
**Untersuchungen zu Synthese und Reaktivität eines
P-silylierten h^1 -*E*-Phosphaalkenkomplexes und
eines 2,3-Dihydro-1,2,3-azadiphosphetkomplexes**

D i s s e r t a t i o n

zur Erlangung des Doktorgrades

der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

von Emanuel Ionescu
aus Bukarest / Rumänien

Bonn 2005

Diese Arbeit wurde mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Universität der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn angefertigt

1. Referent: Prof. Dr. Rainer Streubel

2. Referent: Prof. Dr. Edgar Niecke

Eingereicht am: 17.10.2005

Tag der Promotion: 13.12.2005

Diese Dissertation ist auf dem Hochschulschriftenserver der
ULB Bonn http://hss.ulb.uni-bonn.de/diss_online elektronisch publiziert

Erscheinungsjahr: 2006

Meiner Mutter Voica *in memoriam*

Holzhacken ist deswegen so beliebt, weil man bei dieser Tätigkeit den Erfolg sofort sieht.

Albert Einstein

Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden mit Genehmigung der Gemeinsamen Naturwissenschaftlichen Fakultät der Technischen Universität Braunschweig und der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Bonn vorab veröffentlicht:

- 1) E. Ionescu, P. G. Jones, R. Streubel, „Synthesis of the first 2,3-Dihydro-1,2,3-azadiphosphet Complex“, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2002**, 2204.
- 2) R. Streubel, E. Ionescu, N. Hoffmann, „Syntheses, Structures and Reactions of new and novel Four-, Five- and Six-membered N,P-Heterocycle Complexes“, *Phosphorus, Sulfur and Silicon* **2004**, 179, 809.
- 3) E. Ionescu, G. von Frantzius, P. G. Jones, R. Streubel, „Photochemical and Thermal Reactions of a 2*H*-Azaphosphirene Complex with Isonitriles“, *Organometallics* **2005**, 2237.
- 4) E. Ionescu, B. Gehrhus, P. B. Hitchcock, M. Nieger, R. Streubel, „Surprising reactions of a 2*H*-azaphosphirene complex with a silylene“, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2005**, 4842.
- 5) E. Ionescu, H. Wilkens, R. Streubel, „Strong Evidence for an Unconventional 1,2-(C→P)-Silyl Migration: Formation and Reactions of a *P*-Silyl Phosphaalkene Complex“, *Organosilicon Chemistry VI. From Molecules to Materials*, Wiley-VCH, Weinheim, N. Auner, J. Weiss (Ed.), **2005**, S. 202.
- 6) E. Ionescu, H. Wilkens, G. von Frantzius, L. Ernst, R. Streubel, „Unusual rearrangement of a terminal phosphinidene complex“, Manuskript in Vorbereitung.

Tagungsbeiträge:

- 1) E. Ionescu, R. Streubel, „Chemistry of Phosphorus“ Seminar for Ph. D. students, Kaiserslautern **2004**, “New Phosphorus Ligand Systems through Rearrangement, Insertion and Addition Reactions” (Vortrag, Beitrag A8).
- 2) E. Ionescu, H. Wilkens, R. Streubel, GDCh Conference, München **2003**: “Strong Evidence for an unconventional 1,2-(C→P)-Silyl Migration: Formation and Reactions of a *P*-silyl Phosphaalkene Complex” (Poster).
- 3) E. Ionescu, H. Wilkens, R. Streubel, 2nd European Organosilicon Days, München **2003**: “Strong Evidence for an unconventional 1,2-(C→P)-Silyl Migration: Formation and Reactions of a *P*-silyl Phosphaalkene Complex” (Poster).
- 4) E. Ionescu, H. Wilkens, R. Streubel, 5th Conference for Ph. D. students in North Germany, Osterholz-Scharmbeck **2002**: “Rearrangement of one terminal electrophilic Phosphinidene Complex to one Phosphaalkene Complex: Unprecedented Example of inverse Silatropy in the Phosphor-organic Chemistry” (Poster, P 12).
- 5) E. Ionescu, N. Hoffmann, R. Streubel, International Conference on Coordination Chemistry ICCS 35, Heidelberg **2002**: “Synthesis of the first 2,3-Dihydro-1,2,3-azadiphosphete and 1,2,3,4-Azatriphospholene Complexes” (Poster, P 4.042).
- 6) E. Ionescu, H. Wilkens, R. Streubel, 6th Conference in Inorganic Chemistry AGICHEM, München **2002**: “Synthesis and Structure of the first 2,3-Dihydro-1,2,3-azadiphosphete Complex” (Poster, P50).
- 7) E. Ionescu, U. Schiemann, J.Grunenberg, H.-M. Schiebel, P. G. Jones, D. Gudat, R. Streubel, 4th Conference for Ph.D. students in North Germany, Hamburg **2001**: “Synthesis of the first 1,3,4-Triphosphole Complex” (Poster).

