Verbreiterung zeigt. Diese chemische Verschiebung ist zu der von Verbindung **7** ähnlich ($\delta = 174.5$ ppm), was aufgrund des ähnlichen Strukturmotives nicht verwunderlich ist. Verbindung **9** weist ebenfalls ein Sechsringmotiv auf, welches durch das Phosphoratom und einen β -Diketiminatoliganden gebildet wird. Bei der Reaktion werden zwei neue P–N-Bindungen geformt und es findet eine Cp*-Wanderung vom Phosphoratom auf das Kohlenstoffatom des Nitrils statt. Es wird außerdem ein Proton des Amins auf das Stickstoffatom des Nitrils übertragen. Dies kann anhand des ^1H -NMR-Spektrums von **9** gezeigt werden, da hier zwei Signale für die Wasserstoffatome an den Stickstoffatomen detektiert werden. Zum Einen ein Dublett bei $\delta = 4.32$ ppm ($^2J_{\text{PH}} = 24$ Hz) und zum Anderen ein breites Signal bei $\delta = 8.80$ ppm. Diese Beobachtung steht im Gegensatz zu den bei Verbindung **7** erhaltenen Ergebnissen, wo nur ein Signal für die beiden Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome bei $\delta = 5.49$ ppm ($^2J_{\text{PH}} = 23$ Hz) erhalten wurde. Dies lässt sich bei Verbindung **7** durch die gleichen Substituenten und die Mesomerie im β -Diketiminato-System erklären. Bei Verbindung **9** sind zum einen die Substituenten unterschiedlich und die Mesomerie ist durch den Benzolring gehindert, da hier eine Grenzstruktur die Aufhebung des Aromatischensystems verlangen würde.

Die Verbindungen **10I**, **10II** und **11** zeigen im ^{31}P -NMR-Spektrum ein breites Singulett bei $\delta = 86.1$ ppm ($^1J_{\text{PW}} = 160$ Hz) (**10I**), $\delta = 91.4$ ppm ($^1J_{\text{PW}} = 156$ Hz) (**10II**) bzw. $\delta = 81.4$ ppm ($^1J_{\text{PW}} = 169$ Hz) (**11**). Die ^1H -NMR-Spektren weisen keine Besonderheiten auf, so können bei Verbindung **10I** die Signale für die Methylgruppen am Cp*-Substituenten bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 1.65$, 1.69 und 1.93 ppm, das Signal für die Aminogruppe bei $\delta = 4.24$ ppm und die Signale für die Wasserstoffe am Aromaten bei $\delta = 6.99$, 7.25 und 7.31 ppm beobachtet werden. Auch das Signal für die Iminiumgruppe tritt im erwarteten Bereich bei $\delta = 10.18$ ppm auf. Die chemischen Verschiebungen im ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung **10II** weichen nur gering von denen in Verbindung **10I** ab. Ein deutlicher Unterschied tritt, wie erwartet, nur bei den Resonanzen im aromatischen Bereich auf, was aufgrund der unterschiedlichen Konstitution nicht verwunderlich ist. Das Selbe gilt auch für das ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung **11**. In den FD Massenspektren findet man für die

Verbindungen **10I** und **10II** den Molekülionenpeak mit dem passenden Isotopenmuster bei $m/z = 931.9$. Eine weitere Fragmentierung kann aufgrund der milden Ionisierungsmethode nicht beobachtet werden. Das Massenspektrum (EI) von Verbindung **11** zeigt hingegen neben einem Signal für den Molekülionenpeak ($m/z = 932.1$) ebenfalls Peaks für eine schrittweise CO-Abspaltung.

Anhand der in Abbildung 16 gezeigten Molekülstruktur von Verbindung **9** wird die weiter oben erwähnte gehinderte Mesomerie ersichtlich, da hier die Bindungslängen im β -Diketiminatosystem nicht mehr einheitlich sind. So ist die Bindung N2-C17 mit 1.305(5) Å um 0.08 Å kürzer als die Bindung N1-C11 mit 1.388(6) Å. Ein Unterschied in den Bindungslängen lässt sich auch für die Bindungen C11-C16 (1.417(7) Å) und C16-C17 (1.460(7) Å) feststellen. Dennoch liegen alle Bindungen noch im Bereich zwischen einer Einfach und einer Doppelbindung. Auch die Bindungen zwischen dem Phosphoratom und den Stickstoffatomen sind nicht mehr äquivalent (P1-N1 1.728(4) Å, P1-N2 1.807(4) Å). Mittelt man die beiden Bindungslängen, so kommt man auf einen Wert von 1.768 Å was in guter Übereinstimmung zu den in Verbindung **7** auftretenden P–N-Bindungslängen ist. Die gehinderte Mesomerie lässt sich auch daran erkennen, dass das β -Diketiminatosystem nicht mehr planar ist. Das Kohlenstoffatom C17 ragt um 0.37 Å aus der Ebene (N1-C11-C16-N2). Das Phosphoratom weist wie bei Verbindung **7** auch eine Abwinkelung aus dieser Ebene auf.

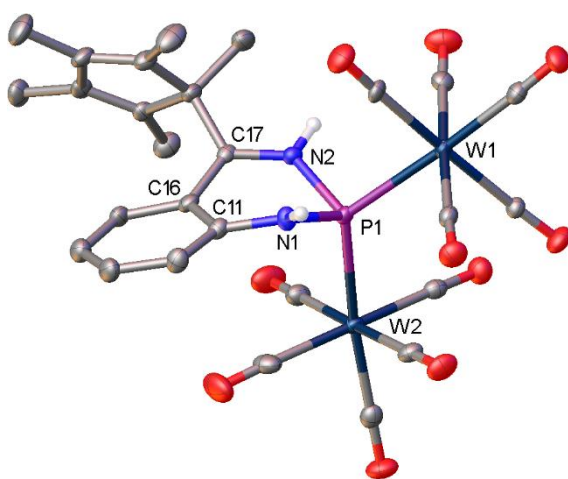


Abbildung 16: Molekülstruktur von Verbindung **9** im Festkörper. An Kohlenstoffatome gebundene H-Atome wurden aufgrund der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: W1-P1 2.5146(10), W2-P1 2.5420(11), P1-N1 1.728(4), P1-N2 1.807(4), N1-C11 1.388(6), C11-C16 1.417(7), C16-C17 1.460(6), C17-N2 1.305(5); W1-P1-W2 125.34(5), N1-P1-N2 90.99(19), P1-N1-C11 121.7(3), N1-C11-C16 119.9(4), C11-C16-C17 118.3(4), C16-C17-N2 119.2(4).

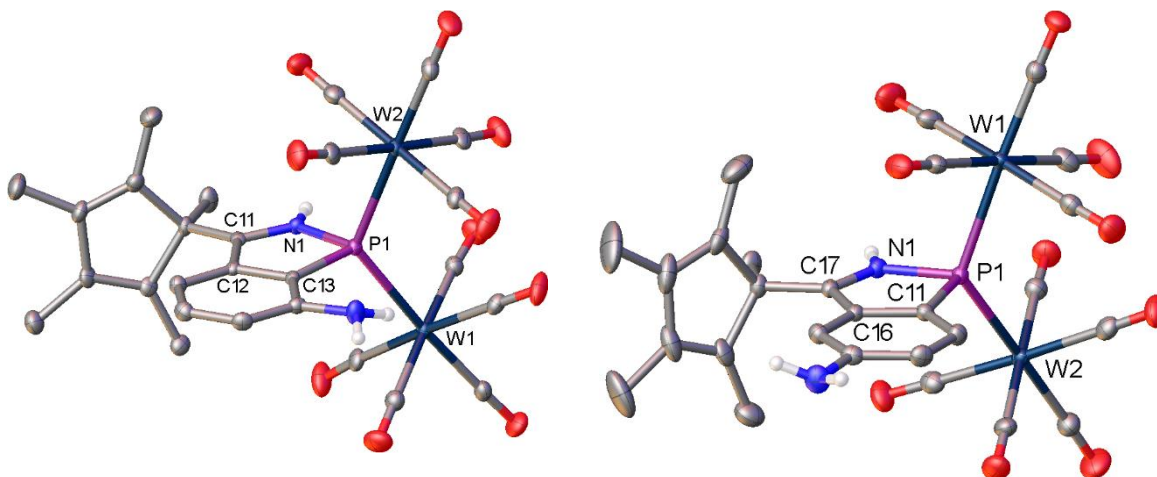


Abbildung 17: Molekülstrukturen von Verbindung **10I** (links) und Verbindung **10II** (rechts) im Festkörper. An Kohlenstoffatome gebundene H-Atome wurden aufgrund der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **10I**: W1-P1 2.5706(9), W2-P1 2.5783(8), P1-N1 1.778(3), P1-C13 1.796(3), N1-C11 1.312(4), C11-C12 1.444(4), C12-C13 1.409(4); W1-P1-W2 124.73(3), N1-P1-C13 86.41(12), P1-N1-C11 117.6(2), N1-C11-C12 111.7(2), C11-C12-C13 111.5(2), C12-C13-P1 112.8(2); **10II**: W1-P1 2.5462(5), W2-P1 2.5409(5), P1-N1 1.775(2), P1-C11 1.803(2), N1-C17 1.305(3), C17-C16 1.456(3), C16-C11 1.409(3); W1-P1-W2 126.33(2), N1-P1-C11 86.26(10), P1-N1-C17 118.24(15), N1-C17-C16 111.28(19), C17-C16-C11 111.40(19), C16-C11-P1 112.62(15).

Die Molekülstrukturen der Verbindungen **10I**, **10II** und **11** sind in Abbildung 17 bzw. Abbildung 18 gezeigt. Die drei Verbindungen stellen Derivate eines Benzo-1H-1,2-azaphosphols dar, bei dem das Phosphoratom an zwei $W(CO)_5$ -Gruppen koordiniert. Die drei Verbindungen sind planar, was auch durch die Summe der Winkel (540°) in den Fünfringen ersichtlich ist.

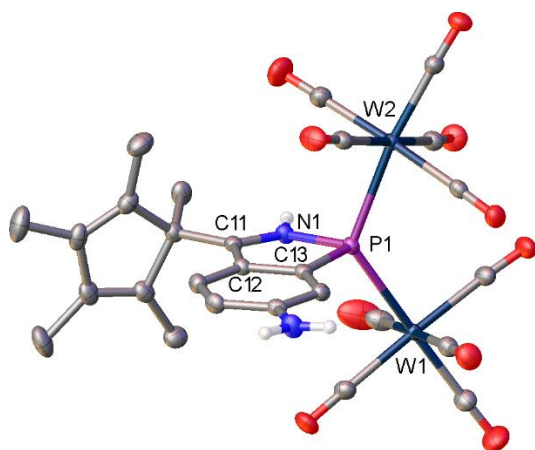
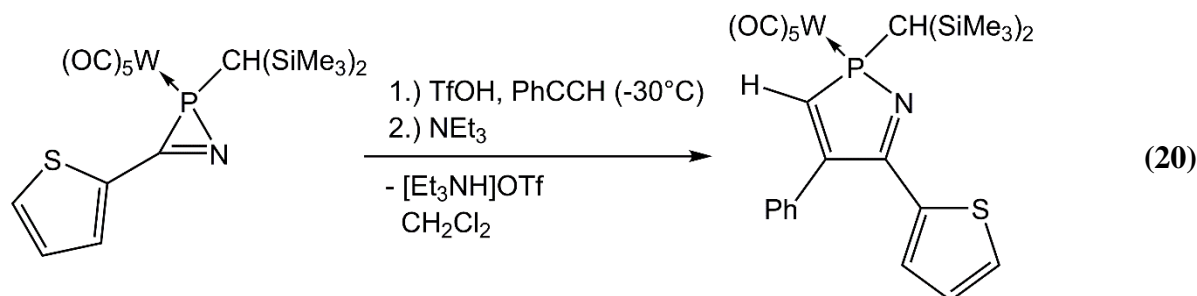


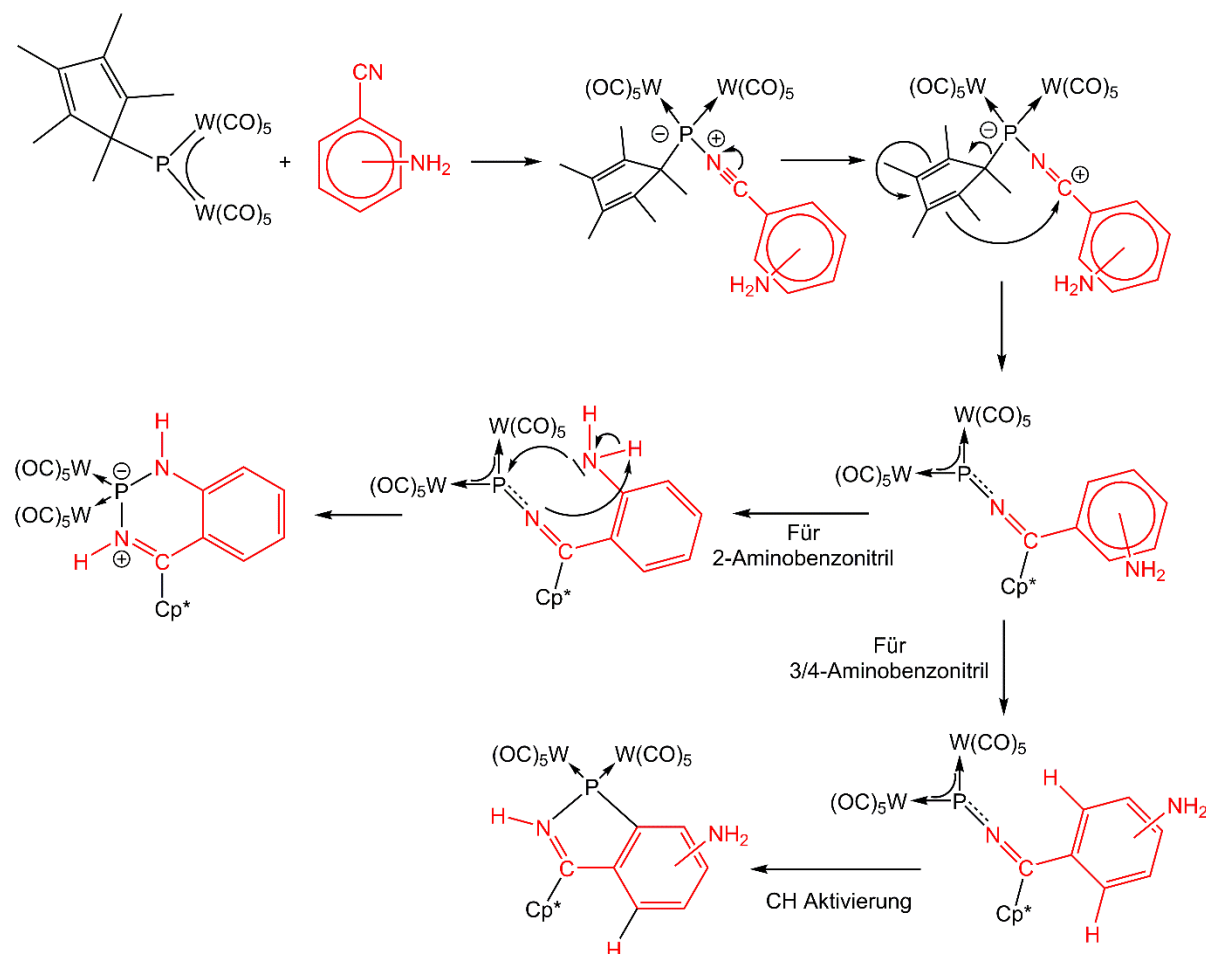
Abbildung 18: Molekülstruktur von Verbindung **11** im Festkörper. An Kohlenstoffatome gebundene H-Atome wurden aufgrund der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: W1-P1 2.5464(7), W2-P1 2.5465(6), P1-N1 1.767(3), P1-C13 1.810(3), N1-C11 1.317(3), C11-C12 1.434(3), C12-C13 1.412(4); W1-P1-W2 125.29(3), N1-P1-C13 87.17(12), P1-N1-C11 117.15(18), N1-C11-C12 111.7(2), C11-C12-C13 112.6(2), C12-C13-P1 111.16(18).

Die Bindungslängen der P–N-Bindungen entsprechen mit 1.778(3) Å (**10I**), 1.775(2) Å (**10II**) und 1.767(3) Å (**11**) einer P–N-Einfachbindung, das Gleiche gilt auch für die P–C-Bindungslängen. Wohingegen der N–C-Bindungsabstand für N1–C11 (**10I**) mit 1.312(4) Å, N1–C17 (**10II**) mit 1.305(3) Å und N1–C11 (**11**) mit 1.317(3) Å im Bereich einer Doppelbindung liegt. Diese Werte stimmen gut mit den Werten von Verbindung **VI** überein.^[83] Die Gruppe um Streubel konnte auf dem Gebiet der 1,2-Azaphospholkomplexe ebenfalls einige interessante Ergebnisse erhalten. So konnten sie, wie in Gleichung (20) gezeigt, durch die Reaktion eines 2H-Azaphosphirenkomplexes mit Phenylacetylen in Anwesenheit von Trifluormethansulfonsäure (TfOH) und Triethylamin (Et₃N) einen 2H-1,2-Azaphospholkomplex erhalten.^[86] Die Bindungslängen in der Molekülstruktur und die chemische Verschiebung im ³¹P-NMR-Spektrum ($\delta = 88.9$ ppm) liegen in einem ähnlichen Bereich wie bei den Verbindungen **10I/10II** und **11**.



Der Vermutete Reaktionsverlauf für die Reaktion des Phosphinidenkomplexes [Cp*P{W(CO)₅}₂] **1a** mit den Aminobenzonitrilen ist in Schema 18 Dargestellt. Es liegt die Vermutung nahe, dass die Nitrilgruppe bevorzugt nukleophil am Phosphoratom des Phosphinidenkomplexes angreift und nicht die Aminogruppe. Dies kann aus der Abwesenheit von Signalen in den ³¹P-NMR-Spektren der Reaktionslösungen im Bereich von $\delta \approx 700$ ppm gefolgert werden. In diesem Bereich sind die Signale für Aminophosphinidenkomplexe zu erwarten, welche sich aus der Reaktion von **1a** mit Aminen bilden. Vermutlich bildet sich, wie in Schema 18 gezeigt, zuerst das Lewis-Säure/Base-Addukt des Nitrils mit dem Phosphinidenkomplex. Im Anschluss findet eine Wanderung des Cp*-Substituenten vom Phosphoratom an das Kohlenstoffatom der Nitrilgruppe statt. Das gebildete Intermediat stellt eine besondere Art eines Aminophosphinidenkomplexes dar und

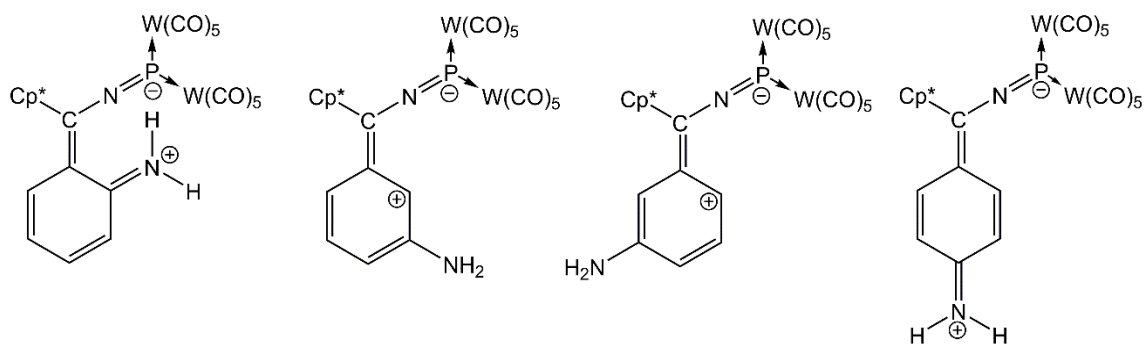
weist große Ähnlichkeit mit Verbindung **8** auf, die sich bei der Reaktion des 1,4-Benzodinitrils mit **1a** gebildet hat.



Schema 18: Vorgeschlagener Bildungsweg für die Reaktion des Phosphinidenkomplexes **1a** mit Aminobenzonitrilen.

Einen Hinweis auf dieses Intermediat liefert das ³¹P-NMR-Signal bei $\delta = 536.7$ ppm, welches bei der Reaktion mit dem 4-Aminobenzonitril beobachtet wurde. Dieses Signal tritt bei einer ähnlichen chemischen Verschiebung wie das ³¹P-NMR-Signal von Verbindung **8** auf. Den Grund, warum dieses Intermediat nur bei der Reaktion mit dem 4-Aminobenzonitril beobachtbar ist, stellt die paraständige Aminogruppe dar, die durch Mesomerie einen stabilisierenden Einfluss auf das Intermediat hat (Schema 19). Die drei anderen in Schema 19 gezeigten mesomeren Grenzstrukturen erklären, warum die Intermediate, bei denen die NH₂-Gruppe in ortho- oder meta-Stellung zum Kumulensystem lokalisiert ist, weniger stabil

sind. Formal liegen in diesen Fällen ein Iminium- bzw. ein Carbokation in räumliche Nähe zum negativ geladenen Phosphoratom vor, was über einen nukleophilen Angriff zur Knüpfung einer neuen P–N- bzw. P–C-Bindung führt. Im Anschluss findet noch eine Wanderung eines Protons an das Stickstoffatom der Nitrilgruppe statt.

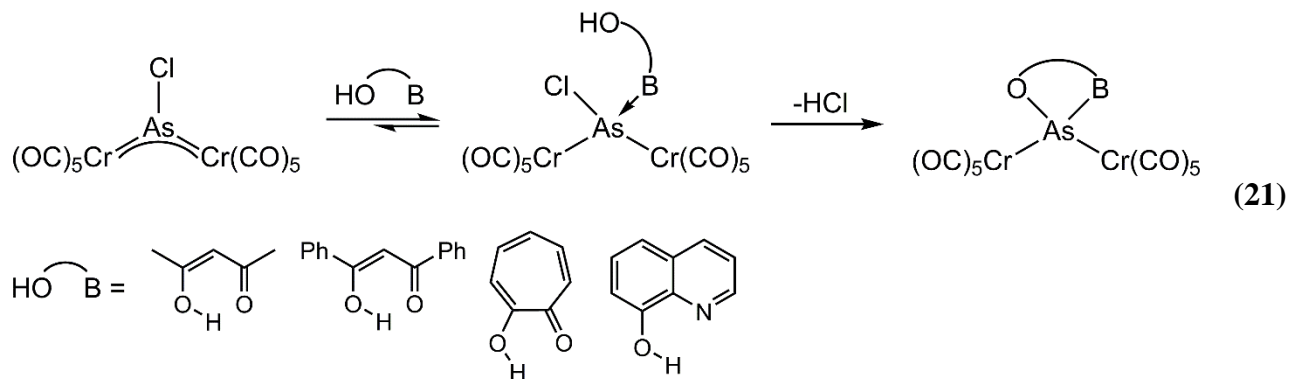


Schema 19: Ausgewählte mesomere Grenzstrukturen der Intermediate.

Dieser vorgeschlagene Reaktionsmechanismus, mit dem kumulenartigen Aminophosphinidenkomplex als Intermediat ist auch für die von Michael Schiffer beschriebenen Reaktionen von **1a** mit Acetonitril und Benzonitril anwendbar.^[83]

3.3.3. Reaktivität gegenüber bifunktionellen Anilin- und Phenolderivaten

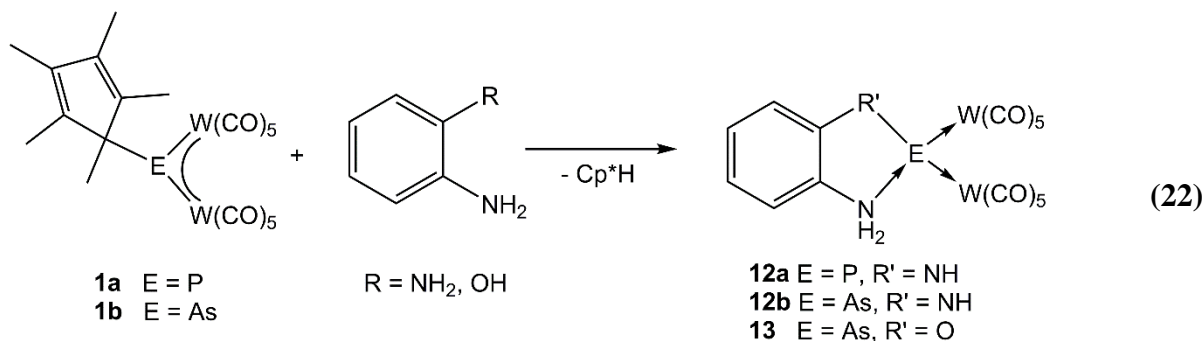
Im Folgenden Abschnitt werden die Reaktionen der Pentelidenkomplexe **1a/b** mit einer Vielzahl von Anilin- und Phenolderivaten, die in ortho-Position eine weitere funktionelle Gruppe tragen, vorgestellt. Das Ziel hierbei war es, neuartige intramolekulare chelatstabilisierte Pentelidenkomplexe zu erhalten. Inspiriert wurde dies von den Arbeiten von Huttner, der wie in Gleichung (21) zu sehen ist, die Bildung solcher Chelatkomplexe durch eine Halogensubstitution erreichte.^[87, 88, 89] Dabei setzte er unter anderem den Chlorarsinidenkomplex $[\text{ClAs}\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_2]$ mit den Lewis-Basen Acetylaceton, 1,3-Diphenyl-1,3-propandion, Tropolon und 8-Hydroxychinolin um und konnte die Bildung von Lewis-Säure/Base-Addukten beobachten, die durch HCl Abspaltung die gewünschten Chelatkomplexe bildeten. In manchen Fällen erfolgte diese HCl Eliminierung jedoch erst nach Zugabe einer Hilfsbase. Auf diese Weise gelang es Huttner die Bildung der weniger stabilen Halogenphosphinidenkomplexe der Art $[\text{XP}\{\text{M}(\text{CO})_5\}_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}; \text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) nachzuweisen.^[90]



Die Folgenden Reaktionen bauen auf den von Christian Eisenhut gesammelten Erkenntnissen auf, dass bei der Reaktion des Phosphinidenkomplexes $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ mit primären Aminen unter Eliminierung einer Einheit Cp^*H ein Aminophosphinidenkomplex gebildet wird.^[68]

3.3.3.1. Umsetzung von $[\text{Cp}^*\text{E}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ ($\text{E} = \text{P}, \text{As}$) mit 2-Aminoanilin und 2-Aminophenol

Mit Hilfe der Reaktion der Pentelidenkomplexe $[\text{Cp}^*\text{E}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ ($\text{E} = \text{P}, \text{As}$) mit dem 2-Aminoanilin sollte gezeigt werden, ob es möglich ist, ebenfalls solche Chelatkomplexe zu erhalten und gegebenenfalls dieses Konzept auf andere Systeme zu übertragen. Die Überlegung hinter dieser Reaktion war wie folgt. Es sollte durch die Reaktion einer Aminogruppe mit dem Pentelidenkomplex zuerst ein Lewis-Säure/Base-Addukt gebildet werden, welches im Anschluss eine Cp^*H -Einheit eliminiert. Der sich bildende Aminopentelidenkomplex sollte dann im nächsten Schritt durch das freie Elektronenpaar der



zweiten Aminogruppe stabilisiert werden. Dazu wurden wie in Gleichung (22) zu sehen ist der Phosphinidenkomplex **1a** bzw. der Arsinidenkomplex **1b** bei Raumtemperatur in Toluol gelöst und mit dem 2-Aminoanilin versetzt. Dabei konnte zunächst keine Reaktion beobachtet werden. Erst nachdem die Lösungen für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt wurden, haben sich die Komplexe **12a/b** gebildet. Es konnten bei beiden Reaktionen Kristalle erhalten werden, bei denen **12a/b** und ein weiteres 1,2-Diaminobenzol nebeneinander auskristallisiert sind. Im ^{31}P -NMR-Spektrum kann Verbindung **12a** ein Singulett bei 266.5 ppm ($^1J_{\text{PW}} = 190 \text{ Hz}$) zugeordnet werden. Es treten aber noch weitere Signale auf, die für eine Zersetzung in Lösung sprechen. Diese Reaktionen zeigen, dass sich bei diesem Modellsystem die gewünschten Chelatkomplexe bilden. Ebenfalls wird durch die gute Ausbeute von Verbindung **12b** (58%) die Bedeutung solcher Chelatkomplexe ersichtlich, da hiermit die empfindlichen Aminoarsinidenkomplexe (siehe Kapitel 3.1.1) stabilisiert und somit für weitere Reaktionen zugänglich gemacht werden können.

Um zu testen, ob dieses Konzept auch auf weitere Verbindungen übertragbar ist, wurde der Komplex $[\text{Cp}^*\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (**1b**) mit dem 2-Aminophenol zur Reaktion gebracht, dabei konnte bei Raumtemperatur erst nach zwei Tagen eine Reaktion beobachtet werden, die sich am Farbwechsel von dunkelblau nach gelb zeigte. Von Verbindung **13** konnten ebenfalls gelbe Kristalle erhalten werden. Auch hier fand eine Eliminierung einer Cp^*H -Einheit statt, jedoch stammte das Wasserstoffatom in diesem Fall nicht vom Amin sondern von der OH-Gruppe. Was auch anhand des ^1H -NMR-Spektrums von **13** zu sehen ist. Es sind hier nur die Signale der vier Protonen am Benzolring bei 6.95 ppm (dd), 7.13 ppm (dd), 7.38 ppm (dd) und 7.31 ppm (ddd) neben dem breiten Signal der NH_2 -Gruppe bei 8.96 ppm zu beobachten. Auch bei Verbindung **13** handelt es sich um einen Chelatkomplex, bei dem ein Oxoarsinidenkomplex durch eine NH_2 -Gruppe stabilisiert wird.

Die Molekülstruktur im Festkörper von Verbindung **12a/b** und Verbindung **13** sind in Abbildung 19 gezeigt. Alle drei Verbindungen sind isostrukturell und unterscheiden sich im Fall von **12a** und **12b** nur am Pentelatom. Bei Verbindung **13** ist verglichen mit **12b** nur die NH -Gruppe durch ein Sauerstoffatom ausgetauscht. In allen Verbindungen ist das Pentelatom verzerrt tetraedrisch umgeben wie man an den Winkeln W1-E1-W2 (**12a**: 125.65(4); **12b**: 128.47(4); **13**: 130.61(2)) und N1-E1-X (**12a**: 86.02(14); **12b**: 82.1(3); **13**: 83.44(11)) sehen kann. Im Unterschied zu den von Huttner beschriebenen Chelatkomplexen^[87,88,89,90] liegt das Pentelatom nicht in der gleichen Ebene wie der Chelatligand, sondern ist bei **12a** um 0.77 Å, bei **12b** um 0.68 Å und bei **13** um 0.73 Å aus der Ebene ausgelenkt. Betrachtet man jetzt die Bindungslängen im Fünfring eingehender, so kann man am Beispiel von **12a** erkennen, dass die Bindungslänge P1-N2 mit 1.751(3) Å im Bereich einer Einfachbindung liegt und der Abstand P1-N1 mit 1.872(3) Å eher im Bereich einer dativen Bindung anzusiedeln ist. Dieser Trend kann auch bei den Verbindungen **12b** und **13** festgestellt werden (**12b**: As1-N2 1.899(6) Å, As1-N1 2.017(6) Å; **13**: As1-O1 1.863(2) Å, As1-N1 2.041(3) Å).

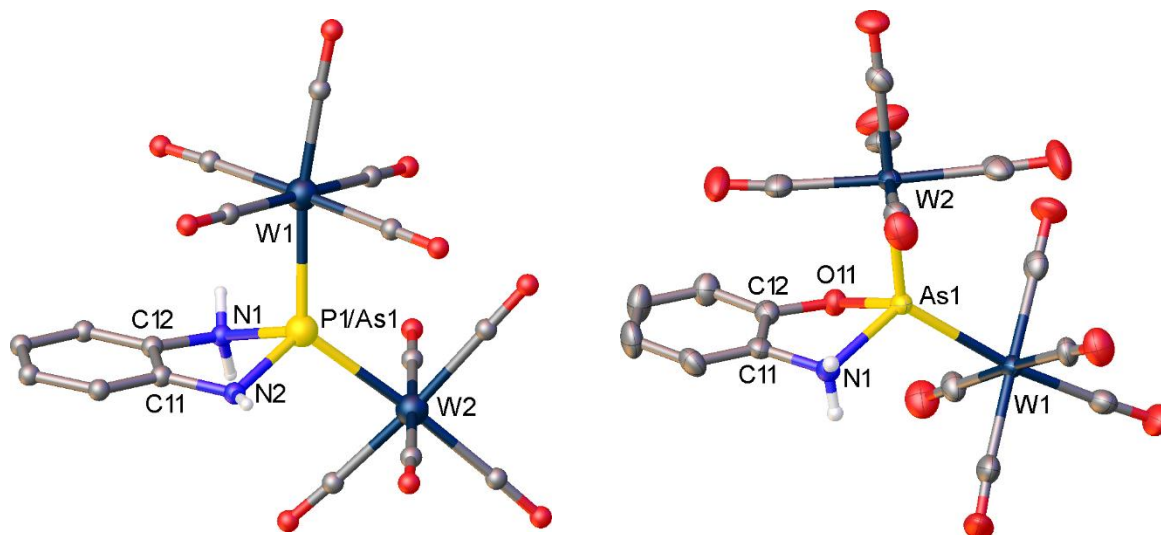
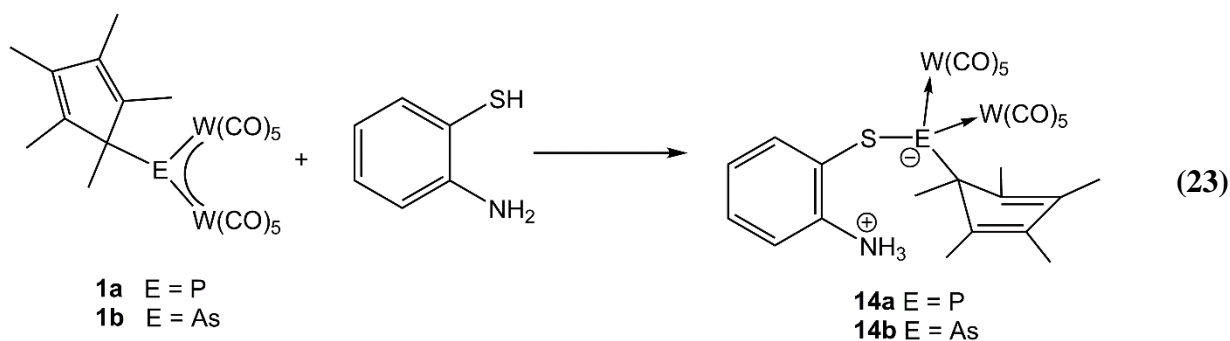


Abbildung 19: Molekülstruktur von Verbindung **12a/b** (links) und **13** (rechts) im Festkörper. An Kohlenstoffatome gebundene H-Atome wurden aufgrund der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **12a**: P1-W1 2.5166(9), P1-W2 2.5004(8), P1-N1 1.872(3), P1-N2 1.751(3), N1-C12 1.464(4), C12-C11 1.390(5), C11-N2 1.394(4); W1-P1-W2 125.65(4), N1-P1-N2 86.02(14); **12b**: As1-W1 2.5901(9), As1-W2 2.5711(9), As1-N1 2.017(6), As1-N2 1.899(6), N1-C12 1.449(10), C12-C11 1.407(11), C11-N2 1.400(10); W1-As1-W2 128.47(4), N1-As1-N2 82.1(3); **13**: As1-W1 2.5605(4), As1-W2 2.5880(4), As1-N1 2.041(3), As1-O11 1.863(2), N1-C11 1.458(5), C12-C11 1.386(5), C12-O11 1.360(5); W1-As1-W2 130.607(16), N1-As1-O11 83.44(11).

3.3.3.2. Umsetzung von $[\text{Cp}^*\text{E}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (E = P, As) mit 2-Aminothiophenol

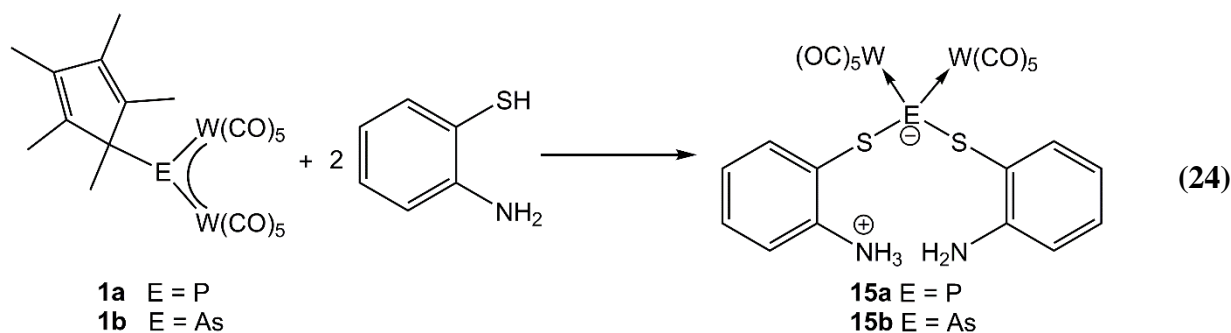
Die Bildung von Verbindung **13** hat gezeigt, dass dieses Konzept auch auf andere funktionelle Gruppen übertragbar ist und somit neue chelatstabilisierte Pentelidenkomplexe erhalten werden können. Durch die Reaktion von **1a/b** mit dem 2-Aminothiophenol soll untersucht werden, wie sich der Austausch von Sauerstoff gegen Schwefel auf die Reaktion auswirkt. Der erste Unterschied wird schon beim Ablauf der Reaktion beobachtet, so findet hier schon bei tiefen Temperaturen eine Reaktion statt, was anhand einer Farbänderung zu gelb zu erkennen ist. Außerdem fällt bei -10°C ein farbloser Feststoff aus der Lösung aus. Bei diesem Feststoff handelt es sich um die in Gleichung (23) gezeigten Verbindungen **14a/b**.



Beide Verbindungen stellen ein Lewis-Säure/Base-Addukt aus den Pentelidenkomplexen und dem 2-Aminothiophenol dar, welches sich beim Erwärmen wieder in die Edukte zersetzt. Durch erneutes Abkühlen der Lösung kann der Adduktcomplex wieder erhalten werden. Der Grund warum die Reaktion im Vergleich zu der Reaktion mit dem 2-Aminophenol so schnell abläuft ist, dass das 2-Aminothiophenol in Lösung vermutlich teilweise als zwitterionische Verbindung vorliegt, bei der die SH-Gruppe deprotoniert als S^- und die NH_2 -Gruppe protoniert als NH_3^+ vorliegt. Die S^- -Gruppe stellt ein besseres Nukleophil dar, weswegen die Reaktion schneller von statten geht und das Addukt stabiler ist. Das Vorhandensein einer NH_3^+ -Gruppe kann im 1H -NMR-Spektrum bei $-10^\circ C$ durch ein breites Signal bei $\delta = 9.23$ ppm (**14a**) bzw. 9.27 ppm (**14b**) nachgewiesen werden. Die restlichen Signale für die Methylgruppen am Cp^* -Substituent und für die Protonen am Benzolring treten bei den üblichen chemischen Verschiebungen auf. Verbindung **14a** zeigt im ^{31}P -NMR-Spektrum ein Singulett bei 70.3 ppm ($^1J_{PW} = 163$ Hz, $^1J_{PW} = 192$ Hz).

Die Bildung eines Chelatkomplexes konnte bei den oben genannten Reaktionen nicht beobachtet werden. Es wurde jedoch bei einer Reaktion von **1b** mit einem leichten Überschuss an 2-Aminothiophenol neben Verbindung **14b** auch noch wenige Kristalle von Verbindung **15b** erhalten. Bei Verbindung **15b** wurde der Cp^* -Substituent abgespalten und ein zweites 2-Aminothiophenol ist über das Schwefelatom an das Arsenatom gebunden. Durch die gezielte Umsetzung von zwei Äquivalenten 2-Aminothiophenol mit **1a/b** konnten die Verbindungen **15a** bzw. **15b** in guten Ausbeuten erhalten werden (Gleichung (24)). Auch diese Reaktion läuft bereits bei tiefen Temperaturen ab, wobei sich die Lösung im Unterschied zur Reaktion mit einem Äquivalent 2-Aminothiophenol bei Raumtemperatur nicht wieder blau färbt sondern gelb bleibt. Bei Raumtemperatur findet man im ^{31}P -NMR-

Spektrum von Verbindung **15a** zwei Signale, das Hauptsignal bei $\delta = 100.6$ ppm ($^1J_{PW} = 188$ Hz) und das zweite Signal bei 189.4 ppm ($^1J_{PW} = 198$ Hz), wobei die Signale im Verhältnis 3:1 vorliegen. Nimmt man jedoch ein ^{31}P -NMR-Spektrum bei -10°C auf, so wird nur ein Singulett bei $\delta = 94.6$ ppm detektiert. Dies lässt die Vermutung zu, dass die Verbindung **15a** bei Raumtemperatur zum Teil in ein 2-Aminothiophenol und in einen Thiophosphinidenkomplex, der durch die NH_2 -Gruppe stabilisiert wird, dissoziiert. Diese teilweise Dissoziation bei Raumtemperatur konnte auch bei Verbindung **15b** anhand eines ^1H -NMR-Spektrums beobachtet werden. Auch die Massenspektren (FD) beider Verbindungen deuten auf eine einfache Abspaltung einer 2-Aminothiophenol-Einheit hin, da in beiden Spektren die Peaks mit der höchsten Intensität von Fragmenten stammen, bei denen von den erwarteten Molekülionenpeak ein 2-Aminothiophenol abgespalten wurde (**15a**: $m/z = 803.0$ [$\text{M}^+ - (\text{C}_6\text{H}_7\text{NS})$]; **15b**: $m/z = 847.1$ [$\text{M}^+ - (\text{C}_6\text{H}_7\text{NS})$]).



Bei der Lagerung einer Et₂O-Lösung von Verbindung **15b** bei 4°C konnten einmalig wenige Kristalle von Verbindung **16b** erhalten werden (Abbildung 22). Verbindung **16b** ist isostrukturell zu den Verbindungen **12a/b** und **13** und stellt ebenfalls einen Chelatkomplex dar, bei dem ein Thioarsinidenkomplex durch eine NH_2 -Gruppe stabilisiert wird. Das Auftreten von Verbindung **16b** belegt die Vermutung, dass die Verbindungen **15** bei Raumtemperatur teilweise dissoziieren.

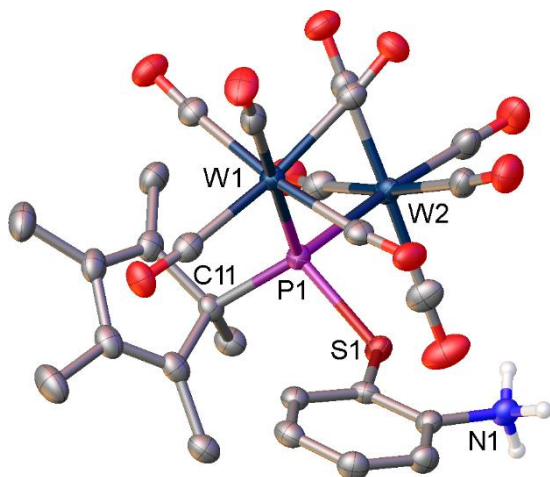


Abbildung 20: Molekülstruktur von Verbindung **14a** im Festkörper. An Kohlenstoffatome gebundene H-Atome wurden aufgrund der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1-W1 2.6292(9), P1-W2 2.6568(8), P1-C11 1.947(4), P1-S1 2.1744(11); W1-P1-W2 116.29(3), S1-P1-C11 104.15(12).

Die Molekülstruktur im Festkörper von Verbindung **14a** ist in Abbildung 20 gezeigt. Beim Betrachten der Molekülstruktur fällt einem sofort, die für Adduktkomplexe typische, tetraedrische Umgebung rund um das Phosphoratom auf, wobei bei den Bindungslängen, bis auf die mit 2.174 Å erweiterte P1-S1 Bindung, keine Auffälligkeiten auftreten.

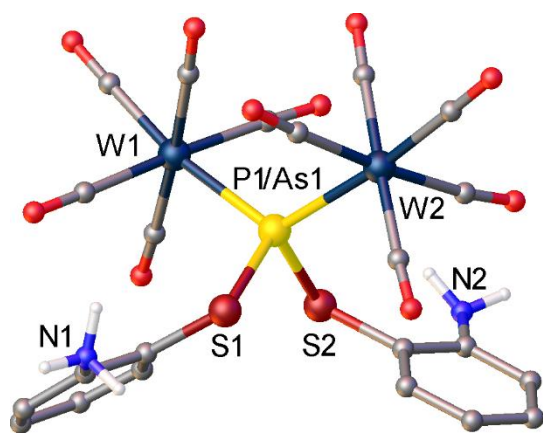


Abbildung 21: Molekülstruktur von Verbindung **15a/b** im Festkörper. An Kohlenstoffatome gebundene H-Atome wurden aufgrund der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **15a**: P1-W1 2.5685(6), P1-W2 2.5733(6), P1-S1 2.1599(8), P1-S2 2.1605(8), W1-P1-W2 121.47(2), S1-P1-S2 106.29(3); **15b**: As1-W1 2.6344(3), As1-W2 2.6366(3), As1-S1 2.2880(8), As1-S2 2.2845(8); W1-As1-W2 104.41(3), S1-As1-S2 122.99(1).

Die tetraedrische Umgebung um das Pentelatom findet sich ebenfalls in den Molekülstrukturen von **15** wieder, die in Abbildung 21 gezeigt sind. Bei den Verbindungen handelt es sich um Lewis-Säure/Base-Addukte zwischen einem 2-Aminothiophenol und einem Thiopentelidenkomplex. Da sich die beiden Substituenten nur durch ein zusätzliches Proton an einer Aminogruppe unterscheiden, und dieses in Lösung auch auf die andere Gruppe übertragen wird, wie man auch anhand eines einzigen breiten Signals für die NH-Protonen im ^1H -NMR-Spektrum bei rund 7 ppm sieht, ist es nicht verwunderlich, dass die

E-S-Abstände beinahe gleich sind (**15a**: P1-S1 2.1599(8) Å, P1-S2 2.1605(8) Å; **15b**: As1-S1 2.2880(8) Å, As1-S2 2.2845(8) Å).

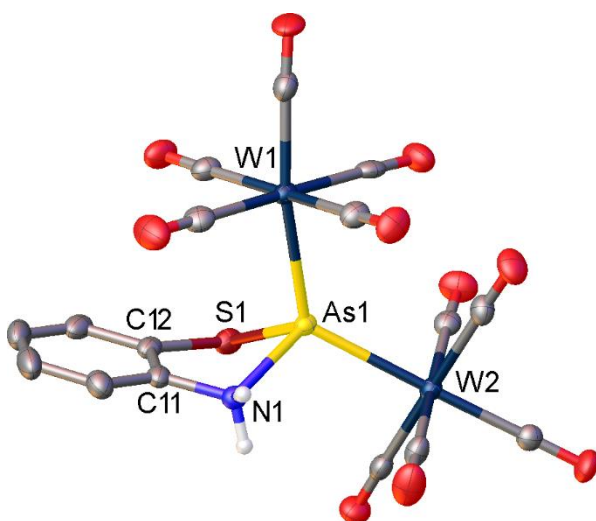
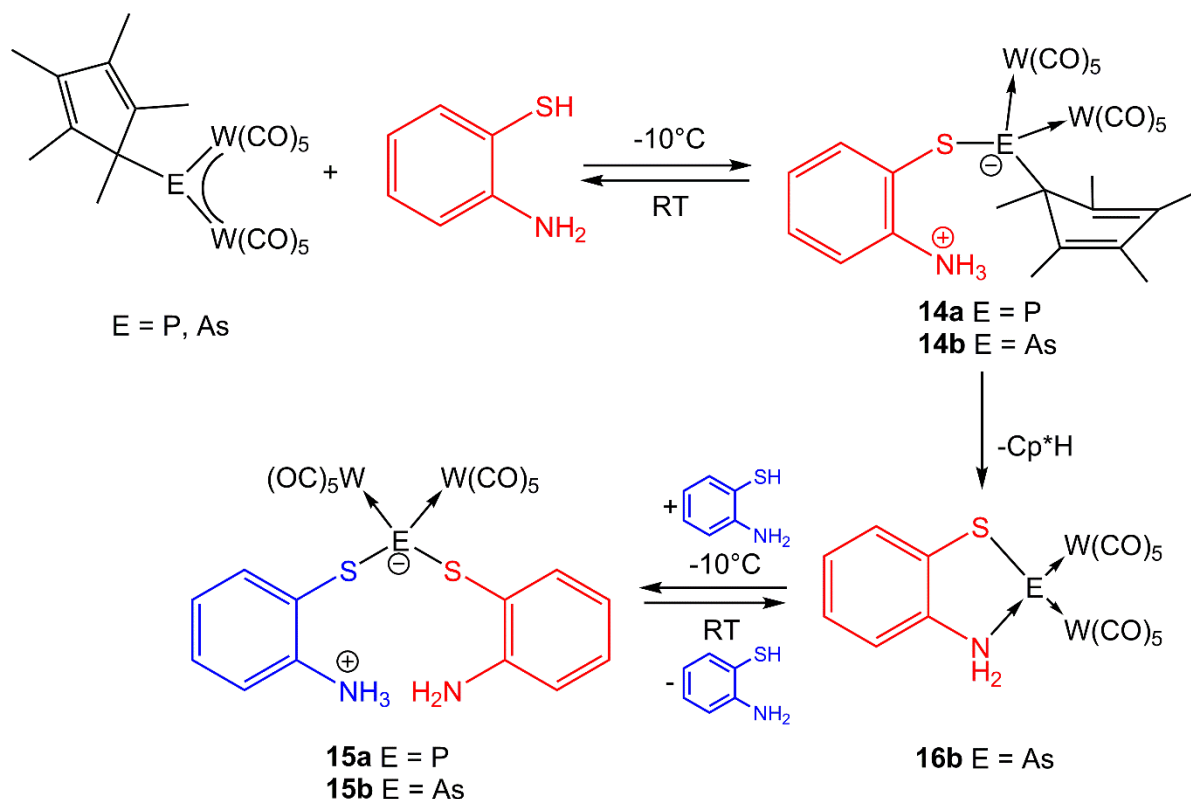


Abbildung 22: Molekülstruktur von Verbindung **16b** im Festkörper. An Kohlenstoffatome gebundene H-Atome wurden aufgrund der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: As1-W1 2.5911(4), As1-W2 2.5758(4), As1-S1 2.2781(9), As1-N1 2.051(3), N1-C11 1.460(5), C11-C12 1.391(6), C12-S1 1.768(4); W1-As1-W2 126.60(2), S1-As1-N1 83.38(8).

Wie weiter oben schon erwähnt handelt es sich bei Verbindung **16b** um einen Chelatkomplex, der isostrukturell zu den Verbindungen **12a/b** und **13** ist. Das zentrale Strukturmotiv stellt der Fünfring dar, der sich aus den Atomen As1, S1, C12, C11 und N1 zusammensetzt. Auch hier ist das Arsenatom wieder aus der Ebene des Benzolrings ausgelenkt. Die As1–S1-Bindung liegt mit 2.2781(9) Å im Bereich einer Einfachbindung und der As1-N1 Abstand deutet mit 2.051(3) Å eher auf eine dative Bindung hin.

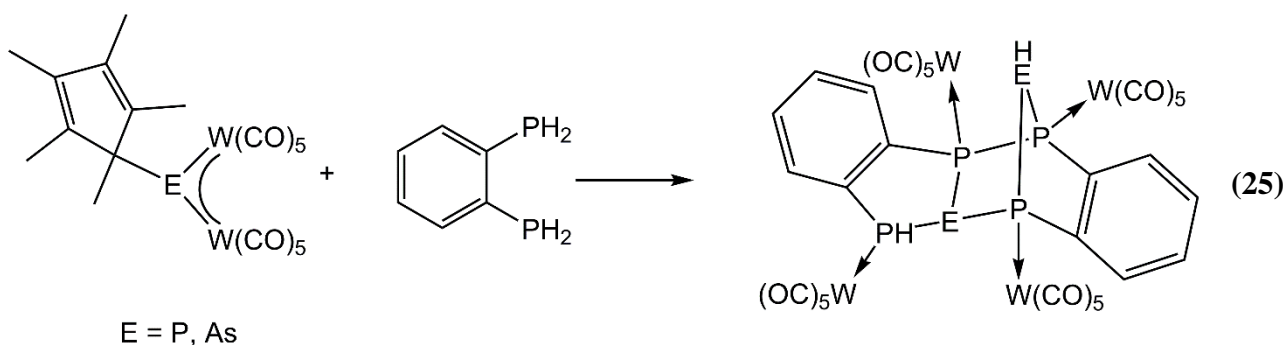
In Schema 20 sind die Reaktionen der Pentelidenkomplexe **1a/b** mit dem 2-Aminothiophenol nochmal in einer Übersicht zusammengefasst. Bei der Reaktion mit einem Äquivalent bilden sich nur die Verbindungen **14a/b**, bei denen es sich um Lewis-Säure/Base-Addukte handelt, die sich bei Raumtemperatur schon zersetzen. Durch die Zugabe eines zweiten Äquivalents von 2-Aminothiophenol konnte, nach einer Cp*H-Eliminierung, die Verbindungen **15a/b** beobachtet werden. Dabei stellt Verbindung **16b** ein Intermediat dar, das sich nach der Cp*H-Eliminierung bildet und mit einem zweiten 2-Aminothiophenol zu Verbindung **15b** reagiert. Eine Solche Reaktion zeigt, dass die chelatstabilisierten Pentelidenkomplexe immer noch durch Nukleophile angegriffen werden können und dass somit auch noch eine Folgechemie mit Komplexen dieser Art denkbar ist.



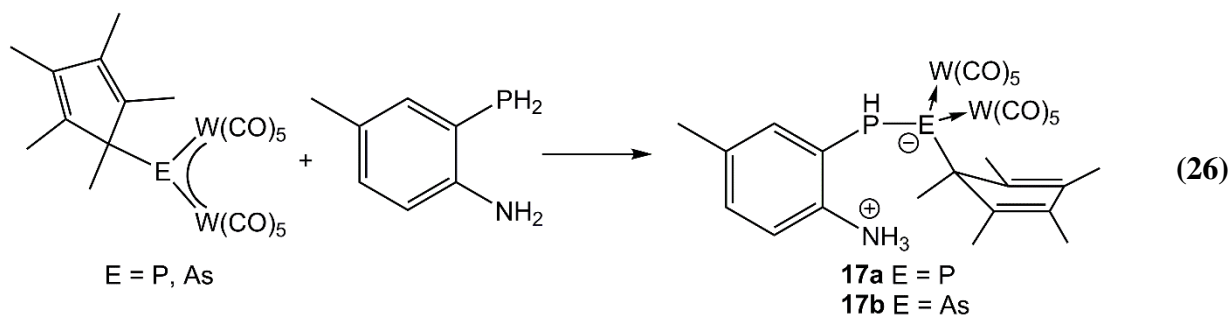
Schema 20: Übersicht über die Reaktionen der Pentelidenkomplexe mit 2-Aminothiophenol.

3.3.3.3. Umsetzung von $[\text{Cp}^*\text{E}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (E = P, As) mit 2-Phosphanyl-4-methylanilin

In analoger Weise sollte jetzt ebenfalls untersucht werden, wie sich der Austausch einer NH_2 -Gruppe des 2-Aminoanilins durch eine PH_2 -Gruppe auswirkt. Aus diesem Grund wurden die Pentelidenkomplexe **1a/b** mit dem 2-Phosphanyl-4-methylanilin umgesetzt, wobei die zusätzliche Methylgruppe zur Steigerung der Löslichkeit etwaiger Produkte dienen sollte. Grund hierfür waren die vorausgegangenen Untersuchungen von Christian Kunz und Markus Stubenhofer, bei welchen sie die Komplexe $[\text{Cp}^*\text{E}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (E = P, As) mit dem ortho-Phenylendiphosphan zu Reaktion gebracht haben, um im Anschluss nur schwer lösliche polycyclische Phosphor und Arsen Verbindungen zu erhalten (Gleichung (25)),^[91] bei denen eine vollständige Analyse nur eingeschränkt möglich war.



Die Reaktionen der Komplexe $[\text{Cp}^*\text{E}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ ($\text{E} = \text{P}, \text{As}$) mit dem 2-Phosphanyl-4-methylanilin laufen schon bei einer Temperatur von -78°C ab, was an einem Farbwechsel von dunkelblau nach gelb beobachtet werden kann, dabei bilden sich wie in Gleichung (26) zu sehen ist, ebenfalls die Lewis-Säure/Base-Addukte $[\text{Cp}^*\text{E}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2\text{PH}(\text{C}_7\text{H}_6\text{NH}_3)]$ ($\text{E} = \text{P}$ **17a**, As **17b**). Im Falle der Reaktion mit dem Arsinidenkomplex war es möglich, Kristalle von Verbindung **17b** zu erhalten und diese röntgenographisch zu untersuchen. Die Verbindung **17a** konnte nur anhand von NMR-spektroskopischen Untersuchungen bei tiefen Temperaturen nachgewiesen und charakterisiert werden. **17a** wandelt sich ab einer Temperatur von -38°C bereits in Folgeprodukte um, von diesen sind nur die Verbindungen **18aI/II** charakterisierbar.



In Abbildung 23 ist das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **17a** in CD_2Cl_2 bei -58°C gezeigt. Man erkennt neben dem Edukt-Signal bei -151.4 ppm für das 2-Phosphanyl-4-methylanilin nur die zwei Signale für Verbindung **17a**. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt ein charakteristisches AB-Spinsystem mit zwei breiten Dubletts bei $\delta = -41.4$ ppm und $\delta = -47.3$ ppm mit einer Phosphor-Phosphor-Kopplung von 350 Hz. Die

Kopplung eines Phosphoratoms zu den beiden $\text{W}(\text{CO})_5$ -Gruppen kann aufgrund der Breite der Signale nicht beobachtet werden. Im ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt nur das Signal bei -41.4 ppm eine Verbreiterung was eine Zuordnung zu dem PH-Phosphoratom ermöglicht. Ähnliche Werte wurden auch für die Lewis-Säure/Base-Addukte von **1a** mit PhPH_2 ($\delta = -17.7$ (d) $\delta = -24.8$ (d) $^1J_{\text{PP}} = 344$ Hz) bzw. mit $\text{PH}_2\text{BH}_2(\text{NMe}_3)$ ($\delta = -56.7$ (d) $\delta = -59.6$ (d) $^1J_{\text{PP}} = 276$ Hz) erhalten.^[92] Im ^1H -NMR-Spektrum findet man für die Signale der PH_2 bzw. der NH_2 Protonen nur ein sehr breites Signal bei $\delta = 5$ ppm, dass sich über einen Bereich von 3 ppm erstreckt. Dies stellt einen Hinweis auf eine Dynamik dar, bei der ein Proton der PH_2 -Gruppe auf die NH_2 -Gruppe übertragen wird. Ein solches dynamisches Verhalten ist in Übereinstimmung mit der beobachteten Verbreiterung der Signale im ^{31}P -NMR-Spektrum.

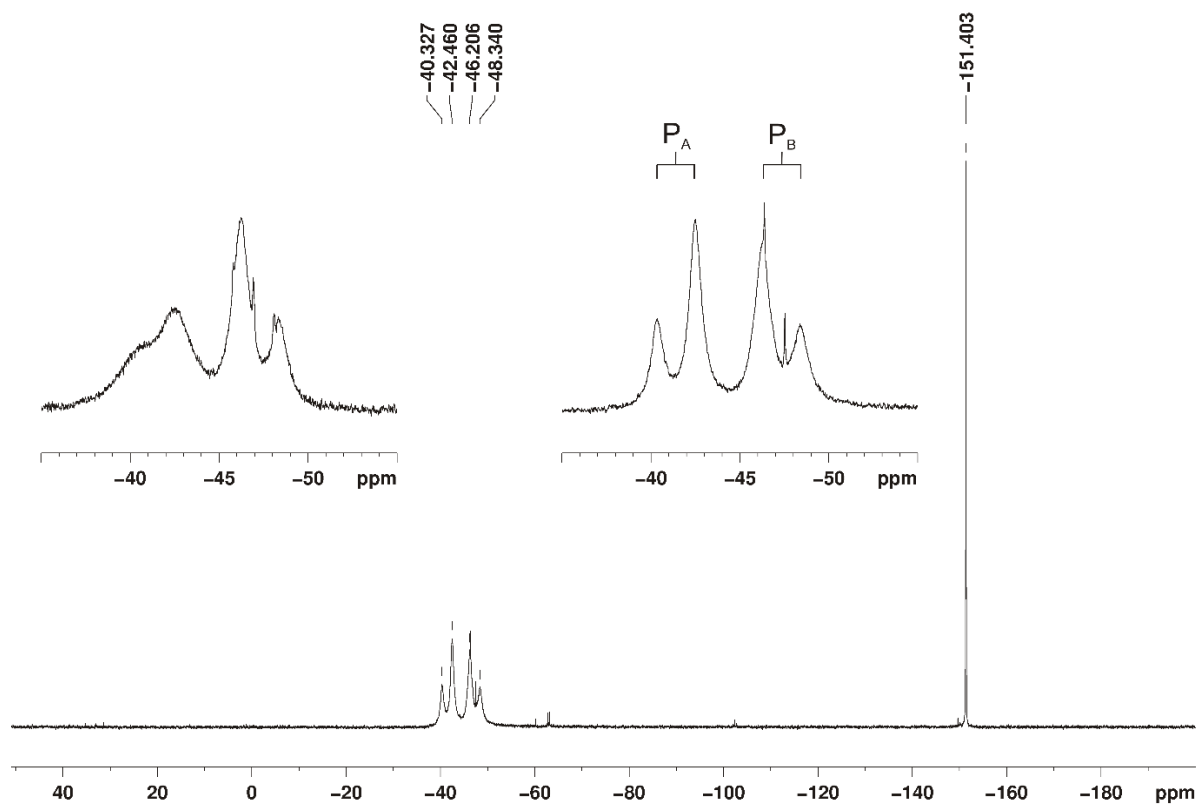


Abbildung 23: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (162 MHz) von Verbindung **17a** bei -58°C in CD_2Cl_2 . Links oben ist ein vergrößerter Ausschnitt aus dem ^{31}P -NMR-Spektrum gezeigt und daneben der gleiche Bereich des $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums.

Im ^1H -NMR-Spektrums von Verbindung **17b**, das in THF-d_8 bei einer Temperatur von -40°C aufgenommen wurde, kann eine solche Dynamik nicht beobachtet werden. Jedoch findet man neben den erwarteten Signalen für die Wasserstoffe am Benzolring, den fünf Methylgruppen am Cp^* -Rest und der Methylgruppe am Benzolring auch noch ein Dublett mit einer relativen Intensität von 1 bei $\delta = 4.75$ ppm ($^1J_{\text{PH}} = 213$ Hz), das der PH-Gruppe zugeordnet werden kann. Zusätzlich tritt noch ein breites Signal mit einer relativen Intensität von drei bei $\delta = 9.31$ ppm auf, welches von der NH_3 -Gruppe stammt. Dies zeigt, dass sich auch hier wieder eine Deprotonierung der PH_2 -Gruppe und eine Protonierung der NH_2 -Gruppe ereignet haben. Wie erwartet findet man im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung von -60.2 ppm, welches im Protonen gekoppelten Spektrum in ein Dublett aufspaltet ($^1J_{\text{PH}} = 213$ Hz). Verbindung **17b** ist jedoch ebenfalls nur bei tiefen Temperaturen stabil und zersetzt sich beim Erwärmen in Folgeprodukte, die nur zum Teil charakterisierbar sind (**18b**).

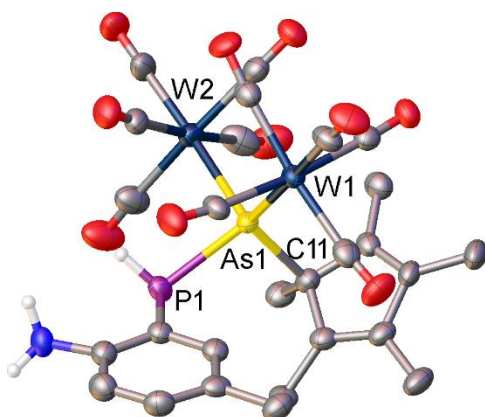
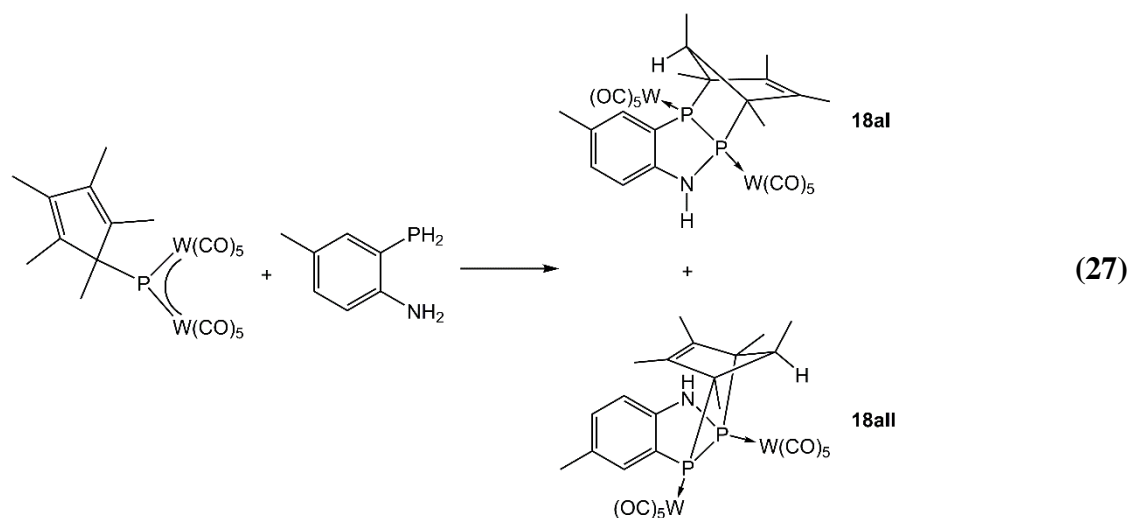


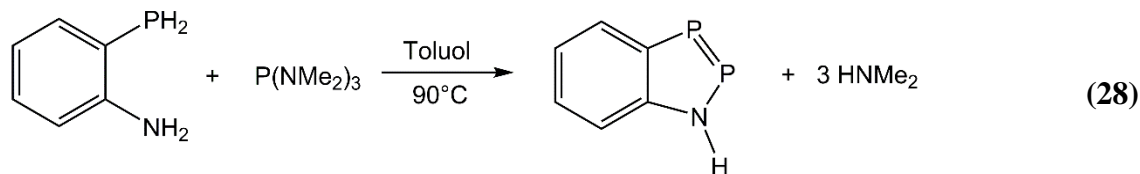
Abbildung 24: Molekülstruktur von Verbindung **17b** im Festkörper. An Kohlenstoffatome gebundene H-Atome wurden aufgrund der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: As1-W1 2.7138(9), As1-W2 2.7353(8), As1-P1 2.344(2), As1-C11 2.087(7); W1-As1-W2 114.78(3), P1-As1-C11 99.5(2).

Im Laufe der Reaktion von **1b** und 2-Phosphanyl-4-methylanilin bildet sich bei -40°C ein gelber Feststoff von **17b**, der isoliert wurde. Durch das Einengen der Reaktionslösung konnten Kristalle von **17b**, die für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet waren, erhalten werden. Die Molekülstruktur von Verbindung **17b** ist in Abbildung 24 gezeigt. Das Arsenatom ist tetraedrisch von zwei $\text{W}(\text{CO})_5$ -Einheiten, dem Cp^* -Rest und dem Phosphoratom des 2-Phosphanyl-4-methylanilin umgeben. Als Besonderheit kann die relativ lange As1-C11-Bindung mit $2.087(7)$ \AA betrachtet werden. Die As1-P1-Bindung stellt mit $2.344(2)$ \AA wiederum eine normale As-P-Einfachbindung dar.

Führt man die Reaktion von **1a** mit dem 2-Phosphanyl-4-methylanilin bei -78°C durch, lässt die Lösung auf Raumtemperatur erwärmen und für weitere 16 Stunden rühren, so findet man im ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung eine Vielzahl von Signalen. Aus diesem Grund wurde die Lösung auch mit Hilfe einer präparativen Dünnschichtchromatographie aufgetrennt. Dabei konnten zwei Fraktionen mit den in Gleichung (27) gezeigten Verbindungen **18aI** bzw. **18aII** erhalten werden. Die restlichen Produkte haben sich im Zuge der Trennung auf der DC-Platte zersetzt.



Bei den Verbindungen **18a** handelt es sich um 1,2,3-Azadiphosphol-Derivate, bei denen jedes Phosphoratom an eine $\text{W}(\text{CO})_5$ -Gruppe koordiniert. Es sind nur wenige Beispiele von 1,2,3-Azadiphospholen bekannt. Die Gruppe um Sanchez beschreibt die Synthese eines 1,2,3-Azadiphosphols, wobei sie, wie in Gleichung (28) zu sehen, wie folgt vorgegangen sind. Sie sind von 2-Phosphanylamin ausgegangen und haben dieses bei 90°C mit Tris(dimethylamino)phosphan zur Reaktion gebracht, dabei werden drei Äquivalente Dimethylamin und ein Äquivalent 1,2,3-Benzazadiphosphol erhalten. Sie konnten ebenfalls durch die Reaktion des 1,2,3-Benzazadiphosphols mit 2,3-Dimethylbutadien zeigen, dass die $\text{P}=\text{P}$ -Doppelbindung bereitwillig [2+4]-Cycloadditionen eingeht.^[93]



Betrachtet man die Verbindungen **18** jetzt unter diesem Blickwinkel, so wird ersichtlich, dass es sich bei den Verbindungen ebenfalls um 1,2,3-Benzazadiphosphole handelt, die eine [2+4]-Cycloaddition mit einem Cp*H-Molekül eingegangen sind. Verbindung **18aI** weist im ^{31}P -NMR-Spektrum zwei Signale bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 81.9$ ppm und 27.8 ppm auf, die beide in ein Dublett mit einer Phosphor–Phosphor-Kopplungskonstante von 121 Hz aufspalten. Beide Signale zeigen Wolframsatelliten mit einer Wolfram–Phosphor-Kopplung von $^1J_{\text{PW}} = 243$ Hz.