Die vorliegende Arbeit entstand in dem Zeitraum von November 2000 bis Juli 2005 am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Braunschweig (von November 2000 bis März 2003) und am Institut für Anorganische Chemie der Universität Bonn (von April 2003 bis Juli 2005) unter der Betreuung von Herrn Prof. Dr. Rainer Streubel.

Danksagung

Herrn Prof. Dr. Rainer Streubel danke ich für die sehr interessante Themenstellung sowie für die stete Unterstützung mit zahlreichen Ratschlägen und Anregungen, für die ständige Diskussionsbereitschaft und für die zur Verfügung gestellten Mittel, die das Gelingen dieser Arbeit ermöglichten.

Herrn Prof. Dr. Edgar Niecke danke ich für die freundliche Übernahme des Koreferats und für die Anregungen und Diskussionen in den gemeinsamen Arbeitskreiseminaren am Institut für Anorganische Chemie der Universität Bonn.

Herrn Prof. Dr. W.-W. Du Mont danke ich ebenso für die zahlreichen Diskussionen in den gemeinsamen Arbeitskreiseminaren am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der TU Braunschweig.

Frau Dr. Barbara Gehrhus gilt mein Dank für das im Rahmen einer Kooperation zur Verfügung gestellte Silylen sowie für ihre Ratschläge diesbezüglich.

Mein besonderer Dank gilt meiner Lebensgefährtin *Dr. Gabriela Mera* dafür, dass sie mir jeder Zeit zur Seite stand und mich stets verständnisvoll unterstützte.

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der TU Braunschweig

Herrn Prof. Dr. Peter G. Jones und *Herrn Andreas Weinkauf* danke ich für die Anfertigung der Einkristallröntgenstrukturanalysen.

Herrn Prof. Dr. Ludger Ernst danke ich für die Aufnahme und Hilfestellung bei der Auswertung einiger schwierigerer NMR-Spektren.

Des Weiteren bin ich den Mitarbeitern der gemeinsamen Analytik-Einrichtungen der Chemischen Institute zu großem Dank verpflichtet. Einige davon seien hier namentlich erwähnt: *I. Rübesamen*, *P. Holba-Schulz* (Aufnahme von zahlreichen NMR-Spektren), *H. M. Schiebel*, *D. Döring*, *U. Papke* (Aufnahme von MS-Spektren), *M. Monien*, *G. Krafft*

(Elementaranalytik) sowie *H. Schaub* (Aufnahme von IR-Spektren). Allen anderen Mitarbeitern der zentralen Einrichtungen der chemischen Institute danke ich für die Unterstützung zum Gelingen dieser Arbeit.

Ich bin dem „Braunschweiger“ Arbeitskreis von Prof. Dr. Streubel zu großem Dank verpflichtet für die Betreuung während meines zehnmonatigen Sokrates-Aufenthalts im Arbeitskreis, für die Einarbeitung am Anfang meiner Doktorandenzeit, für das sehr gute Arbeitsklima und für die zahlreichen spannenden Diskussionen in den Seminaren und Kaffeerunden: *Dr. Hendrik Wilkens, Dr. Udo Schiemann, Dipl.-Chem. Christoph Neumann, Dr. Nils Hoffmann.*

Ich bin ebenso dem Arbeitskreis von Prof. Dr. du Mont zu großem Dank verpflichtet für die zahlreichen Diskussionen in den gemeinsamen Arbeitskreisseminaren und dafür, dass man sich am Institut für Anorganische Chemie der TU Braunschweig auch außerhalb des Labors sehr wohl gefühlt hat: *Dr. Guergana Dobрева, Dr. Cathleen Wismach, Dr. Frank Ruthe, Dr. Emma Seppällä, Dipl.-Chem. Ioana Cartis, Dipl.-Chem. Delia Bugnariu, Dipl.-Chem. Rafael Guerrero.* Herr *Dipl.-Chem. Cristian Hrib* sei besonders hervorgehoben, mit dem mich eine in der Doktorandenzeit gewonnene Freundschaft verbindet.