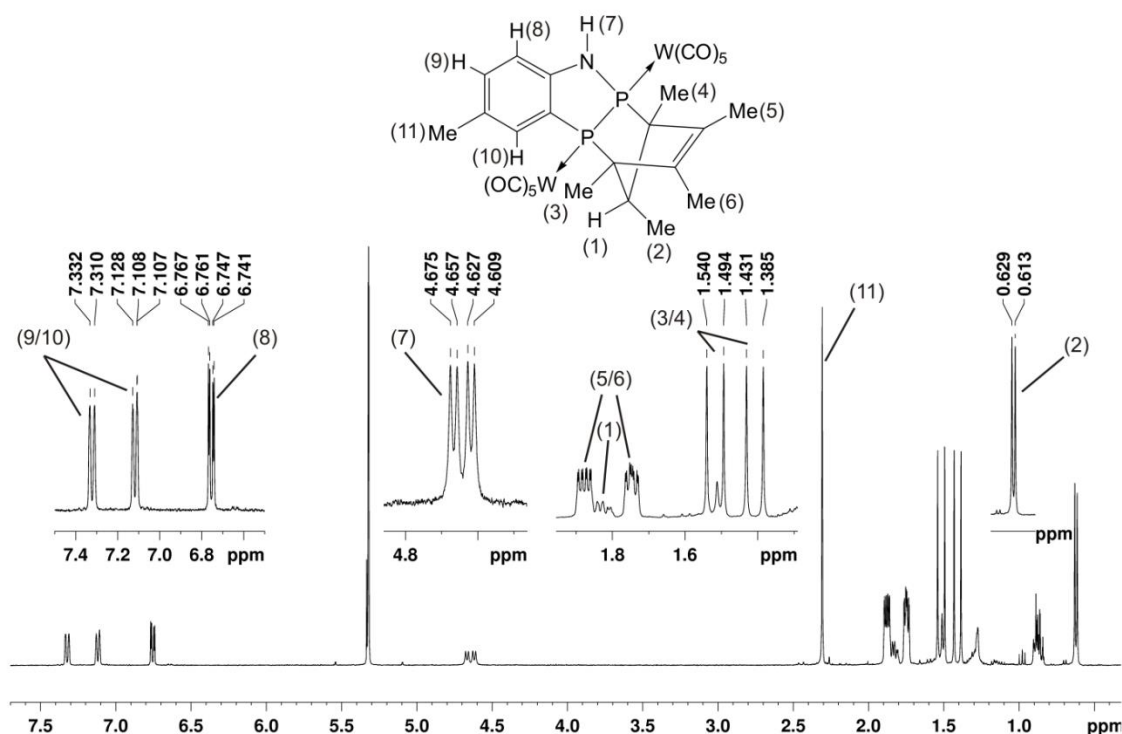


Abbildung 25: ^1H -NMR-Spektrum (CD_2Cl_2 , 400 MHz, 27°C) von Verbindung **18aI**.

Das ^1H -NMR-Spektrum von **18aI** ist in Abbildung 25 gezeigt. Es werden fünf Signale für die Methylgruppen des Norbornylgerüsts bei $\delta = 0.62$ ppm (d), 1.41 ppm (d), 1.52 ppm (d), 1.75 ppm (m) und 1.88 ppm (m) beobachtet. Das Signal für das Wasserstoffatom an der Norbornylbrücke wird als Multiplett bei $\delta = 1.83$ ppm detektiert. Des Weiteren tritt noch ein Dublett von Dubletts bei 4.64 ppm auf welches der NH-Gruppe zugeordnet werden kann. Die Wasserstoffatome am Benzolring zeigen drei Signale bei einer chemischen Verschiebung von 6.75 ppm (dd), 7.12 ppm (d) sowie 7.32 ppm (d). Die Methylgruppe am Aromaten kann bei $\delta = 2.31$ ppm als Singulett detektiert werden. Im ^{31}P -NMR-Spektrum von **18aII**

beobachtet man ebenfalls zwei Dubletts bei 94.8 ppm und 41.3 ppm, die eine Aufspaltung von 147 Hz zeigen. Auch diese beiden Signale besitzen jeweils noch Wolframsatellitenpaare ($^1J_{PW} = 231$ Hz bzw. 248 Hz). Im ^1H -NMR-Spektrum unterscheiden sich Verbindung **18aII** und Verbindung **18aI** fast ausschließlich durch das Aufspaltungsmuster der Norbornyl-Einheit. Im Verlauf der NMR-Untersuchungen beider Verbindungen konnte festgestellt werden, dass sich beide Verbindungen mit der Zeit ineinander umwandeln. Nach einem Tag wird ein Verhältnis von **18aI** zu **18aII** von 87 zu 13 erreicht, das sich auch nach der Aufnahme der 2D-NMR-Spektren (ca. 3 Stunden) nicht weiter verändert hat.

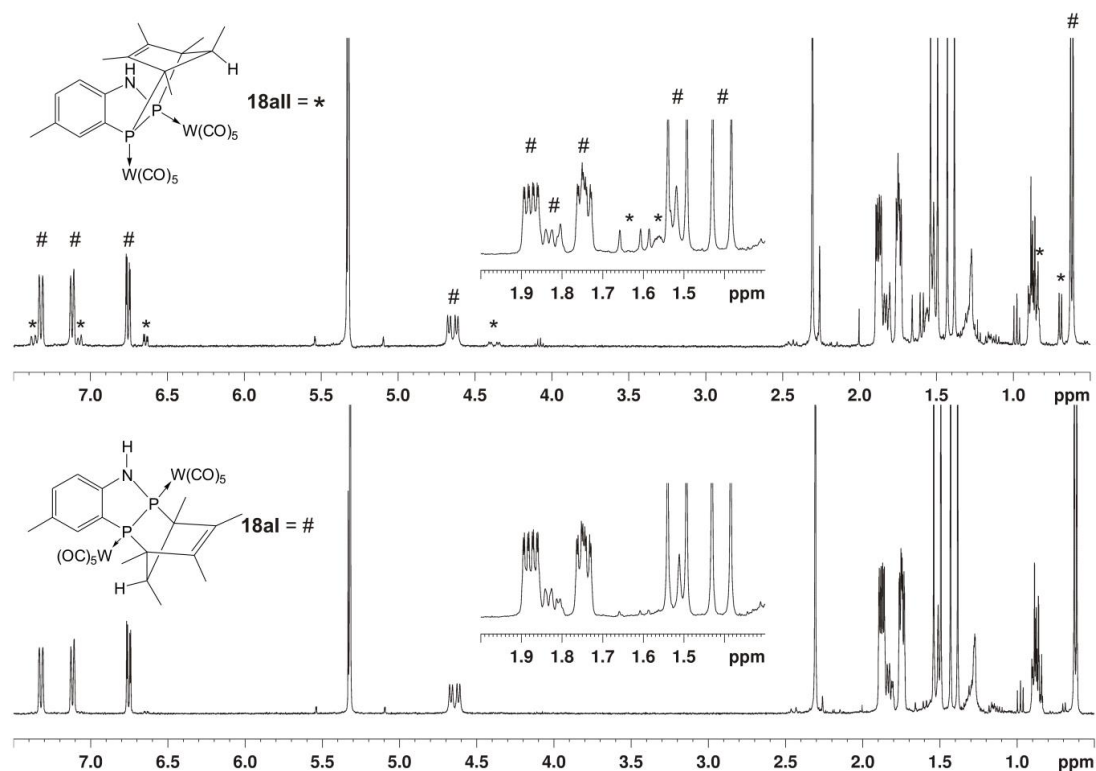
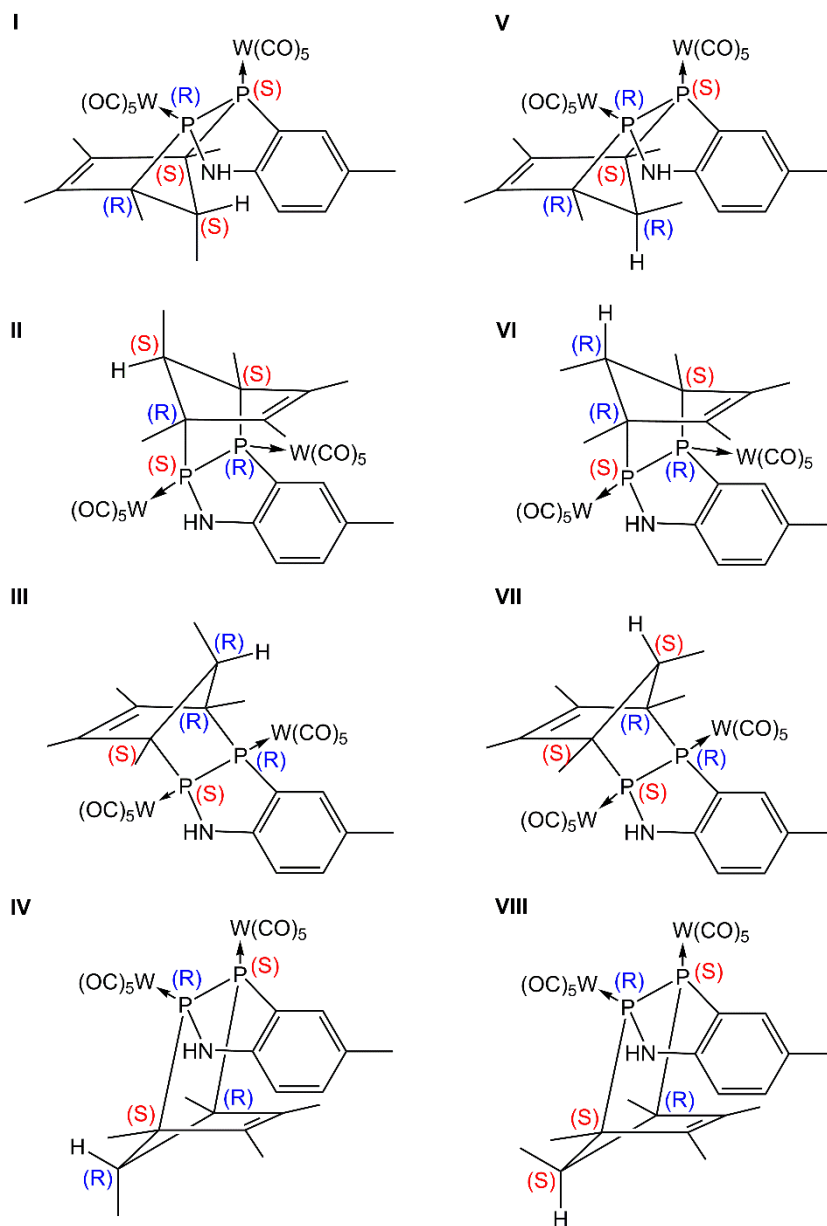


Abbildung 26: ^1H -NMR-Spektrum (CD_2Cl_2 , 400 MHz, 27°C) von **18aI** direkt nach dem Auflösen der Kristalle (unten) und nach einem Tag (oben). Die Signale von **18aII** sind mit * gekennzeichnet.

Die Verbindungen **18aI** und **18aII** stellen Diastereomere dar. Die Umwandlung verläuft vermutlich im Zuge einer Retro-Diels-Alder Reaktion, bei der ein Cp^*H -Molekül eliminiert wird und sich ein 1,2,3-Benzazadiphosphol bildet. Dieses 1,2,3-Benzazadiphosphol kann wiederum mit einem freien Cp^*H -Molekül über eine [2+4]-Cycloaddition zum anderen Isomer reagieren. Das freie Cp^*H und das 1,2,3-Benzazadiphosphol konnten jedoch im

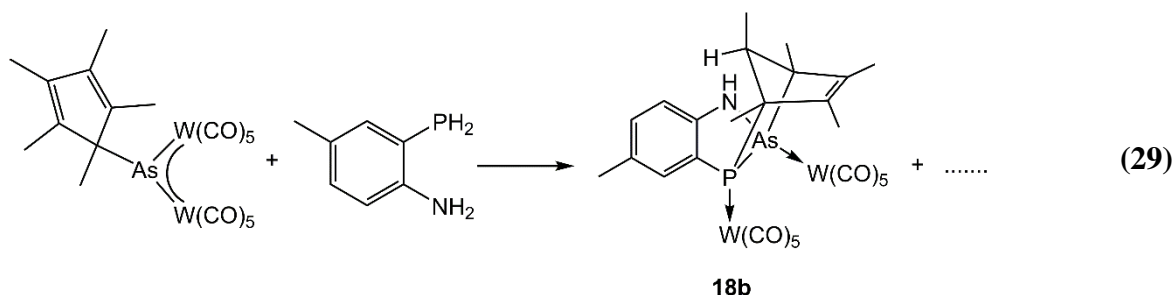
^1H -NMR-Spektrum nicht nachgewiesen werden, da die Konzentration beider Substanzen vermutlich unterhalb der NMR-Nachweisgrenze lag.



Schema 21: Mögliche Stereoisomere von **18a**.

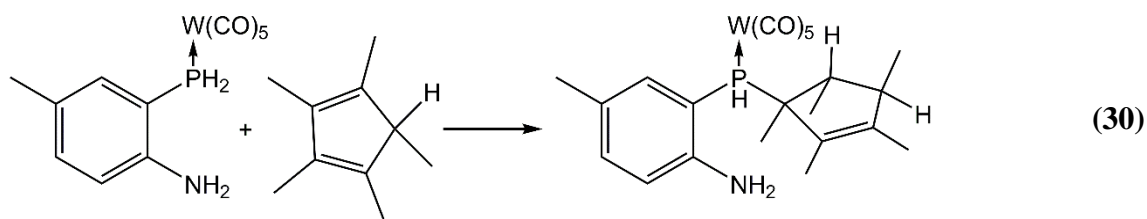
Die Verbindungen **18a** besitzen 5 Stereozentren (n), daraus folgt dass es theoretisch $2^n = 32$ Stereoisomere von **18a** gibt. In den NMR-spektroskopischen Untersuchungen werden jedoch nur zwei Signale beobachtet. Dies kann dadurch erklärt werden, dass aufgrund der Ringsysteme die Anzahl der unabhängigen Stereozentren auf drei reduziert wird. Somit gibt es nur noch 8 mögliche Stereoisomere von **18a**, die auch in Schema 21 gezeigt sind. Von

diesen 8 Stereoisomeren konnten die Diastereomere **18aI** und **18aII** kristallographisch nachgewiesen werden. Bei den Isomeren **I** und **III** bzw. **II** und **IV** handelt es sich um Enantiomere, die durch eine Spiegelung an der durch das 1,2,3-Benzazadiphosphol-System verlaufenden Ebene ineinander überführt werden können. Die Isomere **V-VIII** bilden sich vermutlich aus energetischen Gründen nicht, da hier bei der [2+4]-Cycloaddition zwischen dem Cp*H und dem 1,2,3-Benzazadiphosphol eine Methylgruppe des Cp*H-Moleküls zum 1,2,3-Benzazadiphosphol hin gerichtet ist, was zu einer sterischen Abstoßung beider Moleküle führt. Daher liegen in Lösung nur die Isomere **I** bis **IV** vor, von denen **I** und **III** bzw. **II** und **IV** Enantiomerenpaare darstellen, die bei NMR-spektroskopischen Untersuchungen jeweils nur ein Signal zeigen. Somit wäre geklärt, warum nur zwei Signalsätze in den NMR-Spektren beobachtet werden. Das Verhältnis der Isomeren **18aI/IV** zu **18aII/III** von 87:13 im Gleichgewicht lässt sich aufgrund der sterischen Hinderung erklären, die bei dem Schritt der [2+4]-Cycloaddition zu **18aII/III** auftritt, wenn sich das Cp*H-Molekül dem 1,2,3-Benzazadiphosphol von der Seite des Benzolrings nähert.



Wie zuvor schon beschrieben, bildet sich bei der Reaktion zwischen dem Arsinidenkomplex **1b** und dem 2-Phosphanyl-4-methylanilin bei tiefen Temperaturen das Addukt **17b**. Lässt man die Lösung jedoch auf Raumtemperatur erwärmen und für 16 Stunden rühren so kann eine Farbänderung von gelb nach orange beobachtet werden. Durch das langsame Verdampfen des Lösungsmittels konnten aus der Lösung wenige Kristalle von **18b** erhalten werden (Gleichung (29)), die auch anhand einer Einkristallstrukturanalyse untersucht werden konnten. Verbindung **18b** ist ähnlich aufgebaut wie die Verbindungen **18a**. Neben Verbindung **18b** sind noch eine Vielzahl weiterer Verbindungen entstanden. Um dieses Gemisch voneinander zu trennen, wurde das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen, der Rückstand in wenig DCM gelöst und auf eine DC-Platte aufgetragen. Die Trennung erfolgte anschließend mit einem Lösungsmittelgemisch Hexan:DCM von 4:3. Bei der Trennung

konnten drei Fraktionen isoliert werden, wobei die letzten beiden Fraktionen nur sehr schlecht getrennt waren und sich über einen sehr großen Bereich auf der DC-Platte verteilten. Außerdem zog sich eine braune Bande über die Hälfte der DC-Platte, was auf die Zersetzung eines Produktes schließen lässt. Fraktion 1 enthielt den Komplex $[\text{Cp}^*\text{W}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-As}_3)]$ der sich auch bei der Thermolyse des Arsinidenkomplexes **1b** bildet.^[70] Die beiden anderen Fraktionen enthielten noch ein Gemisch aus verschiedenen Verbindungen, wobei aus Fraktion 3 vereinzelte Kristalle der Verbindung $[\{\text{W}(\text{CO})_5\}\text{PH}_2(\text{C}_7\text{H}_7)\text{NH}_2]$ erhalten wurden, der im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein Signal bei $\delta = -107.4$ ppm ($^1J_{\text{PW}} = 223$ Hz) zugeordnet werden konnte. Im ^{31}P -NMR spaltet dieses Signal in ein Triplett von Dubletts auf ($^1J_{\text{PH}} = 335$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 16$ Hz). Aus Fraktion 2 konnten ebenfalls wenige Kristalle einer weiteren Verbindung isoliert werden. Bei dieser Verbindung handelt es sich um den Komplex $[(\text{C}_{10}\text{H}_{17})\text{PH}\{\text{W}(\text{CO})_5\}(\text{C}_7\text{H}_7)\text{NH}_2]$, der sich vermutlich aus dem Komplex $[\{\text{W}(\text{CO})_5\}\text{PH}_2(\text{C}_7\text{H}_7)\text{NH}_2]$ und einem Cp^*H -Molekül über eine Hydrophosphanierung bildet (Gleichung (30)). Die durch die Einkristallstrukturanalyse erhaltenen Zellparameter der beiden Verbindungen sind in Kapitel 5.3 angegeben.



Verbindung **18b** konnte mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie nicht isoliert werden, da auf der DC-Platte eine Zersetzung stattgefunden hat. Das Massenspektrum (FD) der Kristalle von Verbindung **18b** zeigt nur einen Peak bei $m/z = 859.4$, welcher dem Molekülion zugeordnet werden kann, bei dem ein Cp^*H -Fragment abgespalten wurde. Dies stimmt auch mit den Beobachtungen im ^1H -NMR-Spektrum der gelösten Kristalle von **18b** überein, in dem zum einen die Signale von Cp^*H bei 0.98 ppm (d), 1.75 ppm (s), 1.80 ppm (s) und 2.46 ppm (m) und zum andern Signale, die zu einem Benzazaarsaphosphol passen, gefunden wurden. Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt nur ein Singulett bei -25.8 ppm mit einer Phosphor–Wolfram-Kopplung von 140 Hz. Die Abspaltung des Cp^*H -Fragments kann durch das Lösen der Kristalle von **18b** bei tiefen Temperaturen (-10°C) verhindert werden. Das so erhaltene ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt ein Singulett bei 27.2 ppm mit $^1J_{\text{PW}} = 240$ Hz.

Bei Verbindung **18b** handelt es sich um ein 1,2,3-Benzazaarsaphosphol, das an zwei $W(CO)_5$ -Gruppen koordiniert und bei dem ein Cp^*H -Molekül über eine [2+4]-Cycloaddition an die $As=P$ -Doppelbindung addiert ist. Die Stammverbindung zu **18b** wurde von Sanchez auf die gleiche Weise wie das 1,2,3-Benzazadiphosphol aus 2-Phosphanylanilin und Tris(dimethylamino)arsan dargestellt.^[94]

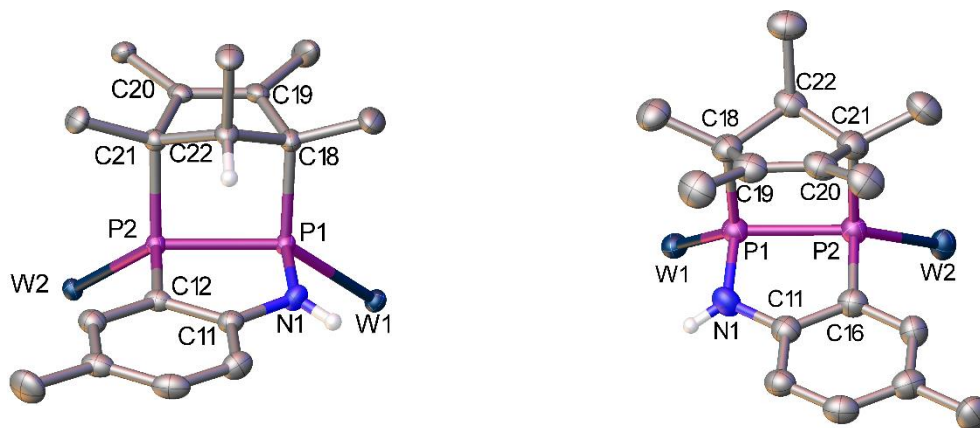


Abbildung 27: Molekülstruktur von Verbindung **18aI** (links) und Verbindung **18aII** (rechts) im Festkörper. Die an die Wolframatome gebundenen CO-Liganden und die an Kohlenstoffatome gebundenen H-Atome wurden mit Ausnahme von C22 aufgrund der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **18I**: P1-W1 2.5341(8), P2-W2 2.5036(8), P1-P2 2.2514(11), P1-N1 1.700(3), N1-C11 1.406(4), C11-C12 1.398(4), C12-P2 1.818(3), P1-C18 1.901(3), P2-C21 1.909(3); P1-P2-C12 92.01(11), P2-C12-C11 116.2(2), C12-C11-N1 118.2(3), C11-N1-P1 120.7(2), N1-P1-P2 92.94(12). **18II**: P1-W1 2.4847(12), P2-W2 2.5547(12), P1-P2 2.2429(16), P1-N1 1.706(4), N1-C11 1.399(7), C11-C16 1.396(7), C16-P2 1.826(5), P1-C18 1.898(5), P2-C21 1.938(5); P2-P1-N1 93.29(16), P1-N1-C11 120.2(4), N1-C11-C16 118.3(4), C11-C16-P2 116.2(3), C16-P2-P1 91.66(17).

Die Molekülstruktur von Verbindung **18aI** und **18aII** im Festkörper ist in Abbildung 27 dargestellt. Bei beiden Verbindungen liegt das 1,2,3-Benzazadiphosphol-Gerüst planar vor, nur die $W(CO)_5$ -Gruppen und die Cp^*H -Einheit sind unterhalb bzw. oberhalb dieser Ebene angeordnet. Die P–P-Bindungen liegen mit 2.251(1) Å (**18aI**) und 2.243(2) Å (**18aII**) im Bereich von Einfachbindungen. Auch die restlichen Bindungslängen im 1,2,3-Benzazadiphosphol-Gerüst liegen im erwarteten Bereich. Die Bindungen zwischen den Phosphoratomen und den Kohlenstoffatomen der Cp^*H -Einheit sind vermutlich aufgrund der sterischen Abstoßung durch die $W(CO)_5$ -Gruppen etwas aufgeweitet (**18aI**: P1-C18 1.901(3) Å, P2-C21 1.909(3) Å; **18aII**: P1-C18 1.898(5) Å, P2-C21 1.938(5) Å). Der Winkel zwischen der Ebene durch P1-P2-C18-C21 und der Ebene des 1,2,3-Benzazadiphosphol-Gerüsts beträgt 104.9° (**18aI**) bzw. 102.7° (**18aII**).

Die Molekülstruktur von **18b** im Festkörper zeigt das Strukturmotiv eines 1,2,3-Benzarsaazaphosphol-Derivates (Abbildung 28), bei dem das Grundgerüst ebenfalls planar ist. Die As1–P1-Bindung entspricht mit 2.333(1) Å einer Einfachbindung. Auch bei Verbindung **18b** sind die Abstände der Pentelatome zu den Kohlenstoffatomen der Cp*H-Einheit mit P1–C20 1.925(4) Å und As1–C18 2.022(4) Å etwas länger als die Summe der Kovalenzradien (As–C 1.95 Å bzw. P–C 1.83 Å).^[95] Auch bei Verbindung **18b** liegt der Winkel zwischen der Ebene durch As1–P1–C18–C20 und der Ebene des 1,2,3-Benzarsaazaphosphol Gerüsts bei 104.3°.

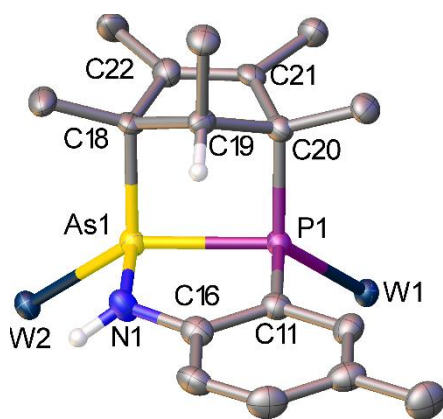
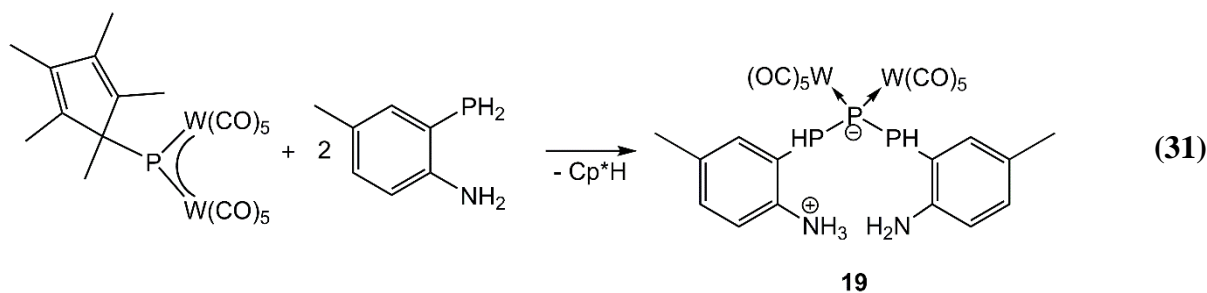


Abbildung 28: Molekülstruktur von Verbindung **18b** im Festkörper. Die an die Wolframatom gebundenen CO-Liganden und die an Kohlenstoffatome gebundenen H-Atome wurden mit Ausnahme von C19 aufgrund der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1–W1 2.5053(12), As1–W2 2.6148(5), As1–P1 2.3327(13), As1–N1 1.852(4), N1–C16 1.392(6), C16–C11 1.410(7), P1–C11 1.821(5), As1–C18 2.022(4), P1–C20 1.925(4); P1–As1–N1 90.33(14), As1–N1–C16 119.1(3), N1–C16–C11 120.0(4), C16–C11–P1 117.9(3), C11–P1–As1 92.64(14), P1–As1–C18 89.75(13), As1–P1–C20 91.46(14).

Das Reaktionsverhalten des Phosphinidenkomplexes **1a** mit dem 2-Phosphanyl-4-methylanilin, sollte ebenfalls noch bezüglich eines Überschusses an 2-Phosphanyl-4-methylanilin hin untersucht werden, da sich, wie schon öfter gezeigt wurde, das Reaktionsverhalten von **1a** ändert, wenn ein Nukleophil im Überschuss zugegeben wird (siehe Kapitel 3.2.1 bzw. 3.3.3.2). Dazu wurden zu einer Et₂O-Lösung von [Cp*P{W(CO)₅}₂] (**1a**) bei -78°C zwei Äquivalente an 2-Phosphanyl-4-methylanilin zugegeben (Gleichung (31)).



Die Lösung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und über die Nacht gerührt. Am nächsten Tag konnten Kristalle von Verbindung **19** an der Lösungsmittelgrenze erhalten werden.

Durch Einengen des Lösungsmittels und Lagerung bei -28°C konnte Verbindung **19** in guten Ausbeuten erhalten werden. Bei Verbindung **19** handelt es sich um ein Triphosphan, das aus zwei Einheiten 2-Phosphanyl-4-methylanilin und einem $\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2$ -Fragment des Phosphinidenkomplexes aufgebaut ist. Ein ähnliches Triphosphan-Derivat konnte bereits durch die Reaktion des Komplexes $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (**1a**) mit zwei Äquivalenten *tert*-Butylphosphan, in Toluol bei 90°C , unter Eliminierung von Cp^*H von Christian Kuntz dargestellt werden.^[92] Die beiden Komplexe unterscheiden sich vor allem anhand der Koordination der $\text{W}(\text{CO})_5$ -Gruppen voneinander, so koordinieren bei dem von Christian Kuntz erhaltenen Komplex $[\{\text{W}(\text{CO})_5\}t\text{BuP}(\text{H})\text{P}(\text{H})\text{P}(\text{H})t\text{Bu}\{\text{W}(\text{CO})_5\}]$ jeweils eines der äußeren Phosphoratome an eine $\text{W}(\text{CO})_5$ -Gruppe. Bei Verbindung **19** koordiniert jedoch das zentrale Phosphoratom an beide $\text{W}(\text{CO})_5$ -Gruppen.

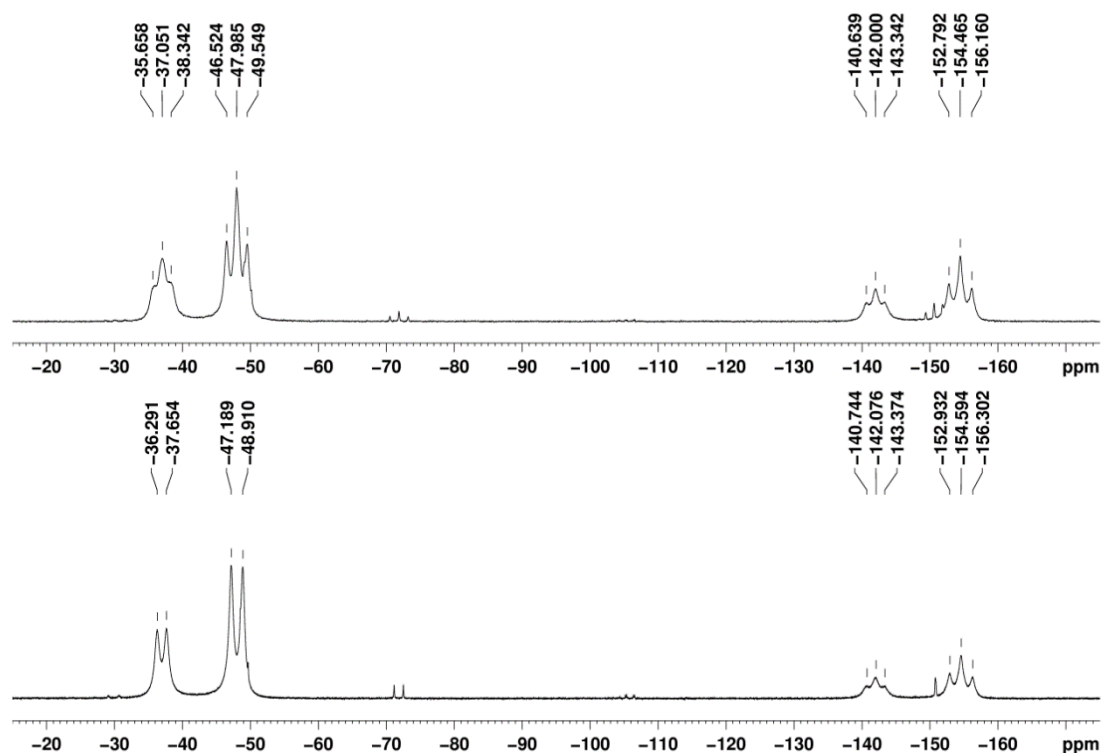


Abbildung 29: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (162 MHz) (unten) und ^{31}P -NMR-Spektrum (162 MHz) (oben) von Verbindung **19** in THF-d_8 bei -10°C .

In Abbildung 29 ist das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **19** bei -10°C gezeigt. Man

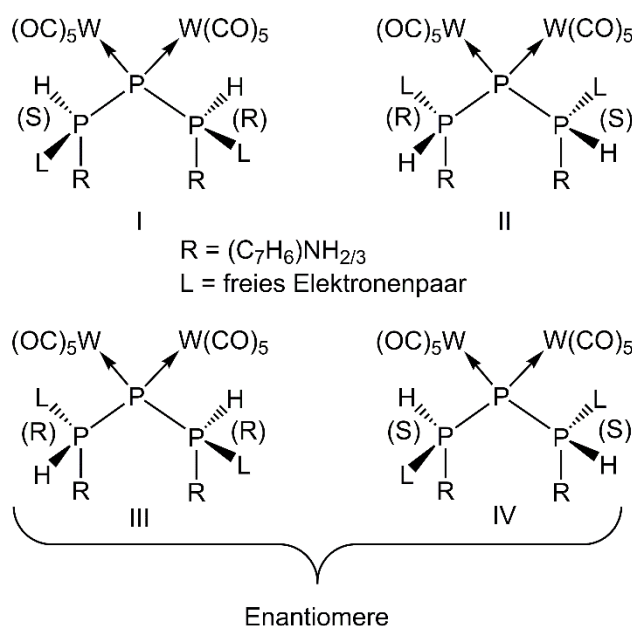


Abbildung 30: Mögliche Stereoisomere von **19**.

nicht beobachtet werden. Im ^{31}P -NMR-Spektrum spalten die Signale bei -48 ppm und -37 ppm jeweils in ein Dublett von Dubletts auf. Auch bei Verbindung **19** sollte es vier Stereoisomere geben, da zwei Stereozentren an den äußeren Phosphoratomen vorhanden sind (siehe Abbildung 30). Die Isomeren I und II lassen sich jedoch durch eine Spiegelung an der Spiegelebene, die durch das zentrale Phosphoratom geht, ineinander überführen (meso-Form), womit sich die Anzahl der Stereoisomere auf drei reduziert. Bei den Isomeren III und IV handelt es sich um Enantiomere, die durch Spiegelung ineinander Überführt werden könne. Dabei muss jedoch davon ausgegangen werden, dass ein schneller Austausch eines Protons von der NH_3 -Gruppe zur NH_2 -Gruppe stattfindet, so dass die Reste R an den Phosphoratomen im Zuge der NMR-Zeitskala als äquivalent angesehen werden können. Da die Enantiomere im NMR nicht voneinander unterschieden werden können, werden auch nur zwei Signalsätze im ^{31}P -NMR detektiert. Eine Zuordnung der Signale zu den einzelnen Isomeren kann jedoch nicht vorgenommen werden. Im ^1H -NMR-Spektrum kann aufgrund der Breite der Signale nur ein Signalsatz beobachtet werden.

kann zwei A_2M -Spinsysteme im Verhältnis 60 zu 40 beobachten, die von den verschiedenen Isomeren von Verbindung **19** herrühren. Die Signale treten bei einer chemischen Verschiebung von -48 ppm (d) und -154.6 ppm (t) bzw. -37 ppm (d) und -142.0 ppm (t) im Verhältnis 2:1 mit einer Phosphor-Phosphor-Kopplung von 270 Hz bzw. 220 Hz auf. Die zu erwartenden Wolframsatelliten der Signalen bei -154.6 ppm und -142.0 ppm können aufgrund der Breite der Signale

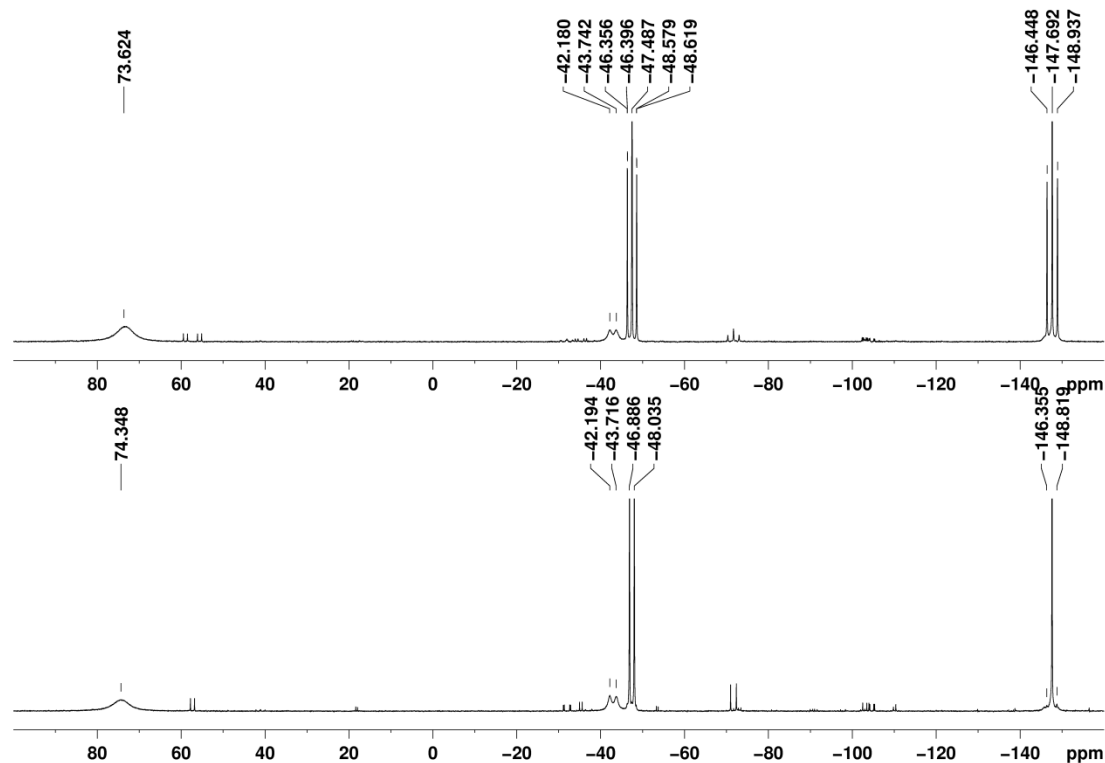
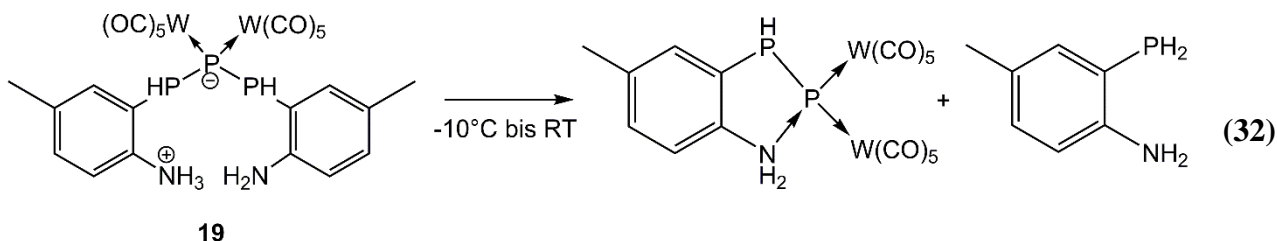


Abbildung 31: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (162 MHz) (unten) und ^{31}P -NMR-Spektrum (162 MHz) (oben) von Verbindung **19** in THF- d_8 bei Raumtemperatur.

Wird eine Lösung von Verbindung **19** jedoch auf Raumtemperatur erwärmt, so dissoziiert **19** zum größten Teil in das 2-Phosphanyl-4-methylanilin und eine weitere Verbindung. Das ^{31}P -NMR-Spektrum von **19** bei Raumtemperatur ist in Abbildung 31 gezeigt. Neben den Resten von Verbindung **19** und dem Signal des 2-Phosphanyl-4-methylanilin bei $\delta = -147.6$ ppm werden noch zwei weitere Signale beobachtet. Ein sehr breites Signal bei $\delta = 74.3$ ppm und ein Dublett bei $\delta = -47.5$ ppm mit einer Phosphor–Phosphor-Kopplungskonstante von 186 Hz. Beide Signale liegen im Verhältnis 1:1 vor und stammen vermutlich von einem in Gleichung (32) gezeigten Chelatkomplex, bei dem ein Phosphinophosphinidenkomplex durch die NH_2 -Gruppe intramolekular stabilisiert wird. Das Signal bei -47.5 ppm spaltet im Protonen gekoppelten Spektrum in ein Dublett von Dubletts auf, was eine Zuordnung zu dem PH-Phosphoratom erlaubt. Die ebenfalls zu erwartenden Wolframsatelliten am zweiten Phosphoratom lassen sich aufgrund der Breite des Signals wiederum nicht beobachten.



Für das Vorhandensein eines Chelatkomplexes spricht die chemische Verschiebung der Signale im ^{31}P -NMR-Spektrum, da bei einem Phosphinophosphinidenkomplex der nicht durch Bildung eines Adduktes stabilisiert ist eine chemische Verschiebung im Bereich von ca. 400 ppm zu erwarten ist, wie man an dem Komplex $[\mu-(1,2\text{:}2\text{-}\eta\text{-}t\text{Bu}_2\text{P-P})\{\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Cp}^*\}_2]$ ($\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{H}_4t\text{Bu}$) mit $\delta = 343.6$ ppm sehen kann.^[96] Einen weiteren Hinweis auf die Bildung eines Chelatkomplexes liefert auch das Massenspektrum von Verbindung **19**. Hier wird neben dem Peak bei $m/z = 954.3$, welcher dem Molekülion entspricht, bei dem ein Proton abgespalten wurde, auch noch ein Peak bei $m/z = 817.1$ detektiert. Dieser Peak weist die höchste Intensität auf und wird durch die Abspaltung eines 2-Phosphanyl-4-methylanilin von Verbindung **19** gebildet (Gleichung (32)).

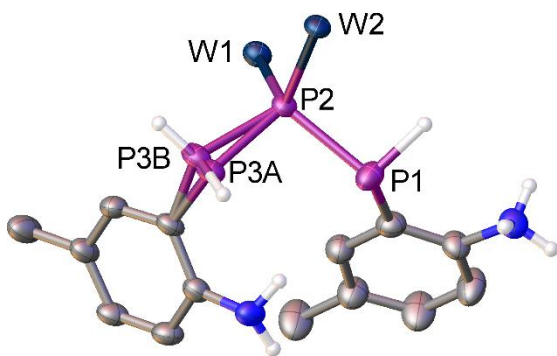
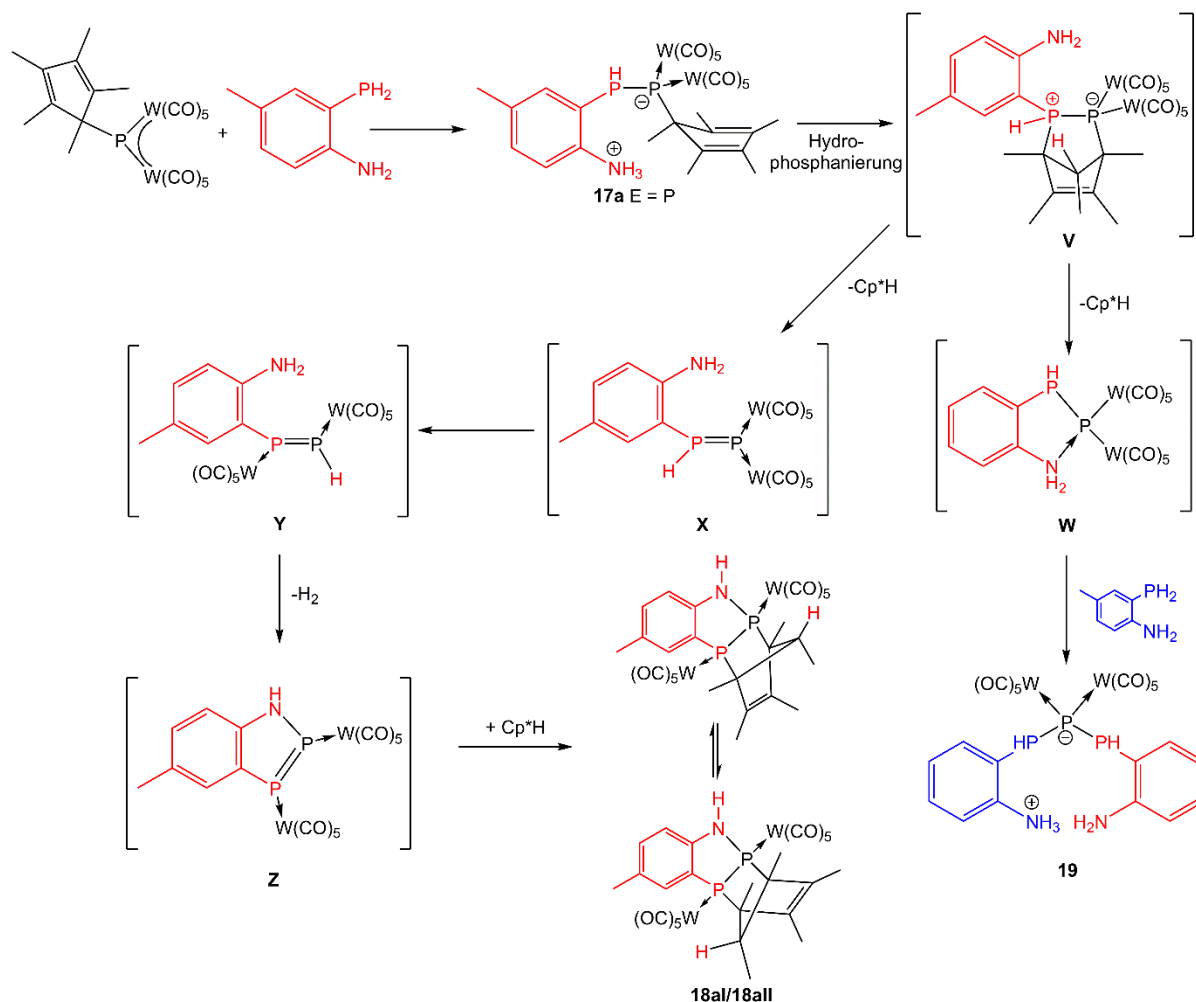


Abbildung 32: Molekülstruktur von Verbindung **19** im Festkörper. Die an die Wolframatom gebundenen CO-Liganden und die an Kohlenstoffatome gebundenen H-Atome wurden aufgrund der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P2-W1 2.5768(13), P2-W2 2.6274(13), P1-P2 2.2136(17), P2-P3a 2.214(14), P2-P3b 2.21(3); W1-P2-W2 119.83(5), P1-P2-P3a 95.0(4), P1-P2-P3b 106.1(9).

In Abbildung 32 ist die Molekülstruktur von Verbindung **19** im Festkörper abgebildet. Das zentrale Strukturelement setzt sich aus einer Kette aus drei Phosphoratomen (P1, P2 und P3) zusammen, wobei das Phosphoratom P3 auf zwei Positionen im Verhältnis 65:35 fehlgeordnet ist. Die P–P-Bindungslängen sind mit 2.214(2) Å für P1-P2 und 2.21(1) Å bzw. 2.21(3) Å für P2-P3a/b annähernd gleich und liegen im Bereich von P–P-Einfachbindungen. Das Phosphoratom P2 ist verzerrt tetraedrisch von zwei $\text{W}(\text{CO})_5$ -Gruppen und zwei Phosphoratomen umgeben, wie anhand der Winkel W1-P2-W2 119.83(5)° und P1-P2-P3a 95.0(4)° bzw. P1-P2-P3b 106.1(9)° ersichtlich wird.



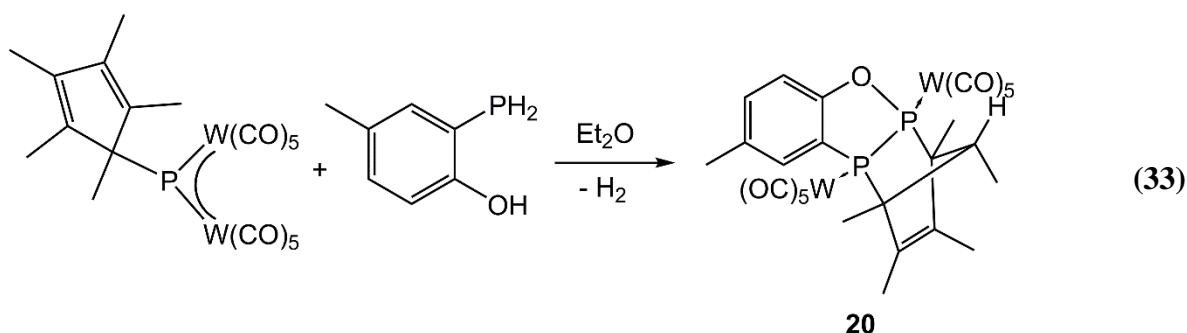
Schema 22: Vorgeschlagener Reaktionsverlauf für die Reaktion von **1a** mit 2-Phosphanil-4-methylanilin.

Aus den bereits bekannten Ergebnissen für die Reaktion von **1a** mit primären Phosphanen ($i\text{PrPH}_2$, PhPH_2 und $\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$)^[69] und anhand den zuvor vorgestellten Ergebnissen lässt sich der in Schema 22 vorgeschlagene Reaktionsverlauf für die Reaktion von **1a** mit dem 2-Phosphanil-4-methylanilin herleiten. Im ersten Schritt bildet sich das Lewis-Säure/Base-Addukt **17a**, das anhand von ^{31}P -NMR-spektroskopischen Untersuchungen bei tiefen Temperaturen (-58°C) nachgewiesen wurde. Die zu **17a** analoge Arsenverbindung **17b** konnte isoliert und strukturell charakterisiert werden. Als nächster Schritt findet eine intramolekulare Hydrophosphanierung statt, bei der das Norbornenderivat **V** als Intermediat gebildet wird. Hinweise auf dieses Intermediat finden sich bei der ^{31}P -NMR-Untersuchung bei einer Temperatur von -38°C . Die Signale von **V** treten bei einer chemischen

Verschiebung von $\delta = -37.4$ ppm ($^1J_{PP} = 265$ Hz; $^1J_{PW} = 150$ Hz, 177 Hz) und $\delta = 32.3$ ppm ($^1J_{PP} = 265$ Hz) als Dubletts auf. Im ^{31}P -NMR-Spektrum spaltet das Signal bei 32.3 ppm weiter in ein Dublett von Dubletts auf ($^1J_{PH} = 442$ Hz). Die isostrukturellen Verbindungen, bei denen die Anilin-Gruppe am Phosphoratom durch einen Isopropyl- oder Phenylrest ersetzt ist, zeigen im ^{31}P -NMR-Spektrum ähnliche Resonanzen wie **V** (Phenyl: 54.1 ppm (dd; $^1J_{PP} = 272$ Hz; $^1J_{PH} = 435$ Hz), -19.0 (d, $^1J_{PP} = 272$ Hz, $^1J_{PW} = 151$ Hz, 175 Hz); Isopropyl: 64.8 ppm (dd; $^1J_{PP} = 278$ Hz; $^1J_{PH} = 418$ Hz), -19.0 (d, $^1J_{PP} = 278$ Hz, $^1J_{PW} = 153$ Hz, 174 Hz)). Im nächsten Schritt findet eine Abspaltung der Cp^*H -Einheit statt und es bilden sich die Intermediate **W** und **X**, wobei es sich bei beiden um Phosphinophosphinidenkomplexe handelt. Bei **W** findet jedoch im Gegensatz zu **X** durch die Donierung des freien Elektronenpaares am Stickstoff in das leere p-Orbital am Phosphoratom eine Stabilisierung statt. Auch für den Chelatkomplex **W** konnten im ^{31}P -NMR-Spektrum Hinweise gefunden werden (siehe Zersetzung Verbindung **19**). **W** reagiert im Anschluss mit einem zweiten Äquivalent 2-Phosphanyl-4-methylanilin weiter zu Verbindung **19**, welche als Triphosphan Komplex oder aber auch als ein Lewis-Säure/Base-Addukt eines primären Phosphans an einen Phosphinophosphinidenkomplex angesehen werden kann. Das Intermediat **X** wird in den NMR-Spektren nicht beobachtet. Es kann sich jedoch durch einen Austausch eines Protons und einer $\text{W}(\text{CO})_5$ -Gruppe in das Intermediat **Y** umwandeln. **Y** wandelt sich wiederum durch Eliminierung von H_2 und Knüpfung einer neuen N-P-Bindung in das 1,2,3-Benzazadiphosphol **Z** um, welches durch eine [2+4]-Cycloaddition mit einem noch in Lösung vorhandenem Cp^*H zu den Verbindungen **18a** reagiert.

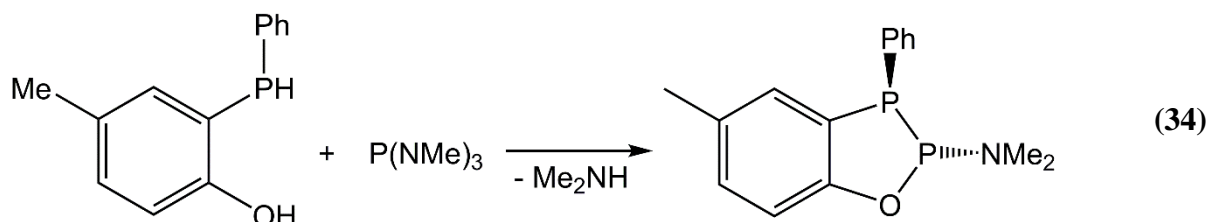
3.3.3.4. Umsetzung von $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ mit 2-Phosphanyl-4-methylphenol

In einem nächsten Schritt sollte untersucht werden, wie sich der Austausch der Aminogruppe des 2-Phosphanyl-4-methylanilin durch eine OH-Gruppe auf die Reaktion mit dem Phosphinidenkomplex $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (**1a**) auswirkt. Die Reaktion wurde in analoger Weise wie die Reaktion mit dem 2-Phosphanyl-4-methylanilin durchgeführt (Gleichung (33)). Auch hier kann schon bei tiefen Temperaturen ein Farbwechsel von dunkelblau nach gelbbraun beobachtet werden. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur, anschließendem Rühren für 16 Stunden, konnten farblose Kristalle von Verbindung **20** isoliert werden. Verbindung **20** ist isostrukturell zu der Verbindung **18aII** weswegen man vermuten kann, dass das 2-Phosphanyl-4-methylphenol analog zu dem 2-Phosphanyl-4-methylanilin reagiert.



Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **20** zeigt zwei Signale bei einer chemischen Verschiebung von 36.6 ppm (d) und 173.8 ppm (d) mit einer P–P-Kopplungskonstante von 177 Hz. Des Weiteren tragen beide Signale Wolframsatelliten mit einer Kopplungskonstante von 234 Hz bzw. 271 Hz. Vergleicht man jetzt diese Werte mit denen der Verbindungen **18a**, so fällt einem besonders die starke Tieffeldverschiebung des Signals bei 173.8 ppm auf. Dieses Signal ist im Vergleich zu den entsprechenden Signalen der Verbindungen **18a** um 92 ppm bzw. 79 ppm zum tiefen Feld verschoben. Diese Verschiebung wird vermutlich durch das im Vergleich zu Stickstoff elektroneγαivere Sauerstoffatom am Phosphor verursacht. Im Unterschied zu den Verbindungen **18a** kann bei Raumtemperatur jedoch keine Umwandlung von Verbindung **20** in mögliche andere Isomere beobachtet werden. Bei Verbindung **20** handelt es sich um eines der wenigen Beispiele eines 1,2,3-Benzoxodiphosphol-Derivates. Die einzigen anderen Beispiele wurden von der

Arbeitsgruppe Heinicke bzw. von der Gruppe Baccolini vorgestellt.^[97,98,99] Die Gruppe um Heinicke konnte durch die in Gleichung (34) gezeigte Reaktion von 2-Phosphanyl-4-methylphenol mit einem Äquivalent von Tris(dimethylamino)phosphan das 2-Dimethylamino-5-methyl-3-phenyl-2,3-dihydro-1,2,3-benzoxadiphosphole erhalten.



Die Molekülstruktur von **20** im Festkörper ist in Abbildung 33 zu sehen. Der P–P-Abstand liegt mit 2.2363(9) Å im Bereich einer Einfachbindung, ebenso wie die P2–O11-Bindung mit 1.658(2) Å. Auch hier ist das 1,2,3-Benzoxodiphosphol-Grundgerüst planar und schließt mit der Ebene durch P1–P2–C11–C13 einen Winkel von 101.4° ein.

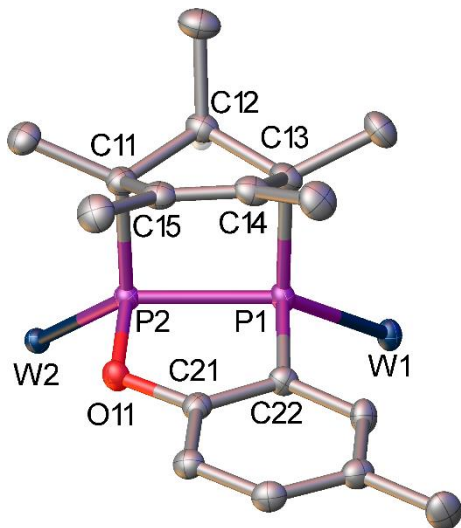


Abbildung 33: Molekülstruktur von Verbindung **20** im Festkörper. Die an die Wolframatom gebundenen CO-Liganden und die an Kohlenstoffatome gebundenen H-Atome wurden aufgrund der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1–W1 2.5411(7), P2–W2 2.4543(6), P1–P2 2.2363(9), P1–C13 1.941(3), P2–C11 1.894(3), P2–O11 1.658(2), C14–C15 1.337(4), P1–C22 1.818(3), O11–C21 1.392(3), C21–C22 1.382(4); P1–P2–O11 95.94(7), P2–O11–C21 117.56(17), O11–C21–C22 120.2(2), C21–C22–P1 116.0(2), C22–P1–P2 89.72(9).

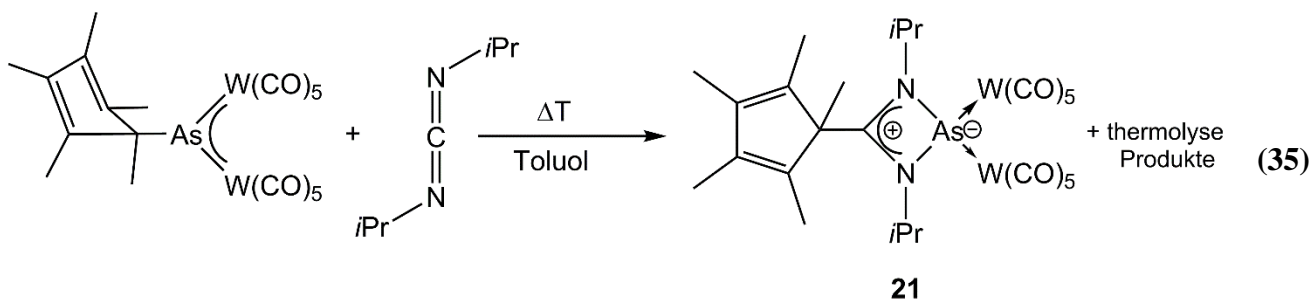
3.4. Reaktivität von Pentelidenkomplexen gegenüber Heterokumulenen

Wie schon in der Einleitung erwähnt, bildet sich bei der Thermolyse der Pentelidenkomplexe **1a/b** das Intermediat $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{E}\rightarrow\text{W}(\text{CO})_5]$ ($\text{E} = \text{P}, \text{As}$) (**F**), das mit Hilfe von Abfangreaktionen nachgewiesen werden konnte. Für diese Abfangreaktionen wurden zum Beispiel verschiedene Alkine, Phosphaalkine und Übergangsmetallkomplexe mit einer Metall–Metall-Dreifachbindung ($[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}]_2$) verwendet.^[54,55,56, 100] Aufgrund der interessanten Ergebnisse wurde nach weiteren vielversprechenden Abfangreagenzien gesucht. Dabei rückten Heterokumulene wie Carbodiimide (RNCNR), Carboimidophosphene (RNCPR), Diazoalkane (R_2CNN) und Alkylazide (RNNN) wegen der kumulierten Doppelbindungssysteme und der an den Heteroatomen vorhandenen freien Elektronenpaaren in unseren Fokus. Heterokumulene leiten sich von den Kumulenen ab, bei denen mindestens zwei Doppelbindungen aneinandergereiht sind ($\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$). Bei den Heterokumulenen ist mindestens eines der Kohlenstoffatome im Doppelbindungssystem durch ein Heteroatom wie Stickstoff, Sauerstoff, Phosphor oder Schwefel ersetzt.

3.4.1. Reaktivität gegenüber Carbodiimiden

Im Vorfeld zu dieser Arbeit wurde bereits von Christian Kunz die Reaktivität der Pentelidenkomplexe **1a/b** gegenüber dem N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) untersucht.^[101] Dabei konnte dieser bei Raumtemperatur keine Reaktion beobachten. Erst in siedendem Toluol fand eine Reaktion statt. Bei diesen Reaktionen bildete sich neben den bekannten Thermolyseprodukten von **1a/b** auch Diazaphosphet- und Diazaarsetkomplexe der Form $[\text{Cp}^*\text{C}(\text{NCy})_2\text{E}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ ($\text{E} = \text{P}, \text{As}$) (**VII**). Die Produkte konnten erst durch eine dünnschichtchromatographische Aufreinigung getrennt werden. Die Auswirkung des Substituenten am Carbodiimid bezüglich der Reaktion mit **1a**, wurde im Rahmen einer Diplomarbeit untersucht, dabei wurde der Phosphinidenkomplex mit dem N,N'-Diisopropylcarbodiimid (DIC) unter den oben beschriebenen Bedingungen umgesetzt.^[78] Bei dieser Reaktion konnte ebenfalls ein Diazaphosphet-Komplex (**21a**) erhalten werden. Im

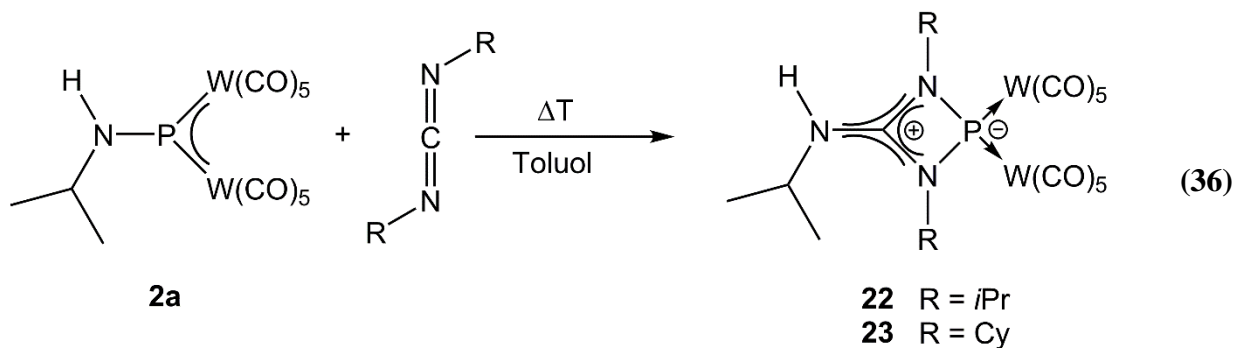
Rahmen dieser Arbeit wurde die noch ausstehende Reaktion des Arsinidenkomplexes **1b** mit dem DIC untersucht. Dabei konnte wiederum ein Diazaarsetkomplex wie in Gleichung (35) gezeigt erhalten werden.^[102]



Bei diesen Reaktionen findet eine Wanderung des Cp*-Substituenten vom Pentelatom auf das Kohlenstoffatom des Carbodiimids statt, diese Wanderung kann auch als Insertion des Carbodiimids in die Pn–C-Bindung (Pn = Pnictogen) betrachtet werden, wobei ein chelatisierender Amidinat-Ligand gebildet wird. Eine solche Insertion von Carbodiimiden ist bei eine Vielzahl von Metallkomplexen bekannt, insbesondere bei Komplexen der Lanthaniden^[103] und frühen Übergangsmetallen.^[104] Bei den Hauptgruppenelementen sind nur wenige Beispiele, wie die Insertion in eine Al–R- oder Ga–R-Bindung bekannt.^[105] Die einzigen Beispiele bei denen von eine Insertion eines Carbodiimids in eine P–X-Bindung berichtet wird stammen von Cavell. Er berichtete 1990 unter anderem von der Reaktion eines Carbodiimides mit (CF₃)₂PCl₃, welche durch die Insertion des Carbodiimids in eine P–Cl-Bindung zu einer sechsfach koordinierten Phosphorspezies führte.^[106] Es sind jedoch keine Beispiele für eine Insertion eines Carbodiimids in eine As–C-Bindung bekannt.

Um die Reaktivität des Aminophosphinidenkomplexes [iPrNHP{W(CO)₅}₂] (**2a**) mit der des Phosphinidenkomplexes **1a** zu vergleichen, wurde dieser ebenfalls mit DIC und DCC zur Reaktion gebracht. Auch hier findet bei Raumtemperatur erstmal keine Reaktion statt. Erst nachdem die Reaktionslösung für einige Zeit auf über 100°C erhitzt wurde konnte eine Farbänderung von rot zu braun beobachtet werde. Nach dem Einengen der Lösung und Lagerung bei -28°C konnten die in Gleichung (36) gezeigten Verbindungen **22** und **23** isoliert werden. Die erzielten Ausbeuten sind im Vergleich zur Reaktion von **1a** mit DCC und DIC um einiges höher (Ausbeuten: **22**: 55%, **23**: 27%, **1a**+DCC: 22% **1a**+DIC: 9%) was

darauf zurück zu führen ist, dass bei diesen Temperaturen noch keine Thermolysereaktionen von **2a** zu beobachten sind, welche bei der Reaktion mit **1a** als Konkurrenzreaktionen auftreten.



Auch bei der Reaktion des Aminophosphinidenkomplexes **2a** mit den Carbodiimiden tritt eine Insertion in die P–N-Bindung auf und es bilden sich die Diazaphosphetkomplexe **22** und **23**. Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt für **22** ein Singulett bei $\delta = 306.5$ ppm ($^1J_{\text{PW}} = 189$ Hz) und für **23** ein Singulett bei $\delta = 309.1$ ppm ($^1J_{\text{PW}} = 188$ Hz). Diese Werte liegen im selben Bereich wie die Werte der bei der Reaktion mit **1a** entstandenen Diazaphosphetkomplexe (**21a**: 298.8 ppm bzw. **VII**: 297.7 ppm).

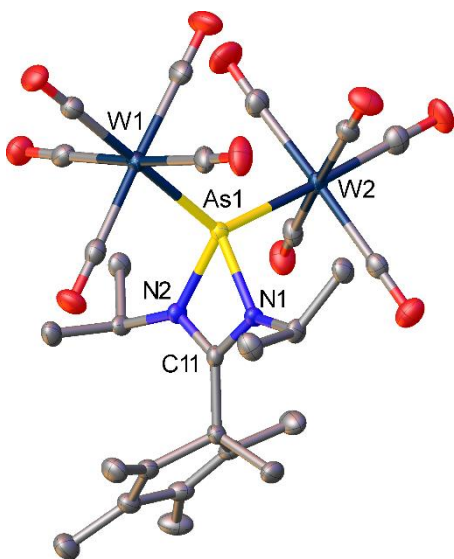


Abbildung 34: Molekülstruktur von Verbindung **21b** im Festkörper. An Kohlenstoffatome gebundene H-Atome wurden aufgrund der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: As1-W1 2.6061(4), As1-W2 2.6338(5), As1-N1 1.959(4), As1-N2 1.934(3), N1-C11 1.334(4), C11-N2 1.335(5); W1-As1-W2 127.20(2), N1-As1-N2 66.21(13), As1-N1-C11 93.5(2), N1-C11-N2 105.6(3), C11-N2-As1 94.6(2).

Die Molekülstruktur von **21b** ist in Abbildung 34 gezeigt. Das zentrale Strukturmotiv stellt der Vierring dar, der aus einem Arsenatom und dem Amidinato-Liganden gebildet wird. Der

Vierring ist planar, wie anhand der Winkelsumme von 360° ersichtlich ist. Die As–N-Bindungs-längen liegen mit 1.959(4) Å bzw. 1.934(3) Å im Bereich einer verlängerten Einfachbindung.

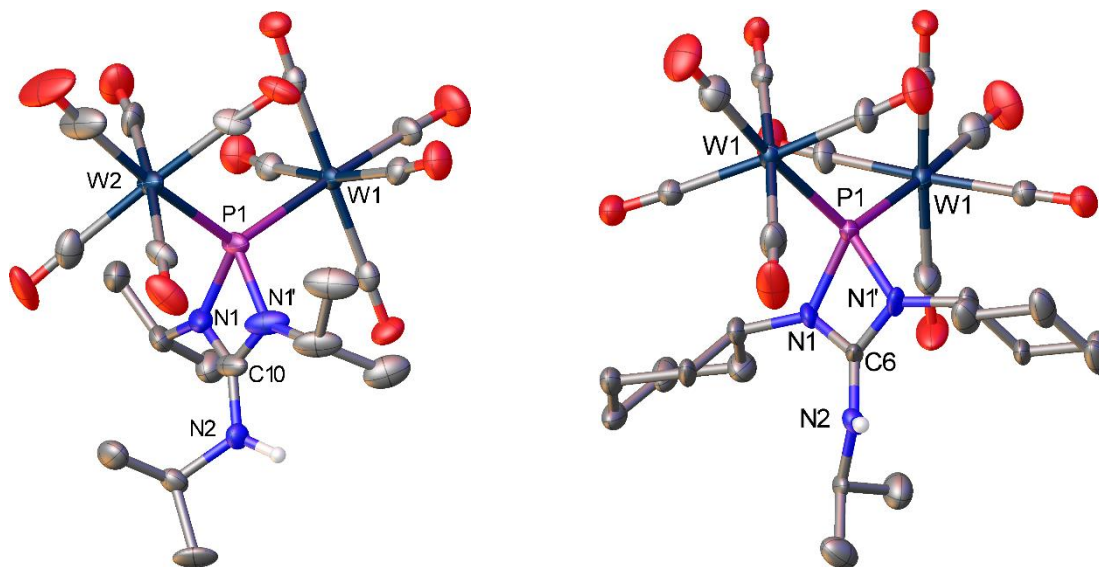
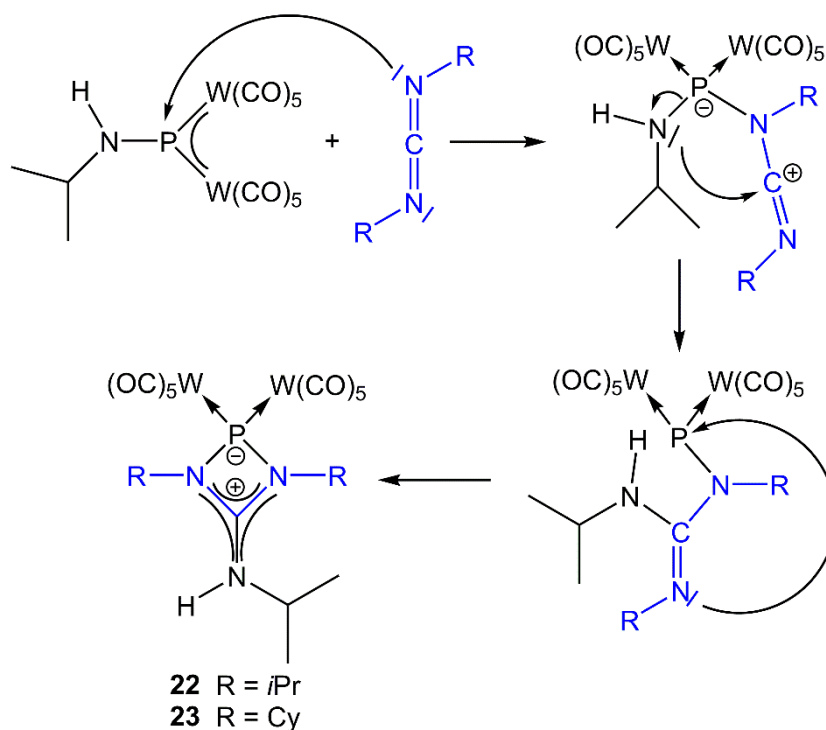


Abbildung 35: Molekülstruktur von Verbindung **22** (links) und Verbindung **23** (rechts) im Festkörper. An Kohlenstoffatome gebundene H-Atome wurden aufgrund der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **22**: P1–W1 2.5359(14), P1–W2 2.5222(14), P1–N1 1.806(4), N1–C10 1.333(6), C10–N2 1.362(9), W1–P1–W2 123.32(6), N1–P1–N1' 70.8(2), P1–N1–C10 92.9(3), N1–C10–N1' 103.4(5); **23**: P1–W1 2.5128(9), P1–N1 1.790(5), N1–C6 1.346(7), C6–N2 1.410(12), W1–P1–W1' 123.75(7), N1–P1–N1' 72.1(2), P1–N1–C6 92.5(4), N1–C6–N1' 102.9(6).

Die in Abbildung 35 aufgeführten Molekülstrukturen von **22** und **23** weisen ebenfalls einen planaren Vierring als zentrales Strukturmotiv auf. Die Winkelsumme in beiden Vierringen beträgt 360° . Bei den Verbindungen **22** und **23** fand eine Wanderung des Amin-Restes vom Phosphoratom zum Kohlenstoff des Carbodiimids statt. Die N–C-Bindungslängen, die im Bereich zwischen einer Einfach- und einer Doppelbindung liegen (**22**: N1–C10 1.333(6) Å, C10–N2 1.362(9) Å, **23**: N1–C6 1.346(7) Å, C6–N2 1.410(12) Å) deuten darauf hin, dass sich ein chelatisierender Guanidinato-Ligand gebildet hat.

In Schema 23 ist der vorgeschlagene Reaktionsverlauf für die Reaktion von **2a** mit Carbodiimiden gezeigt. Als erstes findet ein nukleophiler Angriff des freien Elektronenpaares des Stickstoffatoms am Phosphoratom des Aminophosphinidenkomplexes statt und es wird ein Lewis-Säure/Base-Addukt gebildet. Im Anschluss findet eine Wanderung der

*i*PrNH-Gruppe zum Kohlenstoffatom des Carbodiimids statt und es bildet sich wieder ein Aminophosphinidenkomplex als Intermediat, welcher intramolekular vom zweiten Stickstoffatom nukleophil angegriffen wird, was zur Knüpfung einer neuen P–N-Bindung führt.



Schema 23: Vorgeschlagener Reaktionsverlauf für die Reaktion von $[\text{iPrNHP}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ **2a** mit Carbodiimiden.

Dieser Reaktionsverlauf kann auch auf die Reaktion der Carbodiimide mit den Pentelidenkomplexen **1a/b** übertragen werden. Von der Arbeitsgruppe um Barry wurden Berechnungen zu einem ähnlichen Reaktionsmechanismus angestellt, bei dem ein Carbodiimid in eine Al–Me- oder eine Al–NMe₂-Bindung insertiert.^[107] Um den oben vorgeschlagenen Mechanismus zu bestätigen, wurden von Alexey Timoshkin theoretische Rechnungen für die Reaktion von **1a/b** mit Carbodiimiden durchgeführt.^[102] Die Rechnungen haben ergeben, dass die Bildung von **21a** und **21b** in beiden Fällen exotherm ist (um 94 kJ mol^{−1} (**21b**) bzw. 109 kJ mol^{−1} (**21a**)). Daraus ergibt sich die Frage, warum bei Raumtemperatur keine Reaktion zu beobachten ist. Dies kann durch das Energieprofil dieser Reaktion, das in Abbildung 36 gezeigt ist, beantwortet werden. Es ist deutlich zu erkennen,

dass die Reaktion von **1a** mit DIC über ein energetisch hochliegendes Addukt verläuft (51 kJ mol⁻¹). Für die Reaktion von **1b** mit DIC konnte kein stabiles Addukt berechnet werden. Solche energetisch hochliegende Addukte erfordern hohe Aktivierungsenergien, also hohe Reaktionstemperaturen. Auch die Bildung der Intermediate **int21a** und **int21b** verläuft endotherm (12 bzw. 22 kJ mol⁻¹) und benötigt somit ebenfalls hohe Reaktionstemperaturen.

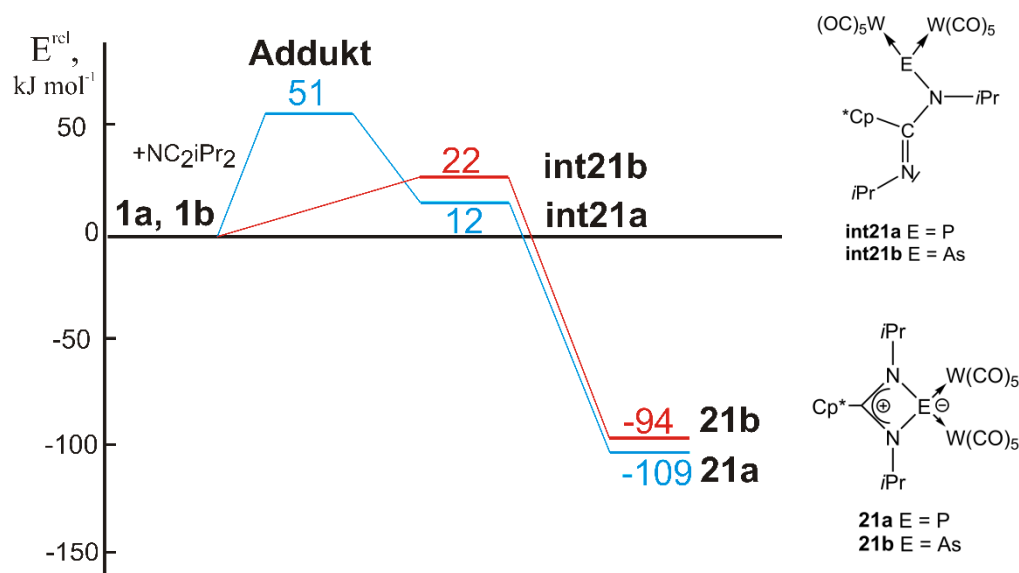


Abbildung 36: Energieprofil für die Reaktion von **1a/b** mit DIC in der Gasphase.

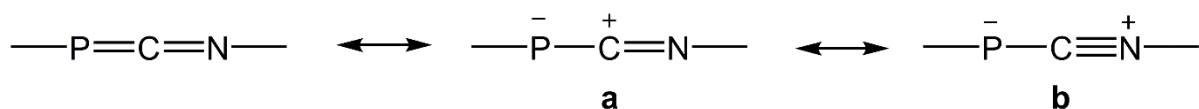
Tabelle 2: Die Reaktionsenergie ΔE°_0 , die Standardenthalpie ΔH°_{298} und die Gibbs-Energie sind in kJ mol⁻¹ und die Standardentropie ΔS°_{298} in J mol⁻¹ K⁻¹ für Gasphasen Prozesse berechnet. Die Rechnungen wurden auf dem B3LYP/def2-SVP Niveau durchgeführt.

Reaktion	ΔE°_0	ΔH°_{298}	ΔS°_{298}	ΔG°_{298}
1a + CN_2iPr_2 = 21a	-108.8	-94.9	-253.8	-19.2
1b + CN_2iPr_2 = 21b	-94.4	-81.9	-255.3	-5.8
1a + CN_2iPr_2 = Addukt	51.3	60.8	-230.6	129.6
1a + CN_2iPr_2 = int21a	12.4	22.7	-269.0	102.9
1b + CN_2iPr_2 = int21b	21.8	31.1	-271.9	112.2

3.4.2. Reaktivität gegenüber dem Di-tert.-butylcarboimidophosphen



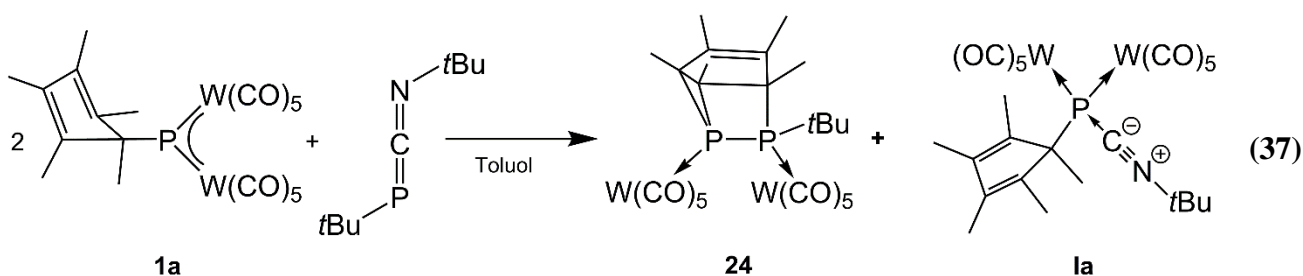
Durch die Ergebnisse inspiriert, die bei der Reaktion der Pentelidenkomplexe mit Carbodiimiden erhalten wurden, sollte auch die Reaktivität gegenüber Carboimidophosphenen untersucht werden. Diese unterscheiden sich von den Carbodiimiden nur durch den Austausch eines Stickstoffatoms mit einem Phosphoratom. Das erste Carboimidophosphen oder auch 1,3-Phosphaazaallen wurde 1980 von Appel dargestellt. Die sterische Hinderung der Reste war jedoch nicht groß genug, weswegen nur die Dimerisierungsprodukte, die 2,4-Diimino-1,3-diphosphetane erhalten wurden.^[108,109] Das erste stabile Carboimidophosphen, das Di-tert.-butylcarboimidophosphen ($t\text{BuP}=\text{C}=\text{N}t\text{Bu}$), wurde 1982 von Kolodiaznyi dargestellt.^[110] Aufgrund der Stabilität und der Reinheit des Produktes, es kann unter vermindertem Druck bei 65°C destilliert werden, wurde das Di-tert.-butylcarboimidophosphen für die weiteren Untersuchungen verwendet. In Schema 24 sind drei Resonanzstrukturen der Carboimidophosphene gezeigt. Das Vorliegen der Formen **a** und **b** kann anhand von spektroskopischen Daten nachgewiesen werden. So wird in den IR Spektren der Carboimidophosphene eine starke IR Bande im Bereich zwischen 1830 und 1915 cm⁻¹ gefunden, für die große Anteile der Formen **a** und **b** verantwortlich sind. Auch der Bereich der chemischen Verschiebung der ³¹P-NMR-Signale von -64 ppm bis -135 ppm spricht für die Anteile der Formen **a** und **b**, da eine solche Hochfeldverschiebung für niedrig koordinierte Phosphoratome ungewöhnlich ist. Normalerweise treten die Signale für niedrig koordinierte Phosphoratome im Bereich zwischen 200 bis 500 ppm auf.^[109]



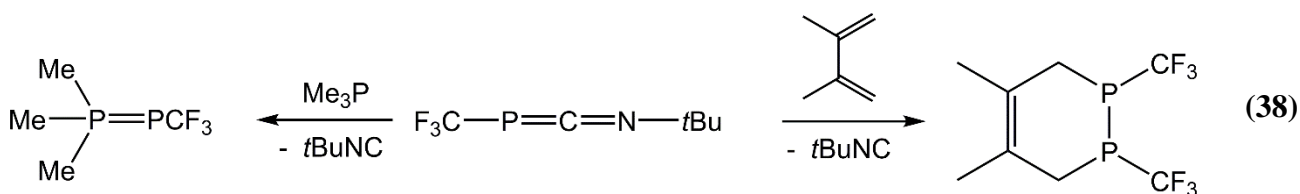
Schema 24: Drei mögliche Resonanzstrukturen der Carboimidophosphene.

Die Reaktion des Phosphinidenkomplexes **1a** mit dem Di-tert.-butylcarboimidophosphen, ist in Gleichung (37) abgebildet. Die Reaktion läuft im Gegensatz zu den Reaktionen mit den Carbodiimiden schon bei -78°C ab, was anhand einer Farbänderung von blau nach rotorange

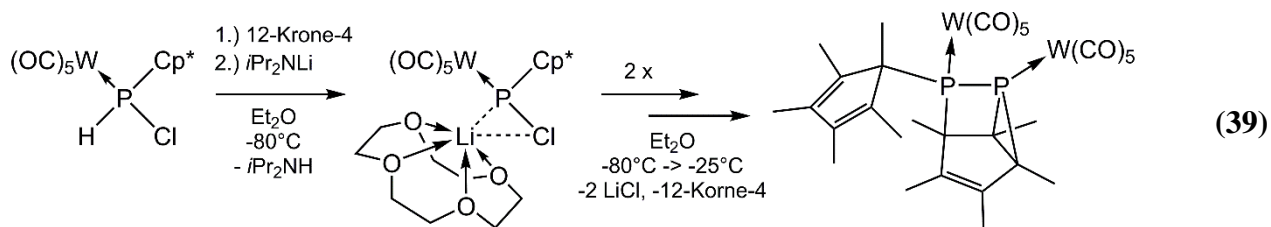
beobachtet werden konnte. Bei dieser Reaktion entstanden zwei Produkte, zum Einen das Lewis-Säure/Base-Addukt (**1a**) das bereits aus der Reaktion von **1a** mit *t*BuNC bekannt ist (siehe Schema 13) und zum Anderen entstand Verbindung **24**. Durch die Änderung der Stöchiometrie der Reaktionspartner kann das Verhältnis beider Verbindungen beeinflusst werden. Setzt man **1a** und das Carboimidophosphen im Verhältnis 2:1 ein, so erhält man laut ³¹P-NMR-Spektroskopie der Reaktionslösung beide Verbindungen im Verhältnis 1:1. Gibt man einen Überschuss an Carboimidophosphen zu, so führt das zu einem höheren Anteil von Verbindung **24**. Die Bildung des Adduktes (**1a**) kann aber auch bei einem sehr hohen Überschuss an Di-*tert*.-butylcarboimidophosphen nicht unterdrückt werden. Es ist jedoch möglich, beide Verbindungen durch Säulenchromatographie voneinander zu trennen, wobei **1a** Anzeichen von Zersetzung auf der Säule zeigt, was zur Minderung der Ausbeute führt.



Bei der Reaktion von **1a** mit dem Carboimidophosphen wird ein Fragment *t*BuNC abgespalten und das formal 'freie' Phosphiniden '*t*BuP' reagiert mit Komplex **1a** zu Verbindung **24** weiter, das abgespaltene *t*BuNC reagiert mit noch vorhandenem **1a** zu dem Lewis-Säure/Base-Addukt (**1a**). Die Abspaltung eines Isonitrils von einem Carboimidophosphen wurde schon öfters beobachtet. Als Beispiele seien die in Gleichung (38) gezeigten Reaktionen genannt.^[109]



Verbindung **24** stellt eine P-C-Käfigverbindung dar, die sich vermutlich durch eine intramolekulare [2+2]-Cycloaddition eines Cp*-Restes und eines intermediär gebildeten Diphosphens $[\text{W}(\text{CO})_5\text{Cp}^*\text{P}=\text{PrBuW}(\text{CO})_5]$ geformt hat. Eine isostrukturelle Verbindung wurde von Streubel dargestellt, mit dem Unterschied, dass die tert.-butylgruppe in **24** durch einen Cp*-Rest ausgetauscht ist.^[111] Die Gruppe um Streubel ging bei der in Gleichung (39) gezeigten Reaktion von einem Chlorphosphankomplex aus, der durch die Zugabe von Lithiumdiisopropylamid deprotoniert wird, wobei bei -80°C ein Li/Cl-Phosphinidenoidkomplex entsteht. Durch Erwärmen auf -25°C wird LiCl abgespalten und es entsteht intermediär ein terminaler Phosphinidenkomplex. Dieser reagiert wiederum mit sich selbst zu einem Diphosphen, welches über eine Cycloaddition mit einem Cp*-Rest ebenfalls zu einer P-C-Käfigverbindung reagiert.



Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **24** (Abbildung 37) zeigt ein charakteristisches AB-Spin-System mit zwei Dubletts bei $\delta = 51.9 \text{ ppm}$ ($^1J_{\text{PP}} = 146 \text{ Hz}$, $^1J_{\text{PW}} = 229 \text{ Hz}$) und $\delta = -115.8 \text{ ppm}$ ($^1J_{\text{PP}} = 146 \text{ Hz}$, $^1J_{\text{PW}} = 229 \text{ Hz}$).

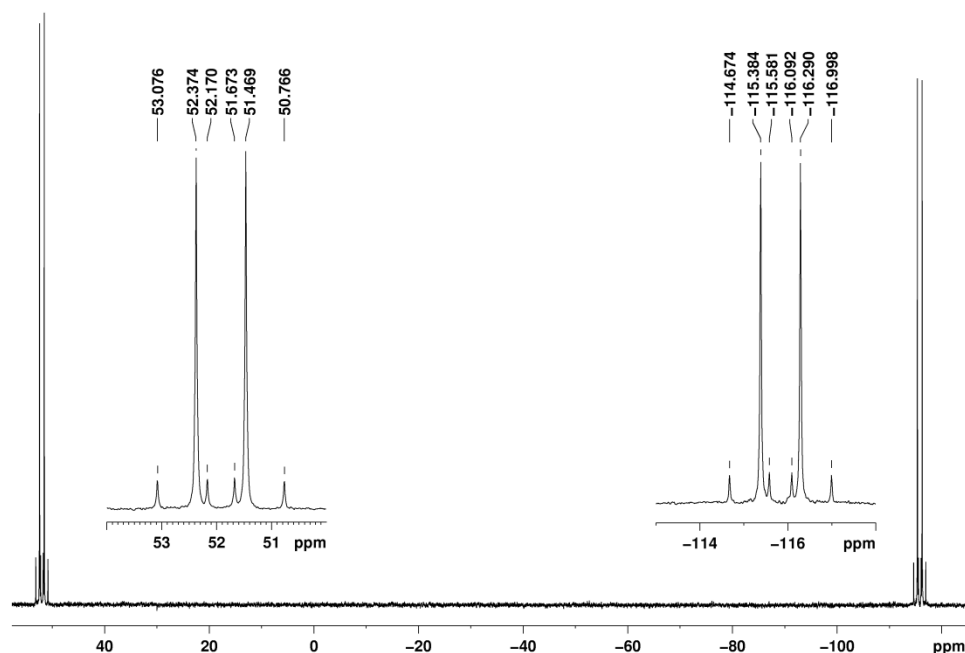


Abbildung 37: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (CD_2Cl_2 , 162 MHz, 27°C) von Verbindung **24**.

Das Massenspektrum von **24** weist nur den Molekülionenpeak bei $m/z = 902.4$ mit dem erwarteten Isotopenmuster auf. Es können ebenfalls Peaks für eine Abspaltung eines Cp^* -Fragmentes und eines CO-Liganden beobachtet werden.

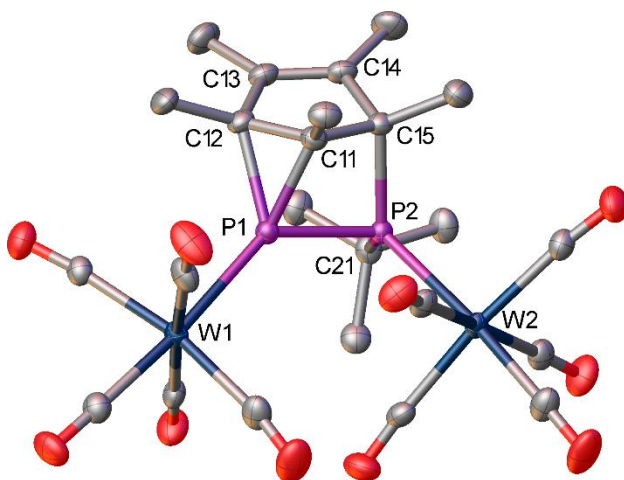
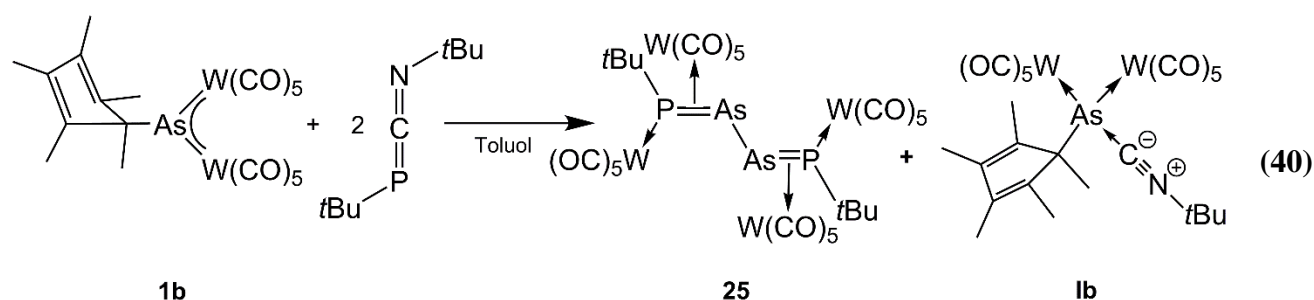


Abbildung 38: Molekülstruktur von Verbindung **24** im Festkörper. Die an Kohlenstoffatome gebundenen H-Atome wurden aufgrund der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1-W1 2.5407(8), P2-W2 2.5703(7), P1-P2 2.1953(10), P1-C11 1.895(3), P1-C12 1.934(3), P2-C15 1.940(3), C13-C14 1.334(4); C11-P1-C12 46.04(13), C12-C11-P1 68.37(16), P1-C12-C11 65.60(15).

Die Molekülstruktur von Verbindung **24** ist in Abbildung 38 gezeigt. Der P–P-Abstand ist mit 2.1953(10) Å etwas verkürzt, was aufgrund der sterisch anspruchsvollen Reste an den Phosphoratomen eher ungewöhnlich ist. Dies wurde aber auch bei anderen Käfigverbindungen schon beobachtet.^[112] Die P–C-Abstände sind mit 1.895(3) Å, 1.934(3) Å und 1.940(3) Å etwas verlängert. Diese Aufweitung ist bei der P2–C15-Bindung besonders ausgeprägt und kann auf den sterisch anspruchsvollen tert.-Butylrest zurückgeführt werden.

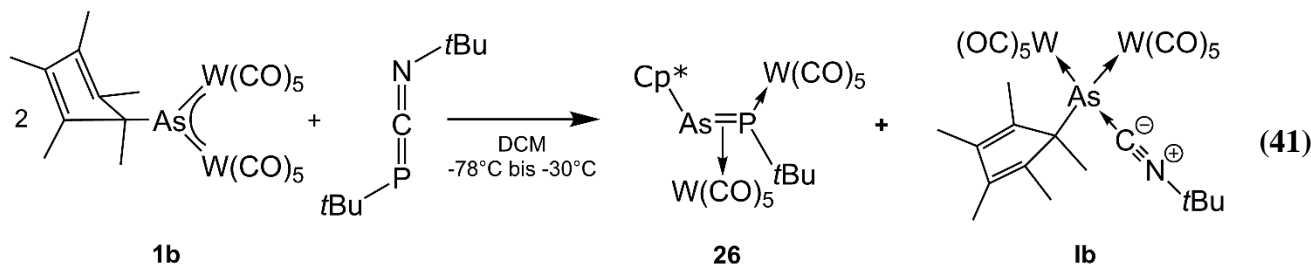
Führt man die Reaktion des Carboimidophosphens mit dem Arsinidenkomplex **1b** unter denselben Bedingungen wie weiter oben beschrieben durch, so können auch hier (wie in Gleichung (40) gezeigt) zwei Produkte erhalten werden, wovon **1b** wiederum ein Lewis-Säure/Base-Addukt darstellt. Bei Verbindung **25** handelt es sich um ein Butadienderivat, das sich aus zwei $t\text{BuP}=\text{As}$ -Einheiten zusammensetzt, die über die beiden Arsenatome miteinander verknüpft sind. Ein $\text{W}(\text{CO})_5$ -Fragment wird jeweils von einem Phosphoratom koordiniert. Zusätzlich sind die $\text{P}=\text{As}$ -Doppelbindungen jeweils η^2 an weitere $\text{W}(\text{CO})_5$ -Einheiten koordiniert. Diese Verbindung stellt den ersten Vertreter für diesen Strukturtyp dar. Eine Trennung beider Verbindungen lässt sich aufgrund der unterschiedlichen Löslichkeit bewerkstelligen, da Verbindung **25** vor dem Lewis-Säure/Base-Addukt (**1b**) aus der Lösung ausfällt.



Im ^{31}P -NMR-Spektrum von Verbindung **25** kann nur ein Singulett bei $\delta = 77.7$ ppm detektiert werden. Das ist eher verwunderlich, da Arsaphosphene im ^{31}P -NMR-Spektrum Signale zeigen, die stark tieffeldverschoben sind und im Bereich von 500 bis 700 ppm auftreten.^[113] Eine andere Verbindung, bei der die $\text{P}=\text{As}$ -Doppelbindung η^2 an ein $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$ -Fragment koordiniert, zeigt jedoch ebenfalls ein ^{31}P -NMR-Signal bei 62.4 ppm, was mit dem beobachteten Wert von **25** übereinstimmt.^[117] Man kann also schlussfolgern, dass es durch die Koordination der $\text{As}=\text{P}$ -Doppelbindung an ein Übergangsmetall-Fragment zu einer Hochfeldverschiebung des Phosphorsignals kommt. Im ^1H -NMR-Spektrum wird bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 1.46$ ppm das für die tert.-Butylgruppe erwartete Dublett beobachtet. Die Aufspaltung von 17 Hz resultiert aus der 3J -Kopplung zum Phosphoratom. Mit Hilfe eines FD Massenspektrums kann der Molekülionenpeak von **25** bei $m/z = 1621.1$ nachgewiesen werden. Bei $m/z = 1267.8$ und 1241.8 finden sich ebenfalls Peaks, die durch die Abspaltung eines $\text{W}(\text{CO})_5$ -Fragmentes mit einem bzw. zwei CO-Liganden zustande kommen.

Um den Reaktionsverlauf aufzuklären, wurde die gleiche Reaktion erneut durchgeführt, mit dem Unterschied, dass die Reaktionslösung nicht auf Raumtemperatur sondern nur auf -28°C erwärmt wurde (siehe Gleichung (41)). Auch bei dieser Reaktion konnte das Lewis-Säure/Base-Addukt (**1b**) erhalten werden. Zusätzlich entstand auch noch Verbindung **26** welche eine Vorstufe von Verbindung **25** darstellt. Da Verbindung **26** nur bei tiefen Temperaturen stabil ist, erfolgte die Aufreinigung mit Hilfe einer Säulenchromatographie bei -30°C , wobei Verbindung **26** in Form einer orangeroten Bande isoliert werden konnte. Nach dem Einengen des Lösungsmittels bei -30°C konnten Kristalle von Verbindung **26** erhalten werden. Es handelt sich auch hier um ein Arsaphosphen, das an zwei $\text{W}(\text{CO})_5$ -Einheiten

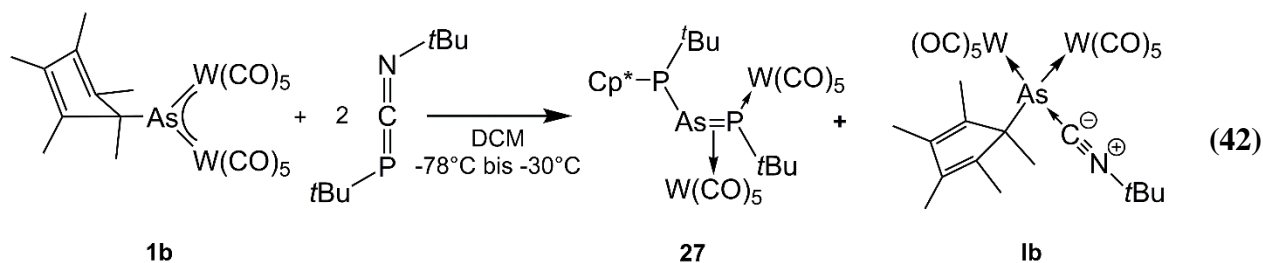
koordiniert, jedoch ist hier anstelle einer zweiten Arsaphosphen-Einheit noch ein Cp*-Rest an das Arsenatom gebunden.



Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum beobachtet man ein breites Signal bei 58.1 ppm. Verfolgt man den Reaktionsverlauf mit Hilfe temperaturabhängiger ^{31}P -NMR-spektroskopischer Untersuchungen so wird schon bei -80°C ein Singulett bei 47.4 ppm mit einer Wolfram-Phosphor-Kopplung von 48 Hz und 203 Hz beobachtet. Beim Erwärmen in 20°C -Schritten kann man eine Verbreiterung des Signals einhergehend mit einer Tieffeldverschiebung beobachten. Auffällig sind bei den ^{31}P -NMR-Spektren von Verbindung **25** und **26** vor allem die geringen Kopplungskonstanten zwischen Wolfram und Phosphor von 48 Hz bzw. 15 Hz und 24 Hz, die vermutlich durch die Koordination der As=P-Doppelbindung an das $\text{W}(\text{CO})_5$ -Fragment zustande kommt. Auch bei Verbindung **26** kann eine Hochfeldverschiebung des ^{31}P -NMR-Signals, im Vergleich zu nicht koordinierenden Phosphaarsenen, beobachtet werden.

Um den Einfluss der Stöchiometrie auf die Reaktion zwischen **1b** und dem Carboimidophosphen zu untersuchen, wurde das Carboimidophosphen im Überschuss eingesetzt. Lässt man die Reaktion auf Raumtemperatur erwärmen, werden wieder die Produkte **Ib** und **25** erhalten, wobei die Ausbeute von **25** etwas erhöht ist. Erwärmt man die Reaktionslösung jedoch nur auf -28°C , so kann nach einigen Tagen Verbindung **27** erhalten werden (Gleichung (42)). Diese Reaktion läuft jedoch nicht quantitativ ab und es bildet sich neben **27** eine Vielzahl von weiteren Produkten, darunter **Ib**, **26** und kleine Mengen von **25**. Durch längere Lagerung kann der Anteil von Verbindung **26** reduziert werden. Der Versuch, Verbindung **27** mit Hilfe einer präparativen Dünnschichtchromatographie zu isolieren war nur zum Teil erfolgreich. Es war zwar möglich die Verbindungen **Ib**, **25** und **26** abzutrennen, jedoch war in der Fraktion von **27** noch eine weitere Verbindung enthalten, was sich anhand

des ^{31}P -NMR-Spektrums gezeigt hat. Im ^{31}P -NMR-Spektrum konnten Verbindung **27** zwei Dubletts bei 81.4 ppm und 67.9 ppm mit $^2J_{\text{PP}} = 110$ Hz zugeordnet werden. Nur das Phosphorsignal bei 81.4 ppm zeigt zusätzlich eine Kopplung zu zwei Wolframatomen mit einer jeweiligen Kopplungskonstante von 33 Hz bzw. 223 Hz. Neben den Signalen von **27** treten auch bei 77.0 ppm weitere Signale auf, die jedoch nicht zugeordnet werden können. Auch der Versuch, Verbindung **27** durch unterschiedliche Löslichkeit zu isolieren, war nicht erfolgreich, so konnte zwar ein Feststoff mit Verbindung **27**, der zum Teil kristallin war, erhalten werden. Es hat sich jedoch gezeigt, dass im ^{31}P -NMR-Spektrum des Feststoffes ebenso wie im ^1H -NMR-Spektrum neben den Signalen von **27** wiederum bei der gleichen chemischen Verschiebung Signale auftreten, wie sie bereits bei der durch Dünnschichtchromatographie erhaltene Fraktion beobachtet wurden. Im FD Massenspektrum konnten allerdings nur der Molekülionenpeak von **27** bei m/z 1033.8 und ein weiterer Peak bei m/z 1005.9 beobachtet werden, der die Abspaltung eines CO-Liganden zeigt.



Bei Verbindung **27** handelt es sich, wie bei Verbindung **26**, um ein Arsaphosphen, bei dem formal eine Insertion des ‘freien‘ Phosphinids $t\text{BuP}$ in die $\text{As}-\text{C}$ -Bindung stattgefunden hat.

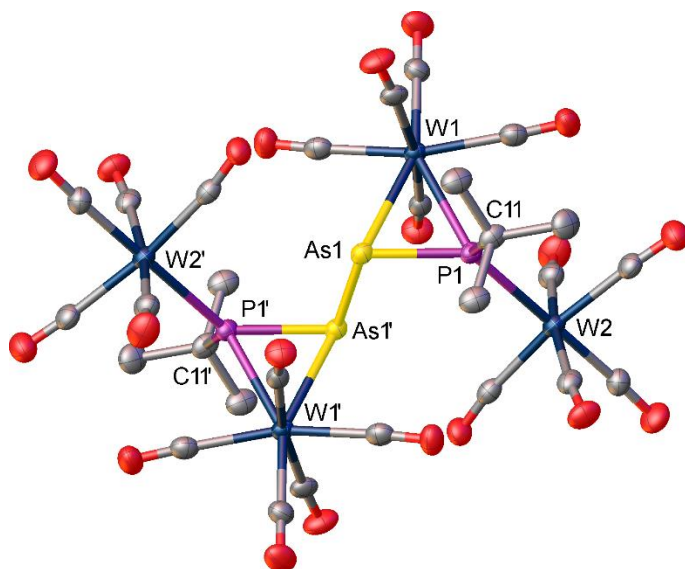


Abbildung 39: Molekülstruktur von Verbindung **25** im Festkörper. Die an Kohlenstoffatome gebundenen H-Atome wurden aufgrund der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1-W1 2.6564(15), P1-W2 2.6202(14), P1-As1 2.2581(13), As1-W1 2.7262(6), As1-As1' 2.4241(10); W1-P1-As1 63.60(4), P1-As1-W1 63.60(4), As1-W1-P1 49.59(3), P1-As1-As1' 99.93(5).

In Abbildung 39 ist die Molekülstruktur von Verbindung **25** im Festkörper gezeigt. Das zentrale Strukturmotiv stellt hier, wie weiter oben schon erwähnt, das planare Butadienartige Gerüst aus P1'As1'As1P1 dar, wobei die As–As-Bindungsabstände mit 2.424(1) Å im Bereich einer Einfachbindung liegen, wie auch anhand des As–As-Abstandes bei [(SiMe₃)₂As–As(SiMe₃)₂] mit 2.458(1) Å zu sehen ist.^[114] Der As–P-Abstand liegt mit 2.2581(13) Å im Bereich zwischen einer Doppel- und einer Einfachbindung, wie ebenfalls beim Vergleich mit den Verbindungen [Mes*P=AsCH(SiMe₃)₂] (As–P 2.125(1) Å)^[113] und [tBu₆As₂P₆] (As–P 2.361(2) Å bzw. 2.350(3) Å)^[115] zu erkennen ist. Diese beobachtete Aufweitung ist auf die Koordination der Doppelbindung an das W(CO)₅-Fragment zurückzuführen. Eine solche Bindungsverlängerung wurde auch bei weiteren Phosphaarsametalacyclopropankomplexen beobachtet, bei denen ein Metallfragment über eine As=P-Doppelbindung koordiniert wird.^[116] Als ein Beispiel sei der Platinkomplex [Pt(PPh₃)₂{ η^2 -(CpFeC₅H₄)As=P(Mes*)}] von Roesky genannt, der auch einen As–P-Abstand von 2.289(3) Å aufweist.^[117]

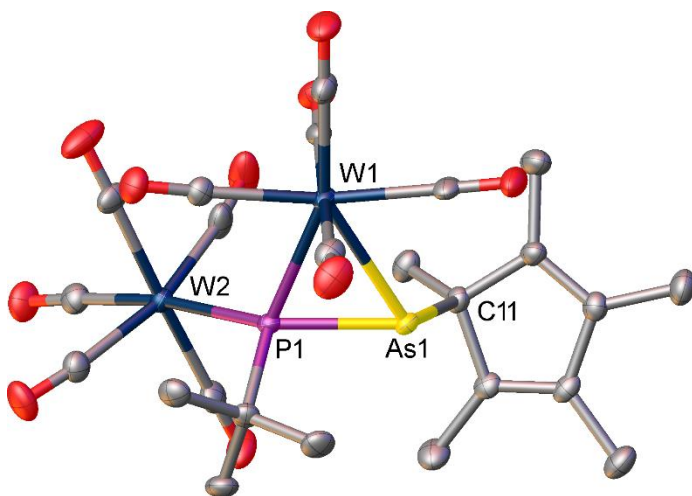


Abbildung 40: Molekülstruktur von Verbindung **26** im Festkörper. Die an Kohlenstoffatome gebundenen H-Atome wurden aufgrund der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1–W1 2.6271(7), P1–W2 2.6371(7), P1–As1 2.2663(7), As1–W1 2.7883(3), As1–C11 2.061(3); As1–P1–W1 69.02(2), P1–W1–As1 49.37(2), W1–As1–P1 61.61(2).

Bei Verbindung **26** tritt genau wie bei Verbindung **25** ein Dreiring aus P1, As1 und W1 auf (siehe Abbildung 40). Die As–P-Bindung weist mit 2.2663(7) Å, verglichen mit einer Doppelbindung, wiederum eine Aufweitung auf. Auch die übrigen Bindungslängen stimmen beinahe mit denen von **25** überein. Die einzige Besonderheit stellt die besonders lange As1–C11-Bindung dar, die mit 2.061(3) Å eher eine Ausnahme darstellt. Diese lange As–C-Bindung lässt sich vermutlich anhand der Abstoßung des Cp*-Restes durch die W(CO)₅-

Gruppen erklären und liefert auch den ersten Hinweis für den Reaktionsverlauf von Verbindung **26** zu **25**.

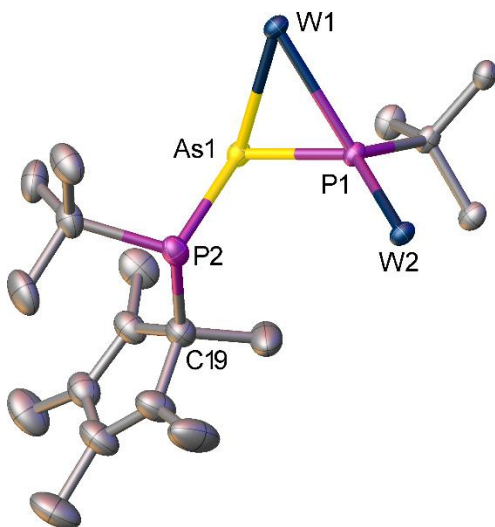


Abbildung 41: Molekülstruktur von Verbindung **27** im Festkörper. Die an die Wolframatom gebundenen CO-Liganden und die an Kohlenstoffatome gebundenen H-Atome wurden aufgrund der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1-W1 2.6303(16), P1-W2 2.6153(16), P1-As1 2.2647(17), As1-P2 2.352(2), As1-W1 2.7533(8), P2-C19 1.935(9); P1-As1-W1 62.33(5), As1-W1-P1 49.69(4), W1-P1-As1 67.98(5).

Verbindung **27** zeigt ebenfalls das Strukturmotiv eines Phosphaarsametalacyclopropan. Auch hier sind die Bindungslängen beinahe identisch zu denen von Verbindung **25** und **26**. Durch die Insertion des *t*BuP-Fragments in die As–C-Bindung hat sich eine neue As–P- und P–C-Bindung gebildet. Der Bindungsabstand von As1-P2 entspricht mit 2.352(2) Å einer As–P-Einfachbindung. Die Bindung P2-C19 stellt mit 1.935(9) Å eine etwas verlängerte Einfachbindung dar.

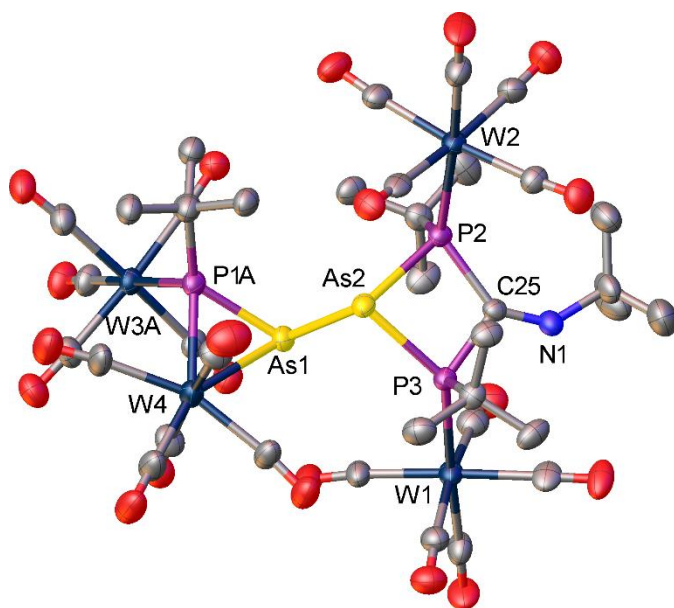


Abbildung 42: Molekülstruktur von Verbindung **28** im Festkörper. Die an die Kohlenstoffatome gebundenen H-Atome wurden aufgrund der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1A-W3A 2.6566(13), P1A-W4 2.6144(13), P1A-As1 2.2499(14), As1-As2 2.4623(12), As2-P2 2.386(2), As2-P3 2.359(2), P2-C25 1.949(8), P3-C25 1.862(8), C25-N1 1.241(10), P2-W2 2.569(2), P3-W1 2.593(2); P1A-As1-W4 61.93(4), As1-W4-P1A 49.41(3), W4-P1A-As1 68.66(4).

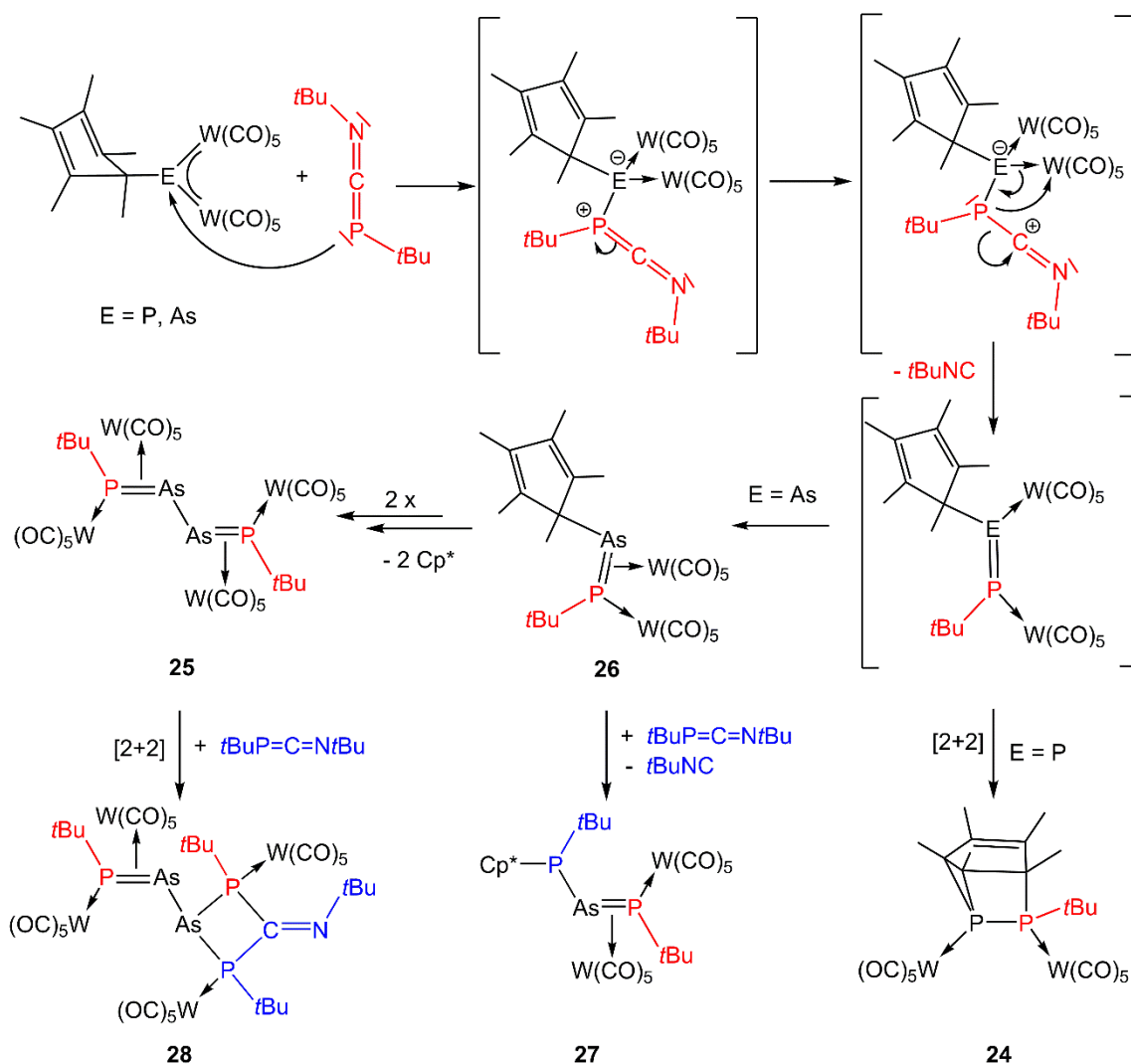
Es stellt sich die Frage, ob es sich bei der As1–P1-Bindung in den Verbindungen **25**, **26** und **27** wirklich um eine, durch die Koordination an das W(CO)₅-Fragment, verlängerte Doppelbindung handelt, oder um eine aufgrund des Ringsystems verkürzte Einfachbindung. Für eine Einfachbindung würde die Hochfeldverschiebung im ³¹P-NMR-Spektrum sprechen.

Bei der Reaktion des Arsinidenkomplexes **1b** mit einem Überschuss an Carboimidophosphen, bei tiefen Temperaturen, konnte einmalig wenige Kristalle von Verbindung **28** erhalten werden (siehe Abbildung 42). Bei dieser Verbindung handelt es sich formal um ein Cycloadditionsprodukt aus **25** und einem Carboimidophosphen. Dabei findet eine Wanderung eines W(CO)₅-Fragmentes und eine [2+2]-Cycloaddition an die As2-P2-Bindung statt. Die Fähigkeit, Cycloadditionsreaktionen einzugehen, spricht dafür, dass es sich bei der As–P-Bindung um eine Doppelbindung und nicht um eine Einfachbindung handelt, wie man anhand der Verschiebung im ³¹P-NMR-Spektrum erwarten würde (siehe oben).

Die Molekülstruktur von Verbindung **28** im Festkörper ist in Abbildung 42 gezeigt. Man kann deutlich den neugebildeten Vierring aus As2-P2-C25-P3 erkennen. Die Bindungsabstände in diesem Vierring liegen im Bereich von Einfachbindungen (As2-P2 2.386(2) Å, As2-P3 2.359(2) Å, P2-C25 1.949(8) Å, P3-C25 1.862(8) Å). Die C25–N1-Bindung stellt mit 1.241(10) Å eine C=N-Doppelbindung dar.

Ein vorgeschlagener Reaktionsverlauf für die Reaktion der Pentelidenkomplexe [Cp*E{W(CO)₅}₂] (E = P, As) mit dem Di-tert.-butylcarboimidophosphen ist in Schema 25 gezeigt. Als erster Schritt wird ein nukleophiler Angriff des Phosphoratoms des Carboimidophosphens an das Pentelatom vorgeschlagen, was zur Bildung eines Lewis-Säure/Base-Adduktes führt. Es war jedoch nicht möglich, eine Adduktbildung im ³¹P-NMR-Spektrum zu beobachten, da selbst bei -80°C schon die Produkte **1a** und **24** bzw. **1b** und **26** vorliegen. Ausgehend von dem Addukt findet eine Wanderung eines W(CO)₅-Fragmentes vom Pentelatom auf das Phosphoratom statt und es wird ein *t*BuNC-Einheit eliminiert, welche mit noch vorhandenem **1a/b** wiederum die Addukte **1a/b** bildet. Nach der Eliminierung der *t*BuNC-Einheit wird ein Diphosphen bzw. ein Arsaphosphen als Intermediat gebildet. Dieses ist jedoch in beiden Fällen nicht stabil und führt im Falle von

E = P über eine [2+2]-Cycloaddition der P=P-Doppelbindung mit einer Doppelbindung des Cp*-Substituenten zur Bildung der Käfigverbindung **24**. Im Falle des Arsaphosphenes findet eine Änderung des Koordinationsmodus des W(CO)₅-Fragmentes von η^1 am Arsen zu η^2 an die As=P-Doppelbindung statt, woraus Verbindung **26** resultiert. Verbindung **26** ist nur bei tiefen Temperaturen stabil. Beim Erwärmen unter Lichteinfluss findet formal eine Abspaltung eines Cp*-Restes und im Anschluss eine Kombination zweier As=PtBu-Fragmente zu Verbindung **25** statt.



Schema 25: Vorgeschlagener Reaktionsverlauf der Reaktion der Pentelidenkomplexe **1a/b** mit Di-tert.-butylcarboimidophosphinen.

Vermutlich wird die As–C-Bindung homolytisch gespalten und es entsteht ein Cp*-Radikal sowie ein $[\eta^2\{\text{W}(\text{CO})_5\text{As}=\text{P}t\text{Bu}\}\text{W}(\text{CO})_5]$ -Radikal, das mit einer zweiten Einheit zu **25**

rekombiniert. Um die Bildung der Radikale nachzuweisen, wurden ESR-Untersuchungen durchgeführt. Bei Raumtemperatur in einem Toluol/DCM-Gemisch konnte sowohl bei Bestrahlung durch UV-Licht als auch ohne kein ESR Signal detektiert werden. Friert man die Lösung jedoch in flüssigem Stickstoff (77 K) ein und bestrahlt die Probe im ESR-Gerät mit UV-Licht, so kann das in Abbildung 43 gezeigte ESR-Spektrum erhalten werden. Als Problem erweist sich jedoch die Tatsache, dass die Signale für das Cp*-Radikal^[118] und das $[\eta^2\{W(CO)_5As=PrBu\{W(CO)_5\}]$ -Radikal im selben Bereich auftreten und daher überlagern. Aus diesem Grund war eine Simulation und eine weitere Auswertung des ESR-Spektrums bis jetzt nicht erfolgreich. Das Auftreten eines Signals bekräftigt jedoch die Annahme, dass die Reaktion über einen radikalischen Mechanismus verläuft.

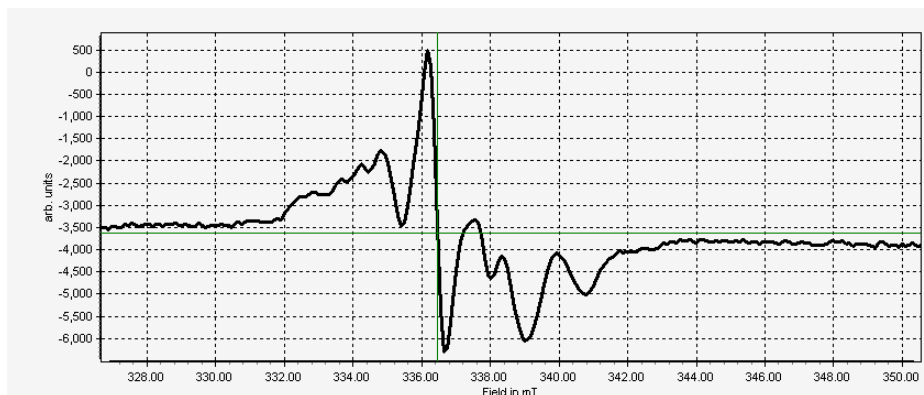


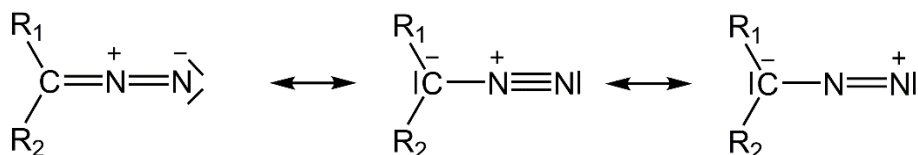
Abbildung 43: ESR Spektrum von Verbindung **26** in Toluol/DCM bei 77 K und Bestrahlung mit UV-Licht (g-Faktor = 2.0049, 9.441 GHz).

Bei der Reaktion von **26** mit einem zweiten Carboimidophosphen bei tiefen Temperaturen wird formal wieder eine *t*BuNC-Einheit abgespalten und es findet eine Insertion eines ‘freien‘ Phosphinidens (*t*BuP) in die As–C-Bindung statt, was zur Bildung von Verbindung **27** führt.

Bei der Umsetzung des Aminophosphinidenkomplexes $[secBuNHP\{W(CO)_5\}_2]$ mit dem Carboimidophosphen findet keine Reaktion statt. Auch nach einigen Tagen Rühren bei Raumtemperatur kann im ^{31}P -NMR-Spektrum immer noch das Signal des Aminophosphinidenkomplexes detektiert werden. Das Carboimidophosphen hat sich in dieser Zeit jedoch vollkommen zersetzt. Dies zeigt, dass der Aminophosphinidenkomplex $[secBuNHP\{W(CO)_5\}_2]$ nicht so bereitwillig reagiert, wie der Phosphinidenkomplex **1a**.

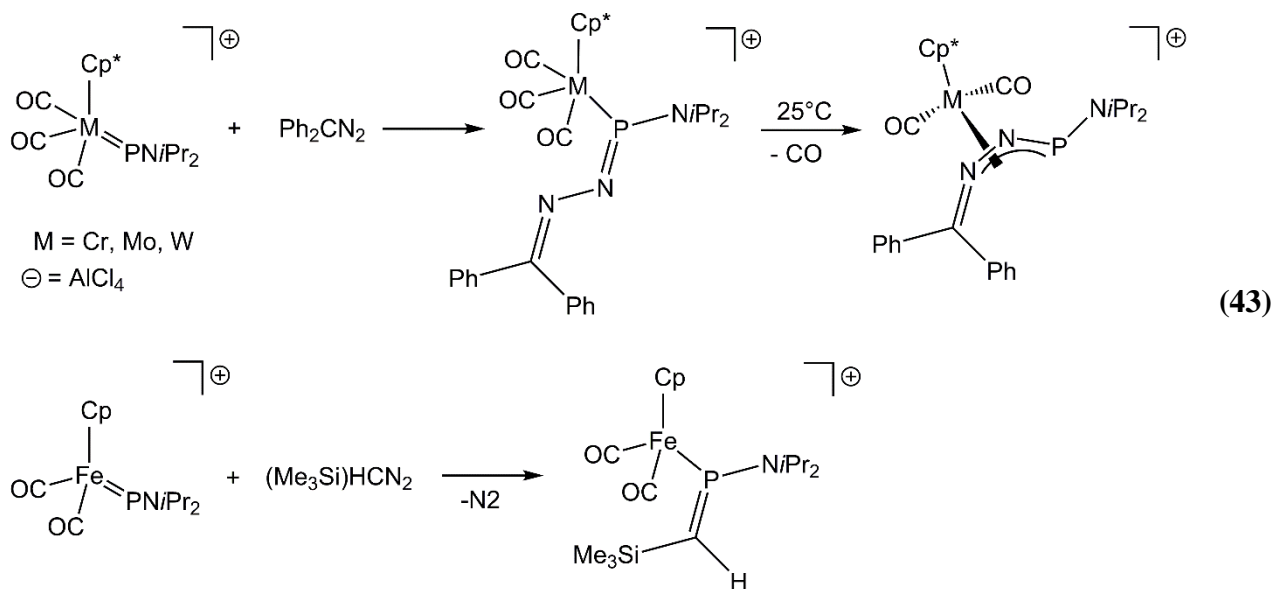
3.4.3. Reaktivität gegenüber Diazoalkanen

Diazoalkane ($RR'C=N=N$) stellen eine hochreaktive Stoffklasse dar, die bei vielen organischen Synthesen Verwendung finden (z.B. bei der Arndt-Eistert-Synthese). Die Diazoalkane finden aber auch, aufgrund der in Schema 26 gezeigten möglichen mesomeren Grenzstrukturen, Verwendung bei [1,3]-dipolaren Cycloadditionen. Dies macht sie ebenfalls im Hinblick auf die Reaktion mit den Pentelidenkomplexen interessant.

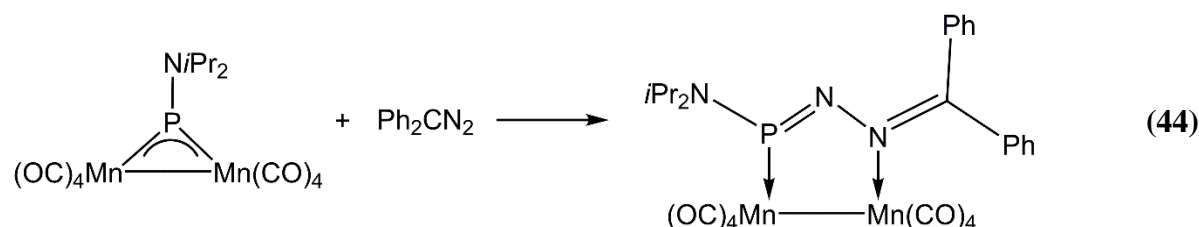


Schema 26: Drei mögliche mesomere Grenzstrukturen der Diazoalkane.

Es sind bisher wenige Reaktionen bekannt, bei denen Diazoalkane mit Pentelidenkomplexen zur Reaktion gebracht wurden. Ein Beispiel stellen die von Carty beschriebenen Reaktionen zwischen Verschiedenen kationischen terminalen Phosphinidenkomplexen und Diazoalkanen dar (Gleichung (43)),^[119] bei denen sowohl η^1 -Phosphadiazadien- und η^3 -Diazaphosphaallen-, als auch η^1 -Phosphaalkenkomplexe gebildet werden.

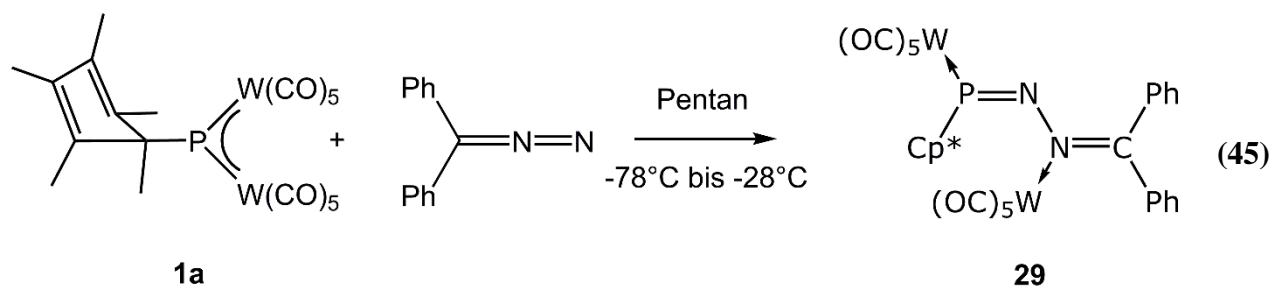


Carty berichtet ebenfalls von den Reaktionen der μ -Phosphinidenkomplexe $[\text{Co}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-dppm})(\mu\text{-PNR}_2)]$ ($\text{NR}_2 = \text{NiPr}_2$, TMP) und $[\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-P}^i\text{NiPr}_2)]$ mit Diazoalkanen. Dabei wurden im Fall der Komplexe $[\text{Co}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-dppm})(\mu\text{-PNR}_2)]$ ($\text{NR}_2 = \text{NiPr}_2$, TMP) ebenfalls Phosphaalkenkomplexe erhalten. Bei der Reaktion von $[\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-P}^i\text{NiPr}_2)]$ mit dem Diphenyldiazomethan wurde, wie in Gleichung (44) zu sehen ist, ein Phosphadiazadien gebildet, das über ein Phosphor- und Stickstoffatom an das $[\text{Mn}_2(\text{CO})_8]$ -Fragment koordiniert.^[120]



Des Weiteren hat die Gruppe um Ruiz die Bildung und die Umlagerung von Phosphadiazadien Komplexen anhand der Reaktion des Phosphiniden-verbrückten Komplexes $[\text{Fe}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\mu\text{-PCy})(\mu\text{-CO})(\text{CO})_2]$ mit Diazoalkanen untersucht.^[121,122]

Löst man den Phosphinidenkomplex **1a** in Pentan und gibt bei -78°C eine Lösung von Diphenyldiazomethan in Pentan zu, so findet ein Farbumschlag von blau nach gelb statt. Beim Erwärmen der Reaktionslösung (-40°C) beginnt schon Verbindung **29** aus der Lösung auszufallen (Gleichung (45)). Bei **29** handelt es sich um ein Phosphadiazadienderivat, das über ein Phosphor und Stickstoffatom an jeweils eine $\text{W}(\text{CO})_5$ -Einheit koordiniert. Verbindung **29** zeigt große Ähnlichkeit zu der von Carty beschriebenen Verbindung (Gleichung (44)), jedoch mit dem Unterschied, dass aufgrund der fehlenden Metall–Metall-Bindung kein Fünfring gebildet wird.



Beim Erwärmen auf Raumtemperatur zersetzt sich Verbindung **29** in unbekannte Produkte. Um den Reaktionsverlauf zu verfolgen, wurde eine Temperaturabhängige NMR-Untersuchung durchgeführt, bei der die Reaktion bei -40°C gestartet und bis auf 80°C erwärmt wird. Dabei werden im Abstand von 20°C -Schritten NMR-Spektren aufgenommen (Abbildung 44).

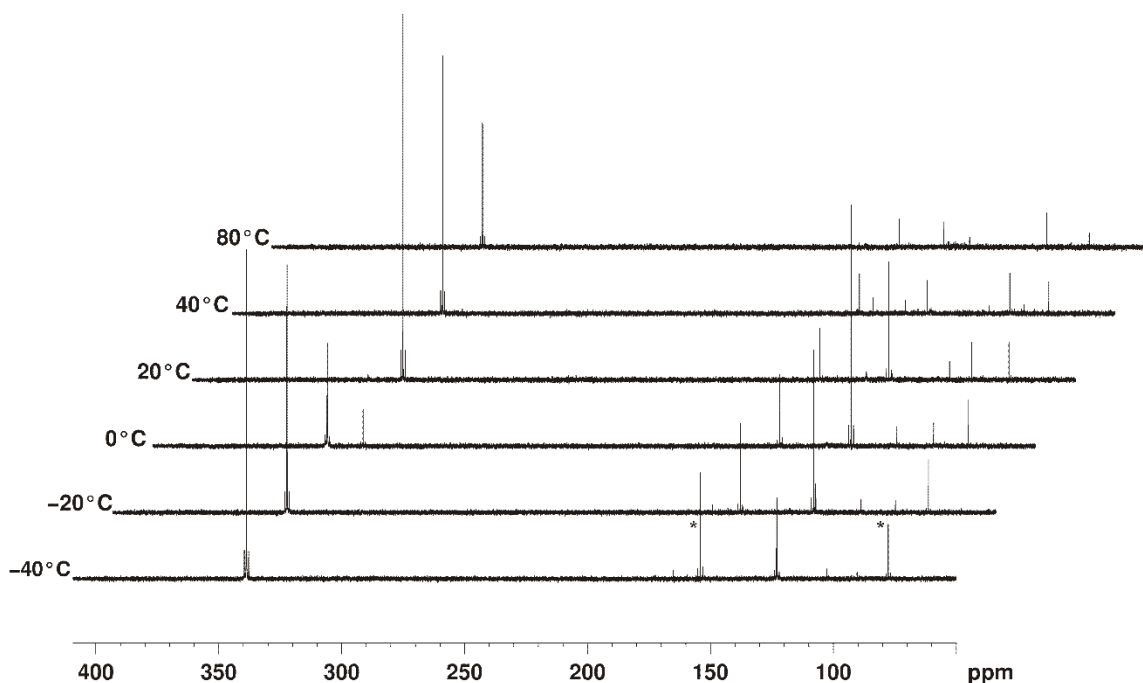
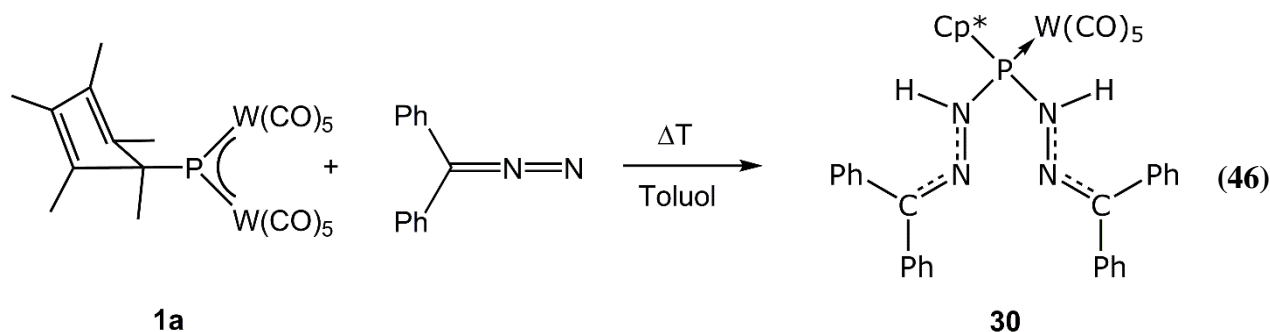


Abbildung 44: Untersuchung des Reaktionsverlaufs der Reaktion **1a** mit Ph_2CNN anhand einer ^{31}P -NMR-Untersuchung (Toluol- d_8 , 162 MHz) bei verschiedenen Temperaturen. Die Verunreinigungen sind mit (*) gekennzeichnet.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum bei -40°C zeigt von der Intensität her als stärkstes Signal ein Singulett bei $\delta = 338.7$ ppm, welches dem Produkt **29** zugeordnet werden kann. Die chemische Verschiebung stimmt auch mit dem bei Verbindung $[\text{Fe}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-CyPN}_2\text{CPh}_2)(\mu\text{-CO})(\text{CO})_2]$ beobachteten Wert von $\delta = 301.0$ ppm gut überein.^[121] Des Weiteren kann noch ein Singulett bei $\delta = 123.0$ ppm beobachtet werden. Bei den beiden noch vorhandenen Signalen bei 154.2 ppm und 77.7 ppm handelt es sich um Verunreinigungen des Phosphinidenkomplexes **1a**. Erhöht man jetzt die Temperatur auf -20°C , so findet keine Änderung der Intensitäten der Signale statt. Erst bei 0°C nimmt die Intensität des Signals bei

338.7 ppm ab und es treten neben den bereits beobachteten Signalen weitere Signale auf, darunter eines bei 323.6 ppm und ein weiteres schwaches Signal bei 91.6 ppm. Bei 20°C ist das Signal bei $\delta = 338.7$ ppm vollständig verschwunden und das Singulett bei 323.6 ppm zeigt die höchste Intensität im ^{31}P -NMR-Spektrum. Man kann ebenfalls eine Abnahme der Intensität des Signals bei 123.0 ppm und eine leichte Zunahme des Signals bei 91.6 ppm erkennen. Betrachtet man jetzt das bei 80°C aufgenommene NMR-Spektrum so sieht man, dass das Signal bei 123.0 ppm fast vollständig verschwunden ist und nur noch die Signale bei 323.6 ppm und bei 91.6 ppm vorhanden sind. Die Vermutung liegt nahe, dass es sich bei dem Signal bei 323.6 ppm um ein Phosphadiazadien handelt, bei dem im Vergleich zu Verbindung **29** die an das Stickstoffatom gebundene $\text{W}(\text{CO})_5$ -Gruppe abgespalten wurde. Für diese Vermutung spricht einerseits der bei dem Massenspektrum (FD) von **29** detektierte Peak bei $m/z = 684.1$ ($[\text{M}^+ - \text{W}(\text{CO})_5](100)$), welcher zeigt, dass selbst durch eine milde Ionisierungsmethode die $\text{W}(\text{CO})_5$ -Gruppe leicht abgespalten wird. Andererseits würde auch die auftretende Hochfeldverschiebung des Signals bei 323.6 ppm im Vergleich zu dem Signal von **29** bei $\delta = 338.7$ ppm für eine Abspaltung der $\text{W}(\text{CO})_5$ -Gruppe sprechen. Durch die Abspaltung nimmt die Elektronendichte im Phosphadiazadien-System zu, was eine Ursache für die Verschiebung darstellen würde. Es stellt sich ebenfalls die Frage, ob es sich bei der zum Signal bei 123.0 ppm zugehörigen Verbindung, um ein Intermediat handelt, das bei der Umwandlung von Verbindung **29** zum Phosphadiazadien (mit nur einer $\text{W}(\text{CO})_5$ -Gruppe) auftritt, oder um eine von **29** unabhängige Verbindung. Für das Intermediat würde die Tatsache sprechen, dass die Intensität des Signals bei 123.0 ppm im ^{31}P -NMR-Spektrum erst abnimmt, nachdem das Signal von Verbindung **29** verschwunden ist. Eine Aussage über die Beschaffenheit des Intermediates kann jedoch nicht getroffen werden.



Um die Identität der beobachteten Signale aufzuklären, wurde die Reaktion in Toluol bei einer Temperatur von 95°C durchgeführt (Gleichung (46)). Das von der Reaktionslösung aufgenommene ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt Signale mit einer ähnlichen chemischen Verschiebung bei 324.4 ppm und 92.6 ppm. Die Verschiebung der Signale um ca. 1 ppm ist auf das unterschiedliche Lösungsmittel (CD_2Cl_2) und die veränderte Temperatur (RT) zurückzuführen. Bei der Auftrennung der Lösung mit Hilfe einer präparativen Dünnschichtchromatographie konnten zwei Banden beobachtet werden, eine grünliche und eine farblose, die unter UV Licht sichtbar wurde. Die grünliche Bande hat sich jedoch bei der Auftrennung zersetzt und es wurde nur die farblose Bande mit Verbindung **30** isoliert. Verbindung **30** zeigt im ^{31}P -NMR-Spektrum ein Singulett bei 92.6 ppm ($^1J_{\text{PW}} = 300 \text{ Hz}$). Dieses Signal liegt im erwarteten Bereich für tertiäre Phosphane, die an eine $\text{W}(\text{CO})_5$ -Einheit koordiniert sind (vergleiche: $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{PyPW}(\text{CO})_5]$ (Py = 2-Pyridyl) $\delta = 111 \text{ ppm}$ $^1J_{\text{PW}} = 289 \text{ Hz}$)^[123]. Im ^1H -NMR-Spektrum von **30** kann neben den Signalen für den Cp*-Rest und den Signalen für die Phenylgruppen auch noch ein Dublett bei $\delta = 6.80 \text{ ppm}$ mit einer Kopplungskonstante von $^2J_{\text{PH}} = 17 \text{ Hz}$ detektiert werden. Dieses Signal stammt von den Wasserstoffatomen, die an jeweils ein Stickstoffatom des Diphenyldiazomethans gebunden sind. Die Herkunft dieser Protonen konnte jedoch trotz der Umsetzung in deuteriertem Toluol nicht eindeutig bestimmt werden. Es war zwar möglich anhand des ^{31}P -NMR-Spektrums, das von der Reaktionslösung der Reaktion von **1a** mit Diphenyldiazomethan in deuteriertem Toluol aufgenommen wurde, die Bildung von **30** nachzuweisen. Es konnte jedoch, aufgrund einer Vielzahl an Signalen im ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung im Bereich von 6 ppm bis 7 ppm, nicht geklärt werden, ob es sich um Wasserstoff- oder Deuteriumatome an den Stickstoffen handelt. Eine Auftrennung des Reaktionsgemisches mittels Dünnschichtchromatographie erweist sich ebenfalls als nicht geeignet um die Herkunft der Protonen aufzuklären, da trotz Ausheizens der DC-Platten Spuren von Wasser nicht vermieden werden können. Diese Wasserspuren würden wiederum eine zusätzliche Quelle für die Wasserstoffe darstellen.

Eine Reaktion des Arsinidenkomplexes $[\text{Cp}^*\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (**1b**) mit dem Diphenyldiazomethan fand weder bei tiefen Temperaturen, noch bei Raumtemperatur statt.

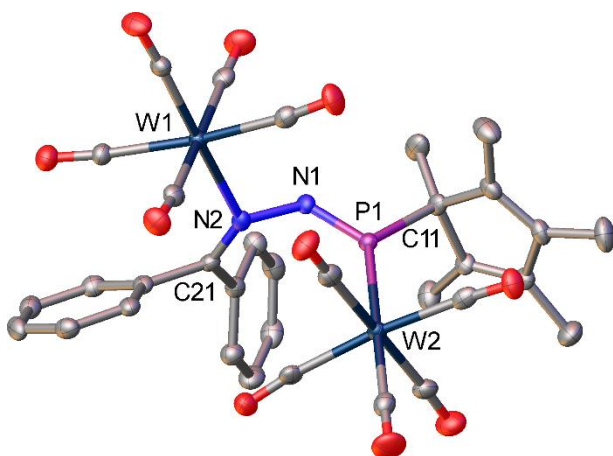


Abbildung 45: Molekülstruktur von Verbindung **29** im Festkörper. Die an Kohlenstoffatome gebundenen H-Atome wurden aufgrund der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1-W2 2.4290(10), N2-W1 2.312(3), P1-C11 1.859(4), P1-N1 1.580(3), N1-N2 1.418(4), N2-C21 1.305(5); C11-P1-N1 103.02(16), C11-P1-W2 125.89(13), W2-P1-N1 131.03(12), W1-N2-C21 128.6(3), C21-N2-N1 115.3(3), W1-N2-N1 111.0(2), P1-N1-N2 121.1(2).

In Abbildung 45 ist die Molekülstruktur von Verbindung **29** im Festkörper gezeigt. Das zentrale Strukturmotiv stellt das Phosphadiazadien dar, welches aus den Atomen P1, N1, N2 und C21 aufgebaut ist. Die Bindungsabstände liegen mit P1-N1 1.580(3) Å, N1-N2 1.418(4) Å und N2-C21 1.305(5) Å in dem für diese Verbindungen typischen Bereich, wie man auch am Beispiel der Verbindung $[\text{Fe}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-CyPN}_2\text{-CH}_2)(\mu\text{-CO})(\text{CO})_2]$ sehen kann.^[121] Das Phosphoratom ist trigonal planar umgeben und schließt mit den Atomen P1-N1-N2 einen Winkel von 121.1° ein. Eine der $\text{W}(\text{CO})_5$ -Einheiten ist im Verlauf der Reaktion vom Phosphoratom an das Stickstoffatom N2 gewandert. Das Stickstoffatom N2 ist nicht vollständig trigonal planar umgeben, was auch anhand der Winkelsumme von 354° ersichtlich ist. Dies ist auf die sterische Abstoßung der beiden $\text{W}(\text{CO})_5$ -Gruppen zurück zu führen.

Bei Verbindung **30** liegt das Phosphoratom in einer tetraedrischen Umgebung vor. Die P–N- und P–C-Bindungen liegen mit P1–C6 1.862(4) Å, P1–N1 1.673(4) Å und P1–N3 1.686(3) Å im Bereich von Einfachbindungen. Die Stickstoffatome N1 und N3 sind trigonal planar umgeben, was auch die relativ kurze N1–N2- bzw. N3–N4-Bindung von 1.377(6) Å bzw. 1.382(6) Å erklärt, die aufgrund von Mesomerie durch das System NNC zustande kommt.

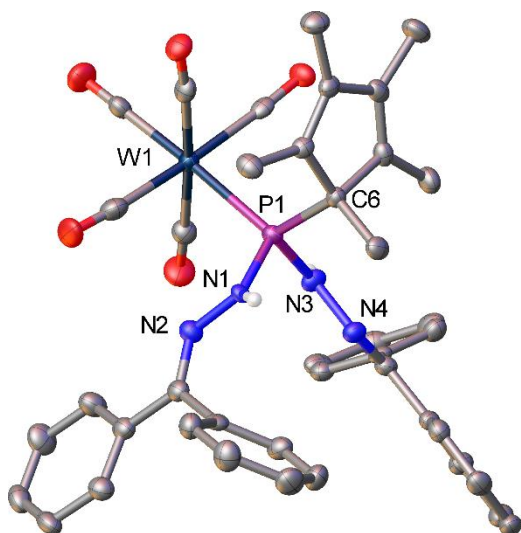
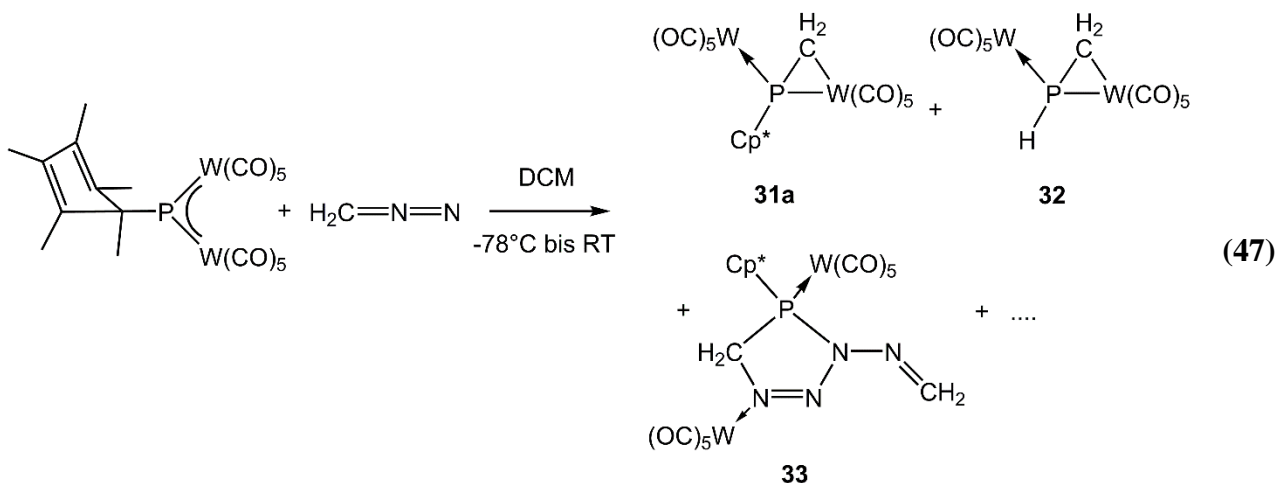


Abbildung 46: Molekülstruktur von Verbindung **30** im Festkörper. Die an Kohlenstoffatome gebundenen H-Atome wurden aufgrund der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1–W1 2.4975(12), P1–C6 1.862(4), P1–N1 1.673(4), P1–N3 1.686(3), N1–N2 1.377(6), N2–C16 1.293(6), N3–N4 1.382(6), N4–C29 1.283(5); N1–P1–N3 102.11(18), P1–N1–N2 114.7(2), N1–N2–C16 120.4(4), P1–N3–N4 119.6(2), N3–N4–C29 118.5(3).

Um den Einfluss der Substituenten an dem Diazoalkan zu untersuchen, wurden die Pentelidenkomplexe **1a/b** mit der Stammverbindung CH₂NN zur Reaktion gebracht. Dabei wurde jedes Mal eine frische Lösung aus CH₂NN in Et₂O dargestellt. Gibt man zu einer Lösung des Phosphinidenkomplex **1a** in DCM bei -78°C eine Lösung von CH₂NN im Überschuss zu, so kann man einen sofortigen Farbumschlag von blau nach orange und eine Gasentwicklung beobachten. Das ³¹P-NMR-Spektrum (CH₂Cl₂/CD₂Cl₂, 121 MHz) der Reaktionslösung zeigt neben weiteren Signalen fünf Singulets bei δ = 158.3 ppm (12%), 140.3 ppm (52%), 79.2 ppm (11%), -0.9 ppm (10%) und -111.2 ppm (3%). In Klammern ist jeweils der prozentuale Anteil, der Intensitäten der jeweiligen Signale, an der Intensität aller Signale angegeben. Es ist möglich, die Signale bei δ = 79.2 ppm (**33**), -0.9 ppm (**31a**) und -111.2 ppm (**32**) den in Gleichung (47) gezeigten Verbindungen zuzuordnen. Eine säulenchromatographische Aufarbeitung der Reaktionslösung liefert zwei Fraktionen eine

gelbe, die Verbindung **31a** und **32** enthält, sowie eine orange, die Verbindung **33** enthält (Gleichung (47)). Das Hauptprodukt der Reaktion (52%), das ein ^{31}P -NMR-Signal bei 140.3 ppm zeigt konnte nicht isoliert werden, da bei der säulenchromatographischen Aufarbeitung vermutlich eine Zersetzung stattgefunden hat.



Bei Verbindung **31a** und **32** handelt es sich um Phosphametalacyclopropane, die aus einem Phosphoratom, einer CH_2 -Gruppe und einer $\text{W}(\text{CO})_5$ -Einheit aufgebaut sind. Beide Verbindungen wurden aus derselben Fraktion erhalten, jedoch konnten nur im Fall von Verbindung **31a** Kristalle gezüchtet werden. Verbindung **32** konnte nur zusammen mit Verbindung **31a** isoliert werden. Aus diesem Grund war eine Charakterisierung nur anhand NMR-spektroskopischer Untersuchungen möglich. Beide Verbindungen unterscheiden sich nur aufgrund des Substituenten am Phosphoratom. Verbindung **31a** trägt einen Cp^* -Substituenten am Phosphoratom und **32** ein Wasserstoffatom. Auch ein Massenspektrum des Gemisches ist nicht aussagekräftig, da die Verbindungen mit einer Cp^* -P-Einheit als charakteristische Fragmentierung die Abspaltung dieser Cp^* -Einheit zeigen.

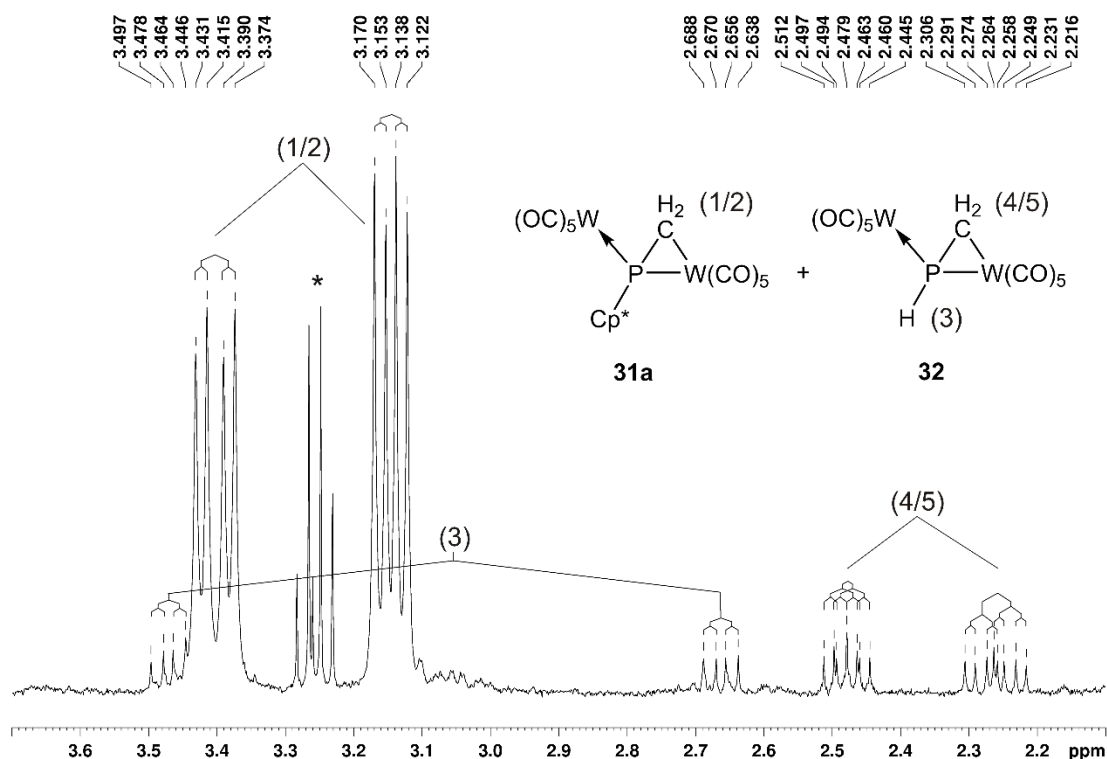


Abbildung 47: Ausschnitt aus dem 1H -NMR-Spektrum (C_6D_6 , 400 MHz, $27^\circ C$) von Verbindung **31a** und **32** die mit * gekennzeichneten Signale stammen von Et_2O .

In Abbildung 47 ist ein Ausschnitt aus dem 1H -NMR-Spektrum des Gemisches beider Substanzen gezeigt. Bei der Auswertung des Spektrums konnten Verbindung **31a** zum einen die von den Methylgruppen des Cp^* -Substituenten stammenden Signale bei $\delta = 0.35$ ppm (d), 1.64 ppm (m) und 1.85 ppm (s) zugeordnet werden. Die Signale der diastereotopen Wasserstoffatome der CH_2 -Gruppe treten, wie auch in Abbildung 47 zu sehen ist, bei $\delta = 3.15$ ppm und 3.40 ppm auf. Das Signal bei 3.15 ppm spaltet in ein Dublett von Dubletts auf ($^2J_{PH} = 16$ Hz und $^2J_{HH} = 6$ Hz), ebenso das Signal bei 3.40 ppm ($^2J_{PH} = 12$ Hz und $^2J_{HH} = 6$ Hz). Die Resonanzen der ebenfalls diastereotopen Wasserstoffatome der CH_2 -Gruppe von Verbindung **32** erscheinen bei $\delta = 2.26$ ppm ($^2J_{PH} = 16$ Hz, $^3J_{HH} = 13$ Hz, $^2J_{HH} = 6$ Hz) und bei $\delta = 2.48$ ppm ($^2J_{PH} = 14$ Hz, $^3J_{HH} = 7$ Hz, $^2J_{HH} = 6$ Hz) als Dublett von

Dubletts von Dubletts. Das Signal für die PH-Gruppe wird bei $\delta = 3.06$ ppm ebenfalls als Dublet von Dubletts von Dubletts mit einer PH-Kopplungskonstante von 323 Hz detektiert.

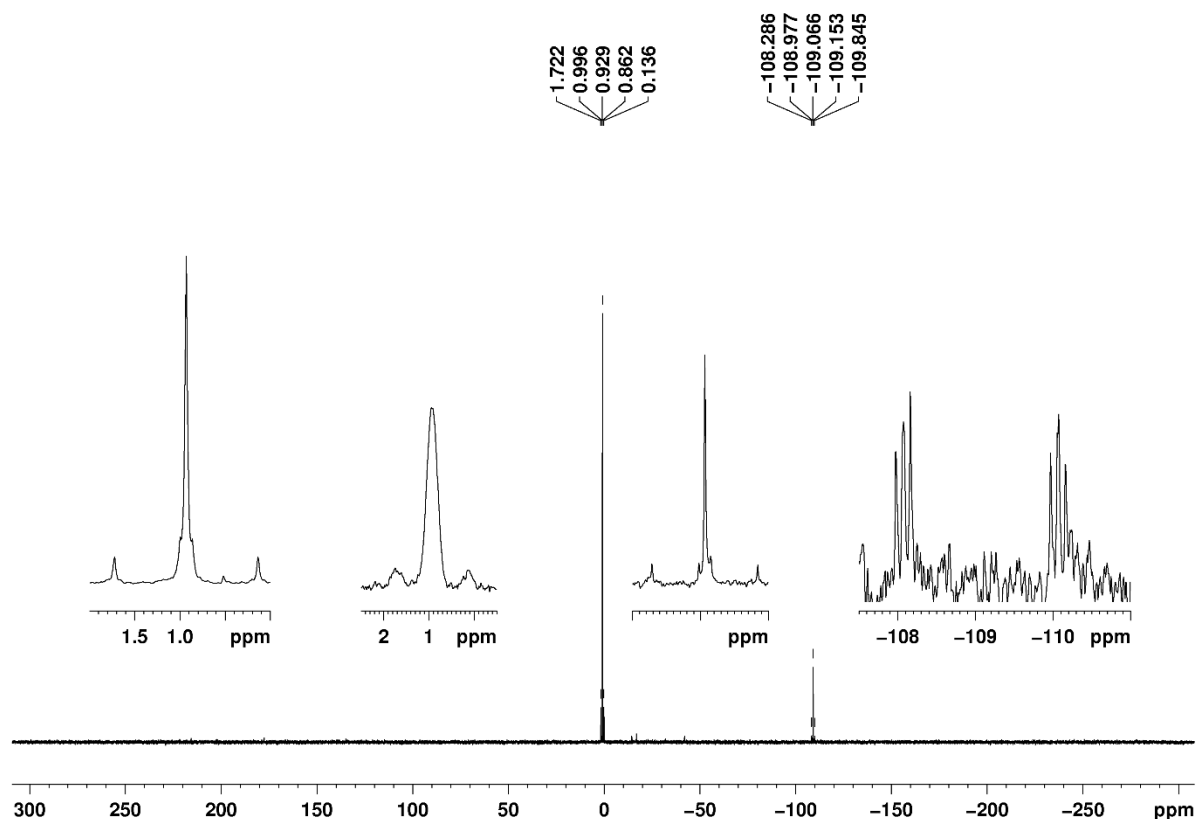


Abbildung 48: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (C_6D_6 , 162 MHz, 27°C) von Verbindung **31a** und **32** mit Ausschnitten aus dem ^{31}P -NMR-Spektrum.

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 48) der ersten Fraktion tritt bei $\delta = 0.9$ ppm ein Singulett auf, das Verbindung **31a** zugeordnet werden kann. Das Signal zeigt eine Phosphor-Wolfram-Kopplung von 256 Hz bzw. 21 Hz, wobei die relativ kleine Kopplung von 21 Hz auf das Wolframatom im Phosphametallacyclopropan zurückzuführen ist. Dieser Effekt wurde auch schon bei der Reaktion von **1b** mit dem Carboimidophosphen und den dabei gebildeten Arsaphosphametallacyclopropanen beobachtet (Kapitel 3.4.5). Das zweite Signal tritt bei einer chemischen Verschiebung von -109.1 ppm mit einer Phosphor-Wolfram-Kopplung von 253 Hz bzw. 28 Hz auf und kann Verbindung **32** zugeordnet werden. Dies wird durch die Aufspaltung des Signals im ^{31}P -NMR-Spektrum in ein Dublett von Dubletts von Dubletts ebenfalls bestätigt, wobei die im ^1H -NMR-Spektrum beobachtete $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplung von 323 Hz auch im ^{31}P -NMR-Spektrum zu finden ist.

Bei der aus der zweiten Fraktion isolierten Verbindung **33** handelt es sich um ein Triazaphosphol-Derivat, bei dem jeweils das Phosphoratom und das Stickstoffatom N1 im Fünfring an eine $W(CO)_5$ -Einheit koordinieren. Außerdem befindet sich eine Methanimin-Gruppe an dem Stickstoffatom, das an das Phosphoratom gebunden ist. Verbindung **33** ist formal aus **1a** und zwei Diazomethanen aufgebaut.

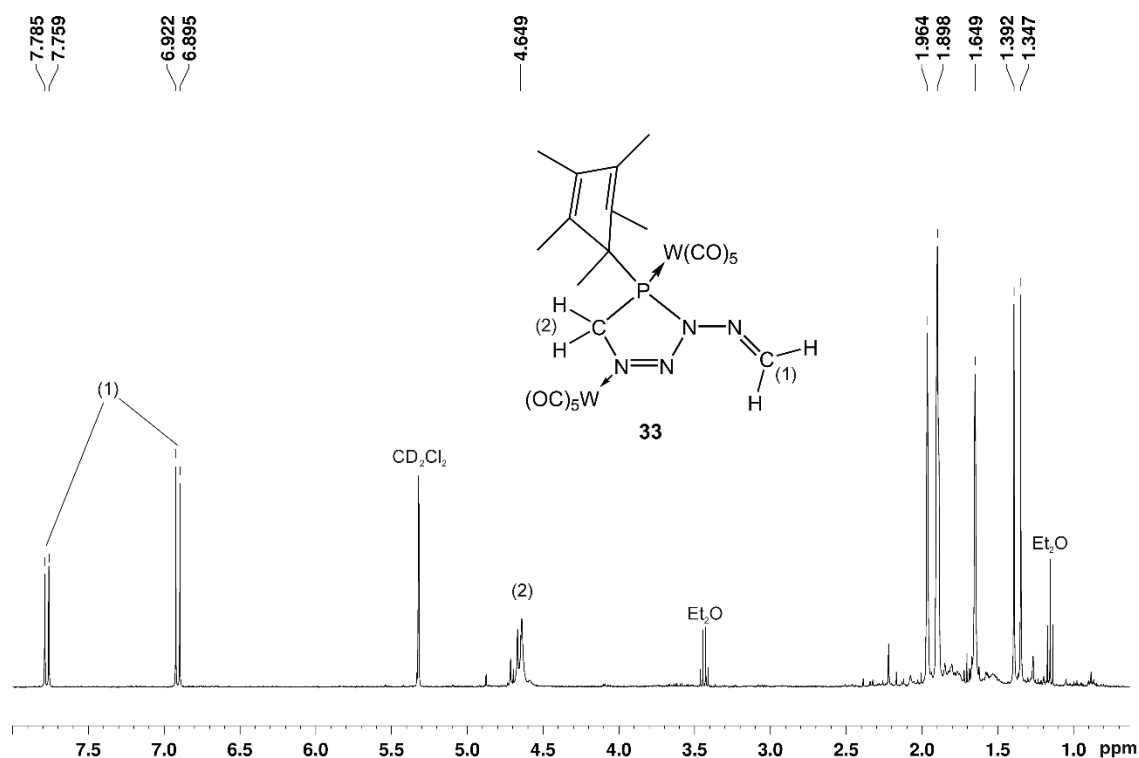


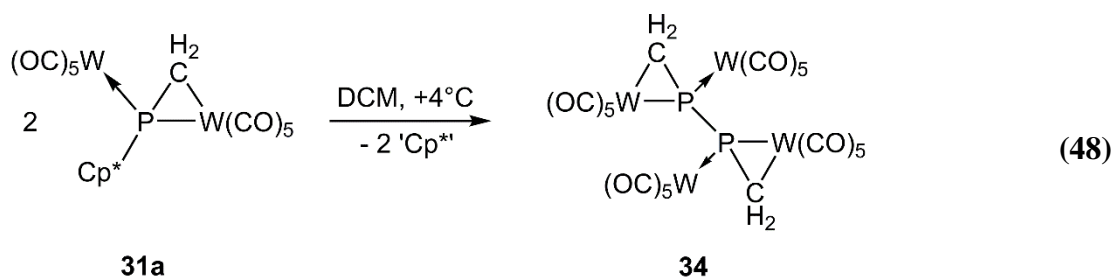
Abbildung 49: 1H -NMR Spektrum (CD_2Cl_2 , 400 MHz, $27^\circ C$) von Verbindung **33**.

Das 1H -NMR-Spektrum von Verbindung **33** (Abbildung 49) zeigt vier Signale für die Methylgruppen des Cp^* -Substituenten bei $\delta = 1.37$ ppm (d), 1.65 ppm (s), 1.90 ppm (br) und 1.96 ppm (s). Desweiteren tritt bei einer chemischen Verschiebung von 4.65 ppm ein Multiplett auf, welches den diastereotopen Protonen der CH_2 -Gruppe im Fünfring zugeordnet werden kann. Die Protonen am exocyclischen sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatom zeigen ein Dublett bei 6.91 ppm und eines bei 7.77 ppm mit einer Kopplungskonstante ($^2J_{HH}$) von je 10 Hz. Im ^{31}P -NMR-Spektrum findet man ein Singulett bei $\delta = 79.5$ ppm. Anhand von HSQC- und HMBC-Spektren konnten auch die Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum den jeweiligen Kohlenstoffatomen von Verbindung **33** zugeordnet werden. Von besonderem

Interesse waren hier die CH₂-Gruppen. Die an das Phosphoratom gebundene CH₂-Gruppe zeigt bei 77.6 ppm ein Dublett (¹J_{PC} = 14 Hz). Das Signal der zweiten CH₂-Gruppe ist aufgrund der sp²-Hybridisierung zu tiefem Feld verschoben (δ = 138.7 ppm). Im Massenspektrum (FD) wird nur der Moleküllionenpeak von **33** (m/z = 897.6) und keine weiteren Fragmente gefunden.

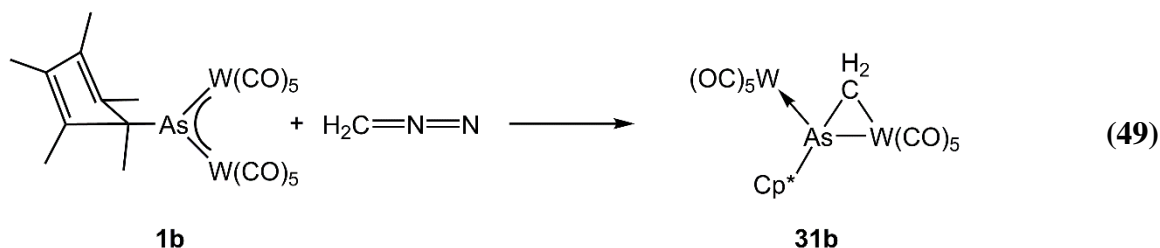
Führt man die Reaktion von **1a** mit einer Lösung von Diazomethan in Et₂O bei Raumtemperatur durch und nicht bei -78°C durch, so kann die Bildung von Verbindung **33** nicht mehr beobachtet werden. Die Verbindungen **31a** und **32** werden jedoch immer noch erhalten.

Bei dem Versuch, Verbindung **31a** in ca. 1 ml DCM bei +4°C umzukristallisieren, konnten einmalig Kristalle von Verbindung **34** erhalten werden (Gleichung (48)). Verbindung **34** hat sich vermutlich auf ähnliche Weise wie Verbindung **25**, durch die Abspaltung eines Cp*-Radikals und durch Rekombination zweier Phosphametallacyclopropanradikale, gebildet (Kapitel 3.4.5). Dies stellt auch einen möglichen Bildungsweg von Verbindung **32** dar. Hierbei abstrahiert das Phosphametallacyclopropan Radikal zum Beispiel von einem Lösungsmittelmolekül ein H-Radikal. Andererseits kann Verbindung **32** auch durch Eliminierung eines Tetramethylfulvens aus Verbindung **31a** gebildet werden.

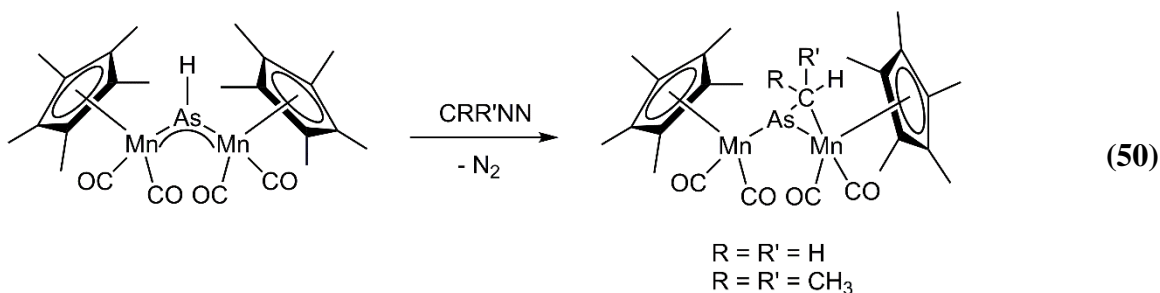


Bei der Reaktion von **1b** mit einer Et₂O-Lösung des Diazomethans bei -78°C findet ebenfalls schon bei tiefen Temperaturen eine Reaktion statt, wie anhand des Farbumschlags von blau nach orange zu sehen ist. Dabei konnten Kristalle von Verbindung **31b** erhalten werden (Gleichung (49)). Trotz der niedrigen Reaktionstemperatur von -78°C war es nicht möglich, eine zu **33** analoge Arsenverbindung zu erhalten. Verbindung **31b** ist isostrukturell zu Verbindung **31a** und wurde von Markus Stubenhofer am eigenen Arbeitskreis bereits dargestellt. Dabei wurde, durch die Reaktion des 1,1,2,2-Tetrakis(diisopropylamino)diphosphans mit CH₂Cl₂, in situ ein CH₂-Carben gebildet,

welches mit dem Arsinidenkomplex zu Verbindung **31b** reagierte.^[59] Im Unterschied dazu, wird bei der in Gleichung (49) gezeigten Reaktion das CH₂-Carben durch die Eliminierung von N₂ aus dem Diazomethan gebildet.



Eine zu Verbindung **31b** analoge Verbindung wurde durch die in Gleichung (50) gezeigte Reaktion eines Arsinidenkomplexes mit einem Diazomethan von der Gruppe um Herrmann erhalten.^[124] Dabei wurde ebenfalls, durch die Abspaltung von N₂ vom Diazomethan, ein Carben gebildet, welches in die As–Mn-Bindung insertiert. Es wurde jedoch postuliert, dass das Proton vom Arsenatom auf das Carbenkohlenstoffatom übertragen wird. Diese Behauptung wurde jedoch nicht ausreichend belegt, da es zum Einen keine Kristallstruktur des Produktes gibt und zum Anderen die vorhandenen spektroskopischen Daten ebenfalls nicht aussagekräftig sind. So konnte zum Beispiel im Falle der Verbindung mit R = R' = CH₃ im ¹H-NMR-Spektrum das Signal für die postulierte CHMe₂ Gruppe nicht gefunden werden. In Anbetracht der zuvor beschriebenen Ergebnisse fand bei dieser Reaktion vermutlich keine Wanderung des Protons zum Carbenkohlenstoffatom statt, sondern es liegt eine zu Verbindung **32** analoge Verbindung vor, bei der das Proton ans Pentelatatom gebunden ist.



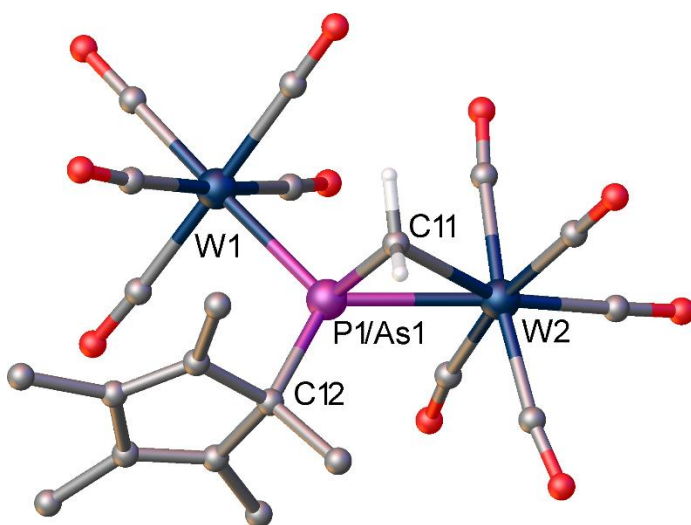


Abbildung 50: Molekülstruktur von Verbindung **31a/b** im Festkörper. Die an Kohlenstoffatome gebundenen H-Atome wurden aufgrund der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **31a**: P1-W1 2.5755(16), P1-W2a 2.5534(9), P1-C11a 1.731(11), P1-C12 1.916(7), C11a-W2a 2.370(12); P1-C11a-W2a 75.2(4), C11a-W2a-P1 41.0(3), W2a-P1-C11a 63.8(4); **31b**: As1-W1 2.644(1), As1-W2 2.687(2), As1-C11 1.865(13), As1-C12 2.021(14); As1-C11-W2 78.1(4), C11-W2-As1 42.8(3), W2-As1-C11 59.2(4).

Die Molekülstrukturen im Festkörper der Verbindungen **31a/b** sind in Abbildung 50 wiedergegeben. Auf Verbindung **31b** wird jedoch nicht näher eingegangen, da sich die Werte der Bindungslängen und Winkel nur unwesentlich von den von Markus Stubenhofer erhaltenen Werten unterscheiden. Die Unterschiede sind auf das mit Verbindung **31b** auskristallisierte Toluolmolekül zurückzuführen. Verbindung **31a** weist als zentrales Strukturmotiv das Motiv eines Phosphametallacyclopropans auf, welches sich aus den Atomen P1, C11 und W2 zusammensetzt. Es liegt jedoch eine Fehlordnung der CH₂- und der W(CO)₅-Gruppe im Verhältnis 57:43 vor. Im Folgenden werden nur die Werte der Hauptkomponente berücksichtigt. Betrachtet man die P–C-Bindungslängen so stellt man fest, dass die Bindung zwischen dem Phosphoratom und dem Cp*-Substituenten (P1-C12) mit 1.916(7) Å sogar noch etwas länger als in der Ausgangsverbindung **1a** ist (P–C 1.902(7) Å),^[71] was einen Hinweis darauf gibt, dass diese Bindung leichter gebrochen werden kann. Die Bindung P1-C11a liegt mit 1.731(11) Å im Bereich einer P–C-Doppelbindung, was Aufgrund der chemischen Verschiebung im ³¹P-NMR-Spektrum von 0.9 ppm eher ungewöhnlich ist, da bei Phosphaalkenen eher Signale im Bereich um die 250 ppm zu erwarten sind. Die Unterschiede in den Bindungslängen im Dreiring spiegeln sich auch an den Bindungswinkeln wieder, die teilweise stark von 60° abweichen (P1-C11a-W2a 75.2(4), C11a-W2a-P1 41.0(3), W2a-P1-C11a 63.8(4)).

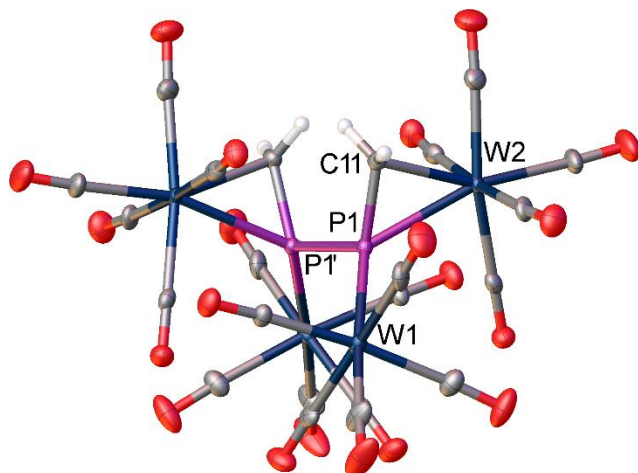
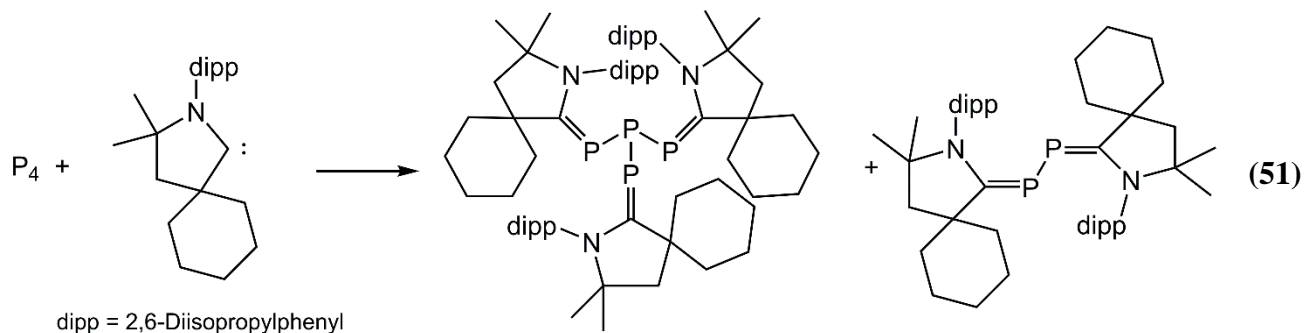


Abbildung 51: Molekülstruktur von Verbindung **34** im Festkörper. Die an Kohlenstoffatome gebundenen H-Atome wurden mit Ausnahme von C11 aufgrund der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1-W1 2.5311(16), P1-W2 2.584(2), P1-P1' 2.231(3), P1-C11 1.747(7), C11-W2 2.327(6); P1-C11-W2 77.3(2), C11-W2-P1 41.27(16), W2-P1-C11 61.5(2), W2-P1-P1' 107.27(9).

Vergleicht man die Molekülstruktur von Verbindung **34** im Festkörper (Abbildung 51) mit der von **31a**, so stellt man bei den Bindungslängen und den Bindungswinkel nur geringe Unterschiede fest. In Verbindung **34** liegt die P1–C11-Bindung mit 1.747(7) Å ebenfalls im Bereich einer Doppelbindung. Die Bindungen P1–W2 und C11–W2 sind mit 2.584(2) Å bzw. 2.327(6) Å annähernd gleich zu denen in **31a**. Neu ist jedoch die Phosphor-Phosphor-Einfachbindung mit 2.231(3) Å. Durch die kurzen P–C-Bindungen kann **34** auch als ein 2,3-Diphosphabuta-1,3-dien betrachtet werden, das an vier W(CO)₅-Einheiten koordiniert. Von diesem Strukturtyp sind nur wenige Beispiele bekannt. Darunter auch die in Gleichung (51) gezeigte Verbindung, die von Bertrand durch die Reaktion von P₄ mit einem cyclischen Alkyl-Amino-Carben (CAAC) erhalten wurde.^[125]



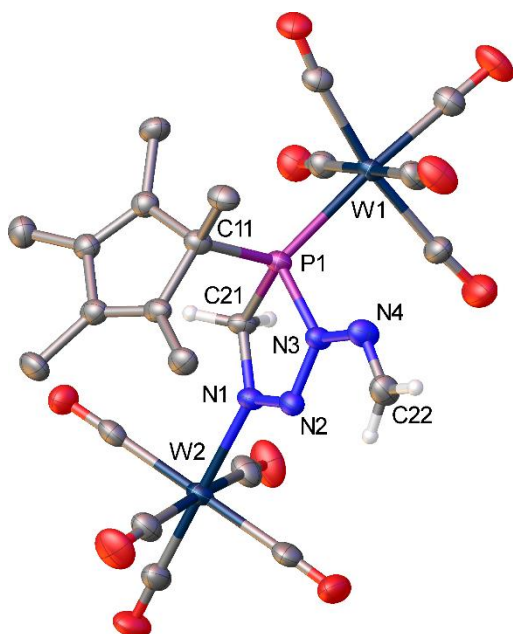
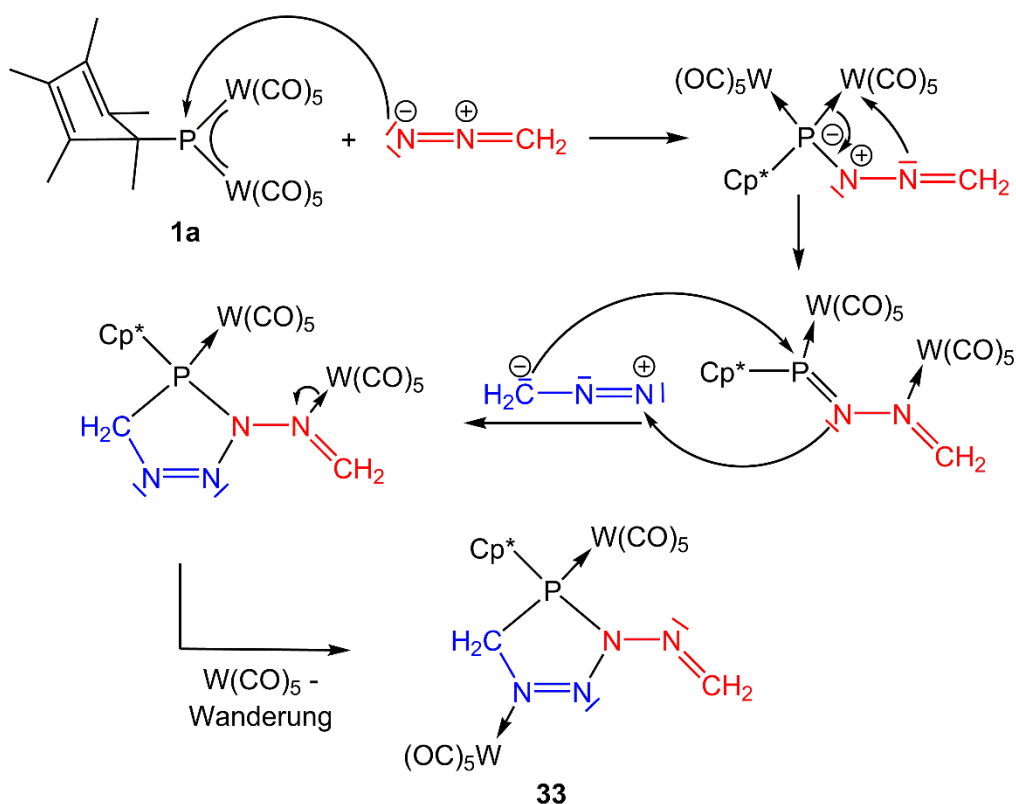


Abbildung 52: Molekülstruktur von Verbindung **33** im Festkörper. Die an Kohlenstoffatome gebundenen H-Atome wurden mit Ausnahme von C21 und C22 aufgrund der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1-W1 2.4875(10), P1-N3 1.750(4), P1-C11 1.887(4), P1-C21 1.828(4), C21-N1 1.504(5), N1-W2 2.227(3), N1-N2 1.259(5), N2-N3 1.360(5), N3-N4 1.395(6), N4-C22 1.257(6); P1-C21-N1 106.9(3), C21-N1-N2 114.7(3), N1-N2-N3 113.4(3), N2-N3-P1 116.5(3), N3-P1-C21 85.49(17), N2-N3-N4 120.7(3), N3-N4-C22 119.2(4).

Verbindung **33** weist einen Fünfring als zentrales Strukturmotiv auf, der aus drei Stickstoffatomen, einem Kohlenstoffatom und einem Phosphoratom aufgebaut ist, wie in Abbildung 52 gezeigt. Der Fünfring ist nicht vollständig planar, das Phosphoratom ist um 0.3 Å aus der Ebene C21-N1-N2-N4 ausgelenkt. Dies zeigt sich auch an der Winkelsumme von 537°. Das Phosphoratom ist verzerrt tetraedrisch umgeben, wobei alle Bindungen (P1-C11, P1-C21, P1-N3) im Bereich von Einfachbindungen liegen. Die Bindung C21-N1 ist mit einem Abstand von 1.504 Å ebenfalls eine Einfachbindung. Das Kohlenstoffatom C21 ist in Verbindung **33** anders als in der Ausgangsverbindung dem Diazomethan sp^3 -hybridisiert. Die Bindungslängen N1-N2 und N4-C22 lassen sich mit 1.259(5) Å und 1.257(6) Å als Doppelbindungen beschreiben. Die Bindungsabstände von N2-N3 (1.360(5) Å) und N3-N4 (1.395(6) Å) lassen eine solche Einordnung nicht zu, da sie im Bereich zwischen einer Doppel- und Einfachbindung liegen. Dies und die Tatsache, dass das System N1-N2-N3-N4-C22 planar ist, sprechen für eine Delokalisation des π -Systems.

Betrachtet man Verbindung **33**, so stellt man fest, dass sie aus dem Phosphinidenkomplex **1a** und zwei Einheiten des Diazomethans aufgebaut ist. Mit Hilfe dieses Wissens und den Beobachtungen, die bei den Reaktionen von Pentelidenkomplexen mit Diazoalkanen gemacht wurden, ist es möglich, einen Reaktionsverlauf für die Bildung von Verbindung **33**

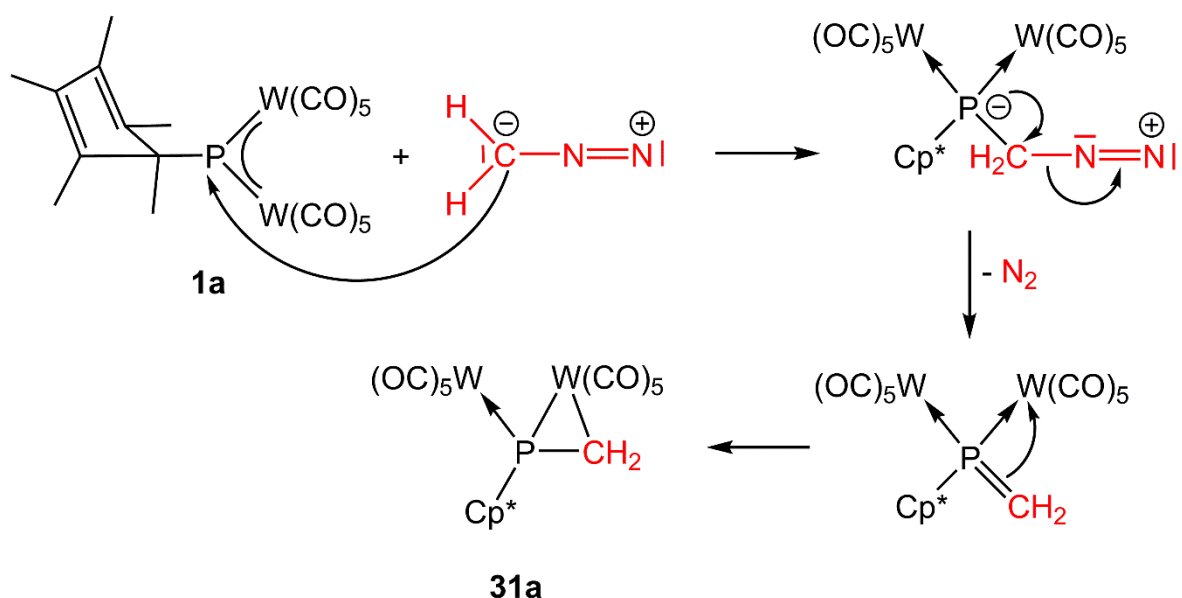
vorzuschlagen (Schema 27). Dabei wird davon ausgegangen, dass zuerst ein nukleophiler Angriff des endständigen Stickstoffatoms des Diazomethans am Phosphoratom des Phosphinidenkomplexes stattfindet. Im Anschluss findet eine Wanderung einer $\text{W}(\text{CO})_5$ -Gruppe an das zweite Stickstoffatom des Diazomethans statt und es bildet sich ein Phosphadiazadien, analog zu Verbindung **29**. Dieses Phosphadiazadien konnte während der Reaktion nicht beobachtet werden, da es vermutlich sofort über eine [2+3]-Cycloaddition mit einem zweiten Äquivalent eines Diazomethans reagiert und sich anschließend durch eine $\text{W}(\text{CO})_5$ -Wanderung zu Verbindung **33** umlagert. Solche 1,3-dipolaren Cycloadditionen der Diazoalkane mit Alkinen,^[126] Alkenen^[127] und Phosphaalkinen^[128] sind bekannt, weswegen auch nichts gegen eine [2+3]-Cycloaddition des Diazomethans an die $\text{P}=\text{N}$ -Doppelbindung spricht. Im Gegensatz dazu, findet diese Cycloaddition im Falle des Diphenyldiazomethans vermutlich aufgrund des sterischen Anspruchs der beiden Phenyl-Substituenten nicht statt.



Schema 27: Vorgeschlagener Reaktionsverlauf für die Bildung von Verbindung **33**.

In dem in Schema 27 vorgeschlagenen Reaktionsverlauf wird davon ausgegangen, dass der nukleophile Angriff auf das Pentelatom durch das endständige Stickstoffatom erfolgt. Es ist

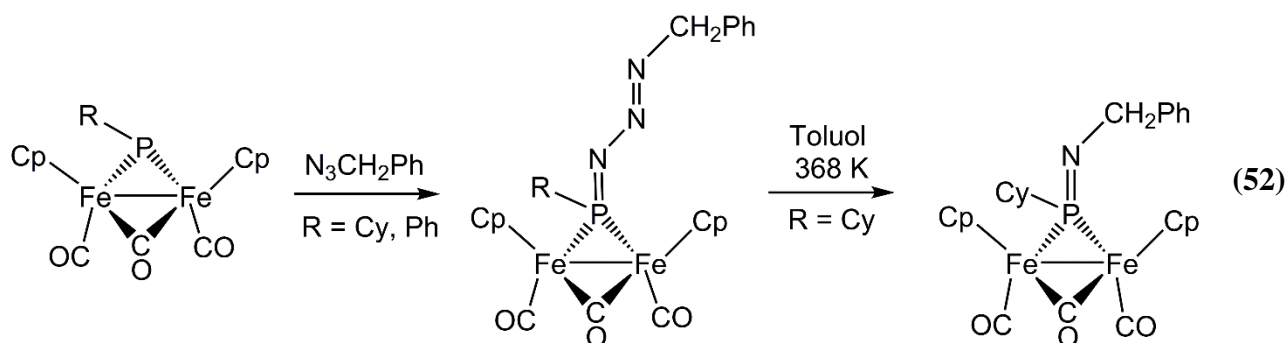
jedoch auch denkbar, dass das Kohlenstoffatom nukleophil am Pentelatom angreift wie in Schema 28 zu sehen ist. Dies würde auch mit den berechneten Grenzorbitalen des Diazomethans (CH_2NN) übereinstimmen, bei dem das HOMO sowohl am endständigen Stickstoffatom als auch am Kohlenstoff lokalisiert ist.^[129] Das dabei entstehende Addukt lagert sich um, eliminiert N_2 und bildet ein Phosphaalken aus. Vermutlich sind sterische Gründe ausschlaggebend dafür, dass im Anschluss noch eine $\text{W}(\text{CO})_5$ -Wanderung stattfindet, woraus Verbindung **31a** resultiert. Ebenso ist es jedoch möglich, dass sich das Diazomethan in Lösung unter N_2 Abspaltung zersetzt und ein CH_2 -Carben entsteht. Dieses Carben kann mit dem Phosphinidenkomplex **1a** analog der von Markus Stubenhofer vorgestellten Reaktion von **1b** mit dem CH_2 -Carben reagieren.^[59]



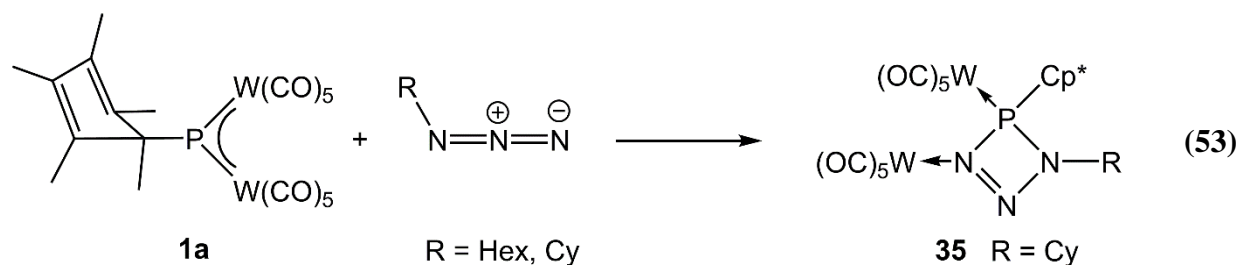
Schema 28: Mögliche Variante eines Reaktionsverlaufs zur Bildung von **31a**.

3.4.4. Reaktivität gegenüber Alkylaziden

Von Interesse war auch zu untersuchen, wie sich die Alkylazide bei der Reaktion mit den Pentelidenkomplexen **1a/b** verhalten, da in der Literatur nur drei Beispiele derartiger Reaktionen beschrieben werden. Zum Einen berichtet Carty über die Reaktion des terminalen Phosphinidenkomplexes $[\text{CpV}(\text{CO})_3\{\eta^1\text{-P}(\text{NiPr}_2)\}]$ mit dem Phenylazid (PhN_3). Dabei bildet sich unter N_2 -Abspaltung der Komplex $[\text{CpV}(\text{CO})_3\{\text{P}(\text{NiPr}_2)=\text{NPh}\}]$, der sich wiederum unter CO-Eliminierung zu dem Komplex $[\text{CpV}(\text{CO})_2\text{-}\eta^2\text{-}\{\text{P}(\text{NiPr}_2)=\text{NPh}\}]$ umwandelt.^[130] Ebenfalls von der Gruppe um Carty stammt das Beispiel, bei dem der Phosphiniden-verbrückte Komplex $[\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-P}\text{NiPr}_2)]$ mit verschiedenen Alkylaziden zur Reaktion gebracht wird. Dabei wurden unter N_2 -Abspaltung die Komplexe $[\text{Mn}_2(\text{CO})_8\{\mu\text{-}\eta^1, \eta^2\text{-P}(\text{NiPr}_2)=\text{NR}\}]$ ($\text{R} = \text{Me}_3\text{Si}, \text{Me}_3\text{Sn}, \text{Ph}, \text{adamantyl}$) erhalten.^[120] Das letzte bekannte Beispiel stammt von der Gruppe um Ruiz. Die wie in Gleichung (52) zu sehen ist, die Komplexe $[\text{Fe}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\mu\text{-PR})\text{-(}\mu\text{-CO)}(\text{CO})_2]$ ($\text{R} = \text{Cy}, \text{Ph}$) mit dem Benzylazid zur Reaktion gebracht und dabei die Phosphatriazadienkomplexe $[\text{Fe}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-P}(\text{N}_3\text{CH}_2\text{Ph})\text{R}\}(\mu\text{-CO)}(\text{CO})_2]$ ($\text{R} = \text{Cy}, \text{Ph}$) erhalten haben. Durch Erwärmen eines dieser Komplexe auf 368 K konnte unter N_2 -Abspaltung ein Phosphaiminkomplex erhalten werden.^[131]



Die Reaktion des Hexylazides mit dem Phosphinidenkomplex **1a** (Gleichung (53)) findet schon bei tiefen Temperaturen statt, was anhand eines Farbwechsels von dunkelblau nach gelb zu erkennen ist. Es bildet sich nur ein Produkt, das im ^{31}P -NMR-Spektrum ein Singulett bei $\delta = 279.6 \text{ ppm}$ ($^1J_{\text{PW}} = 290 \text{ Hz}$) zeigt. Dieses Produkt zersetzt sich jedoch langsam bei Raumtemperatur in verschiedene Spezies, die bisher nicht charakterisiert werden konnten. Diese Zersetzung wurde auch anhand einer temperaturabhängigen ^{31}P -NMR-



spektroskopischen Untersuchung genauer betrachtet. Dabei wurde die Zersetzung durch Erwärmen der Reaktionslösung auf 60°C beschleunigt. Zu Beginn können zwei Signale beobachtet werden, ein Singulett bei 278.3 ppm und ein schwaches Signal bei 243.8 ppm.

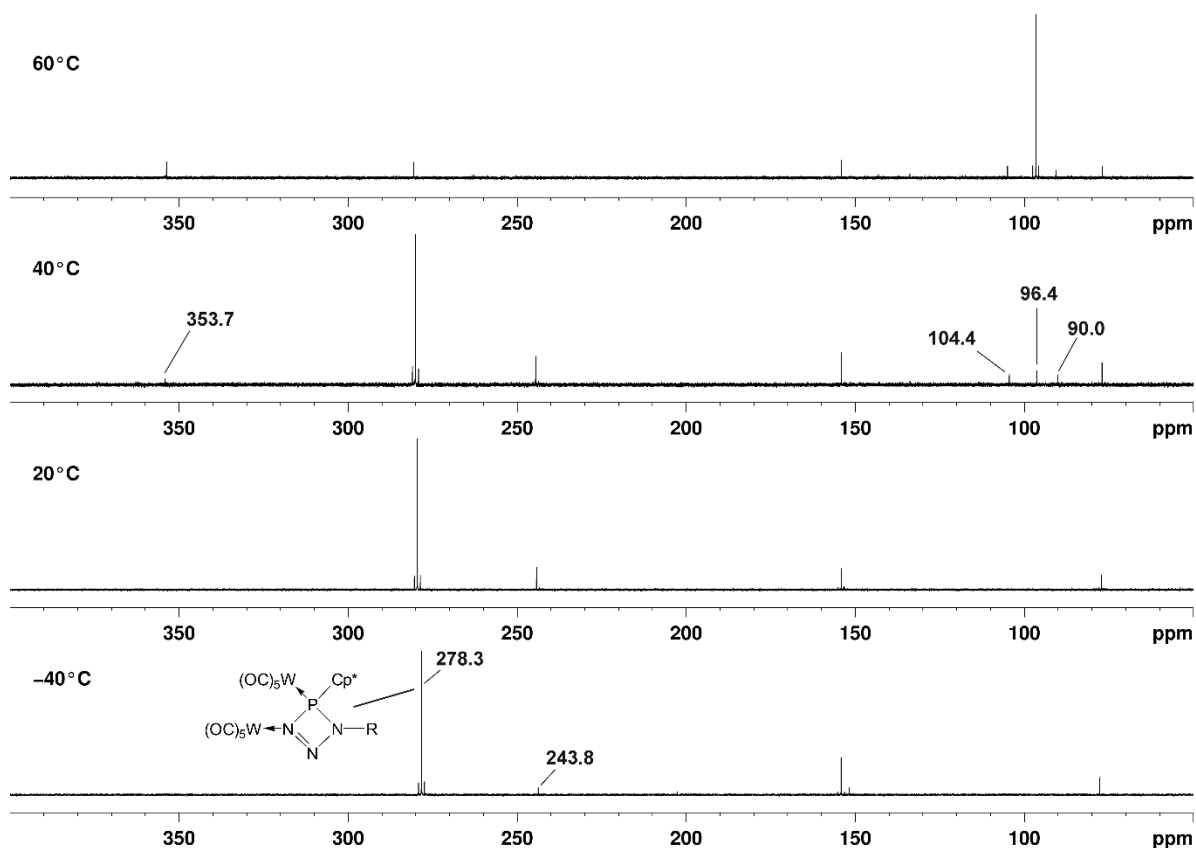


Abbildung 53: Untersuchung des Reaktionsverlaufs der Reaktion **1a** mit HexN₃ anhand von ³¹P-NMR-Spektren (Toluol-d₈, 162 MHz) bei verschiedenen Temperaturen.

Erst ab einer Temperatur von 40°C treten vier neue Signale bei 353.7 ppm, 104.4 ppm, 96.4 ppm und 90.0 ppm auf. Erhöht man jetzt die Temperatur um weitere 20°C, so verschwindet das Signal bei 278.3 ppm fast vollständig und das Signal bei 96.4 ppm nimmt an Intensität stark zu. Tauscht man jetzt den Substituenten am Azid gegen einen

Cyclohexylrest aus, so kann ebenso schon bei tiefen Temperaturen eine Reaktion mit **1a** beobachtet werden. Auch hier bildet sich nur ein Produkt das ebenfalls bei einer chemischen Verschiebung von 280.4 ppm ($^1J_{\text{PW}} = 290$ Hz) ein Signal zeigt. Dies erlaubt die Annahme, dass sich bei den Reaktionen mit Cyclohexylazid und Hexylazid jeweils eine isostrukturelle Verbindung bildet. Jedoch ist die bei der Reaktion mit Cyclohexylazid gebildete Verbindung **35** bei Raumtemperatur stabil und kann in guten Ausbeuten (53%) isoliert werden. Bei Verbindung **35** handelt es sich um einen Triazaphosphetkomplex, der aus den drei Stickstoffatomen des Azids und dem Phosphoratom des Phosphinidenkomplexes aufgebaut ist.^[102]

Verbindung **35** stellt den ersten Vertreter dieser Stoffklasse dar. In der Literatur findet man solche PNNN Vierringe nur als berechnete Intermediate bei der Staudinger Reaktion. Als Staudinger Reaktion bezeichnet man die Reaktion von organischen Aziden (RN_3) mit Phosphanen (R_3P), die über eine N_2 -Eliminierung zur Bildung von Phosphazenen ($\text{R}_3\text{P}=\text{NR}^+$) führt. Diese Reaktion ist seit 1919 bekannt^[132] und findet vor allem bei organischen Synthesen eine vielfältige Anwendung, so zum Beispiel bei der Bildung neuer C=N-Doppelbindungen mit Hilfe der Aza-Wittig-Reaktion.^[133] Der Reaktionsmechanismus war jedoch lange Zeit unklar und es war erst mit Hilfe von theoretischen Rechnungen möglich, die auftretenden Übergangszustände und Intermediate zu ermitteln.^[134] Diese Rechnungen sagen einen nukleophilen Angriff des freien Elektronenpaares des Phosphoratoms am terminalen Stickstoffatom des Azids voraus, was zur Bildung eines Phosphazides führt. Als zweiter Schritt findet eine Cyclisierung des Phosphazides zu einem viergliedrigen Ring statt. Dieses Intermediat eliminiert anschließend beinahe ohne Aufwendung von Energie N_2 . Dies stellt auch den Grund dar, weswegen das als Vierring beschriebene Intermediat noch nicht isoliert werden konnte. Vergleicht man jetzt die Reaktionen von Phosphinidenkomplexen und organischen Aziden mit der Staudinger Reaktion, so lassen sich zwischen beiden einige Parallelen ziehen. Bei beiden Reaktionen findet eine Erhöhung der Oxidationsstufe am Phosphoratom um +2 statt, es bildet sich bei beiden ein Phosphazid bzw. ein Phosphatriazadienkomplex.^[131] Bei beiden Reaktionen wird N_2 abgespalten und ein Phosphazen- bzw. ein Phosphaiminkomplex^[120,131] gebildet. Durch Verbindung **35** kann eine weitere Parallele in Bezug auf das Vierring-Intermediat bei der Staudinger Reaktion aufgezeigt werden. In Anbetracht dieser Gemeinsamkeiten kann gesagt werden, dass es sich

bei den Reaktionen der Phosphinidenkomplexe mit organischen Aziden ebenfalls um eine besondere Art der Staudinger Reaktion handelt.

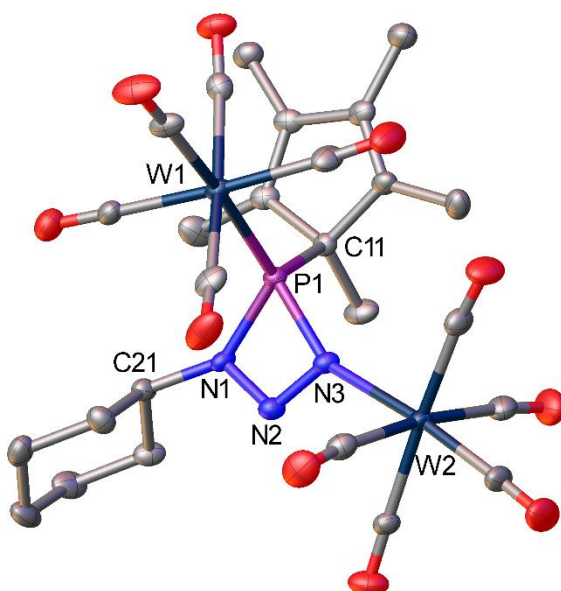
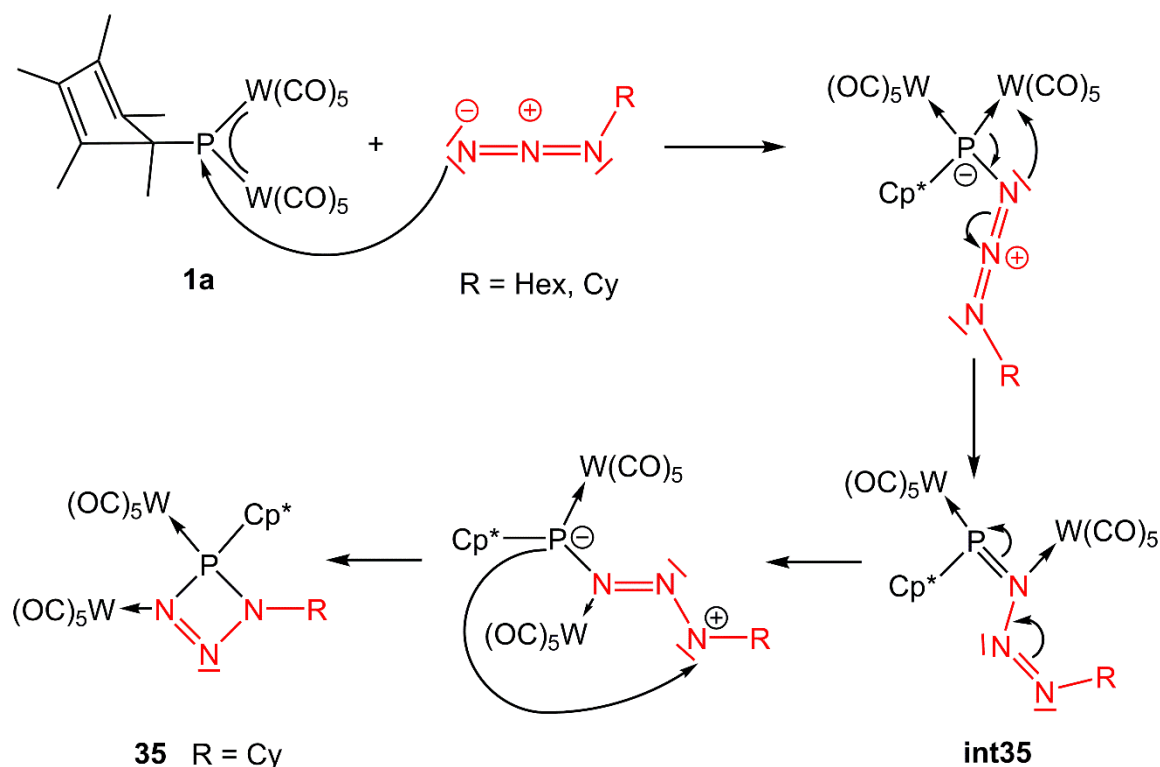


Abbildung 54: Molekülstruktur von Verbindung **35** im Festkörper. Die an Kohlenstoffatome gebundenen H-Atome wurden aufgrund der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1-W1 2.4326(13), P1-C11 1.855(5), P1-N1 1.760(5), P1-N3 1.801(5), N3-W2 2.259(4), N3-N2 1.298(7), N2-N1 1.330(7), N1-C21 1.481(7), N3-P1-N1 71.3(2), P1-N1-N2 92.5(3), N1-N2-N3 104.3(4), N2-N3-P1 91.7(3).

Eine genaue Betrachtung der Molekülstruktur von Verbindung **35** im Festkörper (Abbildung 54) zeigt, dass der Vierring bestehend aus den Atomen P1, N1, N2 und N3 beinahe planar ist. Nur das Phosphoratom ist um 0.15 Å aus der von den Stickstoffatomen gebildeten Ebene ausgelenkt. Das Phosphoratom ist verzerrt tetraedrisch von einem Cp*-Substituenten, einer Pentacarbonylwolfram-Einheit und den zwei Stickstoffatomen N1 und N3 des Azides umgeben. Der Bindungsabstand von P1-N1 liegt mit 1.760(5) Å im Bereich einer Einfachbindung. Im Vergleich dazu ist die Bindung P1-N3 mit 1.801(5) Å etwas länger, was vermutlich auf die Abstoßung der beiden W(CO)₅-Fragmente zurückzuführen ist. Die Stickstoff-Stickstoff-Abstände sind mit 1.330(7) Å für N1-N2 und 1.298(7) Å für N2-N3 im Bereich zwischen einer Einfach- und einer Doppelbindung. Diese Bindungsabstände lassen auf eine Delokalisation des Doppelbindungssystems über die Kette aus Stickstoffatomen schließen, wobei die Doppelbindung, wie man anhand der Bindungslängen sehen kann, hauptsächlich auf der Bindung N2-N3 lokalisiert ist.



Schema 29: Vorgeschlagener Reaktionsverlauf der Reaktion von **1a** mit Hexylazid bzw. Cyclohexylazid.

Der vorgeschlagene Reaktionsverlauf der Reaktion zwischen **1a** und RN_3 ($R = \text{Hex, Cy}$) ist in Schema 29 gezeigt. Zuerst findet ein nukleophiler Angriff des Alkylazides an das elektrophile Phosphoratom des Phosphinidenkomplexes statt. In einem zweiten Schritt wandert ein $\text{W}(\text{CO})_5$ -Fragment vom Phosphoratom auf das N_α -Atom des Azides und es bildet sich ein Phosphatriazadien-Komplex. Im letzten Schritt wird eine neue P–N-Bindung zwischen dem Phosphoratom und dem γ -Stickstoffatom des Azides gebildet, woraus der Triazaphosphetkomplex resultiert.

Zu diesem Reaktionsverlauf wurden von Alexey Timoshkin theoretische Rechnungen durchgeführt.^[102] Es hat sich gezeigt (Abbildung 55), dass die Reaktion über einen adduktartigen Übergangszustand verläuft. Dieser Übergangszustand liegt energetisch um 19 kJ mol^{-1} über den Ausgangsverbindungen. Die Reaktion von **1a** mit CyN_3 zu Verbindung **35** verläuft exotherm (81 kJ mol^{-1}). Anders als bei den Carbodiimiden verläuft hier auch die Reaktion der Edukte zu dem kettenartigen Intermediat **int35** exotherm (40 kJ mol^{-1}). Dies ist

auch in Übereinstimmung mit den Reaktionsbedingungen (Temperaturen zwischen -20 bis -15 °C). Das berechnete Intermediat **int35** zeigt die Besonderheit, dass eine $\text{W}(\text{CO})_5$ -Gruppe nicht wie erwartet an das N_α -Stickstoffatom gewandert ist, sondern η^2 durch die gebildete $\text{P}=\text{N}$ -Doppelbindung koordiniert wird.

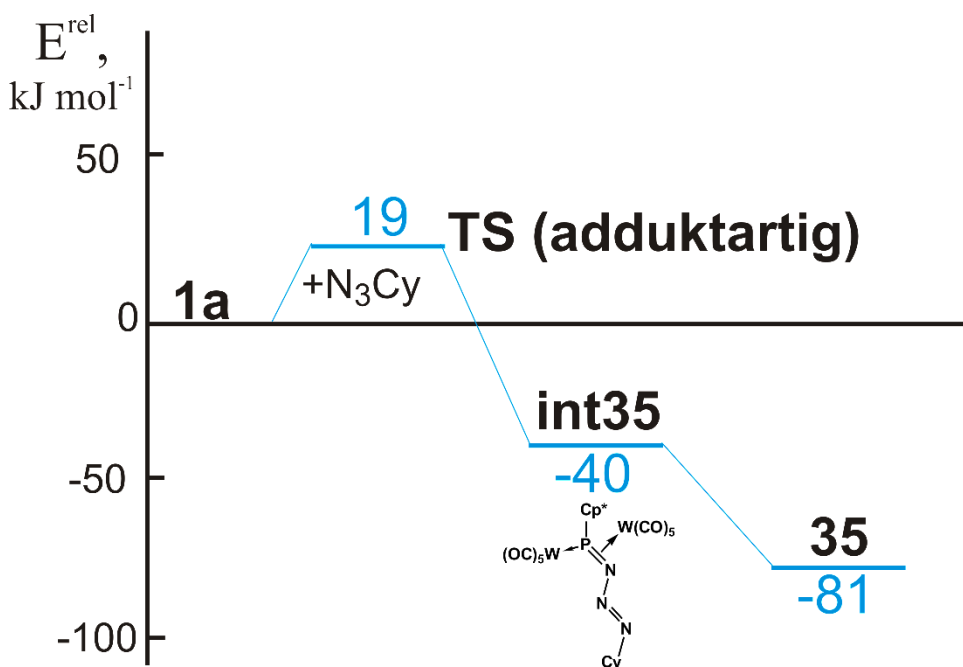


Abbildung 55: Energieprofil für die Reaktion von **1a** mit CyN_3 in der Gasphase.

Tabelle 3: Die Reaktionsenergie ΔE^0 , die Standardenthalpie ΔH^0_{298} und die Gibbs-Energie sind in kJ mol^{-1} und die Standardentropie ΔS^0_{298} in $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ für Gasphasen Prozesse berechnet. Die Rechnungen wurden auf dem B3LYP/def2-SVP Niveau durchgeführt.

Reaktion	ΔE^0	ΔH^0_{298}	ΔS^0_{298}	ΔG^0_{298}
1a + $\text{N}_3\text{Cy}_{\text{eq}}$ = int35	-38.9	-34.0	-202.7	26.5
1a + $\text{N}_3\text{Cy}_{\text{eq}}$ = 35	-80.9	-74.0	-204.8	-12.9

4. Experimenteller Teil

4.1. Allgemeines

4.1.1. Arbeitstechnik

Alle Arbeitsschritte wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss mit Standard-Schlenktechniken an einer Stockapparatur oder in einer Glovebox unter Stickstoff- bzw. Argon-Atmosphäre durchgeführt. Das Schutzgas wurde über einen auf 145°C erhitzten Kupferkatalysator geleitet, um noch vorhandene Sauerstoffspuren zu beseitigen. Um ebenfalls vorhandene Wasserspuren im Schutzgas zu beseitigen wurde das Schutzgas über Orange-Gel und ein Phosphorpentoxid/Bimssteingranulat geleitet.

Alle verwendeten Lösungsmittel wurden entweder nach Standardmethoden getrocknet, entgast und destilliert oder sie wurden mit Hilfe einer Lösungsmittelreinigungsanlage (SPS 800) der Firma MBraun durch das Überleiten über zwei Reinigungskolonnen von Wasserspuren befreit.

Das als Filtrationshilfe verwendete Kieselgur wurde in einem Trockenschrank bei 110°C gelagert und vor der Verwendung nochmal unter Vakuum bei 600°C ausgeheizt. Das für eine Säulenchromatographie verwendete Kieselgel 60 (Korngröße 0.063-0.2mm) wurde vor der Verwendung für drei Tage bei 150°C am Vakuum getrocknet. Die für eine präparative Dünnschichtchromatographie verwendeten Chromatographieplatten (Merck PSC-Fertigplatten Al₂O₃ 60 F₂₅₄ auf Glasplatten, 20 x 20 cm, 1,5 mm; Merck PLC Kieselgel 60 F₂₅₄ auf Glasplatten, 20 x 20 cm, 1 mm; Merck DC Kieselgel 60 F₂₅₄ auf Alufolien, 20 x 20 cm) wurden vor der Verwendung bei 130°C für 5 Stunden ausgeheizt und für weitere 16 Stunden im Vakuum getrocknet.

4.1.2. Analysemethoden

Die Aufnahme der Kernresonanzspektren in Lösung wurden mit den Geräten Avance 300 (^1H : 300.13 MHz, ^{13}C : 75.48 MHz, ^{31}P : 121.49 MHz), Avance 400 (^1H : 400.13 MHz, ^{13}C : 100.61 MHz, ^{31}P : 161.98 MHz) und Avance 600 Kryo (^1H : 600.25 MHz, ^{31}P : 242.99 MHz, ^{13}C : 150.93 MHz) der Firma Bruker durchgeführt. Die chemischen Verschiebungen sind nach der δ -Skala in ppm (parts per million) und die Kopplungskonstanten J in Hertz (Hz) angegeben. Als externer Standard wurde Tetramethylsilan (^1H , ^{13}C) und 85%ige H_3PO_4 (^{31}P) verwendet. Für die Auswertung und die graphische Darstellung der Spektren wurde das Programm *TopSpin 3.0* ^[135] verwendet. Die massenspektrometrischen Untersuchungen wurden an dem Gerät Finnigan MAT95 (EI, FD) von der Abteilung Massenspektrometrie der Universität Regensburg durchgeführt. Die Infrarotspektren wurden in Form von KBr-Verreibungen mit einem FT-IR Spektrometer der Firma Varian (FTS 800) aufgenommen. Die C-, H-, N-Analysen wurden vom Mikroanalytischen Laboratorium der Universität Regensburg an dem Gerät Elementar Vario EL III durchgeführt. Die ESR-Messungen wurden an einem MiniScope MS400 Gerät der Firma Magnettech GmbH durchgeführt.

4.2. Ausgangsverbindungen

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

Cp^*H , $n\text{BuLi}$, PCl_3 , AsCl_3 , Natrium, $\text{W}(\text{CO})_6$, 2,2'-Bipyridyl, $i\text{PrNH}_2$, $n\text{BuNC}$, CyNC , Malonsäuredinitril, Parabenzodinitril, 2-Aminobenzonitril, 3-Aminobenzonitril, 4-Aminobenzonitril, 1,2-Diaminobenzol, 2-Aminophenol, 2-Aminothiophenol, $\text{N,N}'$ -Diisopropylcarbodiimid, $\text{N,N}'$ -Dicyclohexylcarbodiimid, Di-tert.-butylcarboimidophosphen^[110], Diphenyldiazomethan^[136], Diazomethan^[137], Hexylazid^[138], Cyclohexylazid^[139]. Die Verbindungen 2-Phosphanyl-4-methylanilin und 2-Phosphanyl-4-methylphenol wurden dankenswerter Weise von Prof. Dr. J. Heinicke von der Ernst Moritz Arndt Universität Greifswald zur Verfügung gestellt.

4.2.1. Darstellung von LiCp*

In einem Rundkolben werden 20 ml (17.4 g, 128 mmol) Cp*H in 100 ml Hexan vorgelegt und in einem Eisbad auf 0°C gekühlt. Zu dieser Lösung werden langsam 80 ml (128 mmol) einer 1.6 molaren Lösung aus *n*BuLi in Hexan über einen Tropftrichter zugegeben. Es bildet sich bei der Zugabe ein farbloser Niederschlag von LiCp*. Die Reaktionsmischung wird für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene Niederschlag wird über eine Fritte abfiltriert, mit Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 16.8 g (118 mmol, 92%).

4.2.2. Darstellung von Cp*PCl₂

In einem Rundkolben werden 8.82 g (62 mmol) Cp*Li in ca. 80 ml vorgelegt und auf 0°C gekühlt. Zu der Suspension werden innerhalb von einer Stunde 5.4 ml (8.5 g, 62 mmol) PCl₃ in 40 ml Et₂O zugetropft. Dabei tritt eine Gelbfärbung der Reaktionslösung auf. Zur Vervollständigung der Reaktion wird für weitere 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wird das ausgefallene LiCl über eine ausgeheizte Fritte mit Kieselgur abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der ölige Rückstand wird bei 10⁻³ mbar fraktioniert destilliert, wobei das Produkt bei 59-62°C als schwach gelbliche, ölige Flüssigkeit übergeht.

Ausbeute: 12.6 g (53 mmol, 85%).

¹H-NMR (300 MHz, δ[ppm] = 1.63 (s, 15H, CH₃).
C₆D₆, 22°C):

³¹P{¹H}-NMR (121 MHz, δ[ppm] = 127.1 (s).
C₆D₆, 22°C):

³¹P-NMR (121 MHz, δ[ppm] = 127.1 (s).
C₆D₆, 22°C):

4.2.3. Darstellung von Cp^*AsCl_2

Zu einer Suspension von 4 g (0.028 mol) Cp^*Li in 80 ml Diethylether gibt man bei 0°C tropfenweise eine Lösung von 2.6 ml (0.031 mol) AsCl_3 in 40 ml Et_2O unter Lichtausschluss zu. Die Reaktionslösung wird für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der orangebraune Rückstand mit siedendem Toluol extrahiert (3 x 50 ml). Das Nebenprodukt LiCl wird über Kieselgur abfiltriert. Das gelbe Filtrat wird bis zur beginnenden Kristallisation eingeeengt und über Nacht bei -25°C gelagert. Die Mutterlauge wird abdekantiert und die gelben Kristalle im Vakuum getrocknet. Die Kristalle sind bei Raumtemperatur nur begrenzt, bei -25°C und unter Lichtausschluss jedoch unbegrenzt haltbar.

Ausbeute: 5.7 g (0.02 mol, 73%).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\delta[\text{ppm}] = 1.64$ (s, 15H, CH_3).
 C_6D_6 , 22°C):

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, C_6D_6 , $\delta[\text{ppm}] = 10.7$ (s, CH_3), 126.1 (s, C).
22°C):

4.2.4. Darstellung von $\text{Na}_2[\text{W}_2(\text{CO})_{10}]$

In einem 500 ml Rundkolben werden 10 g (0.43 mol) fein geschnittenes Natrium in 200 ml THF vorgelegt und mit zwei Spatelspitzen 2,2'-Bipyridyl versetzt. Nach Erhitzen färbt sich die Lösung langsam dunkelrot. Es werden 25.5 g (0.072 mol) $[\text{W}(\text{CO})_6]$ portionsweise über einen längeren Zeitraum zur abgekühlten Lösung gegeben. Die Reaktionsmischung wird eine Woche bei Raumtemperatur gerührt und anschließend wird die dunkelbraune bis schwarze Lösung über ausgeheiztes Kieselgur abfiltriert. Das Filtrat wird bis zur Bildung eines gelben Niederschlags von $\text{Na}_2[\text{W}_2(\text{CO})_{10}]$ eingeeengt. Zur vollständigen Fällung gibt man 150 ml Dioxan zu. Der erhaltene gelbe Niederschlag wird abfiltriert, dreimal mit 50 ml Dioxan und anschließend mit 50 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 19.8 g (0.028 mol, 77%).

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

4.2.5. Darstellung von [Cp*P{W(CO)₅}₂] (1a)

In einem Rundkolben werden 6.8 g (9.8 mmol) Na₂[W₂(CO)₁₀] in 150 ml Hexan suspendiert und auf 0°C gekühlt. Zu dieser Suspension werden innerhalb von einer Stunde 1.4 ml (7 mmol, 1.6 g) Cp*PCl₂ in 50 ml Hexan zugetropft. Es erfolgt eine langsame Farbänderung von gelb nach tiefblau. Anschließend wird für weitere 16 Stunden bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss gerührt. Das gebildete NaCl wird über eine Fritte mit ausgeheiztem Kieselgur abfiltriert und die Lösung wird auf ca. 50 ml eingeeengt. Bei -78°C erhält man **1a** in Form von schwarz-violetten Kristallen mit metallischem Glanz. Die Mutterlauge wird bei -78°C über einen Teflonschlauch abdekantiert und die Kristalle werden im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 2.54 mg (3.1 mmol, 45%).

¹H-NMR (300 MHz, δ [ppm] = 1.74 (s, 15H, CH₃).
C₆D₆, 22°C):

³¹P{¹H}-NMR (121 MHz, δ [ppm] = 1075.6 (s, ¹J_{PW} = 166 Hz, ¹J_{PW} = 175 Hz).
C₆D₆, 22°C):

4.2.6. Darstellung von [Cp*As{W(CO)₅}₂] (1b)

In einem Rundkolben werden 5 g (7.2 mmol) Na₂[W₂(CO)₁₀] in 150 ml Hexan suspendiert und auf 0°C gekühlt. Zu dieser Mischung werden innerhalb von einer Stunde 1.4 g (5 mmol) Cp*AsCl₂ in 50 ml Hexan zugetropft. Es erfolgt ein schneller Farbumschlag von gelb nach tiefblau. Anschließend wird für weitere 16 Stunden bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss gerührt. Das gebildete NaCl wird über eine Fritte mit ausgeheiztem Kieselgur abfiltriert und die Lösung wird auf ca. 50 ml eingeeengt. Das Produkt kristallisiert in Form schwarz-violetter Kristalle mit metallischem Glanz bei -78°C. Die Mutterlauge wird

bei -78°C über einen Teflonschlauch abdekantiert und die Kristalle werden im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 2.6 g (3.0 mmol, 60%).

^1H -NMR (300 MHz, $\delta[\text{ppm}] = 1.72$ (s, 15H, CH_3).
 C_6D_6 , 22°C):

^{13}C -NMR (75 MHz, C_6D_6 , $\delta[\text{ppm}] = 13.94$ (s, CH_3), 132.5 (s, C), 196.5 (s, CO),
 22°C): 196.9(s, CO).

4.2.7. Darstellung von $i\text{PrNHPCl}_2$

Es werden 15 ml (0.17 mol, 23.5 g) PCl_3 in ca. 200 ml Et_2O gelöst und auf -10°C gekühlt. Zu dieser Lösung werden innerhalb von einer Stunde 29.4 ml (0.34 mol, 20.3 g) $i\text{PrNH}_2$ in 50 ml Et_2O zugetropft. Dabei bildet sich ein farbloser Niederschlag von $i\text{PrNH}_3\text{Cl}$. Die Lösung wird für 3 Stunden bei -10°C gerührt. Anschließend wird der Feststoff über eine Fritte abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der ölige Rückstand wird bei einem Druck von 10^{-3}mbar destilliert und geht dabei bei einer Temperatur von 27°C als eine farblose Flüssigkeit über. Die Verbindung wird bei -28°C gelagert, um die unter HCl Abspaltung erfolgende Reaktion zu $(i\text{PrNPCl})_2$ zu unterdrücken.

Ausbeute: 13.2 g (0.08 mol, 49%).

^1H -NMR (300 MHz, $\delta[\text{ppm}] = 0.71$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 6$ Hz, 6H, CH_3), 2.26 (d, $^2J_{\text{PH}} = 47$ Hz, 1H, NH), 3.51 (m, 1H, CH).
 C_6D_6 , 22°C):

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121 MHz, $\delta[\text{ppm}] = 156.6$ (s).
 C_6D_6 , 22°C):

^{31}P -NMR (121 MHz, $\delta[\text{ppm}] = 156.6$ (d, $^2J_{\text{PH}} = 47$ Hz).
 C_6D_6 , 22°C):

4.2.8. Darstellung von $[i\text{PrNHP}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (**2a**)

Es werden 4 g (5.7 mmol) $\text{Na}_2[\text{W}_2(\text{CO})_{10}]$ in ca. 150 ml Toluol suspendiert und auf 0°C gekühlt. Zu der Suspension werden 0.9 g (0.75 ml, 5.7 mmol) $i\text{PrNHPCl}_2$ in 20 ml Toluol langsam zugetropft. Nach einiger Zeit kann eine Farbänderung von gelb zu rot beobachtet werden. Die Suspension wird auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere 3 Stunden gerührt. Der Feststoff wird über eine ausgeheizte Fritte abfiltriert und die Lösung wird im Vakuum auf 30 ml eingeeengt. Bei -78°C fällt aus der Lösung ein Feststoff aus, bei dem es sich um ein Gemisch aus Verbindung **2a** und dem Nebenprodukt $[i\text{PrNHPCl}_2\{\text{W}(\text{CO})_5\}]$ handelt. Durch Umkristallisation in DCM konnte Verbindung **2a** in Form roter Kristalle mit metallischem Glanz erhalten werden. Die Mutterlauge wird bei -78°C über einen Teflonschlauch abdekantiert und die Kristalle werden im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.315 g (0.43 mmol, 8%).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2 , 27°C): $\delta[\text{ppm}] = 1.49$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 6$ Hz, 6H, CH_3), 4.52 (m, 1H, CH), 8.59 (br, 1H, NH).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (162 MHz, CD_2Cl_2 , 27°C): $\delta[\text{ppm}] = 704.8$ (s, $^1J_{\text{PW}} = 197$ Hz).

$^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, CD_2Cl_2 , 27°C): $\delta[\text{ppm}] = 704.8$ (s, $^1J_{\text{PW}} = 197$ Hz).

4.2.9. Umsetzung von $[\text{Cp}^*\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (**1b**) mit $i\text{PrNH}_2$

Es werden 342 mg (0.4 mmol) $[\text{Cp}^*\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (**1b**) in 20 ml DCM gelöst und auf -78°C gekühlt. Zu der Lösung werden 0.17 ml (2 mmol) $i\text{PrNH}_2$ zugegeben, dabei findet eine Farbänderung zu gelb statt. Die Lösung wird auf Raumtemperatur erwärmt und es tritt wiederum eine Farbänderung zu blau auf. Die Lösung wird für einen Tag unter Lichtausschluss bei Raumtemperatur gerührt. Am nächsten Tag ist die Lösung rotbraun. Das Lösungsmittel wird im Vakuum auf ca. 3 ml eingeeengt und bei -27°C gelagert. Es konnten rote Kristalle von Verbindung $[i\text{PrNHAs}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (**2b**) erhalten werden die für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet waren.

Ausbeute: wenige Kristalle

MS (FD) m/z : (%): 781.0 (20) $[M^+]$.

4.5. Reaktionen mit Isonitrilen

4.3.1. Darstellung von Verbindung **3anBu**

Es werden 163 mg (0.2 mmol) von $[Cp^*P\{W(CO)_5\}_2]$ (**1a**) in 15 ml Toluol gelöst und auf -78°C gekühlt. Zu dieser Lösung wird eine Lösung aus 0.015 ml (0.15 mmol) von $n\text{BuNC}$ in 10 ml Toluol zugetropft. Beim Zutropfen tritt eine Farbänderung von blau zu gelbbraun auf. Die Lösung wird auf Raumtemperatur erwärmt und über die Nacht gerührt. Schon bei Raumtemperatur konnten Kristalle von Verbindung **3anBu** erhalten werden, die für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet waren. Um die Ausbeute zu steigern wurde die Lösung eingeengt und bei -28°C gelagert.

Ausbeute: 64 mg (0.07 mmol, 48%).

Isomer I:

^1H -NMR (600 MHz, C_6D_6 , 25°C): $\delta[\text{ppm}] = 0.68$ (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 3H, CH_3); 0.90 (s, 3H, CH_3); 0.94-1.08 (m, 4H, CH_2); 1.29 (d, $^3J_{\text{PH}} = 16$ Hz, 3H, CH_3); 1.51 (d, $^4J_{\text{PH}} = 2$ Hz, 3H, CH_3); 1.52 (d, $^4J_{\text{PH}} = 5$ Hz, 3H, CH_3); 3.10 (m, 2H, CH_2); 4.11 (s, 1H, CH_2); 4.67 (s, 1H, CH_2); 7.28 (br, 1H, NH).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, C_6D_6 , 27°C): $\delta[\text{ppm}] = 24.5$ (s, $^1J_{\text{PW}} = 143$ Hz, $^1J_{\text{PW}} = 151$ Hz).

^{31}P -NMR (162 MHz, C_6D_6 , 27°C): $\delta[\text{ppm}] = 24.5$ (s, $^1J_{\text{PW}} = 143$ Hz, $^1J_{\text{PW}} = 151$ Hz).

^{13}C -NMR (151 MHz, C_6D_6 , 25°C): $\delta[\text{ppm}] = 11.1$ (d, $^4J_{\text{PC}} = 2.3$ Hz, CH_3); 13.0 (d, $^3J_{\text{PC}} = 1.4$ Hz, CH_3); 13.5 (s, CH_3); 18.9 (d, $^3J_{\text{PC}} = 1.4$ Hz, CH_3); 19.6 (s, CH_2); 20.5 (d, $^2J_{\text{PC}} = 9$ Hz, CH_3); 29.8 (s, CH_2); 50.0 (s, CH_2); 54.4 (d, $^1J_{\text{PC}} = 19$ Hz, C); 63.2 (d, $^2J_{\text{PC}} = 4$ Hz, C); 100.6 (d, $^4J_{\text{PC}} = 3$ Hz, CH_2); 135.0 (d, $^3J_{\text{PC}} = 8$ Hz, C); 151.7 (s, C); 157.9 (s, C); 199.6 (m, CO); 199.9 (s, CO).

Isomer II:	$\delta[\text{ppm}] = 0.59$ (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, 3H, CH ₃); 0.83-1.08 (m, 4H, CH ₂); 1.10 (s, 3H, CH ₃); 1.23 (d, $^3J_{\text{PH}} = 16$ Hz, 3H, CH ₃); 1.46 (d, $^4J_{\text{PH}} = 2.4$ Hz, 3H, CH ₃); 1.55 (d, $^4J_{\text{PH}} = 5$ Hz, 3H, CH ₃); 2.97 (m, 2H, CH ₂); 4.39 (s, 1H, CH ₂); 4.81 (s, 1H, CH ₂); 7.88 (br, 1H, NH).
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, C ₆ D ₆ , 25°C):	
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (162 MHz, C ₆ D ₆ , 27°C):	$\delta[\text{ppm}] = 27.1$ (s, $^1J_{\text{PW}} = 144$ Hz).
$^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, C ₆ D ₆ , 27°C):	$\delta[\text{ppm}] = 27.1$ (s, $^1J_{\text{PW}} = 144$ Hz).
$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, C ₆ D ₆ , 25°C):	$\delta[\text{ppm}] = 10.9$ (d, $^4J_{\text{PC}} = 2.3$ Hz, CH ₃); 12.9 (d, $^3J_{\text{PC}} = 1.7$ Hz, CH ₃); 13.1 (s, CH ₃); 18.6 (s, CH ₃); 19.4 (s, CH ₂); 20.1 (d, $^2J_{\text{PC}} = 10$ Hz, CH ₃); 30.6 (s, CH ₂); 50.6 (s, CH ₂); 52.1 (d, $^1J_{\text{PC}} = 20$ Hz, CH ₃); 63.5 (s, C); 103.5 (s, CH ₂); 134.5 (s, C); 150.3 (s, C); 156.1 (s, C); 200 (m, CO); 200.2 (s, CO); 200.4 (s, CO).
IR (KBr)	$\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 3283$ (w, NH), 2071 (s, CO), 2057 (s, CO), 1981 (sh, CO), 1953 (sh, CO), 1939 (sh, CO), 1921 (vs, CO), 1908 (vs, CO), 1857 (s, CO), 1853 (s, CO).
MS (EI 70 eV)	m/z : (%): 897 (2) [M^+], 868 (6) [$\text{M}^+ - \text{CO}$], 841 (3) [$\text{M}^+ - 2\text{CO}$], 813 (1) [$\text{M}^+ - 3\text{CO}$], 785 (4) [$\text{M}^+ - 4\text{CO}$], 757 (3) [$\text{M}^+ - 5(\text{CO})$], 729 (6) [$\text{M}^+ - 6\text{CO}$], 701 (14) [$\text{M}^+ - 7\text{CO}$].
EA (C ₂₅ H ₂₄ NO ₁₀ PW ₂):	calc (exp): C = 33.47 (33.47); H = 2.70 (2.72); N = 1.56 (1.54).

4.3.2. Darstellung von Verbindung **3bnBu**

Es werden 171 mg (0.2 mmol) von $[\text{Cp}^*\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (**1b**) in 15 ml Toluol gelöst und auf -78°C gekühlt. Zu dieser Lösung wird eine Lösung aus 0.015 ml (0.15 mmol) von *n*BuNC in 10 ml Toluol zugetropft. Die Lösung wird auf Raumtemperatur erwärmt und für 16 Stunden gerührt. Auch nach dieser Zeit besitzt die Lösung noch eine blaue Färbung. Das Lösungsmittel wird auf ca. 5 ml eingeeengt und bei -28°C gelagert. Nach einem Tag konnten Kristalle von Verbindung **3bnBu** erhalten werden, die für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet waren.

Ausbeute: 28 mg (0.03 mmol, 20%).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C ₆ D ₆ , 27°C):	$\delta[\text{ppm}] = 0.67$ (t, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 3H, CH ₃), 0.82 (s, 3H, CH ₃), 0.95 – 1.12 (m, 4H, CH ₂), 1.35 (s, 3H, CH ₃), 1.46 (s, 3H, CH ₃), 1.56 (s, 3H, CH ₃), 3.10 (s, 2H, CH ₂), 4.04 (s, 1H, CH ₂), 4.71 (s, 1H, CH ₂), 7.73 (br, 1H, NH).
-------------------------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹] = 3273 (s, NH), 2070 (s, CO), 2057 (s, CO), 1981 (sh, CO), 1938 (sh, CO), 1919 (vs, CO), 1852 (s, CO).
MS (EI 70 eV)	m/z : (%): 941 (10) [M ⁺], 885 (5) [M ⁺ - 2CO], 857 (5) [M ⁺ - 3CO], 773 (8) [M ⁺ - 6CO], 745 (20) [M ⁺ - 7CO], 722 (46) [M ⁺ - C ₅ Me ₅ - (C ₄ H ₉ CN)].

4.3.3. Darstellung von Verbindung **4anBu** und **5anBu**

Es werden 240 mg (0.3 mmol) von [Cp*P{W(CO)₅}₂] (**1a**) in ca. 20 ml Toluol gelöst und auf -78°C gekühlt. Zu dieser Lösung wird eine Lösung aus 0.065 ml (0.62 mmol) *n*BuNC in 10 ml Toluol zugetropft. Es kann eine sofortige Farbänderung von blau nach orange beobachtet werden. Nach einer chromatographischen Aufarbeitung können zwei Fraktionen isoliert werden. Die erste Fraktion ist orange und kann mit einem Lösungsmittelgemisch (Hexan:Toluol = 2:1) erhalten werden. Die zweite Fraktion ist gelb und wird mit DCM als Laufmittel erhalten. Die Lösungen von beiden Fraktionen werden eingeeengt und es werden beide Fraktionen bei +4°C gelagert. Nach einem Tag konnten aus der ersten Fraktion orange Kristalle von **4anBu** und aus der zweiten Fraktion gelbe Kristalle von **5anBu** erhalten werden, die für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet waren.

Ausbeute: **4anBu**: 83 mg (0.08 mmol, 26%).

Analytik zu **4anBu**:

¹H-NMR (400 MHz, C ₆ D ₆ , 27°C):	δ [ppm] = 0.52 (t, ³ J _{HH} = 7.3 Hz, 3H, CH ₃), 0.81 (sext, ³ J _{HH} = 7.3 Hz, 2H, CH ₂), 0.88 (t, ³ J _{HH} = 7.3 Hz, 3H, CH ₃), 1.30 (m, 2H, CH ₂), 1.32 (s, 3H, CH ₃), 1.44 (sext, ³ J _{HH} = 7.4 Hz, 2H, CH ₂), 1.53 (s, 3H, CH ₃), 1.71 (m, 2H, CH ₂), 1.79 (s, 6H, CH ₃), 3.00 (m, 2H, CH ₂), 3.85 (t, ³ J _{HH} = 7.3 Hz, 3H, CH ₃).
³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, C ₆ D ₆ , 27°C):	δ [ppm] = 58.5 (s, ¹ J _{PW} = 160 Hz).
³¹P-NMR (162 MHz, C ₆ D ₆ , 27°C):	δ [ppm] = 58.5 (s, ¹ J _{PW} = 160 Hz).
¹³C-NMR (100 MHz, C ₆ D ₆ , 27°C):	δ [ppm] = 11.1 (s, CH ₃), 12.2 (s, CH ₃), 13.1 (s, CH ₃), 13.9 (s, CH ₃), 18.7 (s, CH ₃), 20.4 (s, CH ₂), 20.6 (s, CH ₂), 30.4 (s, CH ₂), 33.0 (s, CH ₂), 46.8 (s, CH ₂), 51.2 (s, CH ₂), 64.4 (s, CH ₃), 139.3 (s, C), 140.3 (s, C), 199.1 (s, CO), 199.2 (s, CO).

IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹] = 2075 (s, CO), 2060 (s, CO), 1982 (sh, CO), 1942 (vs, CO), 1923 (vs, CO), 1911 (vs, CO).
MS (EI 70 eV)	m/z : (%): 980 (2) [M ⁺], 952 (2) [M ⁺ -CO], 924 (2) [M ⁺ -2CO], 896 (2) [M ⁺ -3CO], 868 (2) [M ⁺ -4CO], 218.3 (100) [<i>n</i> BuNC(C ₅ Me ₅) ⁺], 135 (100) [C ₅ Me ₅ ⁺].
EA (C ₃₀ H ₃₃ N ₂ O ₁₀ PW ₂):	calc (exp): C = 36.76 (36.54); H = 3.39 (3.40); N = 2.86 (2.73).

Ausbeute: **5anBu**: 34 mg (0.035 mmol, 12%).

Analytik zu **5anBu**:

¹H-NMR (400 MHz, C ₆ D ₆ , 27°C):	δ [ppm] = 0.68 (t, ³ J _{HH} = 7 Hz, 3H, CH ₃), 1.03 (t, ³ J _{HH} = 7 Hz, 3H, CH ₃), 1.10 (m, 2H, CH ₂), 1.15 (s, 3H, CH ₃), 1.27 (m, 2H, CH ₂), 1.30 (s, 3H, CH ₃), 1.38 (s, 3H, CH ₃), 1.68 (m, 2H, CH ₂), 1.70 (s, 3H, CH ₃), 2.02 (m, 2H, CH ₂), 3.31 (m, 1H, CH ₂), 3.47 (m, 1H, CH ₂), 3.97 (m, 2H, CH ₂), 4.19 (s, 1H, CH ₂), 4.67 (s, 1H, CH ₂), 8.40 (br, 1H, NH).
³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, C ₆ D ₆ , 27°C):	δ [ppm] = -101.2 (s, ¹ J _{PW} = 155 Hz, ¹ J _{PW} = 138 Hz).
³¹P-NMR (162 MHz, C ₆ D ₆ , 27°C):	δ [ppm] = -101.2 (d, ³ J _{PH} = 10 Hz, ¹ J _{PW} = 155 Hz, ¹ J _{PW} = 138 Hz).
¹³C-NMR (100 MHz, C ₆ D ₆ , 27°C):	δ [ppm] = 10.4 (s, CH ₂), 11.0 (s, CH ₃), 13.5 (s, CH ₃), 14.3 (s, CH ₃), 19.9 (s, CH ₂), 20.5 (s, CH ₃), 21.2 (s, CH ₂), 23.8 (s, CH ₃), 29.6 (s, CH ₂), 33.9 (s, CH ₂), 52.3 (s, CH ₂), 58.7 (s, CH ₂), 64.6 (s, C), 68.1 (s, C), 101.5 (s, CH ₂), 132.8 (s, C), 150.7 (s, C), 158.5 (s, C), 198.6 (s, CO), 198.7 (s, CO), 198.8 (s, CO), 198.9 (s, CO).
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹] = 3251 (w, NH), 2073 (s, CO), 2061 (s, CO), 1990 (sh, CO), 1975 (sh, CO), 1937 (vs, CO).
MS (EI 70 eV)	m/z : (%): 980 (7) [M ⁺], 952 (2) [M ⁺ -CO], 924 (12) [M ⁺ -2CO], 896 (7) [M ⁺ -3CO], 868 (4) [M ⁺ -4CO], 840 (3) [M ⁺ -5CO], 812 (5) [M ⁺ -6CO], 784 (5) [M ⁺ -7CO], 756 (8) [M ⁺ -8CO], 218.3 (74) [<i>n</i> BuNC(C ₅ Me ₅) ⁺], 135 (60) [C ₅ Me ₅ ⁺].

4.3.4. Darstellung von Verbindung 4bnBu und 5bnBu

Es werden 171 mg (0.2 mmol) [Cp*As{W(CO)₅}₂] (**1b**) in 15 ml Toluol gelöst und auf -78°C gekühlt. Zu dieser Lösung wird eine Lösung aus 0.042 ml (0.4 mmol) *n*BuNC in 10 ml Toluol zugetropft. Es kann eine sofortige Farbänderung von blau nach orange

beobachtet werden. Die Lösung wird auf Raumtemperatur erwärmt und über die Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wird am nächsten Tag auf ca. 5 ml eingengt und die Lösung wird bei -28°C gelagert. Aus der Lösung kristallisierte Verbindung **4bnBu** in Form von orangen Plättchen und Verbindung **5bnBu** in Form von gelben Plättchen aus. Eine Trennung beider Verbindungen war jedoch nicht möglich, da sich Verbindung **4bnBu** während der Säulenchromatographie zersetzt. Daher konnte nur Verbindung **5bnBu** analysenrein erhalten werden.

Ausbeute: **5bnBu**: 42 mg (0.041 mmol) 21%.

Analytik zu **4bnBu**:

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6 , 27°C): $\delta[\text{ppm}] = 0.55$ (t, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 3H, CH_3), 0.83 (m, 2H, CH_2), 0.89 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 3H, CH_3), 1.25 -1.75 (m, 8H, CH_2), 1.38 (s, 6H, CH_3), 1.49 (s, 3H, CH_3), 1.78 (s, 6H, CH_3), 2.98 (m, 2H, CH_2), 3.74 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 2H, CH_2).

Analytik zu **5bnBu**:

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6 , 27°C): $\delta[\text{ppm}] = 0.70$ (t, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 3H, CH_3), 1.01 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 3H, CH_3), 1.09 (m, 2H, CH_2), 1.15 (s, 3H, CH_3), 1.24 (s, 3H, CH_3), 1.30 (m, 2H, CH_2), 1.37 (s, 3H, CH_3), 1.65 (m, 2H, CH_2), 1.69 (s, 3H, CH_3), 2.99 (m, 2H, CH_2), 3.35 (m, 1H, CH_2), 3.48 (m, 1H, CH_2), 3.85 (m, 2H, CH_2), 4.20 (s, 1H, CH_2), 4.72 (s, 1H, CH_2), 8.89 (br, 1H, NH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, C_6D_6 , 27°C): $\delta[\text{ppm}] = 10.4$ (s, CH_2), 11.0 (s, CH_3), 13.5 (s, CH_3), 14.2 (s, CH_3), 19.9 (s, CH_2), 21.0 (s, CH_3), 21.1 (s, CH_2), 22.1 (s, CH_3), 29.4 (s, CH_2), 33.6 (s, CH_2), 53.3 (s, CH_2), 60.2 (s, CH_2), 66.7 (s, C), 70.1 (s, C), 101.7 (s, CH_2), 133.3 (s, C), 150.5 (s, C), 157.2 (s, C), 178.0 (s, C), 198.9 (s, $^1J_{\text{WC}} = 126$ Hz, CO), 199.0 (s, $^1J_{\text{WC}} = 126$ Hz, CO), 199.4 (s, CO), 199.6 (s, CO), 232.4 (s, C).

IR (KBr) $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 3301$ (w, NH), 2072 (s, CO), 2060 (s, CO), 1990 (sh, CO) 1974 (sh, CO), 1933 (vs, CO), 1919 (vs, CO).

MS (EI 70 eV) m/z : (%): 1024 (2) $[\text{M}^+]$, 700.2 (4) $[\text{M}^+ - \text{W}(\text{CO})_5]$, 644.2 (5) $[\text{M}^+ - 2\text{CO} - \text{W}(\text{CO})_5]$, 616.3 (9) $[\text{M}^+ - 3\text{CO} - \text{W}(\text{CO})_5]$, 376.4 (22) $[\text{M}^+ - 2\text{W}(\text{CO})_5]$, 135 (34) $[\text{C}_5\text{Me}_5^+]$.

EA ($\text{C}_{30}\text{H}_{33}\text{AsN}_2\text{O}_{10}\text{W}_2$): calc (exp): C = 35.18 (35.68); H = 3.25 (3.59); N = 2.74 (2.44).

4.3.5. Darstellung von



Es werden 147 mg (0.2 mmol) von $[i\text{PrNHP}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (**2a**) in ca. 30 ml Toluol gelöst und auf -78°C gekühlt. Zu dieser Lösung wird eine Lösung aus 0.05 ml (0.4 mmol) CyNC in 10 ml Toluol zugetropft. Die Lösung wird auf Raumtemperatur erwärmt und über die Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wird abgezogen, der Rückstand wird in ca. 2 ml DCM gelöst, filtriert und bei -28°C gelagert. Nach einigen Tagen konnten wenige Kristalle von Verbindung **6** erhalten werden, die für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet waren.

Ausbeute: wenige Kristalle (11 mg, 0.01 mmol, 5%)

MS (EI 70 eV)

m/z : (%): 1064 (2) $[\text{M}^+]$, 1008 (1) $[\text{M}^+-2\text{CO}]$, 981 (1) $[\text{M}^+-3\text{CO}]$, 952 (1) $[\text{M}^+-4\text{CO}]$, 924 (1) $[\text{M}^+-5\text{CO}]$, 896 (1) $[\text{M}^+-6\text{CO}]$, 869 (1) $[\text{M}^+-7\text{CO}]$, 840 (1) $[\text{M}^+-8\text{CO}]$, 812 (1) $[\text{M}^+-9\text{CO}]$, 740 (6) $[\text{M}^+-\text{W}(\text{CO})_5]$, 416 (100) $[\text{M}^+-2 \text{ W}(\text{CO})_5]$, 333 (46) $[\text{M}^+-2 \text{ W}(\text{CO})_5 - \text{C}_6\text{H}_{11}]$.

4.4. Reaktionen mit bifunktionellen Verbindungen

4.4.1. Darstellung von $[\text{NHC}(\text{Cp}^*)\text{CHC}(\text{Cp}^*)\text{NHP}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (**7**)

Es werden 326 mg (0.4 mmol) von $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (**1a**) in ca. 20 ml Toluol gelöst und anschließend werden 0.024 ml (0.44 mmol) Malonsäuredinitril zugegeben. Die Lösung wird für 3.5 Stunden bei 110°C gerührt. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand wird in 1 ml DCM gelöst. Die Lösung wird mit Hilfe einer präparativen Dünnschichtchromatographie aufgetrennt (LM: Hexan:DCM = 4:1). Es konnten zwei Fraktionen isoliert werden, eine gelbe Fraktion die Verbindung **7** enthält und eine orange Fraktion, die ein Thermolyseprodukt von **1a** enthält. Bei 4°C konnten von Verbindung **7** aus 2 ml DCM Kristalle erhalten werden, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

Ausbeute: 18 mg (0.018 mmol, 9%).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 27°C): δ [ppm] = 1.21 (s, 6 H, Cp*), 1.79 (s, 12 H, Cp*), 1.80 (s, 12 H, Cp*), 5.23 (s, 1H, CH), 5.49 (d, ²J_{PH} = 23 Hz, 2 H, NH).

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, CDCl₃, 27°C): δ [ppm] = 174.5 (s, ¹J_{P,W} = 202 Hz).

³¹P-NMR (162 MHz, CDCl₃, 27°C): δ [ppm] = 174.5 (t, ²J_{PH} = 23 Hz, ¹J_{P,W} = 202 Hz).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, 27°C): δ [ppm] = 10.4 (s, CH₃ Cp*), 11.2 (s, CH₃ Cp*), 16.0 (s, CH₃ Cp*), 62.3 (s, C Cp*), 95.0 (s, CH), 139.3 (s, C, Cp*), 139.8 (s, C, Cp*), 172.6 (s, C-N), 198.9 (s, CO), 199.0 (s, CO), 201.6 (s, CO), 201.8 (s, CO).

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3325 (w, NH), 3311 (w, NH), 2072 (s, CO), 2054 (s, CO), 1978 (sh, CO), 1969 (sh, CO), 1955 (sh, CO), 1948 (s, CO), 1919 (vs, CO), 1897 (vs, CO).

MS (EI 70 eV) *m/z*: (%): 1016.2 [M⁺] (24%), 988.2 [M⁺-CO] (100%), 960.3 [M⁺-2 CO] (20%), 932.3 [M⁺-3 CO] (85%), 848.4 [M⁺-6 CO] (94%), 820.4 [M⁺-7 CO] (18%), 792.4 [M⁺-8 CO] (34%), 764.4 [M⁺-9 CO] (56%), 736.4 [M⁺-10 CO] (88%).

EA (C₃₃H₃₃N₂O₁₀PW₂): calc (exp): C = 39.00 (38.94); H = 3.27 (3.32); N = 2.76 (2.66).

4.4.2. Darstellung von [(W(CO)₅)₂PNC(Cp*)₂(C₆H₄)] (8)

Es werden 163 mg (0.2 mmol) von [Cp*P{W(CO)₅}₂] (**1a**) mit 38 mg (0.3 mmol) von Parabenzodinitril zusammengegeben und in 10 ml DCM gelöst und bei Raumtemperatur gerührt. Nach zwei Tagen kann eine Rotfärbung beobachtet werden. Das Lösungsmittel wird auf ca. 2 ml eingeeengt und bei -28°C gelagert. Es konnten Kristalle von Verbindung **8** neben Kristallen des Parabenzodinitril erhalten werden. Eine Aufreinigung von Verbindung **8** ist nicht möglich, da sich die Verbindung auf der DC-Platte zersetzt. Auch die Kristalle können nicht voneinander getrennt werden, da sie noch von einem klebrigen Ölfilm umgeben sind, der auch durch das Waschen mit Pentan nicht entfernt werden kann.

Ausbeute: wenige Kristalle

4.4.3. Umsetzung von $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ mit 2-Aminobenzonitril

Es werden 163 mg (0.2 mmol) von $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (**1a**) mit 26 mg (0.22 mmol) von 2-Aminobenzonitril zusammen eingewogen und in 15 ml Toluol gelöst. Anschließend wird für 45 Minuten bei 105°C gerührt und es findet eine Farbänderung von blau nach braun statt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen und der Rückstand wird in 1 ml DCM gelöst. Die Lösung wird anschließend mit Hilfe einer präparativen Dünnschichtchromatographie aufgetrennt (Laufmittel: Hexan:DCM 2:1). Es konnte eine orange Fraktion mit Verbindung **9** isoliert werden. Durch Umkristallisation aus DCM konnten Kristalle von **9** erhalten werden, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

Ausbeute: 35 mg (0.038 mmol, 19%).

^1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2 , 27°C): $\delta[\text{ppm}] = 1.43$ (s, 3 H, CH_3), 1.75 (s, 6 H, CH_3), 1.84 (s, 6 H, CH_3), 4.32 (d, 1H, $^2J_{\text{PH}} = 24$ Hz, NH), 6.81 (m, 1H, CH), 6.88 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8$ Hz, CH), 7.31 (m, 1H, CH), 7.46 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8$ Hz, CH), 8.80 (br, 1H, NH).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, CD_2Cl_2 , 27°C): $\delta[\text{ppm}] = 177.1$ (s, $^1J_{\text{P,W}} = 197$ Hz).

^{31}P -NMR (162 MHz, CD_2Cl_2 , 27°C): $\delta[\text{ppm}] = 177.1$ (s, $^1J_{\text{P,W}} = 197$ Hz).

^{13}C -NMR (100 MHz, CD_2Cl_2 , 27°C): $\delta[\text{ppm}] = 10.6$ (s, CH_3), 11.5 (s, CH_3), 20.1 (s, CH_3), 64.8 (s, C), 122.1 (s, CH), 122.4 (s, CH), 130.0 (s, CH), 138.8 (s, CH), 140.3 (s, C), 141.8 (s, C), 151.1 (s, C), 179.5 (s, C), 199.2 (s, $^1J_{\text{CW}} = 127$ Hz, CO), 201.6 (s, CO), 201.8 (s, CO).

IR (KBr) $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 3401$ (w, NH), 3345 (w, NH), 2073 (s, CO), 2057 (s, CO), 1989 (sh, CO), 1977 (sh, CO), 1965 (sh, CO), 1929 (vs, CO), 1899 (vs, CO), 1890 (vs, CO).

MS (EI 70 eV) m/z : (%): 932.0 [M^+] (14%), 903.9 [$\text{M}^+ - \text{CO}$] (28%), 876.1 [$\text{M}^+ - 2 \text{CO}$] (8%), 848.0 [$\text{M}^+ - 3 \text{CO}$] (10%), 820.0 [$\text{M}^+ - 4 \text{CO}$] (1%), 796.1 [$\text{M}^+ - 5 \text{CO}$] (4%), 764.1 [$\text{M}^+ - 6 \text{CO}$] (54%), 736.2 [$\text{M}^+ - 7 \text{CO}$] (20%), 708.2 [$\text{M}^+ - 8 \text{CO}$] (50%), 680.2 [$\text{M}^+ - 9 \text{CO}$] (19%), 652.2 [$\text{M}^+ - 10 \text{CO}$] (94%).

EA ($\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_{10}\text{PW}_2$): calc (exp): C = 34.76 (34.79); H = 2.28 (2.27); N = 3.07 (3.01).

4.4.4. Umsetzung von $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ mit 3-Aminobenzonitril

In einen Schlenkkolben werden 163 mg (0.2 mmol) von $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (**1a**) zusammen mit 24 mg (0.2 mmol) 3-Aminobenzonitril vorgelegt und bei Raumtemperatur in ca. 15 ml Toluol gelöst. Anschließend wird die Lösung für zwei Stunden refluxiert. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand wird in ca. 1 ml DCM gelöst. Die Lösung wird mittels einer präparativen Dünnschichtchromatographie aufgetrennt. Dabei konnten drei Fraktionen erhalten werden. Bei der ersten Fraktion handelt es sich um ein Thermolyseprodukt (**G**) des Phosphinidenkomplexes. Bei der zweiten Fraktion handelt es sich um die Verbindung **10I** und bei der dritten Fraktion um die Verbindung **10II**. Von Verbindung **10I** konnten durch Umkristallisation aus DCM Kristalle erhalten werden, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Von Verbindung **10II** konnten ebenfalls durch Umkristallisation aus Et_2O Kristalle erhalten werden.

Ausbeute: **10I** 23 mg (0.025 mmol, 12.3%).

10II 10 mg (0.01 mmol, 5%).

Analytik zu **10I**

^1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2 , 27°C): $\delta[\text{ppm}] = 1.65$ (s, 3H, CH_3), 1.69 (s, 6H, CH_3), 1.93 (s, 6H, CH_3), 4.24 (s, 2H, NH_2), 6.99 (m, 1H, CH), 7.25 (m, 1H, CH), 7.31 (br, 1H, CH), 10.18 (br, 1H, NH).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, CD_2Cl_2 , 27°C): $\delta[\text{ppm}] = 86.1$ (s, $^1J_{\text{P,W}} = 160$ Hz).

^{31}P -NMR (162 MHz, CD_2Cl_2 , 27°C): $\delta[\text{ppm}] = 86.1$ (s, $^1J_{\text{P,W}} = 160$ Hz).

IR (KBr) $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 3395$ (w, NH), 3361 (s, NH), 2075 (s, CO), 2061 (s, CO), 1986 (s, CO), 1961 (vs, CO), 1919 (vs, CO), 1907 (vs, CO), 1883 (vs, CO).

MS (FD) m/z : (%): 931.9 [M^+] (100%)

EA ($\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_{10}\text{PW}_2$, CH_2Cl_2): calc (exp): C = 33.66 (33.89); H = 2.26 (2.28); N = 2.91 (2.87).

Analytik zu **10II**

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, 27°C): δ [ppm] = 1.63 (s, 3H, CH₃), 1.70 (s, 6H, CH₃), 1.95 (s, 6H, CH₃), 3.98 (s, 2H, NH₂), 6.90 (m, 1H, CH), 7.16 (m, 1H, CH), 7.76 (m, 1H, CH), 10.22 (br, 1H, NH).

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, CD₂Cl₂, 27°C): δ [ppm] = 91.4 (s, ¹J_{P,W} = 156 Hz).

³¹P-NMR (162 MHz, CD₂Cl₂, 27°C): δ [ppm] = 91.4 (s, ¹J_{P,W} = 156 Hz).

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3356 (s, NH) 3225 (w, NH). 2074 (s, CO), 2059 (s, CO), 1978 (sh, CO), 1935 (sh, CO), 1916 (vs, CO), 1902 (vs, CO), 1879 (vs, CO).

MS (FD) m/z : (%): 931.9 [M⁺] (100%)

4.4.5. Umsetzung von [Cp*P{W(CO)₅}₂] mit 4-Aminobenzonitril

Es werden 326 mg (0.4 mmol) von [Cp*P{W(CO)₅}₂] (**1a**) zusammen mit 52 mg (0,44 mmol) 4-Aminobenzonitril vorgelegt und bei Raumtemperatur in ca. 20 ml Toluol gelöst. Anschließend wird die Lösung für 3.5 Stunden refluxiert. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand wird in ca. 1 ml DCM gelöst. Die Lösung wird mittels einer präparativen Dünnschichtchromatographie aufgetrennt (Hexan:DCM = 1:1). Dabei konnten zwei Fraktionen erhalten werden. Bei der ersten Fraktion (orange) handelt es sich um ein Thermolyseprodukt des Phosphinidenkomplexes (**1a**). Die zweite Fraktion (gelb) setzt sich aus zwei Verbindungen zusammen. Zum einen handelt es sich um die Verbindung **11** und zum anderen um ein Addukt eines W(CO)₅-Fragmentes an das Nitril eines 4-Aminobenzonitrils. Durch Umkristallisation aus Et₂O (1 ml) konnte Verbindung **11** in kristalliner Form rein erhalten werden.

Ausbeute: **11** 26 mg (0.028 mmol, 7%).

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, 27°C): δ [ppm] = 1.55 (s, 3H, CH₃), 1.69 (s, 6H, CH₃), 1.91 (s, 6H, CH₃), 4.73 (s, 2H, NH₂), 6.59 (m, 1H, CH), 7.01 (m, 1H, CH), 7.47 (m, 1H, CH), 9.27 (br, 1H, NH).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$-NMR (162 MHz, CD_2Cl_2 , 27°C):	$\delta[\text{ppm}] = 81.4$ (s, $^1J_{\text{PW}} = 169$ Hz).
^{31}P-NMR (162 MHz, CD_2Cl_2 , 27°C):	$\delta[\text{ppm}] = 81.4$ (s, $^1J_{\text{PW}} = 169$ Hz).
^{13}C-NMR (100 MHz, CD_2Cl_2 , 27°C):	$\delta[\text{ppm}] = 10.6$ (s, CH_3), 11.6 (s, CH_3), 19.6 (s, CH_3), 66.0 (s, C), 108.3 (s, C), 114.8 (s, CH), 116.1 (s, CH), 130.7 (s, C), 134.9 (s, CH), 139.7 (s, C), 141.3 (s, C), 152.2 (d, $^2J_{\text{CP}} = 13$ Hz, C), 174.6 (s, C), 198.4 (d, $^2J_{\text{CP}} = 4$ Hz; $^1J_{\text{CW}} = 126$ Hz, CO), 201.4 (d, $^2J_{\text{CP}} = 16$ Hz, CO).
IR (KBr)	$\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 3379$ (s, NH), 3228 (w, NH), 2073 (s, CO), 2058 (s, CO), 1993 (m, CO), 1942 (sh, CO), 1933 (sh, CO), 1921 (vs, CO), 1911 (sh, CO), 1888 (vs, CO).
MS (EI 70 eV)	m/z : (%): 932.1 [M^+] (4%), 904.2 [$\text{M}^+ - \text{CO}$] (10%), 876.1 [$\text{M}^+ - 2 \text{CO}$] (7%), 848.1 [$\text{M}^+ - 3 \text{CO}$] (4%), 792.2 [$\text{M}^+ - 5 \text{CO}$] (4%), 764.2 [$\text{M}^+ - 6 \text{CO}$] (16%), 736.2 [$\text{M}^+ - 7 \text{CO}$] (19%), 708.2 [$\text{M}^+ - 8 \text{CO}$] (18%), 680.2 [$\text{M}^+ - 9 \text{CO}$] (6%).

4.4.6. Umsetzung von $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ mit 2-Aminoanilin

Es werden 163 mg (0.2 mmol) $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (**1a**) mit 44 mg (0.4 mmol) 2-Aminoanilin zusammen eingewogen und in ca. 10 ml Toluol bei Raumtemperatur gelöst. Die Lösung wird über die Nacht bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss gerührt. Am nächsten Tag hat die Lösung eine rötliche Farbe. Das Lösungsmittel wird auf ca. 3 ml eingengt und bei -27°C gelagert. Am nächsten Tag konnten Kristalle erhalten werden, die **12a** und 2-Aminoanilin enthalten. Diese Kristalle waren für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der erhaltene Feststoff wird dreimal mit ca. 15 ml Pentan gewaschen, im Vakuum getrocknet und isoliert.

Ausbeute: 98 mg (0.11 mmol, 54%).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$-NMR (162 MHz, THF-d_8 , 28°C):	$\delta[\text{ppm}] = 266.5$ (s br, $^1J_{\text{PW}} = 190$ Hz).
^{31}P-NMR (162 MHz, THF-d_8 , 28°C):	$\delta[\text{ppm}] = 266.4$ (s br, $^1J_{\text{PW}} = 190$ Hz).

4.4.7. Umsetzung von $[\text{Cp}^*\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ mit 2-Aminoanilin

Es werden 171 mg (0.2 mmol) $[\text{Cp}^*\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (**1b**) mit 44 mg (0.4 mmol) 2-Aminoanilin zusammen eingewogen und in ca. 15 ml Toluol bei Raumtemperatur gelöst. Die Lösung wird über die Nacht bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss gerührt. Am nächsten Tag ist die Lösung rötlich. Das Lösungsmittel wird auf ca. 3 ml eingengt und bei -27°C gelagert. Nach einigen Tagen konnten Kristalle erhalten werden, die **12b** und 2-Aminoanilin enthalten. Diese Kristalle waren für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet.

Ausbeute: 108 mg (0.12 mmol, 58%)

^1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2 , 27°C): $\delta[\text{ppm}] = 4.24$ (br, 7H, NH), 6.79 (m, 8H, CH).

^{13}C -NMR (100 MHz, CD_2Cl_2 , 27°C): $\delta[\text{ppm}] = 118.5$ (s, CH), 122.4 (s, CH), 135.8 (s, C), 197.6 (s, $^1J_{\text{CW}} = 126$ Hz), 201.4 (s, $^1J_{\text{CW}} = 146$ Hz).

IR (KBr) $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 3414$ (w, NH), 3379 (w, NH), 2075 (w, CO), 2059 (s, CO), 1994 (sh, CO), 1985 (sh, CO), 1978 (sh, CO), 1954 (sh, CO), 1946 (sh, CO), 1934 (vs, CO), 1897 (vs; CO).

EA ($\text{C}_{16}\text{H}_6\text{AsN}_2\text{O}_{10}\text{W}_2$ + $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2$): calc (exp): C = 28.17 (28.42); H = 1.61 (1.77); N = 5.97 (5.87).

4.4.8. Umsetzung von $[\text{Cp}^*\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ mit 2-Aminophenol

Es werden 171 mg (0.2 mmol) $[\text{Cp}^*\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (**1b**) mit 22 mg (0.2 mmol) 2-Aminophenol zusammen eingewogen und bei Raumtemperatur in 15 ml Et_2O gelöst. Dabei konnte keine Reaktion beobachtet werden. Die Lösung wird für 2 Tage gerührt und es findet eine Änderung der Farbe von blau nach gelb statt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der Rückstand wird mit kaltem Pentan gewaschen und wieder in ca. 2 ml Et_2O gelöst. Es konnten Kristalle von Verbindung **13** bei -27°C erhalten werden, die für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet waren.

Ausbeute: 53 mg (0.06 mmol, 32%).

¹H-NMR (400 MHz, THF-d ₈ , 27°C):	δ [ppm] = 6.95 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1$ Hz, 1H, CH), 7.13 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1$ Hz, 1H, CH), 7.38 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1$ Hz, 1H, CH), 7.31 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 8$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1$ Hz, 1H, CH), 8.96 (br, 2H, NH ₂).
¹³C-NMR (100 MHz, THF-d ₈ , 27°C):	δ [ppm] = 118.2 (s, CH), 121.5 (s, CH), 123.1 (s, CH), 127.8 (s, C), 131.0 (s, CH), 159.6 (s, C), 197.6 (s, $^1J_{\text{CW}} = 124$ Hz, CO), 201.3 (s, CO).
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹] = 3376 (w, NH), 2084 (w, CO), 2066 (s, CO), 2006 (s, CO), 1957 (sh, CO), 1907 (vs, CO), 1888 (vs; CO).
MS (EI 70 eV)	m/z : (%): 830.9 [M ⁺] (1%), 722.8 [M ⁺ - (C ₆ H ₆ NO)] (15%), 694.9 [M ⁺ - (C ₆ H ₆ NO) - CO] (8%), 666.9 [M ⁺ - (C ₆ H ₆ NO) - 2 CO] (13%), 638.9 [M ⁺ - (C ₆ H ₆ NO) - 3 CO] (18%), 610.9 [M ⁺ - (C ₆ H ₆ NO) - 4 CO] (12%), 583.9 [M ⁺ - (C ₆ H ₆ NO) - 5 CO] (7%), 554.9 [M ⁺ - (C ₆ H ₆ NO) - 6 CO] (7%), 527.9 [M ⁺ - (C ₆ H ₆ NO) - 7 CO] (6%), 498.9 [M ⁺ - (C ₆ H ₆ NO) - 8 CO] (5%), 471.0 [M ⁺ - (C ₆ H ₆ NO) - 9 CO] (5%), 443.0 [M ⁺ - (C ₆ H ₆ NO) - 10 CO] (6%), 109.1 [C ₆ H ₆ NO] (100%).
EA (C ₁₆ H ₆ AsNO ₁₁ W ₂ + 0.5 Et ₂ O):	calc (exp): C = 24.91 (24.42); H = 1.28 (1.07); N = 1.61 (1.89).

4.4.9. Darstellung von [Cp*P{W(CO)₅}₂{S(C₆H₄)NH₃}] **14a**

Es werden 196 mg (0.24 mmol) von [Cp*P{W(CO)₅}₂] (**1a**) in 15 ml Et₂O gelöst und auf -78°C gekühlt. Zu der Lösung wird eine Lösung von 0.021 ml (0.2 mmol) 2-Aminothiophenol in 5 ml Et₂O langsam zugetropft, beim Erwärmen auf -10°C tritt eine Farbänderung zu blau violett auf und es bildet sich Verbindung **14a** in Form eines farblosen Feststoffes. An der Lösungsmittelgrenze bildeten sich außerdem Kristalle von **14a** die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet war. Das Lösungsmittel über dem Feststoff wird abdekantiert und der Feststoff wird bei -10°C isoliert und getrocknet.

Ausbeute: (**14a**+2 x Et₂O) 54 mg (0.05 mmol, 25%).

¹H-NMR (400 MHz, THF-d ₈ , -10°C):	$\delta[\text{ppm}] = 1.51 \text{ (d, } ^1J_{\text{PH}} = 15 \text{ Hz, 3H, CH}_3\text{)}, 1.76 \text{ (s, 3H, CH}_3\text{)}, 1.83 \text{ (s, 3H, CH}_3\text{)}, 1.88 \text{ (s, 3H, CH}_3\text{)}, 2.05 \text{ (s, 3H, CH}_3\text{)}, 7.23 \text{ (dd, } ^3J_{\text{HH}} = 7.9 \text{ Hz, } ^4J_{\text{HH}} = 1 \text{ Hz, 1H, CH)}, 7.28 \text{ (dt, } ^3J_{\text{HH}} = 7.5 \text{ Hz, } ^4J_{\text{HH}} = 1 \text{ Hz, 1H, CH)}, 7.42 \text{ (dt, } ^3J_{\text{HH}} = 7.5 \text{ Hz, } ^4J_{\text{HH}} = 1 \text{ Hz, 1H, CH)}, 7.98 \text{ (dd, } ^3J_{\text{HH}} = 7.9 \text{ Hz, } ^4J_{\text{HH}} = 1 \text{ Hz, 1H, CH)}, 9.23 \text{ (br, 3H, NH}_3\text{)}.$
³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, THF-d ₈ , -10°C):	$\delta[\text{ppm}] = 70.3 \text{ (s, } ^1J_{\text{PW}} = 163 \text{ Hz, } ^1J_{\text{PW}} = 192 \text{ Hz)}.$
³¹P-NMR (162 MHz, THF-d ₈ , -10°C):	$\delta[\text{ppm}] = 70.3 \text{ (br)}.$
¹³C-NMR (100 MHz, THF-d ₈ , -10°C):	$\delta[\text{ppm}] = 11.6 \text{ (s, CH}_3\text{)}, 12.0 \text{ (s, CH}_3\text{)}, 13.4 \text{ (s, CH}_3\text{)}, 15.0 \text{ (s, CH}_3\text{)}, 22.6 \text{ (s, CH}_3\text{)}, 60.5 \text{ (d, } ^1J_{\text{PC}} = 14 \text{ Hz, C)}, 123.1 \text{ (s, C)}, 126.9 \text{ (s, C)}, 128.3 \text{ (s, C)}, 129.0 \text{ (s, C)}, 133.2 \text{ (s, C)}, 138.1 \text{ (s, C)}, 139.9 \text{ (s, C)}, 141.5 \text{ (s, C)}, 143.3 \text{ (s, C)}, 200.2 \text{ (s, CO)}, 203.1 \text{ (s, CO)}.$

4.4.10. Darstellung von [Cp*As{W(CO)₅}₂{S(C₆H₄)NH₃}] **14b**

Es werden 205 mg (0.24 mmol) von [Cp*As{W(CO)₅}₂] (**1b**) in 15 ml Et₂O gelöst und auf -78°C gekühlt. Zu der Lösung wird eine Lösung von 0.021 ml (0.2 mmol) 2-Aminothiophenol in 5 ml Et₂O langsam zugetropft, beim Erwärmen auf -10°C fällt Verbindung **14b** in Form eines farblosen Feststoffes aus. Das Lösungsmittel über dem Feststoff wird abdekantiert und der Feststoff wird bei -10°C isoliert und getrocknet.

Ausbeute: (**14b**+1.75 x Et₂O) 78 mg (0.07 mmol, 35%).

¹H-NMR (400 MHz, THF-d ₈ , -10°C):	$\delta[\text{ppm}] = 1.63 \text{ (s, 3H, CH}_3\text{)}, 1.73 \text{ (s, 3H, CH}_3\text{)}, 1.87 \text{ (s, 6H, CH}_3\text{)}, 1.96 \text{ (br, 3H, CH}_3\text{)}, 7.19 \text{ (dd, } ^3J_{\text{HH}} = 8.0 \text{ Hz, } ^4J_{\text{HH}} = 1.7 \text{ Hz, 1H, CH)}, 7.23 \text{ (td, } ^3J_{\text{HH}} = 7.4 \text{ Hz, } ^4J_{\text{HH}} = 1.3 \text{ Hz, 1H, CH)}, 7.35 \text{ (td, } ^3J_{\text{HH}} = 7.4 \text{ Hz, } ^4J_{\text{HH}} = 1.7 \text{ Hz, 1H, CH)}, 7.79 \text{ (dd, } ^3J_{\text{HH}} = 7.9 \text{ Hz, } ^4J_{\text{HH}} = 1.0 \text{ Hz, 1H, CH)}, 9.27 \text{ (br, 3H, NH}_3^+).$
¹³C-NMR (100 MHz, THF-d ₈ , -10°C):	$\delta[\text{ppm}] = 11.8 \text{ (s, CH}_3\text{)}, 12.9 \text{ (s, CH}_3\text{)}, 13.9 \text{ (s, CH}_3\text{)}, 21.3 \text{ (s, CH}_3\text{)}, 123.0 \text{ (s, C)}, 126.4 \text{ (s, C)}, 128.3 \text{ (s, C)}, 129.0 \text{ (s, C)}, 133.4 \text{ (s, C)}, 137.4 \text{ (s, C)}, 138.4 \text{ (s, C)}, 140.7 \text{ (s, C)}, 142.4 \text{ (s, C)}, 200.1 \text{ (s, CO)}, 202.8 \text{ (s, CO)}.$

4.4.11. Darstellung von Verbindung 15a

Es werden 163 mg (0.2 mmol) von $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (**1a**) in 15 ml Et_2O gelöst. Zu der Lösung wird eine Lösung von 0.042 ml (0.4 mmol) 2-Aminothiophenol in 5 ml Et_2O bei Raumtemperatur langsam zugetropft. Die Lösung wird über die Nacht gerührt. Am nächsten Tag ist die Lösung gelb und Verbindung **15a** ist in Form eines gelben Feststoffes ausgefallen, der abfiltriert und isoliert wird. Die überstehende Lösung wird eingeeengt und bei -27°C gelagert. Am nächsten Tag konnten wenige Kristalle von **15a** erhalten werden, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

Ausbeute: (**15a**+2 x Et_2O) 45 mg (0.044 mmol, 22%).

^1H -NMR (400 MHz, THF-d_8 , -10°C): $\delta[\text{ppm}] = 6.96$ (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz, 2H, CH), 7.01 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz, 2H, CH), 7.11 (br, 5H, NH), 7.23 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.5$ Hz, 2H, CH), 8.40 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz, 2H, CH).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, THF-d_8 , -10°C): $\delta[\text{ppm}] = 94.6$ (s, $^1J_{\text{PW}} = 188$ Hz).

^{31}P -NMR (162 MHz, THF-d_8 , -10°C): $\delta[\text{ppm}] = 94.6$ (s, $^1J_{\text{PW}} = 188$ Hz)

^{13}C -NMR (100 MHz, THF-d_8 , -10°C): $\delta[\text{ppm}] = 119.6$ (s, C), 123.9 (s, C), 129.3 (s, C), 133.9 (s, C), 133.9 (s, C), 140.0 (s, C), 200.1 (s, CO), 202.4 (s, CO).

IR (KBr) $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 3397$ (w, NH_2), 3233 (w, NH_3^+), 2069 (s, CO), 2056 (s, CO), 1982 (sh, CO), 1943 (vs, CO), 1925 (vs, CO), 1916 (vs, CO), 1897 (vs, CO).

MS (FD) m/z : (%): 803.0 [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_7\text{NS}$] (100%).

EA ($\text{C}_{22}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_{10}\text{PS}_2\text{W}_2 + 2 \times \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$): calc (exp): C = 32.61 (33.06); H = 2.83 (2.69); N = 2.69 (2.79); S = 6.01 (6.39).

4.4.12. Darstellung von Verbindung 15b

Es werden 171 mg (0.2 mmol) von $[\text{Cp}^*\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (**1b**) in 15 ml Et_2O gelöst. Zu der Lösung wird eine Lösung von 0.042 ml (0.4 mmol) 2-Aminothiophenol in 5 ml Et_2O bei Raumtemperatur langsam zugetropft. Es findet eine sofortige Farbänderung von blau nach gelb statt. Die Lösung wird eingeeengt und bei -27°C gelagert. Kristalle von Verbindung **15b** können am nächsten Tag neben einem gelben Feststoff erhalten werden. Die Kristalle und der Feststoff werden isoliert und getrocknet. Die Überstehende Lösung wird eingeeengt und mit 5 ml Pentan versetzt. Der sich bildende Feststoff wird ebenfalls isoliert.

Ausbeute: (**15b**+2 x Et_2O) 135 mg (0.12 mmol, 60%).

^1H -NMR (400 MHz, THF-d_8 , -10°C): $\delta[\text{ppm}] = 6.95$ (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz, 2H, CH), 7.00 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz, 2H, CH), 7.21 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.5$ Hz, 2H, CH), 7.25 (br, 5H, NH), 8.20 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.4$ Hz, 2H, CH).

^{13}C -NMR (100 MHz, THF-d_8 , -10°C): $\delta[\text{ppm}] = 119.5$ (s, C), 124.0 (s, C), 129.2 (s, C), 133.1 (s, C), 134.6 (s, C), 140.4 (s, C), 199.7 (s, $^1J_{\text{CW}} = 127$ Hz, CO), 202.5 (s, CO).

IR (KBr) $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 3399$ (w, NH_2), 3243 (w, NH_3^+), 2069 (s, CO), 2059 (s, CO), 1984 (sh, CO), 1935 (vs, CO), 1921 (vs, CO), 1899 (vs, CO).

MS (FD) m/z : (%): 847.1 [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_7\text{NS}$] (100%)

EA ($\text{C}_{22}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_{10}\text{AsS}_2\text{W}_2$ + 2 x $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$): calc (exp): C = 31.17 (30.81); H = 2.74 (2.51); N = 2.55 (2.60); S = 5.74 (5.95).

4.4.13. Umsetzung von $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ mit 2-Phosphanyl-4-methylanilin

Es werden 40 mg (0.05 mmol) von $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (**1a**) in ca. 0.8 ml CD_2Cl_2 gelöst und auf -78°C gekühlt. anschließend werden 0.007 ml (0.05 mmol) von 2-Phosphanyl-4-methylanilin zugegeben. Es kann eine sofortige Farbänderung von blau nach gelb beobachtet werden, was für die Bildung von Verbindung **17a** spricht. Die Verbindung **17a** ist jedoch nur bis zu einer Temperatur von -58°C stabil und konnte deswegen nicht isoliert werden.

^1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2 , -58°C): $\delta[\text{ppm}] = 1.43$ (m, 3H, CH_3), 1.75 (s, 6H, CH_3), 1.82 (s, 6H, CH_3), 2.28 (s, 3H, CH_3), 5.10 (br, 4H, NH_2 PH_2), 6.82 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8$ Hz, 1H, CH), 7.30 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8$ Hz, 1H, CH), 7.68 (m, 1H, CH).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, CD_2Cl_2 , -58°C): $\delta[\text{ppm}] = -41.4$ (d, br, $^1J_{\text{PP}} = 350$ Hz), -47.3 (d, br, $^1J_{\text{PP}} = 350$ Hz).

^{31}P -NMR (162 MHz, CD_2Cl_2 , -58°C): $\delta[\text{ppm}] = -41.4$ (m, br), -47.3 (d, br, $^1J_{\text{PP}} = 350$ Hz)

4.4.14. Darstellung von $[\text{Cp}^*\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_3)\text{MeNH}_3\}]$ **17b**

Es werden 342 mg (0.04 mmol) von $[\text{Cp}^*\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (**1b**) in ca. 20 ml Et_2O gelöst und auf -78°C gekühlt. Zu dieser Lösung werden 0.054 ml (0.04 mmol) 2-Phosphanyl-4-methylanilin in ca. 5 ml Et_2O langsam zutropft. Nach dem Zutropfen findet eine Farbänderung von blau nach gelb statt. Die Lösung wird langsam auf -40°C erwärmt bis ein gelblicher Feststoff ausfällt. Die Überstehende Lösung wird abdekantiert, auf ca. 10 ml eingengt und bei -78°C über die Nacht gelagert. Am nächsten Tag konnten Kristalle von Verbindung **17b** erhalten werden, die für eine Einkristall Strukturanalyse geeignet waren. Der Feststoff wurde bei tiefen Temperaturen getrocknet und isoliert. Verbindung **17b** ist jedoch nur bei tiefen Temperaturen stabil und zersetzt sich bei Raumtemperatur.

Ausbeute: 83 mg (0.083 mmol, 21%).

¹H-NMR (400 MHz, THF-d₈, -40°C): δ [ppm] = 1.73 (s, 3H, CH₃), 1.85 (s, 3H, CH₃), 1.88 (s, 3H, CH₃), 2.03 (s, 3H, CH₃), 2.41 (s, 3H, CH₃), 4.75 (d, ¹J_{PH} = 213 Hz, 1H, PH), 7.12 (d, ³J_{HH} = 8 Hz, 1H, CH), 7.20 (d, ³J_{HH} = 8 Hz, 1H, CH), 7.70 (s, 1H, CH), 9.31 (s, br, 3H, NH₃⁺).

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, THF-d₈, -40°C): δ [ppm] = -60.2 (s).

³¹P-NMR (162 MHz, THF-d₈, -40°C): δ [ppm] = -60.2 (d, ¹J_{PH} = 213 Hz).

¹³C-NMR (100 MHz, THF-d₈, -40°C): δ [ppm] = 11.6 (s, CH₃), 12.3 (s, CH₃), 13.7 (s, CH₃), 14.5 (s, CH₃), 21.2 (s, CH₃), 21.9 (s, CH₃), 56.6 (s, C), 122.9 (s, C), 129.1 (s, C), 129.8 (s, C), 134.9 (s, C), 136.4 (s, C), 137.6 (d, ¹J_{PC} = 42 Hz, C), 138.2 (s, C), 139.0 (s, C), 141.2 (s, C), 141.9 (s, C), 200.4 (s, CO), 201.5 (s, CO), 203.0 (s, CO).

4.4.15. Darstellung von Verbindung 18a

Es werden 326 mg (0.4 mmol) von [Cp*P{W(CO)₅}₂] (**1a**) in ca. 20 ml DCM gelöst und auf -78°C gekühlt. Zu dieser Lösung wird eine Lösung aus 0.056 ml (0.44 mmol) 2-Phosphanyl-4-methylanilin in 5 ml DCM zugetropft. Es findet eine Farbänderung von blau nach gelb statt. Die Lösung wird auf Raumtemperatur erwärmt und über die Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand wird in 1 ml DCM gelöst und mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie über ausgeheiztem Al₂O₃ mit einem Lösungsmittelgemisch aus Hexan und DCM (3:1) aufgetrennt. Dabei konnten zwei Fraktionen isoliert werden, die die Isomere **18aI** und **18aII** enthalten haben. Von beiden Isomeren konnten durch Umkristallisation aus ca. 1 ml DCM Kristalle erhalten werden, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

Ausbeute: **18I**: 21 mg (0.02 mmol, 6%).

18aII: 36 mg (0.04 mmol, 10%).

Analytik zu **18aI**:

¹H-NMR (400 MHz, CD ₂ Cl ₂ , 28°C):	δ [ppm] = 0.62 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 3H, CH ₃), 1.41 (d, $^3J_{\text{PH}} = 18$ Hz, 3H, CH ₃), 1.52 (d, $^3J_{\text{PH}} = 18$ Hz, 3H, CH ₃), 1.75 (m, 3H, CH ₃), 1.83 (m, 1H, CH), 1.88 (m, 3H, CH ₃), 2.31 (s, 3H, CH ₃), 4.64 (dd, $^3J_{\text{PH}} = 7$ Hz, $^2J_{\text{PH}} = 19$ Hz, 1H, NH), 6.75 (dd, $^3J_{\text{PH}} = 8$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2$ Hz, 1H, CH), 7.12 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8$ Hz, 1H, CH), 7.32 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8$ Hz, 1H, CH).
³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, CD ₂ Cl ₂ , 28°C):	δ [ppm] = 81.9 (d, $^1J_{\text{PP}} = 121$ Hz, $^1J_{\text{PW}} = 243$ Hz), 27.8 (d, $^1J_{\text{PP}} = 121$ Hz, $^1J_{\text{PW}} = 243$ Hz).
³¹P-NMR (162 MHz, CD ₂ Cl ₂ , 28°C):	δ [ppm] = 81.9 (d, br, $^1J_{\text{PP}} = 121$ Hz), 27.8 (d, br, $^1J_{\text{PP}} = 121$ Hz).
¹³C-NMR (100 MHz, CD ₂ Cl ₂ , 28°C):	δ [ppm] = 10.6 (s, CH ₃), 12.8 (d, $^2J_{\text{PC}} = 9$ Hz, CH ₃), 12.9 (s, CH ₃), 13.5 (d, $^2J_{\text{PC}} = 9$ Hz, CH ₃), 14.1 (s, CH ₃), 20.7 (s, CH ₃), 52.9 (s, CH), 63.9 (s, C), 68.9 (s, C), 114.0 (s, CH), 122.4 (br, C), 130.6 (br, C), 132.5 (s, CH), 133.6 (s, CH), 134.1 (br, C), 140.5 (br, C), 149.9 (s, C), 196.8 (d, $^2J_{\text{PC}} = 7$ Hz, CO), 197.1 (d, $^2J_{\text{PC}} = 7$ Hz, CO), 197.7 (s, CO).

Analytik zu **18aII**:

¹H-NMR (400 MHz, CD ₂ Cl ₂ , 28°C):	δ [ppm] = 0.69 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 3H, CH ₃), 0.84 (m, 3H, CH ₃), 1.37 (m, 1H, CH), 1.55 (d, $^3J_{\text{PH}} = 21$ Hz, 3H, CH ₃), 1.56 (m, 3H, CH ₃), 1.63 (d, $^3J_{\text{PH}} = 20$ Hz, 3H, CH ₃), 2.25 (s, 3H, CH ₃), 4.36 (dd, $^3J_{\text{PH}} = 6$ Hz, $^2J_{\text{PH}} = 21$ Hz, 1H, NH), 6.63 (dd, $^3J_{\text{PH}} = 8$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2$ Hz, 1H, CH), 7.06 (d, $^3J_{\text{HH}} = 9$ Hz, 1H, CH), 7.36 (d, $^3J_{\text{HH}} = 9$ Hz, 1H, CH).
³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, CD ₂ Cl ₂ , 28°C):	δ [ppm] = 94.8 (d, $^1J_{\text{PP}} = 147$ Hz, $^1J_{\text{PW}} = 248$ Hz), 41.3 (d, $^1J_{\text{PP}} = 147$ Hz, $^1J_{\text{PW}} = 231$ Hz).
³¹P-NMR (162 MHz, CD ₂ Cl ₂ , 28°C):	δ [ppm] = 94.8 (d, $^1J_{\text{PP}} = 147$ Hz), 41.3 (d, $^1J_{\text{PP}} = 147$ Hz).
¹³C-NMR (100 MHz, CD ₂ Cl ₂ , 28°C):	δ [ppm] = 8.3 (br, CH ₃), 10.7 (s, CH ₃), 11.9 (s, CH ₃), 17.4 (d, $^2J_{\text{PC}} = 15$ Hz, CH ₃), 17.9 (d, $^2J_{\text{PC}} = 15$ Hz, CH ₃), 20.2 (s, CH ₃), 48.1 (m, CH), 65.2 (s, C), 65.7 (s, C), 113.7 (s, CH), 122.8 (br, C), 129.1 (br, CH), 132.4 (br, CH), 133.2 (s, C), 133.5 (s, CH), 137.0 (s, C), 147.7 (s, C), 197.0 (d, $^2J_{\text{PC}} = 7$ Hz, CO), 197.3 (d, $^2J_{\text{PC}} = 7$ Hz, CO), 197.9 (s, CO).
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹] = 3417 (w, NH), 2966 (w, CH), 2920 (w, CH), 2853 (w, CH), 2075 (s, CO), 2067 (s, CO), 1990 (sh, CO), 1980 (sh, CO), 1955 (vs, CO), 1932 (vs, CO), 1904 (vs, CO).
MS (FD)	m/z : (%): 951.3 [M^+] (56), 815.3 [$\text{M}^+ - \text{Cp}^*\text{H}$] (100).

4.4.16. Darstellung von Verbindung 18b

Es werden 342 mg (0.4 mmol) von $[\text{Cp}^*\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (**1b**) in 20 ml Et_2O gelöst und auf -78°C gekühlt. Zu dieser Lösung wird eine Lösung aus 0.054 ml (0.4 mmol) 2-Phosphanyl-4-methylanilin in 10 ml Et_2O zugetropft. Es findet eine Farbänderung von blau nach gelb statt. Bei einer Temperatur von -40°C fällt Verbindung **17b** als Feststoff aus. Beim Erwärmen der Lösung auf Raumtemperatur löst sich der Gebildete Feststoff wieder auf und die Lösung nimmt eine orange Farbe an. Nach weiteren 16 Stunden rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel zum Teil im Argonstrom abgedampft und es können wenige Kristalle von Verbindung **18b** erhalten werden, die für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet sind.

Ausbeute: wenige Kristalle (15 mg, 0.015 mmol, 4%)

^1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2 , -10°C): $\delta[\text{ppm}] = 0.55$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 3H, CH_3), 1.43 (d, $^3J_{\text{PH}} = 19$ Hz, 3H, CH_3), 1.57 (s, 3H, CH_3), 1.66 (m, 1H, CH), 1.72 (dd, $^4J_{\text{PH}} = 7$ Hz, $^5J_{\text{HH}} = 1$ Hz, 3H, CH_3), 1.88 (dd, $^5J_{\text{HH}} = 1$ Hz, 3H, CH_3), 2.27 (s, 3H, CH_3), 4.73 (d, $^3J_{\text{PH}} = 6$ Hz, 1H, NH), 6.72 (dd, $^3J_{\text{PH}} = 8$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 3$ Hz, 1H, CH), 7.06 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8$ Hz, 1H, CH), 7.27 (d, $^3J_{\text{HH}} = 10$ Hz, 1H, CH).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, CD_2Cl_2 , -10°C): $\delta[\text{ppm}] = 27.2$ (s, $^1J_{\text{PW}} = 240$ Hz).

^{31}P -NMR (162 MHz, CD_2Cl_2 , -10°C): $\delta[\text{ppm}] = 27.2$ (s, $^1J_{\text{PW}} = 240$ Hz).

MS (FD) m/z : (%): 859.4 $[\text{M}^+ - \text{Cp}^*\text{H}]$ (100).

4.4.17. Darstellung von Verbindung 19

Es werden 489 mg (0.6 mmol) von $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (**1a**) in ca. 25 ml Et_2O gelöst und auf -78°C gekühlt. Zu dieser Lösung wird eine Lösung aus 0.162 ml (1.2 mmol) 2-Phosphanyl-4-methylanilin in ca. 5 ml Et_2O langsam zugetropft, dabei tritt eine Farbänderung von blau nach gelb auf. Die Lösung wird auf Raumtemperatur erwärmt und über die Nacht gerührt. Am nächsten Tag konnten Kristalle von **19** an der Schlenkwand an der Lösungsmittelgrenze erhalten werden, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die Lösung wird auf ca. 5 ml eingeeengt und bei -28°C gelagert. Es bildet sich ein leicht gelblicher Feststoff von **19**, der isoliert, getrocknet und bei tiefen Temperaturen gelagert wird.

Ausbeute: 197 mg (0.2 mmol, 34%).

^1H -NMR (400 MHz, THF-d_8 , -10°C): $\delta[\text{ppm}] = 2.12$ (s, br, 6H, CH_3), 5.47 (d, br, $^1J_{\text{PH}} = 216$ Hz, 2H, PH), 6.80 (s, 2H, CH), 7.02 (s, 2H, CH), 7.4 (br, 7H, CH + $\text{NH}_2/\text{NH}_3^+$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, THF-d_8 , -10°C): Isomer **I**: $\delta[\text{ppm}] = -48.0$ (d, $^1J_{\text{PP}} = 275$ Hz), -154.6 (d, $^1J_{\text{PP}} = 275$ Hz).

Isomer **II**: $\delta[\text{ppm}] = -36.9$ (d, $^1J_{\text{PP}} = 220$ Hz), -142.0 (d, $^1J_{\text{PP}} = 220$ Hz).

^{31}P -NMR (162 MHz, THF-d_8 , -10°C): Isomer **I**: $\delta[\text{ppm}] = -48.0$ (dd, $^1J_{\text{PP}} = 275$ Hz, $^1J_{\text{PH}} = 220$ Hz, PH), -154.4 (d, $^1J_{\text{PP}} = 275$ Hz).

Isomer **II**: $\delta[\text{ppm}] = -36.9$ (dd, $^1J_{\text{PP}} = 220$ Hz, $^1J_{\text{PH}} = 220$ Hz, PH), -142.0 (d, $^1J_{\text{PP}} = 220$ Hz).

^{13}C -NMR (100 MHz, THF-d_8 , -10°C): $\delta[\text{ppm}] = 20.7$ (s, CH_3), 119.9 (s, C), 129.8 (s, br, C), 131.3 (s, C), 133.5 (s, C), 137.7 (s, C), 139.1 (s, C), 200.9 (s, $^1J_{\text{CW}} = 126$ Hz, CO), 201.7 (d, $^2J_{\text{PC}} = 15$ Hz).

IR (KBr) $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 3417$ (w, NH), 2968 (w, CH), 2919 (w, CH), 2857 (w, CH), 2075 (s, CO), 2067 (s, CO), 1980 (sh, CO), 1958 (vs, CO), 1932 (vs, CO), 1923 (vs, CO), 1904 (vs, CO).

MS (FD) m/z : (%): 954.3 [$\text{M}^+ - \text{H}$] (14), 926.3 [$\text{M}^+ - \text{H} - \text{CO}$] (16), 896.3 [$\text{M}^+ - 3\text{H} - 2\text{CO}$] (2), 817.1 [$\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_{10}\text{NP}$] (100).

EA ($\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{O}_{10}\text{P}_3\text{W}_2 + 0.5 \text{Et}_2\text{O}$): calc (exp): C = 31.45 (31.19); H = 2.44 (2.11), N = 2.82 (2.40).

4.4.18. Darstellung von Verbindung 20

Es werden 163 mg (0.2 mmol) von $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (**1a**) in ca. 15 ml Et_2O gelöst und auf -78°C gekühlt. Zu dieser Lösung wird eine Lösung aus 0.028 ml (0.2 mmol) 2-Phosphanyl-4-methylphenol in 5 ml Et_2O zugetropft. Es findet eine Farbänderung von blau nach gelb statt. Die Lösung wird auf Raumtemperatur erwärmt und über die Nacht gerührt. Am nächsten Tag konnten an der Schlenkwand an der Lösungsmittelgrenze Kristalle von Verbindung **20** erhalten werden, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Das Lösungsmittel wird auf 5 ml eingeeengt und bei -27°C gelagert. Es bildet sich ein farbloser Feststoff von Verbindung **20**, der isoliert und getrocknet wird.

Ausbeute: 23 mg (0.024 mmol, 12%)

^1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2 , 28°C): $\delta[\text{ppm}] = 0.72$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 3H, CH_3), 0.81 (m, 3H, CH_3), 1.42 (m, 1H, CH), 1.56 (m, 3H, CH_3), 1.59 (d, $^3J_{\text{PH}} = 20$ Hz, 3H, CH_3), 1.66 (d, $^3J_{\text{PH}} = 21$ Hz, 3H, CH_3), 2.31 (s, 3H, CH_3), 6.83 (dd, $^3J_{\text{PH}} = 8$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2$ Hz, 1H, CH), 7.20 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8$ Hz, 1H, CH), 7.41 (d, $^3J_{\text{HH}} = 9$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1$ Hz, 1H, CH).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, CD_2Cl_2 , 28°C): $\delta[\text{ppm}] = 173.8$ (d, $^1J_{\text{PP}} = 178$ Hz, $^1J_{\text{PW}} = 271$ Hz), 36.6 (d, $^1J_{\text{PP}} = 178$ Hz, $^1J_{\text{PW}} = 234$ Hz).

^{31}P -NMR (162 MHz, CD_2Cl_2 , 28°C): $\delta[\text{ppm}] = 173.8$ (dm, $^1J_{\text{PP}} = 178$ Hz, $^1J_{\text{PW}} = 271$ Hz), 36.6 (dm, $^1J_{\text{PP}} = 178$ Hz, $^1J_{\text{PW}} = 234$ Hz).

^{13}C -NMR (100 MHz, CD_2Cl_2 , 28°C): $\delta[\text{ppm}] = 8.9$ (br, CH_3), 10.9 (s, CH_3), 12.2 (s, CH_3), 17.5 (d, $^2J_{\text{PC}} = 16$ Hz, CH_3), 17.9 (d, $^2J_{\text{PC}} = 16$ Hz, CH_3), 20.7 (s, CH_3), 49.5 (dd, $^2J_{\text{PC}} = 18$ Hz, $^2J_{\text{PC}} = 18$ Hz, CH), 62.2 (s, C), 67.5 (s, C), 115.1 (s, CH), 122.7 (br, C), 132.1 (br, C), 132.2 (br, C), 133.2 (s, C), 135.2 (s, C), 138.0 (s, C), 158.7 (s, C), 196.5 (d, $^2J_{\text{PC}} = 7$ Hz, CO), 197.3 (d, $^2J_{\text{PC}} = 7$ Hz, CO), 197.9 (s, CO), 199.1 (s, CO).

IR (KBr) $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 2968$ (w, CH), 2919 (w, CH), 2851 (w, CH), 2079 (s, CO), 2070 (s, CO), 2002 (w, CO), 1968 (sh, CO), 1960 (sh, CO), 1938 (vs, CO), 1933 (vs, CO), 1912 (vs, CO), 1906 (s, CO).

MS (FD) m/z : (%): 952.0 [M^+] (100).

EA ($\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{O}_{11}\text{P}_2\text{W}_2$): calc (exp): C = 34.46 (33.90); H = 2.47 (2.49).

4.5. Reaktionen mit Heterokumulenen

4.5.1. Darstellung von $[\text{Cp}^*\text{C}(\text{NiPr})_2\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (**21b**)

Es werden 257 mg von $[\text{Cp}^*\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (**1b**) (0.3 mmol) mit 45 mg (0.36 mmol) *N,N'*-Diisopropylcarbodiimid (DIC) zusammengegeben und in ca. 30 ml Toluol gelöst. Die Lösung wird für 4 Stunden unter Reflux gerührt, bis eine Farbänderung von blau nach braun zu beobachten ist. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der übrigbleibende Feststoff wird in ca. 1 ml DCM gelöst und mit Hilfe einer präparativen Dünnschichtchromatographie über Al_2O_3 mit einem Laufmittelgemisch aus Hexan/DCM (2:1) getrennt. Als erstes wird eine leicht gelbe Fraktion bestehend aus dem Produkt $[\text{Cp}^*\text{C}(\text{NiPr})_2\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (**21b**) erhalten. Des Weiteren können noch zwei andere Fraktionen erhalten werden, eine gelbe ($[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{W}(\eta^3\text{-As}_3)]$) und eine orange ($[\{\text{W}(\text{CO})_3\text{Cp}^*\text{W}\}_2(\mu_3\text{-As})_3\{\mu_3\text{-AsW}(\text{CO})_5\}]$), welche die Thermolyse Produkte der Verbindung **1b** enthalten. Kristalle von Verbindung **21b** konnten durch Umkristallisation bei -27°C aus 2 ml eines Hexan/Toluol Gemisches (1:1) erhalten werden.

Ausbeute: 18 mg (0.02 mmol, 6%).

^1H -NMR (400 MHz, C_6D_6 , 27°C): $\delta[\text{ppm}] = 0.99$ (s, 3H, CH_3), 1.16 (d, $^1J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, 6H, CH_3), 1.37 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, 6H, CH_3), 1.40 (s, 6H, CH_3), 1.75 (s, 6H, CH_3), 3.62 (sep, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, 1H, CH), 4.31 (sep, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, 1H, CH).

^{13}C -NMR (100 MHz, C_6D_6 , 27°C): $\delta[\text{ppm}] = 10.8$ (s, CH_3), 11.4 (s, CH_3), 22.1 (s, CH_3), 23.6 (s, CH_3), 24.1 (s, CH_3), 48.3 (s, CH), 50.0 (s, CH), 64.5 (s, C), 137.7 (s, C), 139.3 (s, C), 162.6 (s, C), 199.6 (s, CO), 200.9 (s, CO).

IR (KBr) $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 2076$ (m, CO), 2058 (m, CO), 1973 (s, CO), 1931 (vs, CO), 1908 (vs, CO).

MS (EI 70 eV): m/z (%): 983.9 (23) $[\text{M}]^+$, 900.0 (18) $[\text{M}^+ - 3\text{CO}]$, 872.0 (3) $[\text{M}^+ - 4\text{CO}]$, 844.1 (10) $[\text{M}^+ - 5\text{CO}]$, 816.1 (8) $[\text{M}^+ - 6\text{CO}]$, 788.1 (6) $[\text{M}^+ - 7\text{CO}]$, 760.1 (20) $[\text{M}^+ - 8\text{CO}]$, 732.1 (23) $[\text{M}^+ - 9\text{CO}]$, 660.2 (26) $[\text{M}^+ - \text{W}(\text{CO})_5]$, 336.4 (100) $[\text{M}^+ - 2\text{W}(\text{CO})_5]$.

4.5.2. Darstellung von $[(i\text{PrNH})\text{C}(\text{N}^i\text{Pr})_2\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (**22**)

Es werden 295 mg (0.4 mmol) $[i\text{PrNHP}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (**2a**) in ca. 30 ml Toluol vorgelegt, anschließend werden 0.076 ml (0.48 mmol) *N,N'*-Diisopropylcarbodiimid (DIC) bei Raumtemperatur zugegeben. Die Lösung wird für 1 Stunden auf 105°C erhitzt, bis ein Farbumschlag von rot nach braun auftritt. Der Feststoff, der sich gebildet hat, wird abfiltriert, die erhaltene klare Lösung wird eingeeengt und bei Raumtemperatur gelagert. Es bilden sich Kristalle der Verbindung $[(i\text{PrNH})\text{C}(\text{N}^i\text{Pr})_2\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (**22**), die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind. Um die Ausbeute zu steigern wird die Lösung weiter eingeeengt und bei -28°C gelagert.

Ausbeute: 189 mg (0.22 mmol, 55%).

^1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2 , 27°C): $\delta[\text{ppm}] = 1.35$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 6H, CH_3), 1.58 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 12H, CH_3), 3.95 (m, 3H, CH), 4.26 (d, $^3J_{\text{HH}} = 9.8$ Hz, 1H, NH).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, CD_2Cl_2 , 27°C): $\delta[\text{ppm}] = 306.5$ (s, $^1J_{\text{PW}} = 189$ Hz).

^{31}P -NMR (162 MHz, CD_2Cl_2 , 27°C): $\delta[\text{ppm}] = 306.5$ (t, $^3J_{\text{PH}} = 11$ Hz, $^1J_{\text{PW}} = 189$ Hz).

^{13}C -NMR (100 MHz, CD_2Cl_2 , 27°C): $\delta[\text{ppm}] = 22.2$ (s, CH_3), 23.9 (s, CH_3), 47.1 (s, CH), 47.6 (s, CH), 144.7 (d, $^2J_{\text{PC}} = 10$ Hz, C), 199.7 (d, $^2J_{\text{PC}} = 3$ Hz, $^1J_{\text{WC}} = 126$ Hz, CO), 202.1 (s, CO), 202.2 (s, CO).

IR (KBr) $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 3400$ (w, NH), 2072 (w, CO), 2054 (s, CO), 1977 (s, CO), 1949 (sh, CO), 1922 (vs, CO), 1908 (vs, CO).

MS (EI 70 eV) m/z : (%): 862.9 (18) $[\text{M}^+ - \text{H}]$, 834.9 (34) $[\text{M}^+ - \text{H} - \text{CO}]$, 807.0 (9) $[\text{M}^+ - \text{H} - 2\text{CO}]$, 778.9 (18) $[\text{M}^+ - \text{H} - 3\text{CO}]$, 723.0 (30) $[\text{M}^+ - \text{H} - 5\text{CO}]$, 695.0 (100) $[\text{M}^+ - \text{H} - 6\text{CO}]$, 667.1 (57) $[\text{M}^+ - \text{H} - 7\text{CO}]$, 637.0 (32) $[\text{M}^+ - \text{H} - 8\text{CO}]$, 609.0 (47) $[\text{M}^+ - \text{H} - 9\text{CO}]$, 581.0 (40) $[\text{M}^+ - \text{H} - 10\text{CO}]$.

4.5.3. Darstellung von $[(i\text{PrNH})\text{C}(\text{NCy})_2\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (**23**)

Es werden 147.4 mg (0.2 mmol) $[(i\text{PrNH})\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (**2a**) in ca. 20 ml Toluol vorgelegt, anschließend werden 45 mg (0.22 mmol) *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) bei Raumtemperatur zugegeben. Die Lösung wird für 1 Stunden auf 110°C erhitzt, bis ein Farbumschlag von rot nach gelb-braun auftritt, anschließend wird über die Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird filtriert, eingengt und bei -28°C gelagert. Nach wenigen Tagen wurden farblose Plättchen von Verbindung $[(i\text{PrNH})\text{C}(\text{NCy})_2\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (**23**) erhalten werden, die für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet waren.

Ausbeute: 50 mg (0.053 mmol, 27%).

^1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2 , 27°C): $\delta[\text{ppm}] = 0.68$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.2$ Hz, 6H, CH_3), 0.91-2.23 (m, 20H, CH_2), 3.35 (m, 2H, CH), 3.41 (m, 1H, CH), 3.56 (d, $^3J_{\text{HH}} = 9.8$ Hz, 1H, NH).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, CD_2Cl_2 , 27°C): $\delta[\text{ppm}] = 309.1$ (s, $^1J_{\text{PW}} = 188$ Hz).

^{31}P -NMR (162 MHz, CD_2Cl_2 , 27°C): $\delta[\text{ppm}] = 309.1$ (t, $^3J_{\text{PH}} = 11$ Hz, $^1J_{\text{PW}} = 188$ Hz).

^{13}C -NMR (100 MHz, CD_2Cl_2 , 27°C): $\delta[\text{ppm}] = 23.2$ (s, CH_3), 24.9 (s, CH_2), 25.8 (s, CH_2), 32.3 (s, CH_2), 46.6 (s, CH), 55.9 (s, CH), 199.8 (s, CO), 202.6 (s, CO).

IR (KBr) $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 3400$ (w, NH), 2072 (w, CO), 2055 (s, CO), 1975 (sh, CO), 1957 (sh, CO), 1936 (vs, CO), 1911 (vs, CO).

MS (EI 70 eV) m/z : (%): 942.9 (9) $[\text{M}^+]$, 914.9 (24) $[\text{M}^+ - \text{CO}]$, 886.9 (6) $[\text{M}^+ - 2\text{CO}]$, 859.9 (33) $[\text{M}^+ - 3\text{CO}]$, 803.1 (20) $[\text{M}^+ - 5\text{CO}]$, 775.1 (45) $[\text{M}^+ - 6\text{CO}]$, 747.0 (100) $[\text{M}^+ - 7\text{CO}]$.

4.5.4. Umsetzung von $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ mit $t\text{BuP}=\text{C}=\text{N}t\text{Bu}$

Es werden 326 mg von $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (**1a**) (0.4 mmol) in 20 ml DCM gelöst und auf -78°C gekühlt. Zu dieser Lösung werden 0.045 ml (0.02 mmol) von Di-tert-butylcarboimidophosphen hinzugegeben, wobei nach der Zugabe eine Farbänderung von blau nach rotorange beobachtet werden kann. Die Lösung wird anschließend bei Raumtemperatur für 17 Stunden gerührt. Es bilden sich die zwei Produkte **24** und $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2(\text{CN}t\text{Bu})]$ (**1a**)^[77] im Verhältnis 1:1. Beide Produkte werden mit Hilfe einer Säulenchromatographie (SiO_2) voneinander getrennt, dabei wird zuerst eine gelbe Fraktion (**24**) erhalten (Hexan:Toluol = 4:1). Die zweite orange Fraktion (**1a**) lässt sich mit Toluol als Laufmittel von der Säule eluieren, wobei **1a** Anzeichen einer Zersetzung auf der Säule zeigt. Bei beiden Fraktionen wurde das Lösungsmittel auf ca. 3 ml eingeeengt und die Lösungen bei -28°C gelagert. In der ersten Fraktion konnten gelbe Kristalle von **24** erhalten werden und in der zweiten Fraktion konnten gelbe Kristalle von **1a** erhalten werden.

Ausbeute: **24** 83 mg (0.08 mmol, 26%).

1a 34 mg (0.035 mmol, 12%).

^1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2 , 27°C): $\delta[\text{ppm}] = 0.71$ (d, $^3J_{\text{PH}} = 15$ Hz, 9H, CH_3), 0.87 (d, $^3J_{\text{PH}} = 13$ Hz, 3H, CH_3), 1.14 (m, 3H, CH_3), 1.19 (d, $^3J_{\text{PH}} = 20$ Hz, 3H, CH_3), 1.30 (m, 3H, CH_3), 1.31 (d, $^3J_{\text{PH}} = 17$ Hz, 3H, CH_3).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, CD_2Cl_2 , 27°C): $\delta[\text{ppm}] = -115.8$ (d, $^1J_{\text{PP}} = 146$ Hz, $^1J_{\text{PW}} = 229$ Hz), 51.9 (d, $^1J_{\text{PP}} = 146$ Hz, $^1J_{\text{PW}} = 229$ Hz).

^{31}P -NMR (162 MHz, CD_2Cl_2 , 27°C): $\delta[\text{ppm}] = -115.8$ (dm, $^1J_{\text{PP}} = 146$ Hz), 51.9 (dm, $^1J_{\text{PP}} = 146$ Hz).

^{13}C -NMR (100 MHz, CD_2Cl_2 , 27°C): $\delta[\text{ppm}] = 9.0$ (d, $^2J_{\text{PC}} = 5$ Hz, CH_3), 11.9 (s, CH_3), 15.8 (d, $^2J_{\text{PC}} = 10$ Hz, CH_3), 23.1 (d, $^2J_{\text{PC}} = 13$ Hz, CH_3), 28.5 (d, $^2J_{\text{PC}} = 7$ Hz, CH_3), 38.0 (d, $^1J_{\text{PC}} = 12$ Hz, C), 61.4 (dd, $^1J_{\text{PC}} = 35$ Hz, $^2J_{\text{PC}} = 5$ Hz, C), 69.9 (d, $^1J_{\text{PC}} = 10$ Hz, C), 132.2 (dd, $^2J_{\text{PC}} = 8$ Hz, $^2J_{\text{PC}} = 12$ Hz, C), 135.0 (dd, $^2J_{\text{PC}} = 5$ Hz, $^2J_{\text{PC}} = 7$ Hz, C), 195.9 (d, $^2J_{\text{PC}} = 7$ Hz, CO), 197.9 (d, $^2J_{\text{PC}} = 6$ Hz, CO).

IR (KBr) $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 2075$ (m, CO), 2065 (m, CO), 1992 (s, CO), 1980 (s, CO), 1967 (s, CO), 1951 (vs, CO), 1924 (vs, CO), 1913 (vs, CO).

MS (EI 70 eV) m/z : (%): 902.4 [M^+] (1), 766.9 [$M^+ - Cp^*$] (2), 738.9 [$M^+ - Cp^* - CO$] (2), 135.3 [Cp^{*+}] (50), 57.2 [tBu^+] (100).**EA**($C_{24}H_{24}O_{10}P_2W_2$)
 $M = 901.99$ g/mol

calc (exp): C = 31.88 % (32.17 %), H = 2.73 % (3.09 %).

4.5.5. Darstellung von $[tBu\{\eta^1-W(CO)_5\}P=As\{\eta^2-W(CO)_5\}]_2$ (**25**)

Es werden 342 mg (0.4 mmol) von $[Cp^*As\{W(CO)_5\}_2]$ (**1b**) in ca. 20 ml Toluol gelöst und anschließend auf $-78^\circ C$ gekühlt. Zu dieser Lösung werden 0.16 ml (0.8 mmol) von Di-tert-butyl-carboimidophosphen hinzugegeben, wobei nach der Zugabe eine Farbänderung von blau nach rotorange beobachtet werden kann. Die Lösung wird auf Raumtemperatur erwärmt und für 17 Stunden gerührt. Nach dieser Zeit hat sich ein Feststoff gebildet. Die überstehende Lösung wird in einen anderen Schlenk abdekantiert, eingengt und bei $-28^\circ C$ gelagert. Dabei konnten Kristalle von $[Cp^*As\{W(CO)_5\}_2(CNtBu)]$ (**1b**) erhalten werden (Ausbeute: 96 mg, 0.101 mmol, 25%). Der isolierte Feststoff wird dreimal mit jeweils 5 ml kaltem Pentan gewaschen und anschließend aus DCM bei $+4^\circ C$ umkristallisiert. Die so erhaltenen Kristalle von Verbindung **25** waren für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet.

Ausbeute: 43 mg (0.027 mmol, 29%).

 1H -NMR (400 MHz, THF- d_8 , $27^\circ C$): δ [ppm] = 1.46 (d, $^3J_{PH} = 16$ Hz, 9H, CH_3). **$^{31}P\{^1H\}$ -NMR** (162 MHz, THF- d_8 , $27^\circ C$): δ [ppm] = 77.7 (s, $^1J_{PW} = 15$ Hz, $^1J_{PW} = 24$ Hz, $^1J_{PW} = 207$ Hz, $^1J_{PW} = 241$ Hz). **^{31}P -NMR** (162 MHz, THF- d_8 , $27^\circ C$): δ [ppm] = 77.7 (m). **^{13}C -NMR** (100 MHz, THF- d_8 , $27^\circ C$): δ [ppm] = 32.4 (s, CH_3), 45.8 (s, C), 192.2 (s, CO), 199.7 (s, CO).**IR** (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2099 (w, CO), 2086 (m, CO), 2064 (m, CO), 2026 (w, CO), 1973 (s, CO), 1927 (vs, CO).**MS** (EI 70 eV) m/z : (%): 1621.5 [M^+] (26), 1267.8 [$M^+ - W(CO)_5 - CO$] (100), 1241.8 [$M^+ - W(CO)_5 - 2CO$] (62).

4.5.6. Darstellung von $[\text{Cp}^*\text{As}=\text{P}\{\eta^2\text{-W}(\text{CO})_5\}\{\eta^1\text{-W}(\text{CO})_5\}t\text{Bu}]$ (**26**)

Es werden 342 mg (0.4 mmol) von $[\text{Cp}^*\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (**1b**) in ca. 30 ml DCM gelöst und auf -78°C gekühlt, anschließend werden 0.04 ml (0.2 mmol) von Di-tert-butylcarboimidophosphen hinzugegeben, wobei nach der Zugabe eine Farbänderung von blau nach rotorange beobachtet werden kann. Man lässt die Lösung auf -30°C erwärmen, engt sie auf ca. 2 ml ein und überführt sie auf Kieselgel. Anschließend wird das Gemisch mit Hilfe einer Säulenchromatographie bei -30°C und einem Lösungsmittelgemisch von Hexan/Toluol (4:1) aufgetrennt. Es wird nur eine rotorange Fraktion isoliert. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand wird in ca. 2 ml Toluol gelöst und auf ca. 1 ml eingeeengt und bei -28°C gelagert. Am nächsten Tag wurden Kristalle von Verbindung **26** erhalten, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

Ausbeute: 32 mg (0.034 mmol, 17%).

^1H -NMR (400 MHz, $\delta[\text{ppm}] = 1.27$ (d, $^3J_{\text{PH}} = 15$ Hz, 9H, CH_3), 1.82 (s, 15H). CD_2Cl_2 , -30°C)

$^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, $\delta[\text{ppm}] = 58,1$ (br). CD_2Cl_2 , -30°C)

^{31}P -NMR (162 MHz, $\delta[\text{ppm}] = 58,1$ (br). CD_2Cl_2 , -30°C)

$^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, $\delta[\text{ppm}] = 47.4$ (s, $^1J_{\text{PW}} = 48$ Hz, $^1J_{\text{PW}} = 203$ Hz). THF-d_8 , -80°C)

^{13}C -NMR (100 MHz, $\delta[\text{ppm}] = 11.7$ (s, CH_3), 31.5 (s, CH_3), 42.5 (s, C), 124.5 (br), 197.3 (br, CO). CD_2Cl_2 , -30°C)

MS (FD) m/z : (%): 946 $[\text{M}^+]$ (12), 811 $[\text{M}^+ - \text{Cp}^*]$ (100).

4.5.7. Umsetzung von $[\text{Cp}^*\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ mit $2 \text{ } t\text{BuP}=\text{C}=\text{N}t\text{Bu}$

Es werden 342 mg (0.4 mmol) von $[\text{Cp}^*\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (**1b**) in 20 ml Toluol gelöst und auf -78°C gekühlt. Zu dieser Lösung werden 0.16 ml (0.8 mmol, 136.8 mg) Di-tert-butylcarboimidophosphen hinzugegeben, wobei nach der Zugabe eine Farbänderung von blau nach rotorange beobachtet werden kann. Man lässt die Lösung auf -28°C erwärmen, engt die Lösung auf ca. 5 ml ein und lagert sie ebenfalls bei -28°C . Nach wenigen Tagen befinden sich drei Arten von Kristallen an der Glaswand des Schlenks. Mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse konnten die Verbindungen $[\text{Cp}^*\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2(\text{CN}t\text{Bu})]$ (**1b**), **27** und **28** identifiziert werden, wobei es sich bei den ersten beiden Verbindungen um die Hauptprodukte handelt und bei Verbindung **28** um ein Nebenprodukt. Es war jedoch nicht möglich das Gemisch mit Hilfe einer präparativen Dünnschichtchromatographie aufzutrennen, da sich Verbindung **28** und Verbindung $[\text{Cp}^*\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2(\text{CN}t\text{Bu})]$ auf der DC-Platte zersetzen. Die erste Fraktion, die Verbindung **27** enthält ist ebenfalls mit einer weiteren Verbindung verunreinigt.

Ausbeute: **27** einige Kristalle (17 mg, 0.01 mmol, 4%)

28 vereinzelte Kristalle

Analytik zu **27**

$^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, CD_2Cl_2 , 27°C) $\delta[\text{ppm}] = 81.4$ (d, $^2J_{\text{PP}} = 110$ Hz, $^1J_{\text{PW}} = 223$ Hz, $^1J_{\text{PW}} = 33$ Hz), 67.9 (d, $^2J_{\text{PP}} = 110$ Hz).

^{31}P -NMR (162 MHz, CD_2Cl_2 , 27°C) $\delta[\text{ppm}] = 81.4$ (md, $^2J_{\text{PP}} = 110$ Hz), 67.9 (md, $^2J_{\text{PP}} = 110$ Hz).

MS (FD) m/z : (%): 1033.8 $[\text{M}^+]$ (100), 1005.9 $[\text{M}^+ - \text{CO}^-]$ (10).

4.5.8. Umsetzung von $[\text{secBuNHP}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ mit $t\text{BuP}=\text{C}=\text{N}t\text{Bu}$

Es werden 150 mg (0.2 mmol) von $[\text{secBuNHP}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ in 15 ml Toluol gelöst und auf -78°C gekühlt. Zu dieser Lösung werden 0.07 ml (0.44 mmol, 70 mg) Di-tert.-butylcarboimidophosphen hinzugegeben. Es konnte weder bei tiefen Temperaturen noch nach einigen Tagen unter Rühren bei Raumtemperatur eine Reaktion beobachtet werden.

4.5.9. Darstellung von $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}=\text{N}-\text{N}\{\text{W}(\text{CO})_5\}=\text{CPh}_2]$ (**29**)

Es werden 163 mg (0.2 mmol) $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (**1a**) in 10 ml Pentan gelöst und auf -78°C gekühlt. Anschließend werden 47 mg (0.24 mmol) an Diphenyldiazomethan in ca. 3 ml Pentan gelöst und langsam zugetropft. Nach der Zugabe kann bereits bei tiefen Temperaturen eine Reaktion beobachtet werden. Es findet ein Farbumschlag von blau nach gelb statt. Bei -40°C kann bereits eine beginnende Kristallisation beobachtet werden. Die Reaktionslösung wird bei -28°C gelagert. Nach einem Tag konnten Kristalle von Verbindung **29**, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren, erhalten werden.

Ausbeute: 120 mg (0.12 mmol, 60%).

^1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2 , -50°C): $\delta[\text{ppm}] = 1.62$ (s, br, 15H, CH_3), 6.95 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 1H, CH), 7.37 (m, 6H, CH), 7.89 (m, 2H, CH), 8.03 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 1H, CH).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, CD_2Cl_2 , -50°C): $\delta[\text{ppm}] = 340.9$ (s, $^1J_{\text{PW}} = 287$ Hz).

^{31}P -NMR (162 MHz, CD_2Cl_2 , -50°C): $\delta[\text{ppm}] = 340.9$ (s, $^1J_{\text{PW}} = 287$ Hz).

^{13}C -NMR (100 MHz, CD_2Cl_2 , -50°C): $\delta[\text{ppm}] = 12.0$ (s, br CH_3), 128.0 (s, CH), 128.5 (s, CH), 130.3 (s, CH), 130.5 (s, CH), 131.0 (s, br, CH), 131.1 (s, CH), 134.2 (s, C), 139.2 (s, C), 167.0 (s, C), 193.0 (s, CO), 199.2 (s, $^1J_{\text{CW}} = 133$ Hz, CO), 203.4 (s, CO).

IR (KBr) $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 2081$ (s, CO), 2068 (s, CO), 1979 (sh, CO), 1965 (vs, CO), 1952 (vs, CO), 1926 (sh, CO), 1915 (vs, CO), 1880 (vs, CO).

MS (EI) m/z : (%): 1008.2 [M^+] (1), 685.0 [$\text{MH}^+ - \text{W}(\text{CO})_5$] (16), 351.9 [$\text{W}(\text{CO})_6^+$] (5), 180.1 [Ph_2CN^+] (100), 136.1 [Cp^*H^+] (65), 121.1 [$\text{Cp}^*\text{H}^+ - \text{CH}_3$] (100).

MS (FD) m/z : (%): 953.5 [$\text{MH}^+ - 2\text{CO}$] (16), 924.4 [$\text{M}^+ - 3\text{CO}$] (22), 684.1 [$\text{M}^+ - \text{W}(\text{CO})_5$] (100).

EA ($\text{C}_{33}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{O}_{10}\text{PW}_2 + 0.5 \text{C}_5\text{H}_{12}$): calc (exp): C = 40.83 (40.74); H = 2.99 (3.03); N = 2.68 (2.68).

4.5.10. Darstellung von $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}(\text{HN}-\text{N}=\text{CPh}_2)_2]$ (**30**)

Es werden 326 mg (0.4 mmol) $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (**1a**) in 20 ml Toluol gelöst. Eine Lösung aus 96 mg (0.4 mmol) Diphenyldiazomethan in ca. 10 ml Toluol wird bei Raumtemperatur zur obigen Lösung hinzugegeben und für 30 Minuten gerührt. Anschließend wird die Lösung für 1.5 Stunden bei 95°C gerührt. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rest wird in ca. 1 ml DCM gelöst und mit Hilfe einer präparativen Dünnschichtchromatographie über SiO_2 und einem Laufmittelgemisch aus Hexan:Toluol (2:1) aufgetrennt. Es konnten zwei Fraktionen isoliert werden, eine grünliche Fraktion, die jedoch nicht genauer charakterisiert werden konnte, da sie sich langsam zersetzt und eine zweite farblos Fraktion. Die zweite Fraktion enthielt Verbindung **30**. Aus 1 ml DCM konnten bei -28°C Kristalle von Verbindung **30** erhalten werden, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

Ausbeute: 25 mg (0.028 mmol, 14%).

^1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2 , 27°C): $\delta[\text{ppm}] = 1.31$ (d, $^3J_{\text{PH}} = 10$ Hz, 3H, CH_3), 1.75 (s, 3H, CH_3), 1.76 (s, 6H, CH_3), 1.77 (s, 3H, CH_3), 6.80 (d, $^2J_{\text{PH}} = 17$ Hz, 2H, NH), 7.30 (m, 4H, CH), 7.32 (m, 6H, CH), 7.48 (m, 4H, CH), 7.55 (m, 6H, CH).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, CD_2Cl_2 , 27°C): $\delta[\text{ppm}] = 92.6$ ppm (s, $^1J_{\text{PW}} = 300$ Hz).

^{31}P -NMR (162 MHz, CD_2Cl_2 , 27°C): $\delta[\text{ppm}] = 92.6$ ppm (br, $^1J_{\text{PW}} = 300$ Hz).

^{13}C -NMR (100 MHz, CD_2Cl_2 , 27°C): $\delta[\text{ppm}] = 11.6$ (s, CH_3), 12.1 (s, CH_3), 16.3 (d, $^2J_{\text{CP}} = 7$ Hz, CH_3), 62.9 (d, $^1J_{\text{CP}} = 7$ Hz, C), 127.2 (s, CH), 128.5 (s, CH), 128.9 (s, CH), 129.1 (s, CH), 129.8 (s, CH), 130.1 (s, CH), 132.7 (s, C), 138.0 (s, C), 138.3 (d, $^2J_{\text{CP}} = 6$ Hz, C), 141.5 (d, $^2J_{\text{CP}} = 8$ Hz, C), 150.3 (d, $^3J_{\text{CP}} = 12$ Hz, C), 196.6 (d, $^2J_{\text{CP}} = 8$ Hz, $^1J_{\text{CW}} = 126$ Hz, CO), 199.5 (d, $^2J_{\text{CP}} = 30$ Hz, CO).

IR (KBr) $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 3309$ (w, NH), 3265 (w, NH), 2071 (s, CO), 1983 (s, CO), 1942 (vs, CO) 1925 (vs, CO).

MS (FD) m/z : (%): 880.2 $[\text{M}^+]$ (100%), 852.2 $[\text{M}^+-\text{CO}]$ (18%), 747.1 $[\text{M}^+-\text{Cp}^*]$ (11%).

4.5.11. Umsetzung von $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ mit Diazomethan

Es werden 489 mg (0.6 mmol) $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (**1a**) in 30 ml DCM gelöst und anschließend wird die Lösung auf -78°C gekühlt. Es werden 8 ml einer Stammlösung von Diazomethan in Et_2O (ca. 0.2 mmol/ml) zu dieser Lösung zugegeben, dabei wird eine sofortige Farbänderung von blau nach orange beobachtet. Die Lösung wird auf Raumtemperatur erwärmt und über die Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wird auf 1 ml eingengt, auf Kieselgel aufgenommen und getrocknet. Die weitere Aufreinigung erfolgt über eine Säulenchromatographie (SiO_2 , 20 cm, \varnothing 2.5 cm). Die erste Fraktion (gelb) kann mit Hexan als Laufmittel erhalten werden. Bei Fraktion 1 handelt es sich um ein Gemisch aus $[\text{Cp}^*\text{P}(\text{CH}_2)\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (**31a**) und $[\text{HP}(\text{CH}_2)\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (**32**). Durch Lagerung bei -28°C konnten Kristalle von Verbindung **31a** aus ca. 1 ml Et_2O erhalten werden. Die zweite Fraktion (orange) kann mit einem Lösungsmittelgemisch aus Hexan:Toluol (10:1) von der Säule gelöst werden. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand wird in Et_2O aufgenommen. Durch Lagerung bei -28°C konnten Kristalle von Verbindung **33** isoliert werden.

Ausbeuten: **31a** 31 mg (0.037 mmol, 6%).

33 39 mg (0.043 mmol, 7%).

Analytik zu **31a**:

^1H -NMR (400 MHz, C_6D_6 , 27°C): $\delta[\text{ppm}] = 0.35$ (d, $^3J_{\text{PH}} = 12$ Hz, 3H, CH_3), 1.64 (m, 9H, CH_3), 1.85 (s, 3H, CH_3), 3.15 (dd, $^2J_{\text{HH}} = 6$ Hz, $^2J_{\text{PH}} = 16$ Hz, 1H, CH_2), 3.40 (dd, $^2J_{\text{HH}} = 6$ Hz, $^2J_{\text{PH}} = 12$ Hz, 1H, CH_2).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, C_6D_6 , 27°C): $\delta[\text{ppm}] = 0.92$ (s, $^1J_{\text{PW}} = 21$ Hz, $^1J_{\text{PW}} = 256$ Hz).

^{31}P -NMR (162 MHz, C_6D_6 , 27°C): $\delta[\text{ppm}] = 0.92$ (br, $^1J_{\text{PW}} = 256$ Hz).

^{13}C -NMR (100 MHz, C_6D_6 , 27°C): $\delta[\text{ppm}] = 11.1$ (s, CH_3), 11.5 (s, CH_3), 11.9 (s, CH_3), 12.3 (s, CH_3), 42.1 (d, $^1J_{\text{PC}} = 40$ Hz, CH_2), 195.3 (s, CO), 197.3 (d, $^2J_{\text{PC}} = 8$ Hz, CO).

IR (KBr) $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 2094$ (s, CO), 2064 (s, CO), 2033 (w, CO), 1994 (s, CO), 1980 (s, CO), 1950 (sh, CO), 1937 (sh, CO), 1923 (vs, CO), 1912 (vs, CO).

MS (FD) m/z : (%): 828.6 $[\text{M}^+]$ (100).

Analytik zu **32**:

^1H -NMR (400 MHz, C_6D_6 , 27°C): $\delta[\text{ppm}] = 2.26$ (ddd, $^2J_{\text{PH}} = 16$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 13$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 6$ Hz, 1H, CH_2), 2.48 (ddd, $^2J_{\text{PH}} = 14$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 6$ Hz 1H, CH_2), 3.06 (ddd, $^1J_{\text{PH}} = 323$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 13$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz 1H, PH).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, C_6D_6 , 27°C): $\delta[\text{ppm}] = -109.1$ (s, $^1J_{\text{PW}} = 28$ Hz, $^1J_{\text{PW}} = 253$ Hz).

^{31}P -NMR (162 MHz, C_6D_6 , 27°C): $\delta[\text{ppm}] = -109.1$ (ddd, $^1J_{\text{PH}} = 323$ Hz, $^2J_{\text{PH}} = 15$ Hz, $^2J_{\text{PH}} = 15$ Hz).

Analytik zu **33**:

^1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2 , 27°C): $\delta[\text{ppm}] = 1.37$ (d, $^3J_{\text{PH}} = 18$ Hz, 3H, CH_3), 1.65 (s, 3H, CH_3), 1.90 (br, 6H, CH_3), 1.96 (s, 3H, CH_3), 4.64 (br, 1H, CH_2), 4.67 (br, 1H, CH_2), 6.92 (d, $^2J_{\text{PH}} = 11$ Hz, 1H, CH_2), 7.77 (d, $^2J_{\text{PH}} = 11$ Hz, 1H, CH_2).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, CD_2Cl_2 , 27°C): $\delta[\text{ppm}] = 79.5$ (s, $^1J_{\text{PW}} = 275$ Hz).

^{31}P -NMR (162 MHz, CD_2Cl_2 , 27°C): $\delta[\text{ppm}] = 79.5$ (br, $^1J_{\text{PW}} = 275$ Hz).

^{13}C -NMR (100 MHz, CD_2Cl_2 , 27°C): $\delta[\text{ppm}] = 11.6$ (s, CH_3), 11.9 (s, CH_3), 12.0 (s, CH_3), 12.7 (s, CH_3), 64.3 (c, C), 77.6 (d, $^1J_{\text{PC}} = 14$ Hz, CH_2), 135.0 (br, C), 138.7 (s, CH_2), 144.0 (br, C), 191.8 (s, CO), 195.4 (s, CO), 195.5 (s, CO), 198.1 (s, CO), 202.7 (s, CO).

IR (KBr) $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 2080$ (w, CO), 2072 (w, CO), 1999 (w, CO), 1982 (sh, CO), 1961 (sh, CO), 1929 (vs, CO), 1912 (vs, CO), 1901 (vs, CO), 1884 (sh, CO).

MS (FD) m/z : (%): 897.9 [M^+] (100).

4.5.12. Darstellung von $[\text{Cp}^*\text{As}(\text{CH}_2)\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (**31b**)

Es werden 171 mg (0.2 mmol) von $[\text{Cp}^*\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (**1b**) in 10 ml Pentan gelöst. Zu dieser Lösung werden 4 ml einer Stammlösung von CH_2NN (ca. 0.2 mmol/ml) in Et_2O bei -78°C zugegeben. Neben einem Farbumschlag von blau nach gelborange konnte ebenfalls eine Gasentwicklung beobachtet werden. Die Lösung wurde für 16 Stunden gerührt und anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt. Der erhaltene Rückstand wurde in 2 ml Toluol gelöst und bei -28°C gelagert, wobei nach einem Tag Kristalle von Verbindung **31b** erhalten wurden, die für eine Röntgenstruktur Analyse geeignet waren.

Ausbeute: 42 mg (0.048 mmol, 24%)

^1H -NMR (600 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C): $\delta[\text{ppm}] = 0.87$ (s, 3H, CH_3), 1.85 (s, 3H, CH_3), 1.87 (s, 3H, CH_3), 1.92 (s, 3H, CH_3), 1.95 (s, 3H, CH_3), 4.08 (s, 2H, CH_2).

^{13}C -NMR (150 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C): $\delta[\text{ppm}] = 11.4$ (s, CH_3), 11.7 (s, CH_3), 12.0 (s, CH_3), 12.4 (s, CH_3), 15.9 (s, CH_3), 44.3 (s, CH_2), 67.4 (s, C), 134.9 (s, C), 137.2 (s, C), 141.0 (s, C), 142.7 (s, C), 195.6 (s, $^1J_{\text{CW}} = 120$ Hz, CO), 197.2 (s, $^1J_{\text{CW}} = 124$ Hz, CO), 198.2 (s, CO), 201.0 (s, CO).

IR (KBr) $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 2093$ (w, CO), 2067 (w, CO), 1965 (sh, CO), 1935 (vs, CO).

MS (EI 70 eV) m/z : (%): 872.0 $[\text{M}^+]$ (28), 620.2 $[\text{M}^+ - 9\text{CO}]$ (74).

EA ($\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{O}_{10}\text{AsW}_2$, + C_7H_8): calc (exp): C = 31.88 (32.17), H = 2.73 (3.09).

4.5.13. Umsetzung von $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ mit Hexylazid

Es werden 163 mg (0.2 mmol) $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (**1a**) in 15 ml Et_2O gelöst und auf -78°C gekühlt. Anschließend werden 0,035 ml (0.2 mmol) HexN_3 direkt zugegeben. Zunächst ist keine Reaktion zu beobachten. Erst nachdem sich die Lösung auf -20°C erwärmt hat, findet eine Farbänderung von tief blau nach gelb braun statt. Bei tiefen Temperaturen liegt laut ^{31}P -NMR nur eine Verbindung vor. Bei Raumtemperatur zersetzt sich diese langsam.

4.5.14. Darstellung von $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}\text{N}(\text{Cy})\text{NN}\{\text{W}(\text{CO})_5\}]$ (**35**)

Es werden 326 mg (0.4 mmol) $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (**1a**) in 15 ml Et_2O gelöst und auf -78°C gekühlt. Anschließend werden 0,050 ml (0.4 mmol) CyN_3 direkt zugegeben. Zunächst ist keine Reaktion zu beobachten. Erst nachdem sich die Lösung auf -15°C erwärmt hat findet eine Farbänderung statt. Bei -10°C fällt ein brauner mikrokristalliner Feststoff aus. Durch Umkristallisation aus ca. 2 ml DCM konnten orange Kristalle von Verbindung **35**, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren, erhalten werden.

Ausbeute: 200 mg (0.21 mmol, 53%).

^1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2 , 27°C): $\delta[\text{ppm}] = 1.2\text{--}2.4$ (m, 10H, CH_2), 1.87 (s, 15H, CH_3), 3.26 (m, 1H, CH).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, CD_2Cl_2 , 27°C): $\delta[\text{ppm}] = 280.4$ (s, $^1J_{\text{PW}} = 290$ Hz).

^{13}C -NMR (100 MHz, CD_2Cl_2 , 27°C): $\delta[\text{ppm}] = 11.0\text{--}13.4$ (br, CH_3), 14.6–15.6 (br, CH_3), 25.3 (s, CH_2), 25.7 (s, CH_2), 26.1 (s, CH_2), 26.2 (s, CH_2), 33.2 (s, CH_2), 35.7 (s, CH_2), 62.2 (d, $^2J_{\text{CP}} = 4$ Hz, CH), 68.7 (br, C), 193.8 (d, $^2J_{\text{PC}} = 6$ Hz, CO), 194.9 (s, CO), 195.2 (s, CO), 198.7 (s, $^1J_{\text{WC}} = 131$ Hz, CO), 202.3 (s, CO).

^1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2 , -30°C): $\delta[\text{ppm}] = 1.2\text{--}2.3$ (m, 10H, CH_2), 1.44 (d, $^3J_{\text{PH}} = 14$ Hz, 3H, CH_3), 1.82 (d, $^3J_{\text{PH}} = 15$ Hz, 3H, CH_3), 1.82 (s, 6H, CH_3), 2.22 (s, 3H, CH_3), 3.19 (m, 1H, CH).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, CD_2Cl_2 , -30°C): $\delta[\text{ppm}] = 278.4$ (s, $^1J_{\text{PW}} = 290$ Hz).

^{13}C -NMR (100 MHz, CD_2Cl_2 , -30°C): $\delta[\text{ppm}] = 11.1$ (s, CH_3), 11.7 (d, $^3J_{\text{PC}} = 2$ Hz, CH_3), 12.3 (d, $^3J_{\text{PC}} = 2$ Hz, CH_3), 12.4 (d, $^2J_{\text{PC}} = 5$ Hz, CH_3), 14.8 (s, CH_3), 24.7 (s, CH_2), 25.7 (s, CH_2), 25.8 (s, CH_2), 32.6 (s, CH_2), 35.4 (s, CH_2), 61.5 (d, $^2J_{\text{CP}} = 4$ Hz, CH), 67.7 (d, $^1J_{\text{CP}} = 8$ Hz, C), 132.3 (d, $^2J_{\text{PC}} = 3$ Hz, C), 135.8 (d, $^2J_{\text{PC}} = 7$ Hz, C), 145.8 (d, $^3J_{\text{PC}} = 8$ Hz, C), 148.2 (d, $^3J_{\text{PC}} = 7$ Hz, C), 193.3 (d, $^2J_{\text{PC}} = 7$ Hz, CO), $^1J_{\text{WC}} = 125$ Hz, CO), 194.7 (s, CO), 195.1 (s, CO), 198.2 (s, $^1J_{\text{WC}} = 132$ Hz, CO), 202.2 (s, CO).

IR (KBr) $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 2083$ (s, CO), 2070 (s, CO), 1953 (sh, CO), 1942 (sh, CO), 1926 (vs, CO), 1916 (vs, CO), 1880 cm^{-1} (vs, CO)

MS (FD) m/z : (%): 938.9 (100) $[\text{M}^+]$

EA ($\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{N}_3\text{O}_{10}\text{PW}_2$): calc (exp): C = 33.25 (33.12); H = 2.79 (2.79); N = 4.47 (4.41).

5. Kristallographischer Teil

5.1. Allgemeine Anmerkungen

Die Einkristallstrukturanalysen der nachfolgenden Verbindungen wurden entweder an einem Agilent Technologies (früher Oxford Diffraction) Gemini R Ultra Diffraktometer oder an einem Agilent Technologies SuperNova Diffraktometer durchgeführt. Das Gemini R Ultra Diffraktometer wurde mit einer Cu- bzw. Mo-Feinfokusröntgenquelle, einem Ruby bzw. einem Atlas CCD-Detektor und einer CryoJet Kühlung von Oxford Instruments betrieben, während das SuperNova Diffraktometer mit einer Mikrofokus-Cu-Quelle, einem Atlas. bzw. AtlasS2 CCD-Detektor und einem CryoStream 600 bzw. 700 von Oxford Cryosystems ausgestattet war.

Die Abbildungen der Molekülstrukturen wurden mit Hilfe des Programms *Olex2*^[140] erstellt.

Die vollständigen Strukturdaten, der aufgeführten Verbindungen, befinden sich in elektronischer Form auf der beigelegten CD. Auf dieser CD ist für jede Verbindung ein Ordner angelegt, in dem sich ein .hkl-, .ins-, .res- und .cif-File der jeweiligen Verbindung sowie das dazugehörige CheckCIF-File befindet.

5.2. Allgemeine Durchführungen

5.2.1. Proben Handhabung

Aufgrund der Empfindlichkeit der meisten Proben gegenüber Luft und Feuchtigkeit wurden diese entweder in einem Mineralöl der Firma Sigma Aldrich (CAS 8042-47-5) oder bei sehr empfindlichen Proben in einem perfluoriertem Öl (*Fomblin*, Sigma Aldrich, CAS 69991-67-9) gehandhabt. Kristalle, die bei Raumtemperatur nicht stabil waren, wurden in einem perfluoriertem Polyether (*Galden*, Solvay Solexis S.p.A) unter Kühlung durch einen kalten Stickstoffstrom gehandhabt. Nachdem unter einem Mikroskop ein geeigneter Kristall gefunden wurde, wurde dieser auf einen MicroMount bzw. MicroLoop der Firma MiTeGen, der am Goniometerkopf befestigt war, überführt. Anschließend wurde der Kristall mit dem Goniometerkopf in einen kalten Stickstoffstrom gebracht und mit dem Goniometer verschraubt.

5.2.2. Daten Verarbeitung

Für die Integration und die Datenreduktion der gemessenen Datensätze wurde das Softwarepaket *CrysAlis^{Pro}*^[141] von Agilent Technologies verwendet. Es wurde entweder eine semi-empirische ‘multi-scan‘ oder eine analytische Absorptionskorrektur anhand der Kristallflächen durchgeführt, nachdem der Absorptionskoeffizient (μ) anhand des fertigen Strukturmodells bestimmt wurde.

5.2.3. Strukturlösung und Verfeinerung

Die Strukturlösungen wurden entweder mit direkten Methoden mit den Programmen *SHELXS*^[142] und *SIR97*^[143] oder mit *charge flipping* Methoden mit dem Programm *Superflip*^[144] durchgeführt. Die Strukturverfeinerung erfolgte nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F^2 mit den Programmen *SHELXL-97* und *SHELXL-2013*^[142]. Abgesehen von Wasserstoffatomen wurden alle Atome mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert, andernfalls wird dies bei den betreffenden Verbindungen erwähnt. Die Wasserstoffatome wurden auf idealisierte Positionen berechnet und isotrop verfeinert sofern nicht anders angegeben.

5.3. Kristallographische Daten

Kristallographische Daten von $[i\text{PrNHP}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (2a):

Das an Stickstoff gebundene Wasserstoffatom wurde aus der Differenzfourierkarte lokalisiert und isotrop verfeinert.

Summenformel		$\text{C}_{13}\text{H}_8\text{NO}_{10}\text{PW}_2$
Röntgenographische Dichte	$D_{\text{calc.}}/\text{g cm}^{-3}$	2.545
Absorptionskoeffizient	μ/mm^{-1}	23.063
Molare Masse	M/gmol^{-1}	736.85
Farbe		rot
Kristallhabitus		Nadel
Kristalldimensionen	max /mm	0.09
	mid /mm	0.03
	min /mm	0.03
Temperatur	T/K	123(1)
Kristallsystem		triklin
Raumgruppe		$P1$
Zelldimensionen	$a/\text{\AA}$	6.5873(5)
	$b/\text{\AA}$	10.1008(6)
	$c/\text{\AA}$	14.8828(7)
	$\alpha/^\circ$	77.191(5)
	$\beta/^\circ$	85.617(5)
	$\gamma/^\circ$	86.043(6)
Volumen	$V/\text{\AA}^3$	961.41(11)
Z		2
Z'		1.000
$\theta_{\text{min}}/^\circ$		3.05
$\theta_{\text{max}}/^\circ$		73.13
gemessene Reflexe		18272
unabhängige Reflexe		3754
unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$		3441
R_{int}		0.0376
Parameter		250
Restraints		0
max. Restelektronendichte		1.390
min. Restelektronendichte		-1.454
GooF		1.247
wR_2 (alle Reflexe)		0.0756
$wR_2(I > 2\sigma(I))$		0.0740
R_1 (alle Reflexe)		0.0275
$R_1(I > 2\sigma(I))$		0.0240
Gerätetyp		SuperNova
Strahlungsart (λ)		Cu (1.54178 \AA)
Absorptionskorrektur		analytisch

Kristallographische Daten von $[i\text{PrNHAs}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (2b):

Das an Stickstoff gebundene Wasserstoffatom wurde aus der Differenzfourierkarte lokalisiert und isotrop verfeinert.

Summenformel		$\text{C}_{13}\text{H}_8\text{AsNO}_{10}\text{W}_2$
Röntgenographische Dichte	$D_{\text{calc.}}/\text{g cm}^{-3}$	2.649
Absorptionskoeffizient	μ/mm^{-1}	23.757
Molare Masse	M/gmol^{-1}	780.80
Farbe		rot
Kristallhabitus		Nadel
Kristalldimensionen	max /mm	0.38
	mid /mm	0.05
	min /mm	0.03
Temperatur	T/K	123(1)
Kristallsystem		triklin
Raumgruppe		$P\bar{1}$
Zelldimensionen	$a/\text{\AA}$	6.5765(4)
	$b/\text{\AA}$	10.2068(7)
	$c/\text{\AA}$	14.9934(10)
	$\alpha/^\circ$	77.287(6)
	$\beta/^\circ$	86.534(6)
	$\gamma/^\circ$	86.601(6)
Volumen	$V/\text{\AA}^3$	978.87(11)
Z		2
Z'		1.000
$\Theta_{\text{min}}/^\circ$		4.45
$\Theta_{\text{max}}/^\circ$		73.84
gemessene Reflexe		6689
unabhängige Reflexe		3767
unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$		3400
R_{int}		0.0440
Parameter		250
Restraints		0
max. Restelektronendichte		1.375
min. Restelektronendichte		-1.481
GooF		1.045
wR_2 (alle Reflexe)		0.0941
$wR_2(I > 2\sigma(I))$		0.0902
R_1 (alle Reflexe)		0.0404
$R_1(I > 2\sigma(I))$		0.0360
Gerätetyp		SuperNova
Strahlungsart (λ)		Cu (1.54178 \AA)
Absorptionskorrektur		analytisch

Kristallographische Daten von**[{C(Me)C(CH₂)C(Me)C(Me)C(Me)}C(N*n*Bu)P{W(CO)₅}₂] (3*an*Bu):**

Das an Stickstoff gebundene Wasserstoffatom wurde aus der Differenzfourierkarte lokalisiert, isotrop verfeinert und der Bindungsabstand wurde mit Hilfe des DFIX Restraints festgelegt.

Summenformel		C ₂₅ H ₂₄ NO ₁₀ PW ₂
Röntgenographische Dichte	$D_{calc.}/\text{g cm}^{-3}$	2.030
Absorptionskoeffizient	μ/mm^{-1}	15.256
Molare Masse	M/gmol^{-1}	897.10
Farbe		gelb
Kristallhabitus		Block
Kristalldimensionen	max /mm	0.66
	mid /mm	0.27
	min /mm	0.14
Temperatur	T/K	123(1)
Kristallsystem		monoklin
Raumgruppe		$P2_1/n$
Zelldimensionen	$a/\text{\AA}$	9.2419(1)
	$b/\text{\AA}$	18.0700(2)
	$c/\text{\AA}$	17.5769(2)
	$\alpha/^\circ$	90
	$\beta/^\circ$	90.007(1)
	$\gamma/^\circ$	90
Volumen	$V/\text{\AA}^3$	2935.36(6)
Z		4
Z'		1.000
$\theta_{min}/^\circ$		3.51
$\theta_{max}/^\circ$		66.64
gemessene Reflexe		41159
unabhängige Reflexe		5161
unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$		5139
R_{int}		0.0883
Parameter		361
Restraints		1
max. Restelextronendichte		3.684
min. Restelextronendichte		-3.282
GooF		1.158
wR_2 (alle Reflexe)		0.1222
$wR_2(I > 2\sigma(I))$		0.1220
R_1 (alle Reflexe)		0.0448
$R_1(I > 2\sigma(I))$		0.0447
Gerätetyp		Gemini R Ultra
Strahlungsart (λ)		Cu (1.54178 \AA)
Absorptionskorrektur		analytisch

Kristallographische Daten von**[{C(Me)C(CH₂)C(Me)C(Me)C(Me)}C(NnBu)As{W(CO)₅}₂] (3bnBu):**

Das an Stickstoff gebundene Wasserstoffatom wurde aus der Differenzfourierkarte lokalisiert und isotrop verfeinert.

Summenformel		C ₂₅ H ₂₄ AsNO ₁₀ W ₂
Röntgenographische Dichte	$D_{calc.}/\text{g cm}^{-3}$	2.098
Absorptionskoeffizient	μ/mm^{-1}	15.756
Molare Masse	M/gmol^{-1}	941.05
Farbe		gelb
Kristallhabitus		Plättchen
Kristalldimensionen	max /mm	0.08
	mid /mm	0.06
	min /mm	0.02
Temperatur	T/K	123(1)
Kristallsystem		monoklin
Raumgruppe		$P2_1/n$
Zelldimensionen	$a/\text{\AA}$	9.2937(1)
	$b/\text{\AA}$	18.2077(2)
	$c/\text{\AA}$	17.6087(4)
	$\alpha/^\circ$	90
	$\beta/^\circ$	90.531(2)
	$\gamma/^\circ$	90
Volumen	$V/\text{\AA}^3$	2979.56(8)
Z		4
Z'		1.000
$\theta_{min}/^\circ$		3.49
$\theta_{max}/^\circ$		70.69
gemessene Reflexe		9109
unabhängige Reflexe		5455
unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$		4795
R_{int}		0.0236
Parameter		361
Restraints		0
max. Restelektronendichte		2.014
min. Restelektronendichte		-1.826
GooF		1.058
wR_2 (alle Reflexe)		0.0859
$wR_2(I > 2\sigma(I))$		0.0828
R_I (alle Reflexe)		0.0371
$R_I(I > 2\sigma(I))$		0.0316
Gerätetyp		SuperNova
Strahlungsart (λ)		Cu (1.54178 \AA)
Absorptionskorrektur		analytisch

Kristallographische Daten von $[C(Cp^*)N(nBu)C(NnBu)P\{W(CO)_5\}_2] (4anBu)$:

Summenformel		$C_{30}H_{33}N_2O_{10}PW_2$
Röntgenographische Dichte	$D_{calc.}/g\ cm^{-3}$	1.887
Absorptionskoeffizient	μ/mm^{-1}	13.055
Molare Masse	$M/gmol^{-1}$	980.23
Farbe		gelb
Kristallhabitus		Plättchen
Kristalldimensionen	Max /mm	0.21
	Mid /mm	0.09
	Min /mm	0.06
Temperatur	T/K	123(1)
Kristallsystem		monoklin
Raumgruppe		$P2_1/c$
Zelldimensionen	$a/\text{\AA}$	15.9626(2)
	$b/\text{\AA}$	12.2289(1)
	$c/\text{\AA}$	18.9717(2)
	$\alpha/^\circ$	90
	$\beta/^\circ$	111.334(1)
	$\gamma/^\circ$	90
Volumen	$V/\text{\AA}^3$	3449.60(7)
Z		4
Z'		1.000
$\theta_{min}/^\circ$		4.40
$\theta_{max}/^\circ$		66.67
gemessene Reflexe		15196
unabhängige Reflexe		6033
unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$		5585
R_{int}		0.0315
Parameter		413
Restraints		0
max. Restelektronendichte		2.507
min. Restelektronendichte		-1.300
GooF		1.068
wR_2 (alle Reflexe)		0.0746
$wR_2(I > 2\sigma(I))$		0.0728
R_1 (alle Reflexe)		0.0325
$R_1(I > 2\sigma(I))$		0.0295
Gerätetyp		Gemini R Ultra
Strahlungsart (λ)		Cu (1.54178 \AA)
Absorptionskorrektur		analytisch

Kristallographische Daten von [C(Cp*)N(*n*Bu)C(*Nn*Bu)As{W(CO)₅}₂] (4*bn*Bu):

Summenformel		C ₃₀ H ₃₃ AsN ₂ O ₁₀ W ₂
Röntgenographische Dichte	$D_{calc.}/\text{g cm}^{-3}$	1.951
Absorptionskoeffizient	μ/mm^{-1}	13.538
Molare Masse	M/gmol^{-1}	1024.18
Farbe		gelb
Kristallhabitus		Plättchen
Kristalldimensionen	max /mm	0.32
	mid /mm	0.25
	min /mm	0.05
Temperatur	T/K	123(1)
Kristallsystem		monoklin
Raumgruppe		$P2_1/c$
Zelldimensionen	$a/\text{\AA}$	15.9145(1)
	$b/\text{\AA}$	12.3244(1)
	$c/\text{\AA}$	19.0385(2)
	$\alpha/^\circ$	90
	$\beta/^\circ$	110.997(1)
	$\gamma/^\circ$	90
Volumen	$V/\text{\AA}^3$	3486.20(6)
Z		4
Z'		1.000
$\theta_{min}/^\circ$		4.37
$\theta_{max}/^\circ$		74.06
gemessene Reflexe		18509
unabhängige Reflexe		6773
unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$		6387
R_{int}		0.0385
Parameter		413
Restraints		0
max. Restelektronendichte		1.473
min. Restelektronendichte		-1.937
GooF		1.135
wR_2 (alle Reflexe)		0.1103
$wR_2(I > 2\sigma(I))$		0.0875
R_1 (alle Reflexe)		0.0356
$R_1(I > 2\sigma(I))$		0.0318
Gerätetyp		SuperNova
Strahlungsart (λ)		Cu (1.54178 Å)
Absorptionskorrektur		analytisch

Kristallographische Daten von

[{C(Me)C(CH₂)C(Me)C(Me)C(Me)}C(N_nBu)₂P{W(CO)₅}₂] (5_{an}Bu):

Das an Stickstoff gebundene Wasserstoffatom wurde aus der Differenzfourierkarte lokalisiert, isotrop verfeinert und der Bindungsabstand wurde mit Hilfe des DFIX Restraints festgelegt.

Summenformel		C ₃₀ H ₃₃ N ₂ O ₁₀ PW ₂
Röntgenographische Dichte	$D_{calc.}/\text{g cm}^{-3}$	1.924
Absorptionskoeffizient	μ/mm^{-1}	13.306
Molare Masse	M/gmol^{-1}	980.23
Farbe		gelb
Kristallhabitus		Block
Kristalldimensionen	max /mm	0.16
	mid /mm	0.13
	min /mm	0.04
Temperatur	T/K	123(1)
Kristallsystem		triklin
Raumgruppe		$P\bar{1}$
Zelldimensionen	$a/\text{\AA}$	10.3921(5)
	$b/\text{\AA}$	10.4385(5)
	$c/\text{\AA}$	18.1449(7)
	$\alpha/^\circ$	96.404(4)
	$\beta/^\circ$	94.980(4)
	$\gamma/^\circ$	118.766(5)
Volumen	$V/\text{\AA}^3$	1692.21(16)
Z		2
Z'		1.000
$\Theta_{min}/^\circ$		4.91
$\Theta_{max}/^\circ$		66.66
gemessene Reflexe		17053
unabhängige Reflexe		5902
unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$		5092
R_{int}		0.0722
Parameter		436
Restraints		1
max. Restelektronendichte		3.718
min. Restelektronendichte		-1.708
GooF		1.054
wR_2 (alle Reflexe)		0.1205
$wR_2(I > 2\sigma(I))$		0.1159
R_1 (alle Reflexe)		0.0507
$R_1(I > 2\sigma(I))$		0.0443
Gerätetyp		Gemini R Ultra
Strahlungsart (λ)		Cu (1.54178 \AA)
Absorptionskorrektur		analytisch

Kristallographische Daten von**[{C(Me)C(CH₂)C(Me)C(Me)C(Me)}C(*Nn*Bu)₂As{W(CO)₅]₂] (5*bn*Bu):**

Das an Stickstoff gebundene Wasserstoffatom wurde aus der Differenzfourierkarte lokalisiert und isotrop verfeinert.

Summenformel		C ₃₀ H ₃₃ AsN ₂ O ₁₀ W ₂
Röntgenographische Dichte	$D_{calc.}/\text{g cm}^{-3}$	1.987
Absorptionskoeffizient	μ/mm^{-1}	13.782
Molare Masse	M/gmol^{-1}	1024.18
Farbe		gelb
Kristallhabitus		Plättchen
Kristalldimensionen	max /mm	0.27
	mid /mm	0.14
	min /mm	0.07
Temperatur	T/K	123(1)
Kristallsystem		triklin
Raumgruppe		<i>P</i> 1
Zelldimensionen	$a/\text{\AA}$	10.4597(3)
	$b/\text{\AA}$	10.4996(4)
	$c/\text{\AA}$	18.1809(5)
	$\alpha/^\circ$	95.819(3)
	$\beta/^\circ$	95.008(2)
	$\gamma/^\circ$	119.202(3)
Volumen	$V/\text{\AA}^3$	1712.29(11)
<i>Z</i>		2
<i>Z'</i>		1.000
$\theta_{min}/^\circ$		4.89
$\theta_{max}/^\circ$		75.28
gemessene Reflexe		46451
unabhängige Reflexe		6978
unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$		6913
R_{int}		0.0300
Parameter		435
Restraints		0
max. Restelektronendichte		1.457
min. Restelektronendichte		-1.518
GooF		1.099
wR_2 (alle Reflexe)		0.0632
$wR_2(I > 2\sigma(I))$		0.0631
R_1 (alle Reflexe)		0.0264
$R_1(I > 2\sigma(I))$		0.0261
Gerätetyp		Gemini R Ultra
Strahlungsart (λ)		Cu (1.54178 \AA)
Absorptionskorrektur		analytisch

Kristallographische Daten von $[\text{C}(\text{NCy})\text{N}(\text{Cy})\text{C}(\text{NH}i\text{Pr})\text{C}(\text{NCy})\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (6):

Die an Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden aus der Differenzfourierkarte lokalisiert, isotrop verfeinert und der Bindungsabstand wurde mit Hilfe des DFIX Restraints festgelegt.

Summenformel		$\text{C}_{70}\text{H}_{86}\text{Cl}_4\text{N}_8\text{O}_{20}\text{P}_2\text{W}_4$
Röntgenographische Dichte	$D_{\text{calc.}}/\text{g cm}^{-3}$	1.822
Absorptionskoeffizient	μ/mm^{-1}	12.017
Molare Masse	M/gmol^{-1}	2298.61
Farbe		gelb
Kristallhabitus		Plättchen
Kristalldimensionen	max /mm	0.22
	mid /mm	0.13
	min /mm	0.06
Temperatur	T/K	123(1)
Kristallsystem		monoklin
Raumgruppe		$P2_1/n$
Zelldimensionen	$a/\text{\AA}$	11.4990(1)
	$b/\text{\AA}$	37.0990(3)
	$c/\text{\AA}$	19.9166(2)
	$\alpha/^\circ$	90
	$\beta/^\circ$	99.520(1)
	$\gamma/^\circ$	90
Volumen	$V/\text{\AA}^3$	8379.44(13)
Z		4
Z'		1.000
$\theta_{\text{min}}/^\circ$		3.28
$\theta_{\text{max}}/^\circ$		73.89
gemessene Reflexe		34618
unabhängige Reflexe		16433
unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$		14094
R_{int}		0.0381
Parameter		985
Restraints		1
max. Restelextronendichte		1.721
min. Restelextronendichte		-1.000
GooF		1.042
wR_2 (alle Reflexe)		0.1027
$wR_2(I > 2\sigma(I))$		0.0959
R_1 (alle Reflexe)		0.0468
$R_1(I > 2\sigma(I))$		0.0380
Gerätetyp		Gemini R Ultra
Strahlungsart (λ)		Cu (1.54178 \AA)
Absorptionskorrektur		analytisch

Kristallographische Daten von [N(H)C(Cp*)C(H)C(Cp*)N(H)P{W(CO)₅}₂] (7):

Die an Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden aus der Differenzfourierkarte lokalisiert und isotrop verfeinert.

Summenformel		C ₃₃ H ₃₃ N ₂ O ₁₀ PW ₂
Röntgenographische Dichte	$D_{calc.}/\text{g cm}^{-3}$	1.862
Absorptionskoeffizient	μ/mm^{-1}	12.453
Molare Masse	M/gmol^{-1}	1016.26
Farbe		orange
Kristallhabitus		Plättchen
Kristalldimensionen	max /mm	0.29
	mid /mm	0.20
	min /mm	0.06
Temperatur	T/K	123(1)
Kristallsystem		monoklin
Raumgruppe		$P2_1/c$
Zelldimensionen	$a/\text{\AA}$	14.7318(1)
	$b/\text{\AA}$	15.5074(1)
	$c/\text{\AA}$	16.6632(1)
	$\alpha/^\circ$	90
	$\beta/^\circ$	107.784(1)
	$\gamma/^\circ$	90
Volumen	$V/\text{\AA}^3$	3624.83(5)
Z		4
Z'		1.000
$\theta_{min}/^\circ$		3.99
$\theta_{max}/^\circ$		74.50
gemessene Reflexe		35828
unabhängige Reflexe		7288
unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$		6889
R_{int}		0.0377
Parameter		443
Restraints		0
max. Restelektronendichte		0.575
min. Restelektronendichte		-0.691
GooF		1.105
wR_2 (alle Reflexe)		0.0618
$wR_2(I > 2\sigma(I))$		0.0606
R_1 (alle Reflexe)		0.0254
$R_1(I > 2\sigma(I))$		0.0235
Gerätetyp		SuperNova
Strahlungsart (λ)		Cu (1.54178 Å)
Absorptionskorrektur		analytisch

Kristallographische Daten von $[(\{W(CO)_5\}_2PN=C(Cp^*))_2(C_6H_4)]$ (8):

Verbindung **7** wurde als Zwilling mit einem HKLF5 File verfeinert. Der BASF Wert beträgt 0.0774(1).

Summenformel		$C_{48}H_{34}N_2O_{20}P_2W_4$
Röntgenographische Dichte	$D_{calc.}/g\ cm^{-3}$	2.124
Absorptionskoeffizient	μ/mm^{-1}	8.482
Molare Masse	$M/gmol^{-1}$	1756.07
Farbe		rot
Kristallhabitus		Plättchen
Kristalldimensionen	max /mm	0.25
	mid /mm	0.11
	min /mm	0.05
Temperatur	T/K	123(1)
Kristallsystem		triklin
Raumgruppe		$P\bar{1}$
Zelldimensionen	$a/\text{\AA}$	13.5086(4)
	$b/\text{\AA}$	14.0170(2)
	$c/\text{\AA}$	17.1621(5)
	$\alpha/^\circ$	65.951(2)
	$\beta/^\circ$	79.585(2)
	$\gamma/^\circ$	67.812(2)
Volumen	$V/\text{\AA}^3$	2746.43(13)
Z		2
Z'		1.000
$\theta_{min}/^\circ$		2.75
$\theta_{max}/^\circ$		29.50
gemessene Reflexe		22501
unabhängige Reflexe		22501
unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$		14103
R_{int}		-
Parameter		696
Restraints		0
max. Restelextronendichte		2.148
min. Restelextronendichte		-1.985
GooF		0.869
wR_2 (alle Reflexe)		0.0954
$wR_2(I > 2\sigma(I))$		0.0920
R_1 (alle Reflexe)		0.0559
$R_1(I > 2\sigma(I))$		0.0324
Gerätetyp		Gemini R Ultra
Strahlungsart (λ)		Mo (0.71073 \AA)
Absorptionskorrektur		analytisch

Kristallographische Daten von Verbindung 9:

Summenformel		$C_{27}H_{21}N_2O_{10}PW_2$
Röntgenographische Dichte	$D_{calc./g\ cm^{-3}}$	2.071
Absorptionskoeffizient	μ/mm^{-1}	15.024
Molare Masse	$M/gmol^{-1}$	932.11
Farbe		rot
Kristallhabitus		Block
Kristalldimensionen	max /mm	0.25
	mid /mm	0.20
	min /mm	0.13
Temperatur	T/K	123(1)
Kristallsystem		triklin
Raumgruppe		$P\bar{1}$
Zelldimensionen	$a/\text{\AA}$	9.8686(6)
	$b/\text{\AA}$	12.3293(8)
	$c/\text{\AA}$	13.5926(8)
	$\alpha/^\circ$	101.834(6)
	$\beta/^\circ$	106.271(5)
	$\gamma/^\circ$	101.453(5)
Volumen	$V/\text{\AA}^3$	1495.06(18)
Z		2
Z'		1.000
$\theta_{min}/^\circ$		3.53
$\theta_{max}/^\circ$		66.75
gemessene Reflexe		22496
unabhängige Reflexe		5267
unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$		4952
R_{int}		0.0669
Parameter		384
Restraints		0
max. Restelektronendichte		1.169
min. Restelektronendichte		-1.320
GooF		1.102
wR_2 (alle Reflexe)		0.0706
$wR_2(I > 2\sigma(I))$		0.0690
R_1 (alle Reflexe)		0.0306
$R_1(I > 2\sigma(I))$		0.0283
Gerätetyp		Gemini R Ultra
Strahlungsart (λ)		Cu (1.54178 \AA)
Absorptionskorrektur		analytisch

Kristallographische Daten von Verbindung 10I + DCM:

Die an Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden aus der Differenzfourierkarte lokalisiert, isotrop verfeinert und der Bindungsabstand wurde mit Hilfe des DFIX Restraints festgelegt.

Summenformel		$\text{C}_{28}\text{H}_{23}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_{10}\text{PW}_2$
Röntgenographische Dichte	$D_{\text{calc.}}/\text{g cm}^{-3}$	2.052
Absorptionskoeffizient	μ/mm^{-1}	7.250
Molare Masse	M/gmol^{-1}	1017.03
Farbe		gelb
Kristallhabitus		Block
Kristalldimensionen	max /mm	0.59
	mid /mm	0.25
	min /mm	0.17
Temperatur	T/K	123(1)
Kristallsystem		triklin
Raumgruppe		$P\bar{1}$
Zelldimensionen	$a/\text{\AA}$	9.9524(3)
	$b/\text{\AA}$	13.5689(3)
	$c/\text{\AA}$	13.6392(4)
	$\alpha/^\circ$	96.952(2)
	$\beta/^\circ$	108.150(3)
	$\gamma/^\circ$	105.319(2)
Volumen	$V/\text{\AA}^3$	1645.98(9)
Z		2
Z'		1.000
$\Theta_{\text{min}}/^\circ$		2.98
$\Theta_{\text{max}}/^\circ$		32.74
gemessene Reflexe		20572
unabhängige Reflexe		10682
unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$		9246
R_{int}		0.0295
Parameter		423
Restraints		3
max. Restelektronendichte		1.059
min. Restelektronendichte		-1.263
GooF		1.028
wR_2 (alle Reflexe)		0.0576
$wR_2(I > 2\sigma(I))$		0.0543
R_1 (alle Reflexe)		0.0338
$R_1(I > 2\sigma(I))$		0.0272
Gerätetyp		Gemini R Ultra
Strahlungsart (λ)		Mo (0.71073 \AA)
Absorptionskorrektur		analytisch

Kristallographische Daten von Verbindung 10I + Aminobenzonitril:

Summenformel		$C_{34}H_{27}N_4O_{10}PW_2$
Röntgenographische Dichte	$D_{calc.}/g\ cm^{-3}$	1.937
Absorptionskoeffizient	μ/mm^{-1}	12.585
Molare Masse	$M/gmol^{-1}$	1050.25
Farbe		Gelb
Kristallhabitus		Plättchen
Kristalldimensionen	max /mm	0.14
	mid /mm	0.11
	min /mm	0.04
Temperatur	T/K	123(1)
Kristallsystem		monoklin
Raumgruppe		$C2/c$
Zelldimensionen	$a/\text{\AA}$	20.3507(2)
	$b/\text{\AA}$	13.1463(2)
	$c/\text{\AA}$	27.3538(3)
	$\alpha/^\circ$	90
	$\beta/^\circ$	100.255(1)
	$\gamma/^\circ$	90
Volumen	$V/\text{\AA}^3$	7201.23(15)
Z		8
Z'		1.000
$\theta_{min}/^\circ$		3.28
$\theta_{max}/^\circ$		66.54
gemessene Reflexe		21934
unabhängige Reflexe		6339
unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$		5670
R_{int}		0.0427
Parameter		467
Restraints		0
max. Restelektronendichte		1.910
min. Restelektronendichte		-1.252
GooF		1.038
wR_2 (alle Reflexe)		0.0820
$wR_2(I > 2\sigma(I))$		0.0783
R_1 (alle Reflexe)		0.0364
$R_1(I > 2\sigma(I))$		0.0319
Gerätetyp		Gemini R Ultra
Strahlungsart (λ)		Cu (1.54178 \AA)
Absorptionskorrektur		analytisch

Kristallographische Daten von Verbindung 10II:

Die an Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden aus der Differenzfourierkarte lokalisiert und isotrop verfeinert.

Summenformel		$\text{C}_{31}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{O}_{11}\text{PW}_2$
Röntgenographische Dichte	$D_{\text{calc.}}/\text{g cm}^{-3}$	1.856
Absorptionskoeffizient	μ/mm^{-1}	6.485
Molare Masse	M/gmol^{-1}	1006.23
Farbe		gelb
Kristallhabitus		Plättchen
Kristalldimensionen	max /mm	0.38
	mid /mm	0.19
	min /mm	0.11
Temperatur	T/K	123(1)
Kristallsystem		orthorhombisch
Raumgruppe		$Pca2_1$
Zelldimensionen	$a/\text{\AA}$	13.2502(1)
	$b/\text{\AA}$	10.0972(1)
	$c/\text{\AA}$	26.9151(3)
	$\alpha/^\circ$	90
	$\beta/^\circ$	90
	$\gamma/^\circ$	90
Volumen	$V/\text{\AA}^3$	3600.97(6)
Z		4
Z'		1.000
$\theta_{\text{min}}/^\circ$		2.95
$\theta_{\text{max}}/^\circ$		30.51
gemessene Reflexe		76671
unabhängige Reflexe		10977
unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$		10754
R_{int}		0.0328
Parameter		443
Restraints		0
max. Restelektronendichte		0.938
min. Restelektronendichte		-0.336
GooF		1.063
wR_2 (alle Reflexe)		0.0366
$wR_2(I > 2\sigma(I))$		0.0364
R_1 (alle Reflexe)		0.0164
$R_1(I > 2\sigma(I))$		0.0158
Gerätetyp		Gemini R Ultra
Strahlungsart (λ)		Cu (1.54178 \AA)
Absorptionskorrektur		analytisch

Kristallographische Daten von Verbindung 11:

Die an Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden aus der Differenzfourierkarte lokalisiert, isotrop verfeinert und der Bindungsabstand wurde mit Hilfe des DFIX Restraints festgelegt.

Summenformel		$C_{31}H_{31}N_2O_{11}PW_2$
Röntgenographische Dichte	$D_{calc./g\ cm^{-3}}$	1.881
Absorptionskoeffizient	μ/mm^{-1}	12.718
Molare Masse	$M/gmol^{-1}$	1006.23
Farbe		gelb
Kristallhabitus		Nadel
Kristalldimensionen	max /mm	0.14
	mid /mm	0.05
	min /mm	0.03
Temperatur	T/K	123(1)
Kristallsystem		monoklin
Raumgruppe		$P2_1/c$
Zelldimensionen	$a/\text{\AA}$	14.1831(1)
	$b/\text{\AA}$	21.3126(2)
	$c/\text{\AA}$	12.5394(1)
	$\alpha/^\circ$	90
	$\beta/^\circ$	110.372(1)
	$\gamma/^\circ$	90
Volumen	$V/\text{\AA}^3$	3553.31(6)
Z		4
Z'		1.000
$\theta_{min}/^\circ$		3.32
$\theta_{max}/^\circ$		74.14
gemessene Reflexe		22259
unabhängige Reflexe		7054
unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$		6490
R_{int}		0.0267
Parameter		443
Restraints		2
max. Restelektronendichte		0.692
min. Restelektronendichte		-0.767
GooF		1.027
wR_2 (alle Reflexe)		0.0469
$wR_2(I > 2\sigma(I))$		0.0455
R_1 (alle Reflexe)		0.0219
$R_1(I > 2\sigma(I))$		0.0191
Gerätetyp		SuperNova
Strahlungsart (λ)		Cu (1.54178 \AA)
Absorptionskorrektur		analytisch

Kristallographische Daten von Verbindung 12a +Diaminobenzol:

Die an Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden aus der Differenzfourierkarte lokalisiert, isotrop verfeinert und der Bindungsabstand wurde mit Hilfe des DFIX Restraints festgelegt.

Summenformel		$\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{N}_4\text{O}_{10}\text{PW}_2$
Röntgenographische Dichte	$D_{\text{calc.}}/\text{g cm}^{-3}$	2.208
Absorptionskoeffizient	μ/mm^{-1}	16.689
Molare Masse	M/gmol^{-1}	894.03
Farbe		farblos
Kristallhabitus		Block
Kristalldimensionen	max /mm	0.10
	mid /mm	0.08
	min /mm	0.07
Temperatur	T/K	123(1)
Kristallsystem		monoklin
Raumgruppe		$P2_1/n$
Zelldimensionen	$a/\text{\AA}$	12.4585(2)
	$b/\text{\AA}$	10.6151(2)
	$c/\text{\AA}$	20.9432(4)
	$\alpha/^\circ$	90
	$\beta/^\circ$	103.854(2)
	$\gamma/^\circ$	90
Volumen	$V/\text{\AA}^3$	2689.13(9)
Z		4
Z'		1.000
$\theta_{\text{min}}/^\circ$		3.78
$\theta_{\text{max}}/^\circ$		62.36
gemessene Reflexe		9718
unabhängige Reflexe		4220
unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$		3956
R_{int}		0.0255
Parameter		380
Restraints		1
max. Restelektronendichte		0.528
min. Restelektronendichte		-0.378
GooF		1.047
wR_2 (alle Reflexe)		0.0431
$wR_2(I > 2\sigma(I))$		0.0421
R_1 (alle Reflexe)		0.0215
$R_1(I > 2\sigma(I))$		0.0187
Gerätetyp		Gemini R Ultra
Strahlungsart (λ)		Cu (1.54178 \AA)
Absorptionskorrektur		analytisch

Kristallographische Daten von Verbindung 12b+ Diaminobenzol:

Die an Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden aus der Differenzfourierkarte lokalisiert, isotrop verfeinert und der Bindungsabstand wurde mit Hilfe des DFIX Restraints festgelegt. Zusätzlich wurden die Restraints SIMU und DELU für eine CO-Gruppe verwendet, die NPD (non-positive-definite) war.

Summenformel		C ₂₂ H ₁₅ AsN ₄ O ₁₀ W ₂
Röntgenographische Dichte	$D_{calc.}/\text{g cm}^{-3}$	2.271
Absorptionskoeffizient	μ/mm^{-1}	17.150
Molare Masse	M/gmol^{-1}	937.98
Farbe		gelb
Kristallhabitus		Block
Kristalldimensionen	max /mm	0.23
	mid /mm	0.17
	min /mm	0.11
Temperatur	T/K	123(1)
Kristallsystem		monoklin
Raumgruppe		$P2_1/n$
Zelldimensionen	$a/\text{\AA}$	12.5560(4)
	$b/\text{\AA}$	10.6115(3)
	$c/\text{\AA}$	21.2479(9)
	$\alpha/^\circ$	90
	$\beta/^\circ$	104.324(4)
	$\gamma/^\circ$	90
Volumen	$V/\text{\AA}^3$	2743.02(17)
Z		4
Z'		1.000
$\theta_{min}/^\circ$		3.73
$\theta_{max}/^\circ$		74.19
gemessene Reflexe		14924
unabhängige Reflexe		5399
unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$		5137
R_{int}		0.0386
Parameter		372
Restraints		19
max. Restelektronendichte		2.122
min. Restelektronendichte		-1.879
GooF		1.112
wR_2 (alle Reflexe)		0.1313
$wR_2(I > 2\sigma(I))$		0.1162
R_1 (alle Reflexe)		0.0474
$R_1(I > 2\sigma(I))$		0.0427
Gerätetyp		SuperNova
Strahlungsart (λ)		Cu (1.54178 \AA)
Absorptionskorrektur		analytisch

Kristallographische Daten von Verbindung 13+Et₂O:

Die an Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden aus der Differenzfourierkarte lokalisiert, isotrop verfeinert und der Bindungsabstand wurde mit Hilfe des DFIX Restraints festgelegt.

Summenformel		C ₂₀ H ₁₆ As ₁ N ₁ O ₁₂ W ₂
Röntgenographische Dichte	$D_{calc.}/\text{g cm}^{-3}$	2.304
Absorptionskoeffizient	μ/mm^{-1}	18.019
Molare Masse	M/gmol^{-1}	3619.83
Farbe		gelb
Kristallhabitus		Block
Kristalldimensionen	max /mm	0.23
	mid /mm	0.13
	min /mm	0.08
Temperatur	T/K	123(1)
Kristallsystem		monoklin
Raumgruppe		$P2_1/n$
Zelldimensionen	$a/\text{\AA}$	14.4192(1)
	$b/\text{\AA}$	10.3385(1)
	$c/\text{\AA}$	17.8093(1)
	$\alpha/^\circ$	90
	$\beta/^\circ$	100.689(1)
	$\gamma/^\circ$	90
Volumen	$V/\text{\AA}^3$	2608.82(3)
Z		4
Z'		1
$\theta_{min}/^\circ$		3.63
$\theta_{max}/^\circ$		66.73
gemessene Reflexe		26037
unabhängige Reflexe		4598
unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$		4517
R_{int}		0.0385
Parameter		335
Restraints		2
max. Restelextronendichte		1.274
min. Restelextronendichte		-0.908
GooF		1.108
wR_2 (alle Reflexe)		0.0620
$wR_2(I > 2\sigma(I))$		0.0616
R_1 (alle Reflexe)		0.0243
$R_1(I > 2\sigma(I))$		0.0238
Gerätetyp		Gemini R Ultra
Strahlungsart (λ)		Cu (1.54178 Å)
Absorptionskorrektur		analytisch

Kristallographische Daten von [Cp*P{W(CO)₅}₂{S(C₆H₄)NH₃}] (14a) + 2 Et₂O:

Die an Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden aus der Differenzfourierkarte lokalisiert, isotrop verfeinert und der Bindungsabstand wurde mit Hilfe des DFIX Restraints festgelegt.

Summenformel		C ₃₄ H ₄₂ NO ₁₂ PSW ₂
Röntgenographische Dichte	$D_{calc.}/\text{g cm}^{-3}$	1.815
Absorptionskoeffizient	μ/mm^{-1}	11.897
Molare Masse	M/gmol^{-1}	1087.41
Farbe		gelb
Kristallhabitus		Nadel
Kristalldimensionen	max /mm	0.19
	mid /mm	0.16
	min /mm	0.11
Temperatur	T/K	122.8(4)
Kristallsystem		triklin
Raumgruppe		$P\bar{1}$
Zelldimensionen	$a/\text{\AA}$	9.4829(3)
	$b/\text{\AA}$	13.4463(3)
	$c/\text{\AA}$	16.7130(4)
	$\alpha/^\circ$	97.007(2)
	$\beta/^\circ$	95.976(2)
	$\gamma/^\circ$	107.931(2)
Volumen	$V/\text{\AA}^3$	1989.64(10)
Z		2
Z'		1.000
$\Theta_{min}/^\circ$		3.50
$\Theta_{max}/^\circ$		66.64
gemessene Reflexe		19415
unabhängige Reflexe		6968
unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$		6404
R_{int}		0.0369
Parameter		481
Restraints		1
max. Restelextronendichte		0.826
min. Restelextronendichte		-1.270
GooF		1.026
wR_2 (alle Reflexe)		0.0583
$wR_2(I > 2\sigma(I))$		0.0565
R_1 (alle Reflexe)		0.0266
$R_1(I > 2\sigma(I))$		0.0241
Gerätetyp		Gemini R Ultra
Strahlungsart (λ)		Cu (1.54178 Å)
Absorptionskorrektur		analytisch

Kristallographische Daten von Verbindung 15a + 2 Et₂O:

Die an Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden aus der Differenzfourierkarte lokalisiert und isotrop verfeinert.

Summenformel		C ₃₀ H ₃₃ N ₂ O ₁₂ PS ₂ W ₂
Röntgenographische Dichte	$D_{calc.}/\text{g cm}^{-3}$	1.853
Absorptionskoeffizient	μ/mm^{-1}	12.762
Molare Masse	M/gmol^{-1}	1076.37
Farbe		gelb
Kristallhabitus		Plättchen
Kristalldimensionen	max /mm	0.07
	mid /mm	0.07
	min /mm	0.03
Temperatur	T/K	123(1)
Kristallsystem		monoklin
Raumgruppe		$P2_1/c$
Zelldimensionen	$a/\text{\AA}$	11.0646(1)
	$b/\text{\AA}$	17.9617(1)
	$c/\text{\AA}$	19.4217(1)
	$\alpha/^\circ$	90
	$\beta/^\circ$	91.035(1)
	$\gamma/^\circ$	90
Volumen	$V/\text{\AA}^3$	3859.22(5)
Z		4
Z'		1.000
$\theta_{min}/^\circ$		3.35
$\theta_{max}/^\circ$		66.62
gemessene Reflexe		25135
unabhängige Reflexe		6783
unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$		6430
R_{int}		0.0247
Parameter		466
Restraints		0
max. Restelektronendichte		0.697
min. Restelektronendichte		-0.465
GooF		1.046
wR_2 (alle Reflexe)		0.0424
$wR_2(I > 2\sigma(I))$		0.0416
R_1 (alle Reflexe)		0.0188
$R_1(I > 2\sigma(I))$		0.0172
Gerätetyp		Gemini R Ultra
Strahlungsart (λ)		Cu (1.54178 Å)
Absorptionskorrektur		analytisch

Kristallographische Daten von Verbindung 15b + 2 Et₂O:

Die an Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden aus der Differenzfourierkarte lokalisiert und isotrop verfeinert.

Summenformel		C ₃₀ H ₃₃ AsN ₂ O ₁₂ S ₂ W ₂
Röntgenographische Dichte	$D_{calc.}/\text{g cm}^{-3}$	1.907
Absorptionskoeffizient	μ/mm^{-1}	13.175
Molare Masse	M/gmol^{-1}	1120.32
Farbe		gelb
Kristallhabitus		Plättchen
Kristalldimensionen	max /mm	0.20
	mid /mm	0.12
	min /mm	0.04
Temperatur	T/K	123(1)
Kristallsystem		monoklin
Raumgruppe		$P2_1/c$
Zelldimensionen	$a/\text{\AA}$	11.0888(1)
	$b/\text{\AA}$	18.0361(1)
	$c/\text{\AA}$	19.5149(1)
	$\alpha/^\circ$	90
	$\beta/^\circ$	90.716(1)
	$\gamma/^\circ$	90
Volumen	$V/\text{\AA}^3$	3902.65(5)
Z		4
Z'		1.000
$\theta_{min}/^\circ$		3.34
$\theta_{max}/^\circ$		66.70
gemessene Reflexe		22051
unabhängige Reflexe		6876
unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$		6530
R_{int}		0.0264
Parameter		466
Restraints		0
max. Restelektronendichte		1.025
min. Restelektronendichte		-0.813
GooF		1.038
wR_2 (alle Reflexe)		0.0527
$wR_2(I > 2\sigma(I))$		0.0518
R_1 (alle Reflexe)		0.0228
$R_1(I > 2\sigma(I))$		0.0212
Gerätetyp		Gemini R Ultra
Strahlungsart (λ)		Cu (1.54178 Å)
Absorptionskorrektur		analytisch

Kristallographische Daten von Verbindung 16b + Et₂O:

Die an Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden aus der Differenzfourierkarte lokalisiert und isotrop verfeinert. Das Et₂O Molekül weist eine Fehlordnung einer C₂H₅-Gruppe im Verhältnis von 61 zu 39 auf.

Summenformel		C ₂₀ H ₁₆ AsNO ₁₁ SW ₂
Röntgenographische Dichte	$D_{calc.}/\text{g cm}^{-3}$	2.320
Absorptionskoeffizient	μ/mm^{-1}	18.531
Molare Masse	M/gmol^{-1}	921.01
Farbe		gelb
Kristallhabitus		Block
Kristalldimensionen	max /mm	0.12
	mid /mm	0.06
	min /mm	0.06
Temperatur	T/K	123(1)
Kristallsystem		triklin
Raumgruppe		<i>P</i> $\bar{1}$
Zelldimensionen	$a/\text{\AA}$	9.8296(1)
	$b/\text{\AA}$	10.1728(1)
	$c/\text{\AA}$	13.6896(2)
	$\alpha/^\circ$	77.610(1)
	$\beta/^\circ$	80.638(1)
	$\gamma/^\circ$	86.474(1)
Volumen	$V/\text{\AA}^3$	1318.69(3)
<i>Z</i>		2
<i>Z'</i>		1.000
$\theta_{min}/^\circ$		3.34
$\theta_{max}/^\circ$		66.55
gemessene Reflexe		18668
unabhängige Reflexe		4638
unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$		4300
R_{int}		0.0349
Parameter		355
Restraints		0
max. Restelektronendichte		0.434
min. Restelektronendichte		-0.884
GooF		1.061
wR_2 (alle Reflexe)		0.0438
$wR_2(I > 2\sigma(I))$		0.0423
R_1 (alle Reflexe)		0.0211
$R_1(I > 2\sigma(I))$		0.0185
Gerätetyp		Gemini R Ultra
Strahlungsart (λ)		Cu (1.54178 Å)
Absorptionskorrektur		analytisch

Kristallographische Daten von Verbindung 17b + 5 Et₂O:

Die Stickstoff- und Phosphor-gebundenen Wasserstoffatome wurden aus der Differenzfourierkarte lokalisiert, isotrop verfeinert und der Bindungsabstand wurde mit Hilfe des DFIX Restraints festgelegt. In der Struktur sind noch 5 Moleküle Et₂O enthalten, von denen jedoch drei aufgrund starker Fehlordnung nicht zufriedenstellend verfeinert werden konnten. Deswegen wurden diese mit Hilfe des Programms SQUEEZE behandelt.

Summenformel		C ₇₄ H ₁₀₀ As ₂ N ₂ O ₂₅ P ₂ W ₄
Röntgenographische Dichte	$D_{calc.}/\text{g cm}^{-3}$	1.589
Absorptionskoeffizient	μ/mm^{-1}	11.060
Molare Masse	M/gmol^{-1}	2364.7930
Farbe		Farblos
Kristallhabitus		Plättchen
Kristalldimensionen	max /mm	0.13
	mid /mm	0.10
	min /mm	0.06
Temperatur	T/K	123(1)
Kristallsystem		triklin
Raumgruppe		$P\bar{1}$
Zelldimensionen	$a/\text{\AA}$	14.3735(3)
	$b/\text{\AA}$	18.5061(4)
	$c/\text{\AA}$	19.1892(3)
	$\alpha/^\circ$	61.404(2)
	$\beta/^\circ$	88.120(2)
	$\gamma/^\circ$	88.522(2)
Volumen	$V/\text{\AA}^3$	4478.93(17)
Z		2
Z'		1.000
$\theta_{min}/^\circ$		4.00
$\theta_{max}/^\circ$		66.56
gemessene Reflexe		31977
unabhängige Reflexe		15289
unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$		13608
R_{int}		0.0300
Parameter		871
Restraints		10
max. Restelektronendichte		5.975
min. Restelektronendichte		-1.721
GooF		1.051
wR_2 (alle Reflexe)		0.1257
$wR_2(I > 2\sigma(I))$		0.1231
R_1 (alle Reflexe)		0.0482
$R_1(I > 2\sigma(I))$		0.0442
Gerätetyp		Gemini R Ultra
Strahlungsart (λ)		Cu (1.54178 Å)
Absorptionskorrektur		analytisch

Kristallographische Daten von Verbindung 18aI:

Das an Stickstoff gebundenen Wasserstoffatom wurden aus der Differenzfourierkarte lokalisiert und isotrop verfeinert.

Summenformel		$C_{27}H_{23}NO_{10}P_2W_2$
Röntgenographische Dichte	$D_{calc./g\ cm^{-3}}$	2.098
Absorptionskoeffizient	μ/mm^{-1}	15.408
Molare Masse	$M/gmol^{-1}$	951.08
Farbe		gelb
Kristallhabitus		Plättchen
Kristalldimensionen	max /mm	0.13
	mid /mm	0.13
	min /mm	0.03
Temperatur	T/K	123(1)
Kristallsystem		monoklin
Raumgruppe		$P2_1/n$
Zelldimensionen	$a/\text{\AA}$	10.8578(1)
	$b/\text{\AA}$	18.9868(2)
	$c/\text{\AA}$	14.7837(2)
	$\alpha/^\circ$	90
	$\beta/^\circ$	98.812(1)
	$\gamma/^\circ$	90
Volumen	$V/\text{\AA}^3$	3011.76(6)
Z		4
Z'		1.000
$\theta_{min}/^\circ$		3.82
$\theta_{max}/^\circ$		66.64
gemessene Reflexe		20847
unabhängige Reflexe		5301
unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$		4935
R_{int}		0.0315
Parameter		388
Restraints		0
max. Restelektronendichte		0.766
min. Restelektronendichte		-1.086
GooF		1.061
wR_2 (alle Reflexe)		0.0647
$wR_2(I > 2\sigma(I))$		0.0630
R_1 (alle Reflexe)		0.0260
$R_1(I > 2\sigma(I))$		0.0240
Gerätetyp		Gemini R Ultra
Strahlungsart (λ)		Cu (1.54178 Å)
Absorptionskorrektur		analytisch

Kristallographische Daten von Verbindung 18aII:

Das Stickstoff gebundenen Wasserstoffatom wurden aus der Differenzfourierkarte lokalisiert und isotrop verfeinert.

Summenformel		$C_{27}H_{23}NO_{10}P_2W_2$
Röntgenographische Dichte	$D_{calc.}/g\ cm^{-3}$	2.077
Absorptionskoeffizient	μ/mm^{-1}	15.259
Molare Masse	$M/gmol^{-1}$	951.08
Farbe		gelb
Kristallhabitus		Nadel
Kristalldimensionen	max /mm	0.08
	mid /mm	0.03
	min /mm	0.02
Temperatur	T/K	123(1)
Kristallsystem		monoklin
Raumgruppe		$P2_1/n$
Zelldimensionen	$a/\text{\AA}$	10.1488(1)
	$b/\text{\AA}$	20.5538(2)
	$c/\text{\AA}$	14.7116(2)
	$\alpha/^\circ$	90
	$\beta/^\circ$	97.677(1)
	$\gamma/^\circ$	90
Volumen	$V/\text{\AA}^3$	3041.28(6)
Z		4
Z'		1.000
$\theta_{min}/^\circ$		3.72
$\theta_{max}/^\circ$		73.57
gemessene Reflexe		12720
unabhängige Reflexe		5889
unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$		5257
R_{int}		0.0241
Parameter		389
Restraints		0
max. Restelektronendichte		3.465
min. Restelektronendichte		-1.166
GooF		1.038
wR_2 (alle Reflexe)		0.0707
$wR_2(I > 2\sigma(I))$		0.0679
R_1 (alle Reflexe)		0.0339
$R_1(I > 2\sigma(I))$		0.0286
Gerätetyp		SuperNova
Strahlungsart (λ)		Cu (1.54178 \AA)
Absorptionskorrektur		analytisch

Kristallographische Daten von Verbindung 18b:

Das an Stickstoff gebundenen Wasserstoffatom wurden aus der Differenzfourierkarte lokalisiert und isotrop verfeinert.

Summenformel		$\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{AsNO}_{10}\text{PW}_2$
Röntgenographische Dichte	$D_{\text{calc.}}/\text{g cm}^{-3}$	2.163
Absorptionskoeffizient	μ/mm^{-1}	15.897
Molare Masse	M/gmol^{-1}	995.03
Farbe		gelb
Kristallhabitus		Plättchen
Kristalldimensionen	max /mm	0.10
	mid /mm	0.06
	min /mm	0.04
Temperatur	T/K	123(1)
Kristallsystem		monoklin
Raumgruppe		$P2_1/n$
Zelldimensionen	$a/\text{\AA}$	10.8829(4)
	$b/\text{\AA}$	19.1344(6)
	$c/\text{\AA}$	14.8500(5)
	$\alpha/^\circ$	90
	$\beta/^\circ$	98.880(3)
	$\gamma/^\circ$	90
Volumen	$V/\text{\AA}^3$	3055.27(18)
Z		4
Z'		1.000
$\theta_{\text{min}}/^\circ$		3.80
$\theta_{\text{max}}/^\circ$		66.76
gemessene Reflexe		17415
unabhängige Reflexe		5323
unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$		4753
R_{int}		0.0451
Parameter		389
Restraints		0
max. Restelektronendichte		1.895
min. Restelektronendichte		-0.847
GooF		1.062
wR_2 (alle Reflexe)		0.0816
$wR_2(I > 2\sigma(I))$		0.0727
R_1 (alle Reflexe)		0.0345
$R_1(I > 2\sigma(I))$		0.0289
Gerätetyp		Gemini R Ultra
Strahlungsart (λ)		Cu (1.54178 \AA)
Absorptionskorrektur		analytisch

Kristallographische Daten von $[(C_{10}H_{17})PH\{W(CO)_5\}(C_7H_7)NH_2]$:

Die Stickstoff- und Phosphor-gebundenen Wasserstoffatome wurden aus der Differenzfourierkarte lokalisiert und isotrop verfeinert.

Summenformel		$C_{22}H_{26}NO_5PW$
Röntgenographische Dichte	$D_{calc./g\ cm^{-3}}$	1.697
Absorptionskoeffizient	μ/mm^{-1}	10.042
Molare Masse	$M/gmol^{-1}$	599.25
Farbe		gelb
Kristallhabitus		Block
Kristalldimensionen	max /mm	0.10
	mid /mm	0.09
	min /mm	0.04
Temperatur	T/K	123(1)
Kristallsystem		triklin
Raumgruppe		$P\bar{1}$
Zelldimensionen	$a/\text{\AA}$	10.5824(4)
	$b/\text{\AA}$	10.6912(4)
	$c/\text{\AA}$	11.7258(6)
	$\alpha/^\circ$	72.126(4)
	$\beta/^\circ$	85.336(3)
	$\gamma/^\circ$	68.311(4)
Volumen	$V/\text{\AA}^3$	1172.45(10)
Z		2
Z'		1.000
$\theta_{min}/^\circ$		3.96
$\theta_{max}/^\circ$		66.59
gemessene Reflexe		13549
unabhängige Reflexe		4120
unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$		3988
R_{int}		0.0271
Parameter		289
Restraints		0
max. Restelektronendichte		0.914
min. Restelektronendichte		-0.512
GooF		1.044
wR_2 (alle Reflexe)		0.0393
$wR_2(I > 2\sigma(I))$		0.0388
R_1 (alle Reflexe)		0.0169
$R_1(I > 2\sigma(I))$		0.0159
Gerätetyp		Gemini R Ultra
Strahlungsart (λ)		Cu (1.54178 \AA)
Absorptionskorrektur		analytisch

Kristallographische Daten von $[\text{PH}_2\{\text{W}(\text{CO})_5\}(\text{C}_7\text{H}_7)\text{NH}_2]$:

Die Stickstoff- und Phosphor-gebundenen Wasserstoffatome wurden aus der Differenzfourierkarte lokalisiert und isotrop verfeinert.

Summenformel		$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{NO}_5\text{PW}$
Röntgenographische Dichte	$D_{\text{calc.}}/\text{g cm}^{-3}$	2.138
Absorptionskoeffizient	μ/mm^{-1}	16.118
Molare Masse	M/gmol^{-1}	463.02
Farbe		gelb
Kristallhabitus		Block
Kristalldimensionen	max /mm	0.13
	mid /mm	0.09
	min /mm	0.04
Temperatur	T/K	123(1)
Kristallsystem		monoklin
Raumgruppe		$\text{P2}_1/\text{c}$
Zelldimensionen	$a/\text{\AA}$	12.1209(3)
	$b/\text{\AA}$	10.3470(2)
	$c/\text{\AA}$	12.6864(4)
	$\alpha/^\circ$	90
	$\beta/^\circ$	115.312(3)
	$\gamma/^\circ$	90
Volumen	$V/\text{\AA}^3$	1438.31(7)
Z		4
Z'		1.000
$\theta_{\text{min}}/^\circ$		4.03
$\theta_{\text{max}}/^\circ$		66.63
gemessene Reflexe		12286
unabhängige Reflexe		2520
unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$		2375
R_{int}		0.0250
Parameter		198
Restraints		0
max. Restelektronendichte		0.655
min. Restelektronendichte		-0.462
GooF		1.062
wR_2 (alle Reflexe)		0.0379
$wR_2(I > 2\sigma(I))$		0.0371
R_1 (alle Reflexe)		0.0173
$R_1(I > 2\sigma(I))$		0.0156
Gerätetyp		Gemini R Ultra
Strahlungsart (λ)		Cu (1.54178 \AA)
Absorptionskorrektur		analytisch

Kristallographische Daten von Verbindung 19+ 2 Et₂O:

Die Stickstoff- und Phosphor-gebundenen Wasserstoffatome wurden aus der Differenzfourierkarte lokalisiert, isotrop verfeinert und der Bindungsabstand wurde mit Hilfe des DFIX Restraints festgelegt. Eines der beiden Phosphoratome weist eine Fehlordnung (65:35) auf. Ein Et₂O Moleküle ist ebenfalls fehlgeordnet und wurde daher mit verschiedenen Geometrie- und Auslenkungsparameter-Restraints behandelt.

Summenformel		C ₃₂ H ₃₉ N ₂ O ₁₂ P ₃ W ₂
Röntgenographische Dichte	$D_{calc.}/\text{g cm}^{-3}$	1.844
Absorptionskoeffizient	μ/mm^{-1}	12.183
Molare Masse	M/gmol^{-1}	1104.24
Farbe		gelb
Kristallhabitus		Plättchen
Kristalldimensionen	max /mm	0.07
	mid /mm	0.07
	min /mm	0.05
Temperatur	T/K	123 (1)
Kristallsystem		triklin
Raumgruppe		<i>P</i> 1
Zelldimensionen	$a/\text{\AA}$	11.6637(4)
	$b/\text{\AA}$	12.5510(4)
	$c/\text{\AA}$	14.7990(6)
	$\alpha/^\circ$	72.922(3)
	$\beta/^\circ$	73.994(3)
	$\gamma/^\circ$	87.698(3)
Volumen	$V/\text{\AA}^3$	1988.67(13)
<i>Z</i>		2
<i>Z'</i>		1.000
$\theta_{min}/^\circ$		3.25
$\theta_{max}/^\circ$		66.55
gemessene Reflexe		13586
unabhängige Reflexe		6742
unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$		6038
R_{int}		0.0245
Parameter		527
Restraints		43
max. Restelektronendichte		1.861
min. Restelektronendichte		-0.917
GooF		1.053
wR_2 (alle Reflexe)		0.0765
$wR_2(I > 2\sigma(I))$		0.0739
R_1 (alle Reflexe)		0.0338
$R_1(I > 2\sigma(I))$		0.0292
Gerätetyp		Gemini R Ultra
Strahlungsart (λ)		Cu (1.54178 Å)
Absorptionskorrektur		analytisch

Kristallographische Daten von Verbindung 20:

Summenformel		$C_{27}H_{22}O_{11}P_2W_2$
Röntgenographische Dichte	$D_{calc.}/g\ cm^{-3}$	2.090
Absorptionskoeffizient	μ/mm^{-1}	15.354
Molare Masse	$M/gmol^{-1}$	952.07
Farbe		farblos
Kristallhabitus		Nadel
Kristalldimensionen	max /mm	0.08
	mid /mm	0.04
	min /mm	0.02
Temperatur	T/K	123(1)
Kristallsystem		monoklin
Raumgruppe		$P2_1/n$
Zelldimensionen	$a/\text{\AA}$	10.1156(2)
	$b/\text{\AA}$	20.8209(5)
	$c/\text{\AA}$	14.5298(3)
	$\alpha/^\circ$	90
	$\beta/^\circ$	98.608(2)
	$\gamma/^\circ$	90
Volumen	$V/\text{\AA}^3$	3025.74(11)
Z		4
Z'		1.000
$\theta_{min}/^\circ$		3.74
$\theta_{max}/^\circ$		67.07
gemessene Reflexe		22064
unabhängige Reflexe		5399
unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$		4991
R_{int}		0.0331
Parameter		385
Restraints		0
max. Restelektronendichte		0.594
min. Restelektronendichte		-0.781
GooF		1.051
wR_2 (alle Reflexe)		0.0408
$wR_2(I > 2\sigma(I))$		0.0397
R_1 (alle Reflexe)		0.0205
$R_1(I > 2\sigma(I))$		0.0178
Gerätetyp		Gemini R Ultra
Strahlungsart (λ)		Cu (1.54178 \AA)
Absorptionskorrektur		analytisch

Kristallographische Daten von [Cp*C(NiPr)₂As{W(CO)₅}₂] (21b) + 1.5 Toluol:

Für das auf der speziellen Lage liegende Toluol Molekül wurden SAME und ISOR Restraints verwendet.

Summenformel		C _{37.5} H ₄₁ AsN ₂ O ₁₀ W ₂
Röntgenographische Dichte	$D_{calc.}/\text{g cm}^{-3}$	1.869
Absorptionskoeffizient	μ/mm^{-1}	11.904
Molare Masse	M/gmol^{-1}	1122.37
Farbe		gelb
Kristallhabitus		Plättchen
Kristalldimensionen	max /mm	0.27
	mid /mm	0.16
	min /mm	0.06
Temperatur	T/K	123 (1)
Kristallsystem		triklin
Raumgruppe		$P\bar{1}$
Zelldimensionen	$a/\text{\AA}$	11.4558(3)
	$b/\text{\AA}$	11.6180(3)
	$c/\text{\AA}$	17.3062(5)
	$\alpha/^\circ$	87.410(2)
	$\beta/^\circ$	71.200(2)
	$\gamma/^\circ$	66.714(2)
Volumen	$V/\text{\AA}^3$	1993.87(10)
Z		2
Z'		1.000
$\theta_{min}/^\circ$		4.16
$\theta_{max}/^\circ$		73.73
gemessene Reflexe		31349
unabhängige Reflexe		7926
unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$		7481
R_{int}		0.0311
Parameter		516
Restraints		73
max. Restelektronendichte		1.350
min. Restelektronendichte		-2.421
GooF		1.056
wR_2 (alle Reflexe)		0.0775
$wR_2(I > 2\sigma(I))$		0.0758
R_1 (alle Reflexe)		0.0306
$R_1(I > 2\sigma(I))$		0.0286
Gerätetyp		SuperNova
Strahlungsart (λ)		Cu (1.54178 Å)
Absorptionskorrektur		analytisch

Kristallographische Daten von [(iPrNH)C(NiPr)₂P{W(CO)₅}₂] (22):

Summenformel		C ₂₀ H ₂₂ N ₃ O ₁₀ PW ₂
Röntgenographische Dichte	$D_{calc.}/\text{g cm}^{-3}$	2.161
Absorptionskoeffizient	μ/mm^{-1}	16.870
Molare Masse	M/gmol^{-1}	863.06
Farbe		farblos
Kristallhabitus		Block
Kristalldimensionen	max /mm	0.24
	mid /mm	0.16
	min /mm	0.11
Temperatur	T/K	123(1)
Kristallsystem		monoklin
Raumgruppe		$C2/m$
Zelldimensionen	$a/\text{\AA}$	15.3811(8)
	$b/\text{\AA}$	11.899(2)
	$c/\text{\AA}$	14.6440(5)
	$\alpha/^\circ$	90
	$\beta/^\circ$	98.296(4)
	$\gamma/^\circ$	90
Volumen	$V/\text{\AA}^3$	2652.1(5)
Z		4
Z'		0.500
$\theta_{min}/^\circ$		4.72
$\theta_{max}/^\circ$		66.51
gemessene Reflexe		5051
unabhängige Reflexe		2429
unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$		2182
R_{int}		0.0259
Parameter		247
Restraints		0
max. Restelektronendichte		0.577
min. Restelektronendichte		-0.822
GooF		1.068
wR_2 (alle Reflexe)		0.0657
$wR_2(I > 2\sigma(I))$		0.0635
R_1 (alle Reflexe)		0.0300
$R_1(I > 2\sigma(I))$		0.0250
Gerätetyp		Gemini R Ultra
Strahlungsart (λ)		Cu (1.54178 \AA)
Absorptionskorrektur		analytisch

Kristallographische Daten von [(iPrNH)C(NCy)₂P{W(CO)₅}₂] (23):

Summenformel		C ₂₆ H ₃₀ N ₃ O ₁₀ PW ₂
Röntgenographische Dichte	$D_{calc.}/\text{g cm}^{-3}$	1.994
Absorptionskoeffizient	μ/mm^{-1}	14.311
Molare Masse	M/gmol^{-1}	943.18
Farbe		farblos
Kristallhabitus		Nadel
Kristalldimensionen	max /mm	0.23
	mid /mm	0.09
	min /mm	0.04
Temperatur	T/K	123(1)
Kristallsystem		monoklin
Raumgruppe		$C2/c$
Zelldimensionen	$a/\text{\AA}$	13.2496(3)
	$b/\text{\AA}$	16.8461(4)
	$c/\text{\AA}$	14.0915(3)
	$\alpha/^\circ$	90
	$\beta/^\circ$	92.801(2)
	$\gamma/^\circ$	90
Volumen	$V/\text{\AA}^3$	3141.52(12)
Z		4
Z'		0.500
$\theta_{min}/^\circ$		4.25
$\theta_{max}/^\circ$		70.58
gemessene Reflexe		5635
unabhängige Reflexe		2934
unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$		2712
R_{int}		0.0239
Parameter		211
Restraints		0
max. Restelektronendichte		1.566
min. Restelektronendichte		-2.219
GooF		1.096
wR_2 (alle Reflexe)		0.1111
$wR_2(I > 2\sigma(I))$		0.1081
R_1 (alle Reflexe)		0.0408
$R_1(I > 2\sigma(I))$		0.0382
Gerätetyp		SuperNova
Strahlungsart (λ)		Cu (1.54178 Å)
Absorptionskorrektur		analytisch

Kristallographische Daten von Verbindung 24:

Summenformel		$C_{24}H_{24}O_{10}P_2W_2$
Röntgenographische Dichte	$D_{calc.}/g\ cm^{-3}$	2.114
Absorptionskoeffizient	μ/mm^{-1}	16.314
Molare Masse	$M/gmol^{-1}$	902.05
Farbe		farblos
Kristallhabitus		Plättchen
Kristalldimensionen	max /mm	0.12
	mid /mm	0.08
	min /mm	0.06
Temperatur	T/K	123(1)
Kristallsystem		monoklin
Raumgruppe		$P2_1/n$
Zelldimensionen	$a/\text{\AA}$	9.2042(2)
	$b/\text{\AA}$	15.9521(2)
	$c/\text{\AA}$	19.3025(3)
	$\alpha/^\circ$	90
	$\beta/^\circ$	90.882(1)
	$\gamma/^\circ$	90
Volumen	$V/\text{\AA}^3$	2833.78(8)
Z		4
Z'		1.000
$\theta_{min}/^\circ$		3.59
$\theta_{max}/^\circ$		66.62
gemessene Reflexe		24284
unabhängige Reflexe		4949
unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$		4685
R_{int}		0.0350
Parameter		351
Restraints		0
max. Restelektronendichte		1.255
min. Restelektronendichte		-0.579
GooF		1.127
wR_2 (alle Reflexe)		0.0518
$wR_2(I > 2\sigma(I))$		0.0510
R_1 (alle Reflexe)		0.0210
$R_1(I > 2\sigma(I))$		0.0194
Gerätetyp		Gemini R Ultra
Strahlungsart (λ)		Cu (1.54178 \AA)
Absorptionskorrektur		analytisch

Kristallographische Daten von Verbindung 25 + DCM:

Für das auf der speziellen Lage liegende DCM Molekül wurden DFIX und ISOR Restraints verwendet.

Summenformel		$C_{29}H_{20}As_2Cl_2O_{20}P_2W_4$
Röntgenographische Dichte	$D_{calc.}/g\ cm^{-3}$	2.645
Absorptionskoeffizient	μ/mm^{-1}	23.590
Molare Masse	$M/gmol^{-1}$	1706.49
Farbe		orange
Kristallhabitus		Plättchen
Kristalldimensionen	max /mm	0.28
	mid /mm	0.23
	min /mm	0.08
Temperatur	T/K	123(1)
Kristallsystem		triklin
Raumgruppe		$P\bar{1}$
Zelldimensionen	$a/\text{\AA}$	9.2586(3)
	$b/\text{\AA}$	10.2109(4)
	$c/\text{\AA}$	13.4220(5)
	$\alpha/^\circ$	101.361(3)
	$\beta/^\circ$	100.795(3)
	$\gamma/^\circ$	115.243(4)
Volumen	$V/\text{\AA}^3$	1071.28(9)
Z		1
Z'		0.500
$\theta_{min}/^\circ$		3.53
$\theta_{max}/^\circ$		66.50
gemessene Reflexe		13643
unabhängige Reflexe		3702
unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$		3454
R_{int}		0.0527
Parameter		273
Restraints		9
max. Restelektronendichte		1.353
min. Restelektronendichte		-1.283
GooF		1.028
wR_2 (alle Reflexe)		0.0802
$wR_2(I > 2\sigma(I))$		0.0782
R_1 (alle Reflexe)		0.0330
$R_1(I > 2\sigma(I))$		0.0307
Gerätetyp		Gemini R Ultra
Strahlungsart (λ)		Cu (1.54178 Å)
Absorptionskorrektur		analytisch

Kristallographische Daten von Verbindung 26:

Summenformel		$C_{24}H_{24}AsO_{10}PW_2$
Röntgenographische Dichte	$D_{calc.}/g\ cm^{-3}$	2.159
Absorptionskoeffizient	μ/mm^{-1}	9.133
Molare Masse	$M/gmol^{-1}$	946.00
Farbe		orange
Kristallhabitus		Block
Kristalldimensionen	max /mm	0.22
	mid /mm	0.19
	min /mm	0.09
Temperatur	T/K	123 (1)
Kristallsystem		triklin
Raumgruppe		$P\bar{1}$
Zelldimensionen	$a/\text{\AA}$	9.9822(3)
	$b/\text{\AA}$	10.3421(3)
	$c/\text{\AA}$	16.0339(4)
	$\alpha/^\circ$	86.933(2)
	$\beta/^\circ$	86.823(2)
	$\gamma/^\circ$	61.740(3)
Volumen	$V/\text{\AA}^3$	1455.05(8)
Z		2
Z'		1.000
$\theta_{min}/^\circ$		3.34
$\theta_{max}/^\circ$		32.78
gemessene Reflexe		19183
unabhängige Reflexe		9573
unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$		7435
R_{int}		0.0248
Parameter		351
Restraints		0
max. Restelektronendichte		1.228
min. Restelektronendichte		-0.965
GooF		0.880
wR_2 (alle Reflexe)		0.0398
$wR_2(I > 2\sigma(I))$		0.0389
R_1 (alle Reflexe)		0.0314
$R_1(I > 2\sigma(I))$		0.0218
Gerätetyp		Gemini R Ultra
Strahlungsart (λ)		Mo (0.71073 \AA)
Absorptionskorrektur		analytisch

Kristallographische Daten von Verbindung 27 + Toluol:

Aufgrund einer Fehlordnung des gesamten Moleküls im Verhältnis 96:4 konnte von der geringeren Komponente nur das Schweratomgerüst bestehend aus AsP_2W_2 verfeinert werden. Hierfür wurde der ISOR Restrain auf die Wolfram-, Phosphor- und das Arsenatom angewendet.

Summenformel		$\text{C}_{35}\text{H}_{41}\text{AsO}_{10}\text{P}_2\text{W}_2$
Röntgenographische Dichte	$D_{\text{calc.}}/\text{g cm}^{-3}$	1.869
Absorptionskoeffizient	μ/mm^{-1}	12.577
Molare Masse	M/gmol^{-1}	1126.24
Farbe		Rot
Kristallhabitus		Plättchen
Kristalldimensionen	max /mm	0.11
	mid /mm	0.10
	min /mm	0.03
Temperatur	T/K	123(1)
Kristallsystem		monoklin
Raumgruppe		$P2_1/c$
Zelldimensionen	$a/\text{\AA}$	25.0585(5)
	$b/\text{\AA}$	9.3580(2)
	$c/\text{\AA}$	17.1920(3)
	$\alpha/^\circ$	90
	$\beta/^\circ$	96.829(2)
	$\gamma/^\circ$	90
Volumen	$V/\text{\AA}^3$	4002.88(14)
Z		4
Z'		1
$\Theta_{\text{min}}/^\circ$		3.553
$\Theta_{\text{max}}/^\circ$		73.694
gemessene Reflexe		22436
unabhängige Reflexe		7863
unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$		7115
R_{int}		0.0409
Parameter		509
Restraints		30
max. Restelektronendichte		3.906
min. Restelektronendichte		-1.048
GooF		1.048
wR_2 (alle Reflexe)		0.1086
$wR_2(I > 2\sigma(I))$		0.1049
R_1 (alle Reflexe)		0.0442
$R_1(I > 2\sigma(I))$		0.0401
Gerätetyp		SuperNova
Strahlungsart (λ)		Cu (1.54178 \AA)
Absorptionskorrektur		analytisch

Kristallographische Daten von Verbindung 28:

Es liegt eine Fehlordnung einer *t*BuP{W(CO)₅}-Einheit und eines Toluol Moleküls im Verhältnis von 88 zu 12 vor. Aufgrund dieser Fehlordnung wurden die Restraints DFIX, SADI, SIMU; RIGU und FLAT verwendet.

Summenformel		C ₅₁ H ₅₂ O ₂₀ P ₃ As ₂ W ₄ N
Röntgenographische Dichte	$D_{calc.}/\text{g cm}^{-3}$	2.053
Absorptionskoeffizient	μ/mm^{-1}	15.405
Molare Masse	M/gmol^{-1}	1977.08
Farbe		orange
Kristallhabitus		Plättchen
Kristalldimensionen	max /mm	0.19
	mid /mm	0.08
	min /mm	0.04
Temperatur	T/K	123(1)
Kristallsystem		triklin
Raumgruppe		<i>P</i> 1
Zelldimensionen	$a/\text{\AA}$	13.5485(3)
	$b/\text{\AA}$	15.2883(4)
	$c/\text{\AA}$	17.2530(5)
	$\alpha/^\circ$	66.087(3)
	$\beta/^\circ$	89.631(2)
	$\gamma/^\circ$	79.059(2)
Volumen	$V/\text{\AA}^3$	3197.63(16)
<i>Z</i>		2
<i>Z'</i>		1
$\theta_{min}/^\circ$		3.230
$\theta_{max}/^\circ$		73.958
gemessene Reflexe		29203
unabhängige Reflexe		12437
unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$		10563
R_{int}		0.0362
Parameter		890
Restraints		549
max. Restelektronendichte		5.538
min. Restelektronendichte		-3.855
GooF		1.026
wR_2 (alle Reflexe)		0.1285
$wR_2(I > 2\sigma(I))$		0.1207
R_1 (alle Reflexe)		0.0571
$R_1(I > 2\sigma(I))$		0.0474
Gerätetyp		Gemini R Ultra
Strahlungsart (λ)		Cu (1.54178 \AA)
Absorptionskorrektur		analytisch

Kristallographische Daten von Verbindung 29 + Pentan:

Für das auf einer speziellen Lage liegende Pentan Molekül wurde der SAME Restraint verwendet.

Summenformel		$C_{71}H_{62}N_4O_{20}P_2W_4$
Röntgenographische Dichte	$D_{calc./g\ cm^{-3}}$	1.891
Absorptionskoeffizient	μ/mm^{-1}	6.368
Molare Masse	$M/gmol^{-1}$	2088.55
Farbe		Gelb
Kristallhabitus		Block
Kristalldimensionen	max /mm	0.35
	mid /mm	0.11
	min /mm	0.10
Temperatur	T/K	123(1)
Kristallsystem		monoklin
Raumgruppe		$P2_1/c$
Zelldimensionen	$a/\text{\AA}$	9.1667(1)
	$b/\text{\AA}$	18.9018(3)
	$c/\text{\AA}$	21.4556(4)
	$\alpha/^\circ$	90
	$\beta/^\circ$	99.339(2)
	$\gamma/^\circ$	90
Volumen	$V/\text{\AA}^3$	3668.28(10)
Z		2
Z'		0.500
$\theta_{min}/^\circ$		2.89
$\theta_{max}/^\circ$		29.13
gemessene Reflexe		25589
unabhängige Reflexe		9786
unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$		8155
R_{int}		0.0400
Parameter		485
Restraints		3
max. Restelektronendichte		2.517
min. Restelektronendichte		-1.141
GooF		1.042
wR_2 (alle Reflexe)		0.0657
$wR_2(I > 2\sigma(I))$		0.0602
R_1 (alle Reflexe)		0.0405
$R_1(I > 2\sigma(I))$		0.0306
Gerätetyp		Gemini R Ultra
Strahlungsart (λ)		Mo (0.71073 \AA)
Absorptionskorrektur		analytisch

Kristallographische Daten von Verbindung 30 + Pentan:

Die Bindungsabstände im Pentan Molekül wurde mit SADI Restraints behandelt.

Summenformel		C ₄₆ H ₄₉ N ₄ O ₅ PW
Röntgenographische Dichte	$D_{calc.}/\text{g cm}^{-3}$	1.508
Absorptionskoeffizient	μ/mm^{-1}	2.842
Molare Masse	M/gmol^{-1}	952.70
Farbe		farblos
Kristallhabitus		Block
Kristalldimensionen	max /mm	0.16
	mid /mm	0.09
	min /mm	0.07
Temperatur	T/K	123(1)
Kristallsystem		triklin
Raumgruppe		$P\bar{1}$
Zelldimensionen	$a/\text{\AA}$	12.8308(3)
	$b/\text{\AA}$	13.5914(6)
	$c/\text{\AA}$	14.7093(4)
	$\alpha/^\circ$	114.590(4)
	$\beta/^\circ$	107.916(2)
	$\gamma/^\circ$	98.877(3)
Volumen	$V/\text{\AA}^3$	2097.91(16)
Z		2
Z'		1.000
$\theta_{min}/^\circ$		2.91
$\theta_{max}/^\circ$		25.03
gemessene Reflexe		13461
unabhängige Reflexe		7365
unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$		6587
R_{int}		0.0343
Parameter		521
Restraints		6
max. Restelektronendichte		1.052
min. Restelektronendichte		-0.877
GooF		1.039
wR_2 (alle Reflexe)		0.0671
$wR_2(I > 2\sigma(I))$		0.0637
R_1 (alle Reflexe)		0.0379
$R_1(I > 2\sigma(I))$		0.0316
Gerätetyp		Gemini R Ultra
Strahlungsart (λ)		Mo (0.71073 \AA)
Absorptionskorrektur		analytisch

Kristallographische Daten von Verbindung 31b + Toluol:

Für das auf der speziellen Lage liegende Toluol Molekül wurde der RIGU Restraint verwendet.
Für das NPD (non-positive-definite) CO Kohlenstoffatom wurde der SIMU Restraint verwendet.

Summenformel		C ₄₉ H ₄₂ O ₂₀ As ₂ W ₄
Röntgenographische Dichte	$D_{calc.}/\text{g cm}^{-3}$	2.156
Absorptionskoeffizient	μ/mm^{-1}	16.571
Molare Masse	M/gmol^{-1}	1836.06
Farbe		gelb
Kristallhabitus		Plättchen
Kristalldimensionen	max /mm	0.09
	mid /mm	0.05
	min /mm	0.02
Temperatur	T/K	123(2)
Kristallsystem		triklin
Raumgruppe		$P\bar{1}$
Zelldimensionen	$a/\text{\AA}$	7.9294(3)
	$b/\text{\AA}$	9.9557(4)
	$c/\text{\AA}$	19.2046(8)
	$\alpha/^\circ$	83.085(3)
	$\beta/^\circ$	81.966(3)
	$\gamma/^\circ$	70.881(4)
Volumen	$V/\text{\AA}^3$	1413.86(10)
Z		1
Z'		0.5
$\theta_{min}/^\circ$		4.665
$\theta_{max}/^\circ$		74.062
gemessene Reflexe		22596
unabhängige Reflexe		5621
unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$		5118
R_{int}		0.0337
Parameter		376
Restraints		57
max. Restelektronendichte		1.633
min. Restelektronendichte		-1.697
GooF		1.254
wR_2 (alle Reflexe)		0.1538
$wR_2(I > 2\sigma(I))$		0.1526
R_1 (alle Reflexe)		0.0390
$R_1(I > 2\sigma(I))$		0.0358
Gerätetyp		SuperNova
Strahlungsart (λ)		Cu (1.54178 \AA)
Absorptionskorrektur		analytisch

Kristallographische Daten von Verbindung 31a:

Es liegt eine Fehlordnung einer $W(CO)_5$ -Gruppe und des CH_2 -Fragmentes in einem Verhältnis von 57 zu 43 vor. Für diese beiden Fragmente wurden die Restraints SIMU, SADI und DFIX verwendet.

Summenformel		$C_{21}H_{17}O_{10}PW_2$
Röntgenographische Dichte	$D_{calc.}/g\ cm^{-3}$	2.201
Absorptionskoeffizient	μ/mm^{-1}	9.314
Molare Masse	$M/gmol^{-1}$	828.02
Farbe		gelb
Kristallhabitus		Block
Kristalldimensionen	max /mm	0.21
	mid /mm	0.14
	min /mm	0.07
Temperatur	T/K	123(1)
Kristallsystem		monoklin
Raumgruppe		$P2_1/n$
Zelldimensionen	$a/\text{\AA}$	17.8454(8)
	$b/\text{\AA}$	8.6543(3)
	$c/\text{\AA}$	18.2721(8)
	$\alpha/^\circ$	90
	$\beta/^\circ$	117.687(6)
	$\gamma/^\circ$	90
Volumen	$V/\text{\AA}^3$	2498.8(2)
Z		4
Z'		1.000
$\theta_{min}/^\circ$		3.209
$\theta_{max}/^\circ$		29.577
gemessene Reflexe		23253
unabhängige Reflexe		6214
unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$		5433
R_{int}		0.0325
Parameter		421
Restraints		414
max. Restelektronendichte		5.038
min. Restelektronendichte		-5.398
GooF		1.021
wR_2 (alle Reflexe)		0.0967
$wR_2(I > 2\sigma(I))$		0.0921
R_1 (alle Reflexe)		0.0522
$R_1(I > 2\sigma(I))$		0.0442
Gerätetyp		Gemini R Ultra
Strahlungsart (λ)		Mo (0.71073 \AA)
Absorptionskorrektur		analytisch

Kristallographische Daten von Verbindung 33:

Summenformel		$C_{22}H_{19}N_4O_{10}PW_2$
Röntgenographische Dichte	$D_{calc.}/g\ cm^{-3}$	2.122
Absorptionskoeffizient	μ/mm^{-1}	15.967
Molare Masse	$M/gmol^{-1}$	898.06
Farbe		Gelb
Kristallhabitus		Block
Kristalldimensionen	max /mm	0.11
	mid /mm	0.10
	min /mm	0.07
Temperatur	T/K	123(1)
Kristallsystem		monoklin
Raumgruppe		$P2_1/c$
Zelldimensionen	$a/\text{\AA}$	19.1713(1)
	$b/\text{\AA}$	11.1724(1)
	$c/\text{\AA}$	13.4153(1)
	$\alpha/^\circ$	90
	$\beta/^\circ$	101.970(1)
	$\gamma/^\circ$	90
Volumen	$V/\text{\AA}^3$	2810.94(4)
Z		4
Z'		1.000
$\theta_{min}/^\circ$		4.61
$\theta_{max}/^\circ$		66.46
gemessene Reflexe		10285
unabhängige Reflexe		4820
unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$		4381
R_{int}		0.0246
Parameter		357
Restraints		0
max. Restelektronendichte		1.330
min. Restelektronendichte		-0.967
GooF		1.001
wR_2 (alle Reflexe)		0.0689
$wR_2(I > 2\sigma(I))$		0.0667
R_1 (alle Reflexe)		0.0294
$R_1(I > 2\sigma(I))$		0.0261
Gerätetyp		Gemini R Ultra
Strahlungsart (λ)		Cu (1.54178 \AA)
Absorptionskorrektur		analytisch

Kristallographische Daten von Verbindung 34:

Es tritt eine Fehlordnung eines $\text{PCH}_2\text{W}(\text{CO})_5$ -Fragmentes im Verhältnis von 70 zu 30 auf, was die Verwendung der Restraints SIMU und DFIX erforderlich macht.

Summenformel		$\text{C}_{22}\text{H}_4\text{O}_{20}\text{P}_2\text{W}_4$
Röntgenographische Dichte	$D_{\text{calc.}}/\text{g cm}^{-3}$	2.881
Absorptionskoeffizient	μ/mm^{-1}	14.542
Molare Masse	M/gmol^{-1}	1385.59
Farbe		orange
Kristallhabitus		Block
Kristalldimensionen	max /mm	0.64
	mid /mm	0.34
	min /mm	0.08
Temperatur	T/K	123(1)
Kristallsystem		monoklin
Raumgruppe		$C2/c$
Zelldimensionen	$a/\text{\AA}$	25.9521(2)
	$b/\text{\AA}$	17.9464(2)
	$c/\text{\AA}$	17.8130(2)
	$\alpha/^\circ$	90
	$\beta/^\circ$	129.643(2)
	$\gamma/^\circ$	90
Volumen	$V/\text{\AA}^3$	6388.5(2)
Z		8
Z'		1.000
$\theta_{\text{min}}/^\circ$		3.555
$\theta_{\text{max}}/^\circ$		29.623
gemessene Reflexe		309356
unabhängige Reflexe		8819
unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$		8257
R_{int}		0.0868
Parameter		552
Restraints		369
max. Restelektronendichte		3.127
min. Restelektronendichte		-4.231
GooF		1.227
wR_2 (alle Reflexe)		0.0747
$wR_2(I > 2\sigma(I))$		0.0729
R_1 (alle Reflexe)		0.0402
$R_1(I > 2\sigma(I))$		0.0360
Gerätetyp		Gemini R Ultra
Strahlungsart (λ)		Mo (0.71073 \AA)
Absorptionskorrektur		analytisch

Kristallographische Daten von Verbindung 35:

Summenformel		$\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{N}_3\text{O}_{10}\text{PW}_2$
Röntgenographische Dichte	$D_{\text{calc.}}/\text{g cm}^{-3}$	2.027
Absorptionskoeffizient	μ/mm^{-1}	7.577
Molare Masse	M/gmol^{-1}	939.15
Farbe		orange
Kristallhabitus		Block
Kristalldimensionen	max /mm	0.52
	mid /mm	0.46
	min /mm	0.40
Temperatur	T/K	123(1)
Kristallsystem		triklin
Raumgruppe		$P\bar{1}$
Zelldimensionen	$a/\text{\AA}$	9.8348(2)
	$b/\text{\AA}$	12.1351(3)
	$c/\text{\AA}$	15.0098(3)
	$\alpha/^\circ$	97.707(2)
	$\beta/^\circ$	104.886(2)
	$\gamma/^\circ$	112.873(2)
Volumen	$V/\text{\AA}^3$	1539.07(7)
Z		2
Z'		1.000
$\theta_{\text{min}}/^\circ$		3.08
$\theta_{\text{max}}/^\circ$		26.37
gemessene Reflexe		20472
unabhängige Reflexe		6276
unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$		5830
R_{int}		0.0802
Parameter		384
Restraints		0
max. Restelektronendichte		2.633
min. Restelektronendichte		-2.207
GooF		1.098
wR_2 (alle Reflexe)		0.0913
$wR_2(I > 2\sigma(I))$		0.0898
R_1 (alle Reflexe)		0.0382
$R_1(I > 2\sigma(I))$		0.0366
Gerätetyp		Gemini R Ultra
Strahlungsart (λ)		Mo (0.71073 \AA)
Absorptionskorrektur		analytisch

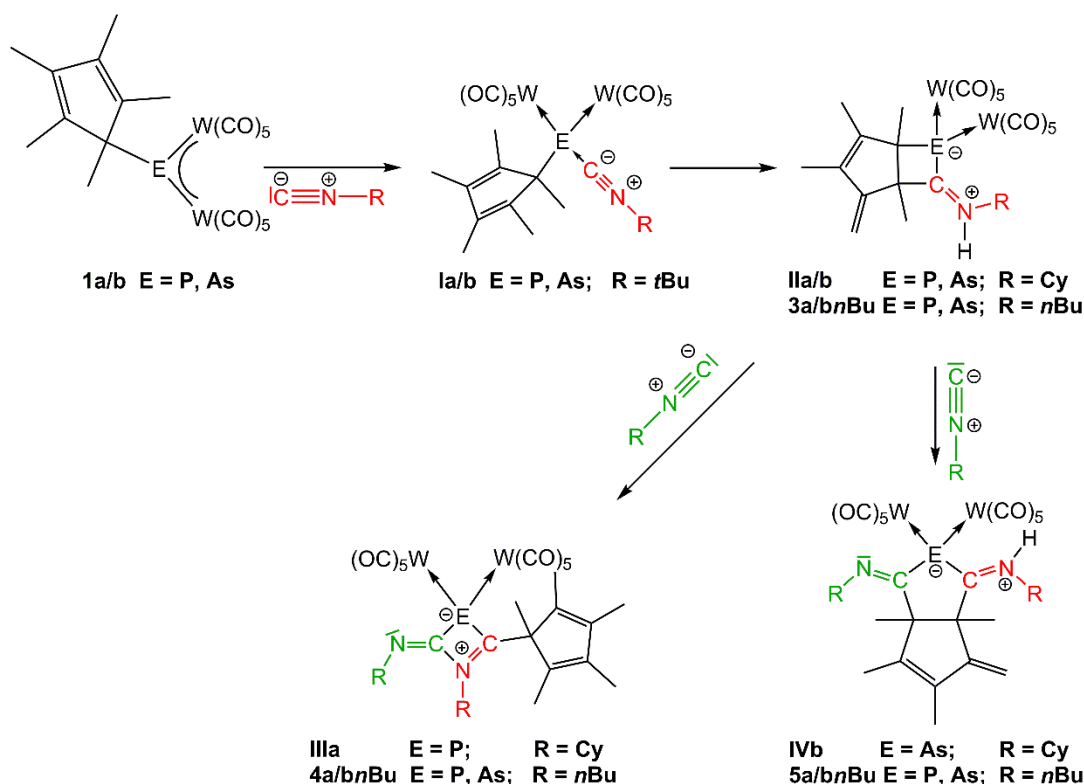
6. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit sollte das Reaktionsverhalten der Pentelidenkomplexe $[\text{Cp}^*\text{E}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ ($\text{E} = \text{P}, \text{As}$) mit verschiedenen nukleophilen Reagenzien untersucht werden. Es sollte dabei ein besonderes Augenmerk auf die Bildung von neuartigen Heterocyclen gelegt werden, was durch die Verwendung von verschiedenen Isonitrilen (CyNC und $n\text{BuNC}$) und Heterocumulenen wie Carbodiimiden, Carboimidophosphenen, Diazoalkanen und Alkylaziden verwirklicht werden konnte. Ein weiterer wichtiger Punkt waren die Reaktivitätsuntersuchung der Pentelidenkomplexe bezüglich einer Vielzahl von bifunktionellen Verbindungen, darunter Dinitrile, wie das Malonsäuredinitril oder das Parabenzodinitril, aber auch eine Vielzahl von Anilin- oder Phenolderivaten. Es sollten ebenfalls noch die neuartigen Pentelidenkomplexe $[i\text{PrNHE}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ ($\text{E} = \text{P}, \text{As}$) (**2a/b**) dargestellt und bezüglich ihres Reaktionsverhaltens mit den Komplexen $[\text{Cp}^*\text{E}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (**1a/b**) verglichen werden.

6.1. Isonitrile

Ein Teil dieser Arbeit hat sich mit dem Reaktionsverhalten der Pentelidenkomplexe $[\text{Cp}^*\text{E}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ ($\text{E} = \text{P}, \text{As}$) gegenüber Isonitrilen beschäftigt. Dabei konnten eine Vielzahl neuer Heterocyclen, welche Elemente der 15. Gruppe enthalten, dargestellt werden. Es war möglich, jeden Reaktionsschritt anhand von strukturell charakterisierten Verbindungen zu belegen. Die einzelnen Schritte sind in Schema 30 gezeigt. Zunächst bildet sich bei diesen Reaktionen ein Lewis-Säure/Base-Addukt, das im Fall von $t\text{BuNC}$ bei Raumtemperatur stabil ist. Werden sterisch weniger anspruchsvolle Isonitrile verwendet, findet jedoch eine Umlagerung zu den Verbindungen **II** bzw. **3** statt. Bei Verbindung **3anBu** kann in Lösung ein Gleichgewicht zwischen dem Z- und E-Isomer beobachtet werden, wobei mit Hilfe eines ROESY-NMR-Spektrums das Z-Isomer als Hauptkomponente bestätigt wurde. Die Reaktion mit einem zweiten Äquivalent an Isonitril führt abhängig vom sterischen Anspruch des Restes am Isonitril zur Bildung der Verbindungen **III/4** bzw. **IV/5**. Dabei bilden sich die Verbindungen **IV/5** durch die Insertion eines Isonitrils in die E–C-Bindung von **II/3**. Die

Insertion eines Isonitrils in eine As–C-Bindung war bis dahin unbekannt. Die Verbindungen **III/4** bilden sich im Gegensatz dazu im Zuge einer Cp*-Wanderung und der anschließenden Ausbildung einer neuen C–N-Bindung. Bei Verbindung **4bnBu** handelt es sich hierbei um das erste Beispiel eines 2,3-Dihydro-1,3-azaarsetkomplexes. Durch den Einsatz von unterschiedlichen Isonitrilen ist es auch möglich Verbindungen mit gemischten Isonitrilen darzustellen. Die zu diesen Reaktionen angestellten theoretischen Rechnungen sind in Übereinstimmung mit den experimentell beobachteten Ergebnissen.



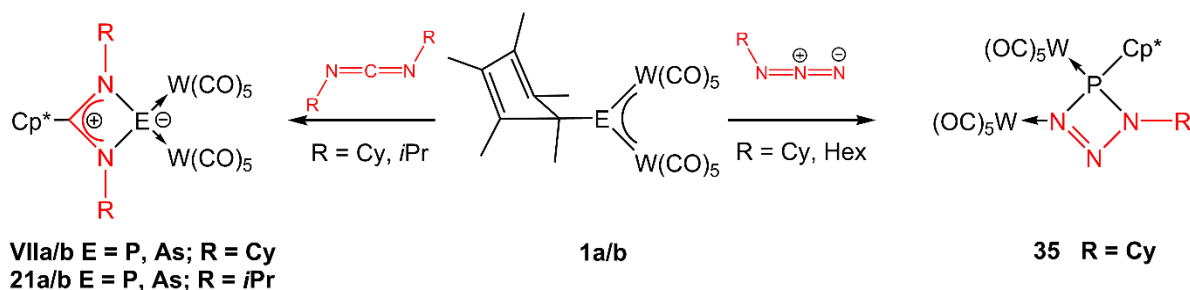
Schema 30: Übersicht zur Reaktion von Isonitrilen mit $[\text{Cp}^*\text{E}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (E = P, As).

6.2. Heterokumulene

Einen weiteren Teil dieser Arbeit stellten die Reaktivitätsuntersuchungen der Pentelidenkomplexe $[\text{Cp}^*\text{E}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (E = P, As) gegenüber Heterokumulenen dar, mit dem Ziel, neuartige Heterocyclen darzustellen. Um dies zu erreichen, wurden Carbodiimide, Alkylazide, Carboimidophosphene und Diazoalkane als Edukte verwendet.

6.2.3. Umsetzungen mit Carbodiimiden und Alkylaziden

Es hat sich gezeigt, dass die Pentelidenkomplexe **1a/b** bei Raumtemperatur mit den Carbodiimiden DIC und DCC keine Reaktion eingehen. Erst durch das Erhitzen der Reaktionslösung auf 110°C konnte eine Reaktion eingeleitet werden. Dabei wurden neben bekannten Thermolyseprodukten von **1a/b** auch die Verbindungen **VIIa/b** und **21a/b** erhalten, bei denen es sich um Diazaarset- bzw. Diazaphosphetkomplexe handelt. Diese Verbindungen bildeten sich formal durch eine Insertion des Carbodiimids in die E–C-Bindung zwischen dem Pentelatom und dem Cp*-Substituenten sowie einer darauffolgenden Bindungsknüpfung. Im Falle der P–C-Bindung sind nur wenige Beispiele für eine solche Insertion bekannt. Für die Insertion eines Carbodiimids in eine As–C-Bindung stellt diese Reaktion hingegen das erste Beispiel dar.



Schema 31: Übersicht über die Reaktion der Pentelidenkomplexe **1a/b** mit Carbodiimiden und Alkylaziden.

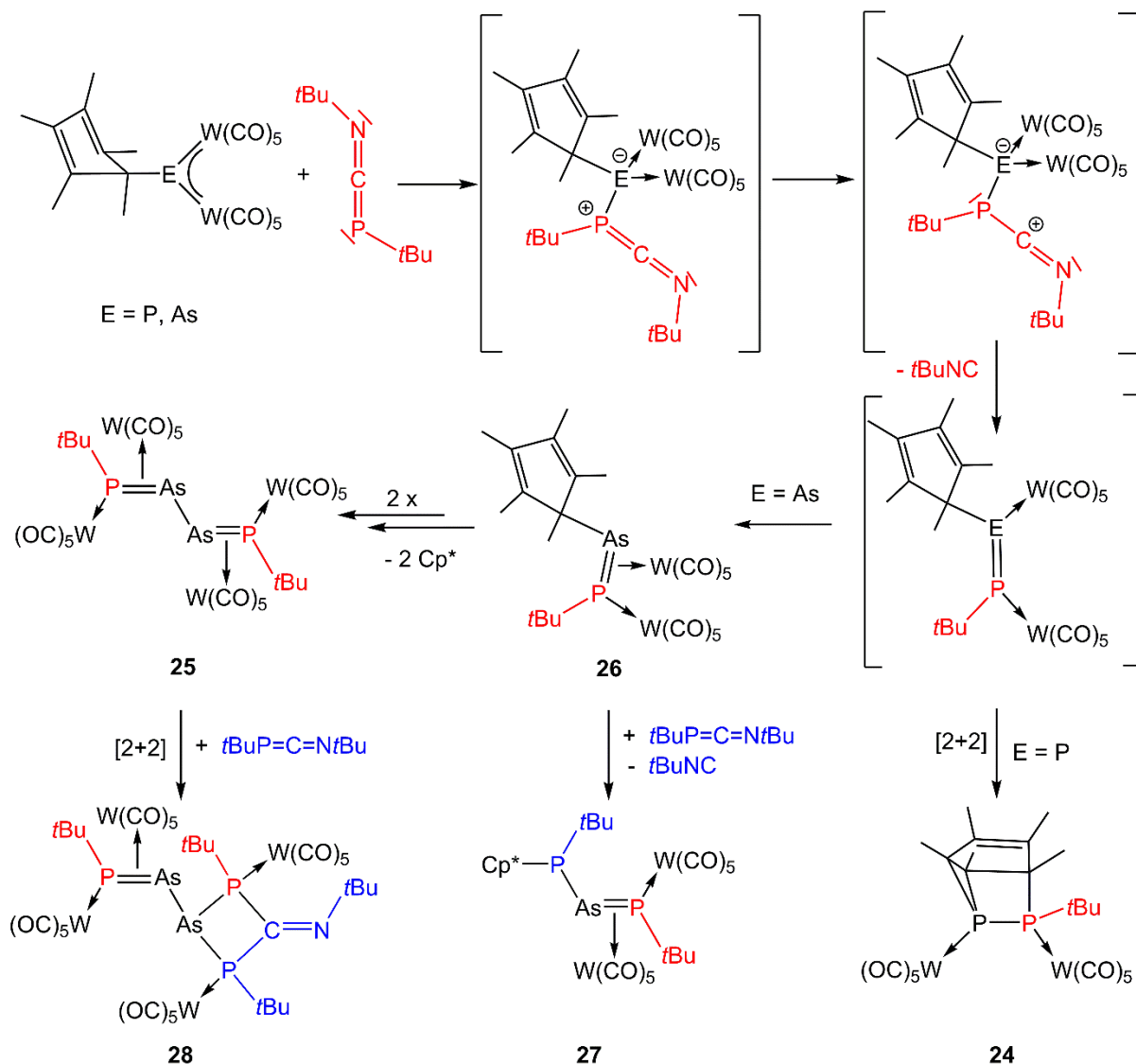
Die Reaktionen der Pentelidenkomplex [Cp*E{W(CO)₅}₂] (E = P, As) (**1a/b**) mit Alkylaziden verlaufen, im Vergleich zu den Reaktionen mit Carbodiimiden, unterschiedlich. Zum Einen konnte im Falle des Arsinidenkomplexes **1b** keine Reaktion mit Alkylaziden festgestellt werden und zum Anderen finden die Reaktionen mit dem Phosphinidenkomplex **1a** bereits bei Temperaturen um die –20°C statt. Es wurde sowohl für das Hexylazid wie auch das Cyclohexylazid bei tiefen Temperaturen nur eine zu Verbindung **35** analoge Verbindungen erhalten, was anhand von ³¹P-NMR-spektroskopischer Untersuchungen bestätigt wurde. Im Falle von Hexylazid war diese Verbindung jedoch nur bei tiefen Temperaturen stabil. Bei Raumtemperatur ereignete sich eine Zersetzung in nicht weiter charakterisierbare Produkte.

Verbindung **35** stellt den ersten Triazaphosphetkomplex dar und konnte in guten Ausbeuten (53%) erhalten werden. Mittels NMR-Untersuchungen, Massenspektrometrie, Elementaranalyse sowie einer Einkristallstrukturanalyse konnte Verbindung **35** vollständig charakterisiert werden. Das Strukturmotiv eines Triazaphosphetes wird, ausgehend von theoretischen Rechnungen, auch bei der Staudinger Reaktion als Intermediat erwartet. Der Nachweis oder die Isolierung eines solchen Triazaphosphetes war bisher noch nicht möglich. Durch die erhaltenen Ergebnisse konnten Parallelen zwischen der Reaktion von Alkylaziden mit verschiedenen Phosphinidenkomplexen und der Staudinger Reaktion gezogen werden.

6.2.4. Umsetzungen mit Di-*tert*.-butylcarboimidophosphen

Die Umsetzung der Pentelidenkomplexe **1a/b** mit dem Di-*tert*.-butylcarboimidophosphen verlaufen ebenfalls nicht analog zu den Reaktionen mit den Carbodiimiden, da auch hier schon eine Reaktion bei einer Temperatur von -80°C beobachtbar ist. Bei dieser Reaktion wird jedoch nicht, wie erwartet ein Azadiphosphetkomplex erhalten, sondern es findet, wie in Schema 32 gezeigt, eine Abspaltung eines *t*BuNC-Fragmentes statt. Das bei der Reaktion entstandene *t*BuNC konnte durch das Auftreten der Verbindungen $[\text{Cp}^*\text{E}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2(\text{CN}t\text{Bu})]$ (**1a/b** E = P, As) (siehe Isonitrile) nachgewiesen werden. Als Intermediat tritt bei dieser Reaktion ein Diphosphen bzw. ein Arsaphosphen auf. Dieses ist jedoch nicht stabil und geht im Falle des Diphosphens eine [2+2]-Cycloaddition mit dem Diensystem des Cp^* -Substituenten ein und bildet somit Verbindung **24**. Im Falle des Arsaphosphenintermediates wird diese [2+2]-Cycloaddition nicht beobachtet. Es findet vielmehr eine Änderung des Koordinationsmodus einer $\text{W}(\text{CO})_5$ -Gruppe von η^1 am Arsenatom zu η^2 an die As=P-Doppelbindung statt, was zur Bildung von Verbindung **26** führt. Verbindung **26** wird nur bei tiefen Temperaturen (-30°C) und Lichtausschluss erhalten. Ansonsten entsteht Verbindung **25** vermutlich über die Kombination zweier $[\eta^2\text{-}\{\text{W}(\text{CO})_5\}\text{As}=\text{P}(t\text{Bu})\{\text{W}(\text{CO})_5\}]$ -Radikale, die sich wiederum durch die homolytische Spaltung der As–C-Bindung in Verbindung **26** bilden. Dies wurde auch mit Hilfe von ESR Messungen untersucht, bei denen die Probe in einem Toluol/DCM Gemisch bei 77K eingefroren und mit UV-Licht bestrahlt wurde. Dabei konnte ein Signal detektiert werden (g-Faktor = 2.0049, 9.441 GHz) was die Vermutung eines radikalischen Mechanismus

bekräftigt. Verbindung **25** stellt den ersten Vertreter eines aus Phosphor- und Arsenatomen aufgebauten Butadienderivates dar.



Schema 32: Übersicht über die Reaktion von $[\text{Cp}^*\text{E}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ ($\text{E} = \text{P}, \text{As}$) mit dem Di-*tert.*-butylcarboimidophosphen.

Ein Überschuss an Di-*tert.*-butylcarboimidophosphen führt bei den Reaktionen mit den Pentelidenkomplexen bei Raumtemperatur ebenfalls zu den Produkten **1a/b**, **24** und **25**. Wird diese Reaktion im Falle des Arsinidenkomplexes jedoch bei -30°C durchgeführt so kann Verbindung **27** erhalten werden. Diese Verbindung bildet sich durch die formale Insertion eines ‘freien’ Phosphinidens (tBuP) in die As–C-Bindung von Verbindung **26**. Die

Verbindungen **25**, **26** und **27** haben alle einen Dreiring aus den Atomen As-P-W gemeinsam. Aufgrund des As-P-Bindungsabstandes und der ^{31}P -chemischen Verschiebung stellte sich die Frage, ob es sich bei diesen Verbindungen um Phosphaarsametallacyclopropane mit einer As-P-Einfachbindung oder um Verbindungen mit einer As=P-Doppelbindung handelt, die η^2 an ein $\text{W}(\text{CO})_5$ -Fragment koordiniert. Durch das Auftreten von Verbindung **28** konnte jedoch eindeutig der Doppelbindungscharakter der As-P-Bindung nachgewiesen werden, da sich **28** über eine $\text{W}(\text{CO})_5$ -Wanderung mit einer anschließenden [2+2]-Cycloaddition eines Di-tert.-butylcarboimidophosphens an die As=P-Bindung von **25** bildet.

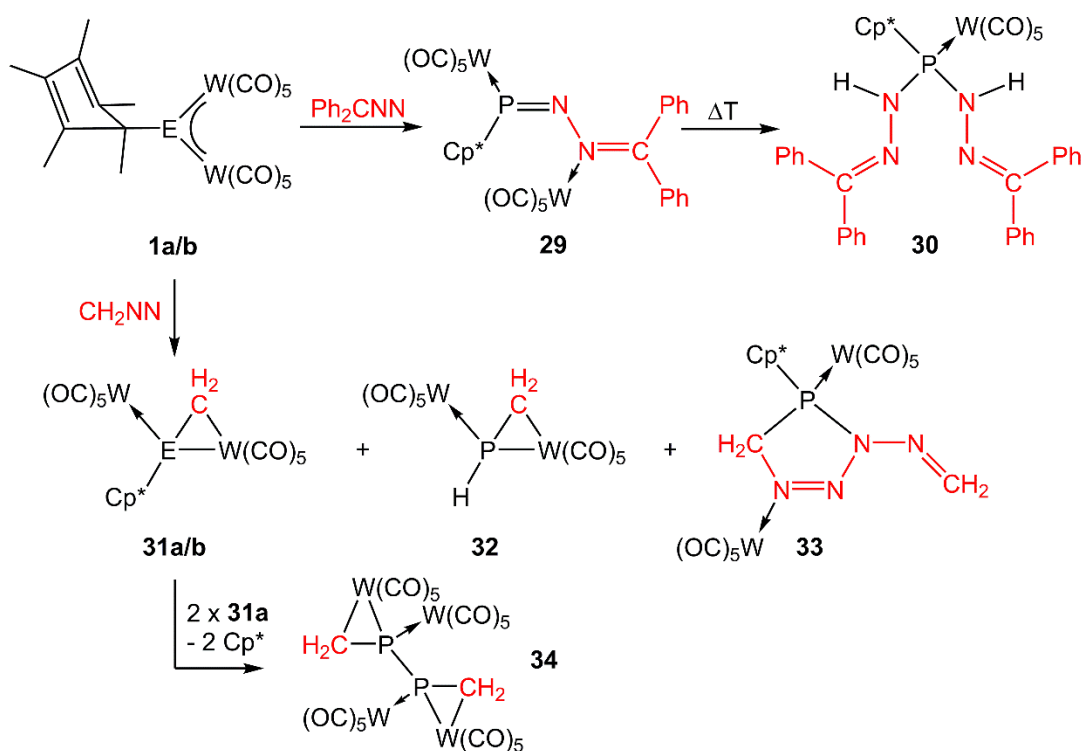
6.2.5. Umsetzungen mit Diazomethanen

In Anlehnung an die Reaktionen mit den Alkylaziden wurden die Pentelidenkomplexe **1a/b** auch mit verschiedenen Diazoalkanen zur Reaktion gebracht, wobei auch der sterische Einfluss der Reste am Diazomethan untersucht wurde. Das sterisch anspruchsvollere Diphenyldiazomethan konnte bereits bei -78°C mit dem Phosphinidenkomplex **1a** zur Reaktion gebracht werden. Dabei wurde, wie in Schema 33 zu sehen ist, ein Phosphadiazadienkomplex erhalten (Verbindung **29**). Dieser Phosphadiazadienkomplex ist, wie eine temperaturabhängige NMR-Untersuchung gezeigt hat, jedoch nur bei tiefen Temperaturen bis 0°C stabil und zersetzt sich mit der Zeit in zwei neue Produkte. Es konnte nur eine dieser Zersetzungsprodukte als Verbindung **30** identifiziert und charakterisiert werden. Das zweite Produkt hat sich jedoch beim Versuch, das Gemisch über Dünnschichtchromatographie zu trennen, zersetzt.

Eine Reaktion des Arsinidenkomplexes **1b** mit dem Diphenyldiazomethan konnte nicht beobachtet werden.

Um die Auswirkung des sterischen Anspruchs der Reste am Diazoalkan zu untersuchen, wurden die Pentelidenkomplexe **1a/b** mit der Stammverbindung dem Diazomethan (H_2CNN) umgesetzt. Es hat sich gezeigt, dass sowohl der Phosphinidenkomplex **1a**, wie auch der Arsinidenkomplex **1b** eine Reaktion mit dem Diazomethan eingehen und die Komplexe **31a/b** bilden. Bei der Reaktion mit dem Phosphinidenkomplex konnte zusätzlich Verbindung **32** anhand von NMR-Untersuchungen nachgewiesen werden. Bei den Komplexen **31** und **32** handelt es sich um Phospha- bzw. Arsametallacyclopropane, wobei auch hier, wie bei den

Verbindungen **25**, **26** und **27**, diskutiert werden kann, ob es sich nicht eher um Phospha- bzw. Arsaalkene handelt bei denen die E=C-Doppelbindung η^2 an eine $W(CO)_5$ -Einheit koordiniert. Bei **34** handelt es sich um ein 2,3-Diphosphabuta-1,3-dien, das von vier $W(CO)_5$ -Einheiten koordiniert wird. Dieses Strukturmotiv lässt vermuten, dass sich **34**, analog zu **25**, über einen radikalischen Mechanismus aus **31a** bildet.



Schema 33: Übersicht über die Reaktion der Pentelidenkomplexe $[Cp^*E\{W(CO)_5\}_2]$ (E = P, As) mit Diazoalkanen.

Der radikalische Mechanismus, bei dem in Verbindung **31a** die P-C-Bindung zwischen dem Phosphoratom und dem Cp^* -Substituenten homolytisch gespalten wird, stellt auch einen möglichen Bildungsweg von Verbindung **32** dar.

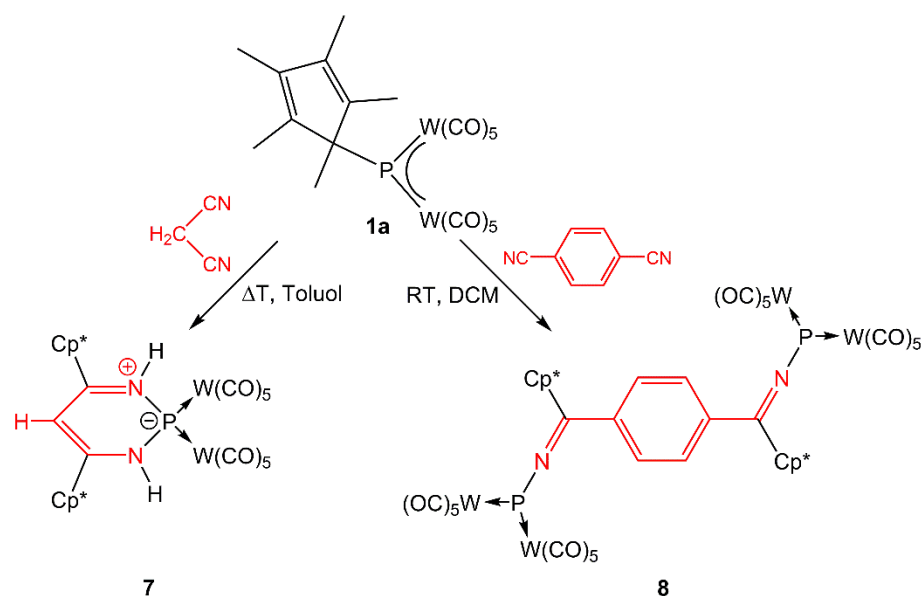
Wird die Reaktion von **1a** mit Diazomethan bei tiefen Temperaturen ($-78^\circ C$) durchgeführt, so kann neben den Verbindungen **31a** und **32** noch Verbindung **33** erhalten und isoliert werden. Bei Verbindung **33** handelt es sich um ein 1,2,3,4-Triazaphosphol-Derivat, mit einer exocyclischen $N=CH_2$ -Gruppe.

6.3. Bifunktionelle Verbindungen

In diesem Teil der Arbeit wurde das Reaktionsverhalten der Pentelidenkomplexe **1a/b** mit unterschiedlichen bifunktionellen Verbindungen untersucht. Dabei sah die Zielsetzung die Synthese von neuartigen Heterocyclen, sowie von chelatstabilisierten Pentelidenkomplexen vor. Es sollte ebenfalls die Reaktivität der unterschiedlichen funktionellen Gruppen in Bezug zu den Pentelidenkomplexen verglichen werden.

6.3.6. Umsetzungen mit Dinitrilen

Im Vorfeld hat sich gezeigt, dass der Phosphinidenkomplex $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ **1a** bereitwillig bei Raumtemperatur mit Acetonitril oder Benzonitril reagiert.



Schema 34: Übersicht über die Reaktion der Pentelidenkomplexe $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ mit Dinitrilen.

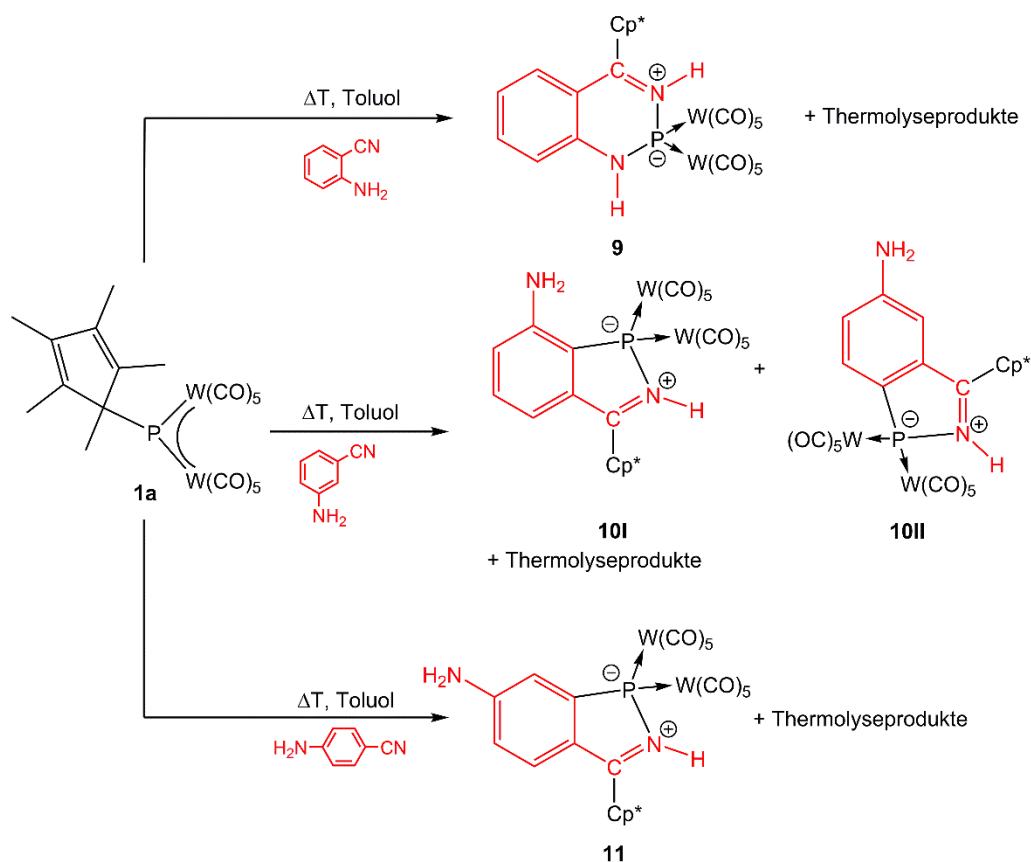
Die Reaktion zwischen **1a** und Malonsäuredinitril findet jedoch erst bei einer Temperatur von 110°C statt. Durch eine säulenchromatographische Aufreinigung konnte neben Thermolyseprodukten auch Verbindung **7** isoliert und charakterisiert werden. Verbindung **7** stellt eines der wenigen Beispiele dar, bei denen eine $[\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ -Fragment durch einen β -Diketiminato-Liganden stabilisiert wird.

Die Reaktion zwischen **1a** und dem Parabenzodinitril läuft bei Raumtemperatur über einen Zeitraum von einigen Tagen ab. Bei dieser Reaktion konnten wenige Kristalle von Verbindung **8** erhalten werden, die auch röntgenographisch untersucht wurden. Eine Isolierung von **8** war nicht erfolgreich. Auch eine eindeutige Zuordnung der drei Signale im ^{31}P -NMR-Spektrum im Bereich von 550 ppm bis 530 ppm konnte nicht vorgenommen werden. Bei Verbindung **8** handelt es sich um das erste Beispiel eines Aminophosphinidenkomplexes mit einem kumulenartigen Aufbau. Eine weitere Besonderheit stellt die Tatsache dar, dass Verbindung **8** zwei Phosphiniden-Einheiten in einem Molekül aufweist und somit zum Aufbau von Polymeren geeignet wäre.

6.3.7. Umsetzungen mit Aminobenzonitrilen

Die Umsetzungen des Phosphinidenkomplexes **1a** mit dem 2-,3-, und 4-Aminobenzonitril sollten zeigen, ob die Amino- oder die Nitril-Gruppe bevorzugt mit dem Phosphinidenkomplex reagiert. Auch hier findet bereits bei Raumtemperatur eine langsame Reaktion über mehrere Tage statt, die Reaktionszeit kann durch Erhöhung der Temperatur auf 110°C von einigen Tagen auf wenige Stunden reduziert werden. Bei keiner Reaktion konnte ein Hinweis auf die Bildung eines Aminophosphinidenkomplexes der Form $[\text{NC}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{NHP}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ erhalten werden. Stattdessen reagieren nur die Nitrilgruppen über eine Cp^* -Wanderung und eine anschließende NH- bzw. CH-Aktivierung mit **1a** (Schema 35).

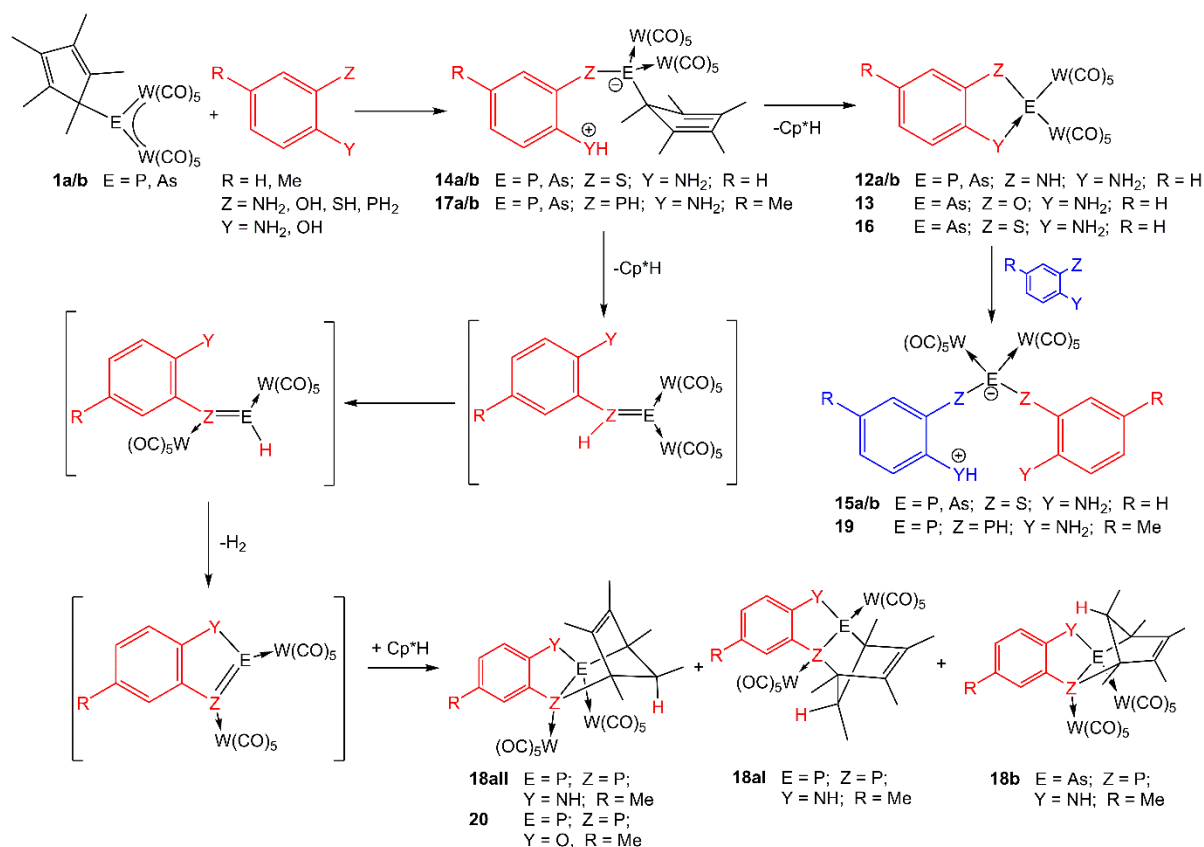
Das 2-Aminobenzonitril reagiert mit **1a** unter anderem zu Verbindung **9**, welche ein zu **7** analoge Grundstruktur zeigt. Die 3- bzw. 4-Aminobenzonitrile reagieren mit **1a** zu den Benzazaphospholkomplexen **10I/II** und **11**, wobei sich bei der Reaktion mit dem 3-Aminobenzonitril die zwei möglichen Konstitutionsisomere **10I** und **10II** im Verhältnis 2:1 bilden. Bei der Reaktion mit dem 4-Aminobenzonitril kann ein Intermediat beobachtet werden. Aufgrund eines Signals im ^{31}P -NMR-Spektrum bei $\delta = 536.7$ ppm wird hier, ähnlich wie bei Verbindung **8**, ein Aminophosphinidenkomplex mit einem kumulenartigen Aufbau vorgeschlagen. Einen Grund, warum dieses Intermediat nur bei der Reaktion mit dem 4-Aminobenzonitril beobachtbar ist, stellt die Mesomeriestabilisierung durch die paraständige Aminogruppe dar.



Schema 35: Übersicht über die Reaktion des Phosphinidenkomplexes $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ mit Aminobenzonitrilen.

6.3.8. Umsetzungen mit Anilin- und Phenol-Derivaten

Bei den Umsetzungen mit den bifunktionellen Anilin- oder Phenol-Derivaten wurden nur solche Verbindungen verwendet, bei denen die funktionellen Gruppen in ortho-Stellung zueinander angeordnet sind. Dadurch sollte eine Chelatstabilisierung von ansonsten weniger stabilen Pentelidenkomplexen bewerkstelligt werden. In Schema 36 ist eine Übersicht zu diesen Reaktionen mit den dabei erhaltenen Produkten gezeigt.



Schema 36: Übersicht über die Reaktion der Pentelidenkomplexe [Cp*E{W(CO)₅}₂] (E = P, As) mit Anilin- und Phenol-Derivaten.

Bei den Reaktionen der Pentelidenkomplexe **1a/b** mit dem 2-Aminothiophenol bzw. dem 2-Phosphanyl-4-methylanilin konnten bei tiefen Temperaturen die Lewis-Säure/Base-Addukt **14a/b** und **17a/b** anhand von NMR Untersuchungen nachgewiesen werden. Im Falle der Verbindungen **14a/b** und **17b** konnten Einkristalle isoliert werden, die eine röntgenographische Charakterisierung ermöglichten. Die Stabilität dieser Lewis-Säure/Base-Addukte, die eine Isolierung erst ermöglicht hat, lässt sich auf die zwitterionische Form von 2-Aminothiophenol bzw. 2-Phosphanyl-4-methylanilin zurückführen, bei der die SH- bzw. die PH₂-Gruppe durch die Amino-Gruppe deprotoniert wird. Das 2-Aminoanilin und das 2-Aminophenol zeigen bei der Reaktion mit den Pentelidenkomplexen keine Adduktbildung. Es findet vielmehr eine Abspaltung eines Cp*H-Fragmentes statt und es kommt zur Bildung eines 1,2,3-Benzdiazaphosphol-, eines 1,2,3-Benzdiazarsol- und eines 1,2,3-Benzoxaazarsolkomplexes (**12a**, **12b** und **13**). Im Falle der Reaktion des 2-Aminothiophenols mit dem Arsinidenkomplex konnte ebenfalls der

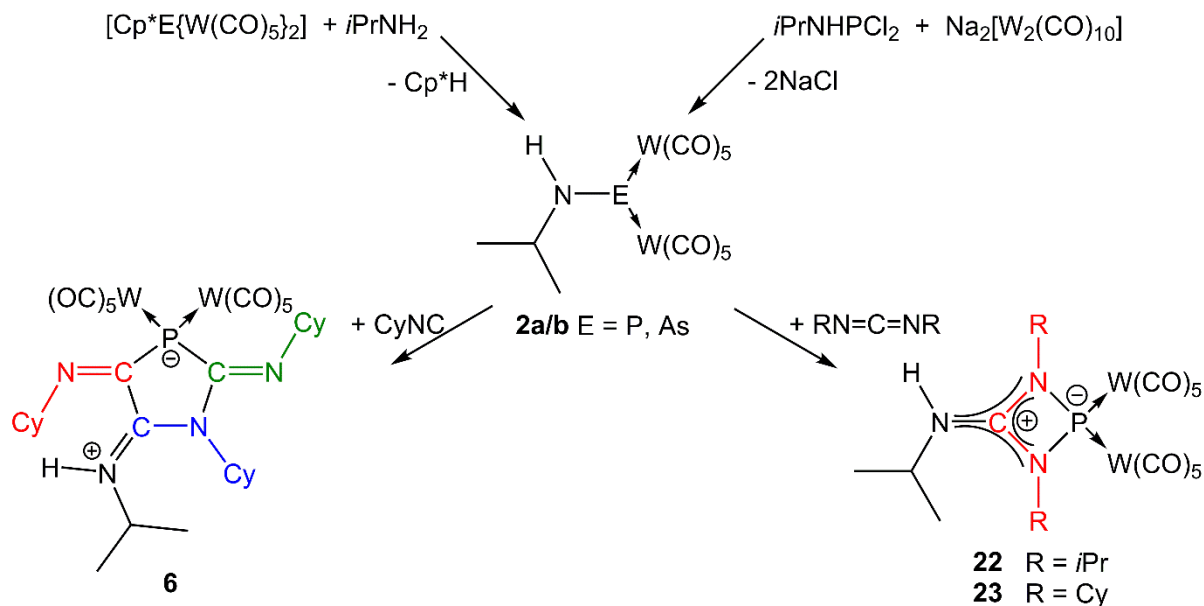
Benzothiazarsolkomplex **16** erhalten werden. Diese Verbindungen stellen Chelatkomplexe dar, bei denen die Amino-Gruppe, durch Donierung an das Pentelatom, diesen Komplex stabilisiert. Werden zwei Äquivalente an 2-Aminothiophenol bzw. dem 2-Phosphanyl-4-methylanilin bei den Reaktionen eingesetzt, so bilden sich bei tiefen Temperaturen die Komplexe **15a/b** und **19**. Bei Raumtemperatur dissoziieren diese jedoch wieder zu den entsprechen Chelatkomplexen. Ein Überschuss an 2-Aminoanilin und 2-Aminophenol führt hingegen nicht zur Bildung von zu **15** analogen Komplexen, sondern zur zuvor beschriebenen Bildung der Verbindungen **12a/b** und **13**. Bei der Reaktion mit dem 2-Phosphanyl-4-methylanilin und dem 2-Phosphanyl-4-methylphenol kann jedoch noch eine weitere Reaktionsweise beobachtet werden. Auch hier wird ein Cp*H-Molekül abgespalten und es bilden sich über mehrere Schritte, darunter eine formale H₂-Eliminierung, ein 1,2,3-Benzazadiphosphol-, ein 1,2,3-Benzarsaazaphosphol- und ein 1,2,3-Benzoxodiphospholkomplex. Diese Komplexe gehen mit einem Cp*H-Molekül eine [2+2]-Cycloaddition unter Bildung der Komplexe **18a/b** und **20** ein. Bei Verbindung **18a** konnten zwei Isomere isoliert werden (**18aI** und **18aII**), die sich in Lösung bei Raumtemperatur ineinander umwandeln.

6.4. Aminopentelidenkomplexe

Einen weiteren Teil dieser Arbeit stellt die Synthese und die Untersuchung der Reaktivität der Aminopentelidenkomplexe $[i\text{PrNHE}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (E = P, As) (**2a/b**) dar. Dabei sollte ebenfalls ein Vergleich zur Reaktivität der Komplexe $[\text{Cp}^*\text{E}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (E = P, As) (**1a/b**) gezogen werden. Durch Salzeliminierung konnte der Komplex $[i\text{PrNHP}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (**2a**) aus den Edukten $i\text{PrNHPCl}_2$ und $\text{Na}_2[\text{W}_2(\text{CO})_{10}]$ erhalten werden. Durch die Umsetzung von $[\text{Cp}^*\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ **1b** mit $i\text{PrNH}_2$ konnte unter Abspaltung von Cp*H der Aminoarsinidenkomplex **2b** dargestellt werden.

Die Reaktion von **2a** mit dem CyNC führt zur Bildung von Verbindung **6**. Die Reaktion zwischen **2a** und dem CyNC startet im Vergleich zur Reaktion mit **1a** erst bei Raumtemperatur, was auf eine schwächere Elektrophilie von **2a** hinweist. Ansonsten sind beide Reaktionsverläufe ähnlich zueinander. In beiden Fällen findet eine Wanderung des Substituenten vom Phosphoratom auf ein Kohlenstoffatom eines Isonitrils statt und es bildet

sich ein 1,3-Azaphosphetkomplex. Bei der Reaktion von **2a** findet jedoch noch eine Insertion eines dritten Isonitrils in die P–C-Bindung statt, was bei **1a** vermutlich aufgrund des sterischen Anspruches des Cp*-Restes nicht beobachtet wird.



Schema 37: Übersicht über die Darstellung und die Reaktivität der Aminopentelidenkomplexe $[i\text{PrNHE}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (**2a/b**).

Die Reaktionen von **2a** mit den Carbodiimiden DIC und DCC verlaufen analog zu den Reaktionen ausgehend von **1a**. Es konnten die Diazaphosphetkomplexe **22** und **23** erhalten werden. Auch hier konnte, wie bei **1a**, nur bei einer Temperatur von ca. 110°C eine Reaktion beobachtet werden. Die Ausbeuten an **22** bzw. **23** sind um einiges besser als die Ausbeute von **21a**, da es bei der Reaktion von **1a** unter diesen Bedingungen zusätzlich zur Bildung von Thermolyseprodukten kommt, welche bei **2a** nicht beobachtet werden.

Die Umsetzung des Aminophosphinidenkomplexes $[\text{secBuNHP}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ mit dem Di-tert.-butylcarboimidophosphen war nicht erfolgreich. So konnte auch bei einem Überschuss an Carboimidophosphen bei Raumtemperatur über einen Zeitraum von mehreren Tagen keine Reaktion beobachtet werden.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass **1a** und **2a** in vielen Fällen ähnlich mit Nukleophilen reagieren, wobei **2a** weniger elektrophil ist, als **1a**. Es gibt aber auch Unterschiede, wie die höhere Thermolysestabilität von **2a**.

7. Anhang

7.1. Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

NHC	=	N-Heterocyclische Carbene	
CAAC	=	Cyclische Alkyl-Amino-Carbene	
L _n M	=	Komplex-Fragment	
UV	=	Ultraviolett	
Mes*	=	2,4,6-Tri-tert.-butylphenyl	-C ₁₈ H ₂₉
Δ	=	thermische Energie	
ESR	=	Elektronenspinresonanz	
M	=	Metall	
Ph	=	Phenyl	-C ₆ H ₆
Cp	=	Cyclopentadienyl	-C ₅ H ₅
<i>i</i> Pr	=	Isopropyl	-C ₃ H ₇
VE	=	Valenzelektronen	
Cp*	=	Pentamethylcyclopentadienyl	-C ₁₀ H ₁₅
MO	=	Molekülorbital	
HOMO	=	Highest Occupied Molecular Orbital	
LUMO	=	Lowest Occupied Molecular Orbital	
VB	=	Valence Bond	
NMR	=	Nuclear Magnetic Resonance	
Mes	=	2,4,6-tri-Methylphenyl	-C ₉ H ₁₁
[^{Dipp} (NHC)]	=	1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazolidene	
[^{Me} (NHC)]	=	1,3,4,5-Tetramethyl-1,3-dihydro-2-imidazolyldiene	
Et	=	Ethyl	
Cp [#]	=	Methylcyclopentadienyl	-C ₆ H ₇
TMP	=	2,2',6,6'-Tetramethylpiperidyl	-C ₆ H ₁₉ N
<i>t</i> Bu	=	tert.-Butyl	-C ₄ H ₉

<i>s</i> Bu	=	sec.-Butyl	-C ₄ H ₉
ppm	=	parts per million	
<i>J</i>	=	Kopplungskonstante	
Hz	=	Herz	
DCM	=	Dichlormethan	
FD	=	Felddesorption	
Å	=	Angström	
Cy	=	Cyclohexyl	-C ₆ H ₁₁
<i>n</i> Bu	=	n-Butyl	-C ₄ H ₉
DFT	=	Dichtefunktionaltheorie	
PCM	=	Polarizable continuum modle	
DC	=	Dünnschichtchromatographie	
Cp'	=	tert-Butylcyclopentadienyl	-C ₉ H ₁₃
DCC	=	N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid	-C ₁₃ H ₂₂ N ₂
DIC	=	N,N'-Diisopropylcarbodiimid	-C ₇ H ₁₄ N ₂
dppm	=	Bis(diphenylphosphino)methan	-C ₂₅ H ₂₂ P ₂
dipp	=	2,6-Diisopropylphenyl	-C ₁₂ H ₁₇
HSQC	=	Heteronuclear Single Quantum Coherence	
HMBC	=	Heteronuclear Multiple Bond Correlation	
ROESY	=	Rotating frame nuclear Overhauser effect spectroscopy	

7.2. Indizierung von NMR Spektren

s	Singulett
d	Dublett
t	Triplett
q	Quartett
m	Multiplett
br	Breites Signal

7.3. Indizierung von IR Spektren

w	schwach
m	mittel
s	stark
vs	sehr stark
sh	Schulter

7.4. Daten-DVD

Dieser Arbeit liegt eine Daten-DVD bei, die die Daten (NMR-, IR-, EA-, Massenspektrometrische-und Kristallographischdaten) der beschriebenen Verbindungen enthält.

8. Danksagung

Danken möchte ich an dieser Stelle:

- Prof. Dr. Manfred Scheer für die interessante Aufgabenstellung, die hervorragenden Arbeitsbedingungen und die stets sehr gute Unterstützung meiner Arbeit.
- Dr. G. Balazs und Dr. A. Y. Timoshkin für die Durchführung der DFT Rechnungen.
- Prof. Dr. J. Heinicke für die Zurverfügungstellung der Verbindungen 2-Phosphanyl-4-methylanilin und 2-Phosphanyl-4-methylphenol
- Annette Schramm, Georgine Stühler und Fritz Kastner für die Aufnahme der NMR Spektren.
- Josef Kiermaier und Wolfgang Söllner 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 Einführung in die Einkristallstrukturanalyse, die interessanten Reparaturen der Röntgendiffraktometer und die Hilfe bei Problemen
- den Mitarbeitern der Elektronik- und Feinmechanikwerkstätten sowie der Glasbläserei für die schnelle Erfüllung der Aufträge
- meinen ehemaligen und aktuellen Laborkollegen: Dr. Stefan Almstätter (Oime), Dr. Markus Stubenhofer (Stubi), Giuliano Lassandro (Luigi), Reinhard Rund (Reini) und Rudolf Weinzierl (Rudi) für die angenehme Zeit im Labor
- den ehemaligen Mitarbeitern des Arbeitskreises: Conny, Hut, Efendi, Andrea, Bieggi, Patrick, Welschi, Fabi D., Oime, Bodi, Miriam, Rasta, Musch, Thoms, SMÜ, Stubi, Andy und Sabine und den aktuellen Mitarbeitern des Arbeitskreises: Gabor, Karin, Schotti, Petra, Walter, Barbara, Lise, Matthias, Nazhia, Sascha, Schenja, Bianca, Susanne, Jens, Mia, Moartl, Christian, Olli, Claudi, Sebi, Basti, Babsi, Giuliano, Matthias L., Eric, Hiars, Dani, Moritz, Mehdi, Felix, Eva, Reinhard, Moni, Andi S., Fabi S., Rudi für die schönen Feiern, das Grillen, den Stammtisch, die Spieleabende, das Kickern, einfach für die schöne Zeit am Arbeitskreis
- Meinen Eltern, für ihre Liebe, ihre Unterstützung und dafür, dass sie mich auf das Leben vorbereitet haben.

9. Literaturverzeichnis

- [1] A. Igau, H. Grutzmacher, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 6463-6466.
- [2] A. J. Arduengo, III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 361-363.
- [3] D. Martin, M. Melaimi, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Organometallics* **2011**, 30, 5304-5313.
- [4] M. N. Hopkinson, C. Richter, M. Schedler, F. Glorius, *Nature* **2014**, 510, 485-496.
- [5] D. Enders, O. Niemeier, A. Henseler, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 5606-5655.
- [6] V. Lavallo, Y. Canac, B. Donnadieu, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 3488-3491.
- [7] G. D. Frey, V. Lavallo, B. Donnadieu, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Science* **2007**, 316, 439-441.
- [8] P. Jutzi, D. Kanne, C. Krüger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, 25, 164.
- [9] M. Denk, R. Lennon, R. Hayashi, R. West, A. V. Belyakov, H. P. Verne, A. Haaland, M. Wagner, N. Metzler, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 2691-2692.
- [10] B. Gehrhus, M. F. Lappert, J. Heinicke, R. Boese, D. Bläser, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1931-1932.
- [11] M. Kira, S. Ishida, T. Iwamoto, C. Kabuto, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 9722-9723.
- [12] C. So, H. W. Roesky, J. Magull, R. B. Oswald, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 3948-3950.
- [13] M. Driess, S. Yao, M. Brym, C. van Wüllen, D. Lentz, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 9628-9629.
- [14] K. M. Redies, T. Fallon, M. Oestreich, *Organometallics* **2014**, 33, 3235-3238.
- [15] B. D. Reken, T. M. Brown, J. C. Fettingier, H. M. Tuononen, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 6504-6507.
- [16] A. V. Protchenko, K. H. Birjkumar, D. Dange, A. D. Schwarz, D. Vidovic, C. Jones, N. Kaltsoyannis, P. Mountford, S. Aldrige, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 6500-6503.
- [17] F. Dielmann, O. Back, M. H. Ellinger, P. Jerabek, G. Frenking, G. Bertrand, *Science* **2012**, 337, 1526-1528.
- [18] C. T. Saouma, J. C. Peters, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, 255, 920-937.
- [19] M. T. Nguyen, A. V. Keer, L. G. Vanquickenborne, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 7077-7084.
- [20] U. Schmidt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1975**, 14, 523-528.
- [21] A. H. Cowley, F. Gabbai, R. Schluter, D. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 3142-3144.
- [22] M. Yoshifuji, T. Sato, N. Iamoto, *Chemistry Letters* **1988**, 1735-1738.
- [23] S. Shah, M. C. Simpson, R. C. Smith, J. D. Protasiewicz, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 6925-6956.
- [24] X. Li, D. Lei, M. Y. Chiang, P. P. Gaspar, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 8526-8531.
- [25] X. Li, S. I. Weissman, T. Lin, P. P. Gaspar, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 7899-7900.
- [26] F. Mathey, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 285-296.
- [27] K. Lammertsma, M. J. M. Vlaar, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 1127-1138.
- [28] K. Lammertsma, *Top. Curr. Chem.* **2003**, 229, 95-119.
- [29] F. Mathey, *Dalton Trans.* **2007**, 1861-1868.
- [30] H. Aktas, J. C. Slootweg, K. Lammertsma, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 2103-2113.
- [31] A. Marinetti, F. Mathey, *Organometallics* **1984**, 3, 456-461.

-
- [32] G. Frison, F. Mathey, A. Sevin, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 570, 225-234.
- [33] A. W. Ehlers, E. J. Baerends, K. Lammertasma, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 2831-2838.
- [34] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, W. Leung, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987** 1282-1283.
- [35] B. T. Sterenberg, K. A. Udachin, A. J. Carty, *Organometallics* **2001**, 20, 2657-2659.
- [36] T. W. Graham, K. A. Udachin, M. Z. Zgier, A. J. Carty, *Organometallics* **2011**, 30, 1382-1388.
- [37] G. Huttner, H. Müller, A. Frank, H. Lorenz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1975**, 14, 705-706.
- [38] G. Huttner, J. Borm, L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 263, C33-C36.
- [39] H. Lang, G. Mohr, O. Scheidsteger, G. Huttner, *Chem. Ber.* **1985**, 118, 574-596.
- [40] H. Lang, O. Orama, G. Huttner, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 291, 293-309.
- [41] A. M. Arif, A. H. Cowley, N. C. Norman, A. G. Orpen, M. Pakulski, *Organometallics* **1988**, 7, 309-318.
- [42] G. Huttner, K. Evertz, *Acc. Chem. Res.* **1986**, 19, 406-413.
- [43] M. E. Garcia, V. Riera, M. A. Ruiz, D. Saez, H. Hamidov, J. C. Jeffery, T. Riis-Johannessen, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 13044-13045.
- [44] M. A. Alvarez, M. E. Garcia, M. A. Ruiz, J. Suarez, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50, 6383-6387.
- [45] M. A. Alvarez, I. Amor, M. E. Garcia, D. Gazcia-Vivo, M. A. Ruiz, J. Suarez, *Organometallics*, **2012**, 31, 2749-2763.
- [46] M. A. Alvarez, I. Amor, M. E. Garcia, D. Garcia-Vivo, M. A. Ruiz, *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 6230-6232.
- [47] M. A. Alvarez, I. Amor, M. E. Garcia, D. Garcia-Vivo, M. a. Ruiz, J. Suarez, *Organometallics*, **2010**, 29, 4384-4395.
- [48] C. M. Alvarez, M. A. Alvarez, M. E. Garcia, R. Gonzalez, M. A. Ruiz, H. Hamidov, J. C. Jeffery, *Organometallics* **2005**, 24, 5503-5505.
- [49] M. A. Alvarez, M. E. Garcia, R. Gonzalez, M. A. Ruiz, *Dalton. Trans.* **2012**, 41, 14498-14513.
- [50] M. A. Alvarez, M. E. Garcia, R. Gonzalez, A. Ramos, M. A. Ruiz, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 7894-7906.
- [51] P. Jutzi, R. Kroos, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 390, 317-322.
- [52] G. Huttner, J. Seyer, M. Marsili, H. Schmid, *Angew. Chem.* **1975**, 12, 455-456.
- [53] G. Huttner, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 308, C11-C13.
- [54] M. Scheer, E. Leiner, P. Kramkowski, M. Schiffer, G. Baum, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 1917-1923.
- [55] M. Schiffer, M. Scheer, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 1855-1861.
- [56] M. Scheer, D. Himmel, B. P. Johnson, C. Kuntz, M. Schiffer, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 4045-4049.
- [57] M. Schiffer, E. Leiner, M. Scheer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1661-1663.
- [58] M. Scheer, C. Kuntz, M. Stubenhofer, M. Linseis, R. F. Winter, M. Sierka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 2600-2604.
- [59] Dissertation Markus Stubenhofer, **2012**, Regensburg.
- [60] K. M. Flynn, B. D. Murray, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 7460-7461.
- [61] A. Strube, L. Zsolnai, W. Imhof, G. Huttner, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 399, 281-290.

-
- [62] J. Borm, G. Huttner, L. Zsolnai, K. Evertz, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 327, 223-235.
- [63] A. M. Arif, A. H. Cowley, N. C. Norman, A. G. Orpen, M. Pakulski, *Organometallics* **1988**, 7, 309-318.
- [64] J. Sanchez-Nieves, B. T. Sterenberg, K. A. Udachin, A. J. Carty, *Inorganica Chimica Acta*, **2003**, 350, 486.
- [65] J. Sanchez-Nieves, B. T. Sterenberg, K. A. Udachin, A. J. Carty, *Journal of Cluster Science* **2004**, 2, 151-162.
- [66] T. W. Graham, K. A. Udachin, A. J. Carty, *Chem. Com.* **2005**, 4441-4443.
- [67] T. W. Graham, K. A. Udachin, A. J. Carty, *Inorganica Chimica Acta*, **2007**, 1376-1379.
- [68] Dissertation Christian Eisenhut, **2009**, Regensburg.
- [69] M. Scheer, C. Kuntz, M. Stubenhofer, M. Zabel, A. Y. Timoshkin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 188-192.
- [70] B. P. Johnson, M. Schiffer, M. Scheer, *Organometallics* **2000**, 19, 3404-3409.
- [71] M. Scheer, E. Leiner, P. Kramkowski, M. Schiffer, G. Baum, *Chem. Eur. J.* **1998**, 1917-1923.
- [72] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, de Gruyter, **2009**, Vol. 102.
- [73] V. V. Tumanov, A. A. Tishkov, H. Mayr, *Angew. Chem* **2007**, 119, 3633, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46, 3563.
- [74] R. Ramozzi, N. Chéron, B. Braïda, P. C. Hiberty, P. Fleurat-Lessard, *New J. Chem.* **2012**, 36, 1137.
- [75] A. V. Lygin, A. de Meijere, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 9280; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 9094.
- [76] Dissertation Michael Schiffer, **2000**, Karlsruhe.
- [77] M. Seidl, M. Schiffer, M. Bodensteiner, A. Y. Timoshkin, M. Scheer, *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 13783-13791.
- [78] Diplomarbeit Michael Seidl, **2010**, Regensburg.
- [79] C. Roques, M. R. Mazieres, J.-P. Majoral, M. Sanchez, *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 5535.
- [80] H. Helten, G. von Frantzius, G. Schnakenburg, J. Daniels, R. Streubel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 2062.
- [81] F. Bauer, H. Braunschweig, K. Schwab, *Organometallics* **2010**, 29, 934.
- [82] D. Lentz, R. Marschall, *Z. anorg. allg. Chem.* **1992**, 617, 53-58.
- [83] M. Schiffer, M. Scheer, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 3520 – 3523. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 3413 - 3416.
- [84] D. Vidovic, Z. Lu, G. Reeske, J. A. Moore, A. H. Cowley, *Chem. Commun.* **2006**, 3501-3503.
- [85] D. Gudat, H. M. Schiffner, M. Nieger, D. Stalke, A. J. Blake, H. Grondey, E. Niecke, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 8857-8862.
- [86] H. Helten, G. von Frantzius, G. Schnakenburg, J. Daniels, R. Streubel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 2062-2065.
- [87] J. von Seyerl, B. Sigwarth, G. Huttner, *Chem. Ber.* **1981**, 114, 1407-1412.
- [88] B. Sigwarth, L. Zsolnai, O. Scheidsteger, G. Huttner, , *J. Organometal. Chem.* **1982**, 235, 43-58.
- [89] A. Strube, G. Huttner, L. Zsolnai, *J. Organometal. Chem.* **1990**, 399, 255-266.
- [90] H. Lang, L. Zsolnai, G. Huttner, *Z. Naturforsch.* **1985**, 40b, 500-506.
- [91] M. Stubenhofer, C. Kuntz, G. Balazs, M. Zabel, M. Scheer, *Chem. Comm.* **2009**, 1745-1747.

-
- [92] M. Scheer, C. Kuntz, M. Stubenhofer, M. Zabel, A. Y. Timoshkin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 188-192.
- [93] K. Rauzy, M. R. Mazieres, P. Page, M. Sanchez, J. Bellan, *Tetrahedron Letters* **1990**, 31, 4463-4466.
- [94] M.R. Mazieres, K. Rauzy, J. Bellan, M. Sanchez, G. Pfister-Guillouzo, A. Senio, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon* **1993**, 76, 45-48.
- [95] B. Cordero, V. Gomez, A. E. Platero-Prats, M. Reves, J. Echeverria, E. Cremades, F. Barragan, S. Alvarez, *Dalton Trans.* **2008**, 2832-2838.
- [96] H. Krautscheid, E. Matern, J. Olkowska-Oetzel, J. Pikies, G. Fritz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 1505-1507.
- [97] J. Heinicke, U. Jux, R. Kadyrov, M. He, *Heteroatom Chemistry*, **1997**, 8, 383-396.
- [98] J. Heinicke, M. He, R. Kadyrov, *Heteroatom Chemistry*, **1998**, 9, 183-193.
- [99] G. Baccolini, M. Bazzocchi, C. Boga, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 2229-2233.
- [100] M. Scheer, D. Himmel, C. Kuntz, S. Zhan, E. Leiner, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 9020-9029.
- [101] Dissertation Christian Kunz, **2008**, Regensburg.
- [102] M. Seidl, C. Kuntz, M. Bodensteiner, A. Y. Timoshkin, M. Scheer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, DOI: 10.1002/anie.201410191R1; *Angew. Chem.* **2014** DOI: 10.1002/ange.201410191R1.
- [103] W. Zhang, Z. Hou, *Org. Biomol. Chem.* **2008**, 6, 1720-1730.
- [104] a) F. Lindenberg, J. Sieler, E. Hey-Hawkins, *Polyhedron* **1996**, 15, 1459-1471; b) L. A. Koterwas, J. C. Fetting, L. R. Sita, *Organometallics* **1999**, 18, 4183-4190; c) S. Li, J. Cheng, Y. Chen, M. Nishiura, Z. Hou, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 6484-6487; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 6360-6363.
- [105] a). R. Lechler, H.-D. Hausen, J. Weidlein, *J. Organometal. Chem.*, **1989**, 359, 1-12; b) M. P. Coles, D. C. Swenson, R. F. Jordan, *Organometallics* **1998**, 17, 4042-4048; c) A. P. Kenney, G. P. A. Yap, D. S. Richeson, S. T. Barry, *Inorg. Chem.* **2005**, 2926-2933.
- [106] D. K. Kennepohl, B. D. Santarsiero, R. G. Cavell, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 5081-5087.
- [107] C. N. Rowley, G. A. Dilabio, S. T. Barry, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 1983-1991.
- [108] R. Appel, B. Laubach, *Tetrahedron Lett.* **1980**, 21, 2497-2500.
- [109] J. Escudie, H. Ranaivonjatovo, L. Rigon, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 3639-3696.
- [110] O. Kolodiazny, *Tetrahedron Lett.* **1982**, 23, 4933-4936.
- [111] M. Bode, J. Daniels, R. Streubel, *Organometallics* **2009**, 28, 4636-4638.
- [112] R. Streubel, M. Bode, G. Frantzius, C. Hrib, P. G. Jones, A. Monsees, *Organometallics* **2007**, 26, 1371.
- [113] A. H. Cowley, J. E. Kilduff, J. G. Lasch, s: K. Mehrota, N. C. Norman, M. Pakulski, B. R. Whittlesey, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 2582-2593.
- [114] Von G. Becker, G. Gutekunst, C. Witthauer, *Z. anorg. allg. Chem.* **1982**, 486, 90-101.
- [115] M. Baudler, Y. Aktalay, T. Heinlein, K. F. Tebbe, *Z. Naturforsch.* **1982**, 37b, 299-305.
- [116] E. Lindner, M. Heckmann, R. Fawzi, W. Hiller, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 2171-2179.
- [117] F. Edelmann, C. Spang, H. W. Roesky, P. G. Jones, *Z. Naturforsch.* **1988**, 43b, 517-520.
- [118] A. G. Davies, J. Luszyk, *J. C. S. Chem. Comm.* **1980**, 554-555.
- [119] T. W. Graham, K. A. Udachin, A. J. Carty, *Chem. Commun.*, **2005**, 5890-5892.
- [120] T. W. Graham, K. A. Udachin, A. J. Carty, *Chem. Commun.*, **2005**, 4441-4443.
- [121] M. A. Alvarez, M. E. Garcia, R.C. Gonzalez, M. A. Ruiz, *Organometallics*, **2010**, 29, 5140-5153.

-
- [122] M. A. Alvarez, M. E. Garcia, R.C. Gonzalez, M. A. Ruiz, *Organometallics*, **2010**, 27, 1037-1040.
- [123] K. Hishide, S. Ito, M. Yoshifuji, *Journal of Organometallic Chemistry* **2003**, 682, 79-84.
- [124] W. A. Herrmann, B. Koumbouris, T. Zahn, M. L. Ziegler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, 23, 812-814.
- [125] O. Back, G. Kuchenbeiser, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 5530-5533.
- [126] A. M. Gonzalez-Nogal, M. Calle, P. Cuadrado, R. Valero, *Tetrahedron* **2007**, 224-231.
- [127] G. Albertin, S. Antoniutti, A. Botter, J. Castro, M. Giacomello, *Organometallics* **2014**, 33, 3570-3582.
- [128] W. Rösch, U. Vogelbacher, T. Allspach, M. Regitz, *Journal of Organometallic Chemistry* **1986**, 39-53.
- [129] L. T. Nguyen, F. D. Proft, V. L. Dao, M. T. Nguyen, P. Geerlings, *J. Phys. Org. Chem.* **2003**, 16, 615-625.
- [130] T. W. Graham, K. A. Udachin, M. Z. Zgierski, A. J. Carty, *Organometallics* **2011**, 30, 1382-1388.
- [131] M. A. Alvarez, M. E. Garcia, R. Gonzalez, M. A. Ruiz, *Dalton Trans.* **2012**, 41, 14498-14513.
- [132] H. Staudinger, J. Meyer, *Helv. Chim. Acta* **1919**, 2, 635.
- [133] A.W. Johnson, W.C. Kaska, K.A. Starzewski, D.A. Dixon, *Ylides and Imines of Phosphorus*, Wiley & Sons, New York, **1993**.
- [134] a) M. Alajarín, C. Conesa, H. S. Rzepa, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1999**, 1811-1814; b) C. Widauer, H. Grützmacher, I. Shevchenko, V. Gramlich, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1659; c) W.Q. Tian, Y.A. Wang, *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 4299-4308; d) M. W. P. Bebbington, D. Bourissou, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, 253, 1248-1261.
- [135] *Topspin 3.0*, Bruker Biospin.
- [136] J. Miller, *J. Org. Chem.* **1959**, 24, 560-561.
- [137] G. Berthon-Gelloz, M. Marchant, B. F. Straub, I. E. Marko, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 2923-2931.
- [138] J. Sinha, R. Sahoo, A. Kumar, *Macromolecules* **2009**, 42, 2015-2022.
- [139] J. Maury, L. Feray, M. P. Bertrand, A. Kapat, P. Renaud, *Tetrahedron* **2012**, 68, 9606-9611.
- [140] 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.
- [141] CrysAlisPro Agilent Technologies (verschiedene Versionen).
- [142] Sheldrick, G. M. *Acta Cryst.* **2008**, A64, 112-122.
- [143] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, 26, 343.
- [144] L. Palatinus, G. Chapuis, *J. Appl. Crystallogr.* **2007**, 40, 786.