Herrn Priv. Doz. Dr. Carsten Thöne danke ich für die zahlreichen Diskussionen in Kaffee- und Zigarettenpausen.

Institut für Anorganische Chemie der Universität Bonn

Herrn Dr. Martin Nieger gilt mein Dank für die Anfertigung von Einkristallröntgenstrukturanalysen.

Den Mitarbeitern der Zentralanalytik des Instituts möchte ich besonders danken für die Aufnahme zahlreichen Spektren und für die stete Unterstützung: *K. Prochnicki* (Aufnahme von NMR-Spektren), *Herr Dr. Eckardt, Frau Sondag, Frau Dr. Engeser* (Aufnahme von MS-Spektren), *Frau A. Martens, Herr Dr. G. Schäfer* (Elementaranalyse).

Mein Dank gilt ebenso den Mitarbeitern aus dem Arbeitskreis von Prof. Dr. Edgar Niecke für die interessanten Diskussionen in gemeinsamen Arbeitskreisseminaren.

Den Mitarbeitern aus dem Arbeitskreis von Prof. Dr. Glaum danke ich für die sehr gute „Etagnachbarschaft“, für den interessanten Molekül-/Festkörperchemie-Austausch sowie für die schönen „Freitagsveranstaltungen“.

Ich bin jedoch zu großem Dank dem „Bonner“ Arbeitskreis von Prof. Dr. Rainer Streubel verpflichtet für die sehr spannenden Diskussionen und Anregungen, für die hervorragende Zusammenarbeit im EFP-Praktikum sowie für die sehr schöne Zeit, die ich in Bonn verbracht habe und für die auch außerhalb des Labors vorhandene Unterstützung: *Dipl.-Chem. Aysel Özbolat, Stefan Fankel*. Mein besonderer Dank gilt *Dipl.-Chem. Maren Bode* für die NMR-„Späteingaben“, *Gerd von Frantzius* für die theoretischen Untersuchungen und für die zahlreichen Anregungen und Diskussionen sowie *Dipl.-Chem. Holger Helten* für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Mein größter Dank gilt jedoch **meinen Eltern Voica und Daniel**, die mir das Studium finanziell ermöglicht und mich bedingungslos unterstützt haben. Mein Dank gilt natürlich auch meinen Schwestern, die mich ständig mit Verständnis und Hilfsbereitschaft unterstützt haben.

Inhaltsverzeichnis

1 EINLEITUNG.....	15
1.1 Phosphinidene und Phosphinidenkomplexe.....	15
1.1.1 Erzeugung elektrophiler terminaler Phosphinidenkomplexe.....	17
1.1.2 Reaktivität elektrophiler terminaler Phosphinidenkomplexe.....	21
1.1.2.1 Adduktbildung.....	21
1.1.2.2 Insertionsreaktionen.....	22
1.1.2.3 Cycloadditionsreaktionen.....	23
1.1.2.4 Umlagerungsreaktionen.....	27
1.2 Ungesättigte N,P-Heterocyclenkomplexe unterschiedlicher Ringgröße	28
2 AUFGABENSTELLUNG.....	32
3 DISKUSSION DER ERGEBNISSE.....	33
3.1 Untersuchungen zur Thermolyse eines 2<i>H</i>-Azaphosphirenkomplexes in Lösung in Abwesenheit von Abfangreagenzien	33
3.1.1 Kenntnisstand	33
3.1.2 Monitoring der Thermolyse des 2 <i>H</i> -Azaphosphirenkomplexes 15	33
3.2 Synthese eines <i>P</i>-Trimethylsilylierten <i>E</i>-Phosphaalkenkomplexes durch Umlagerung eines <i>transienten</i> terminalen elektrophilen Phosphinidenkomplexes.....	39
3.2.1 Einleitung	39
3.2.1.1 Synthese von Phosphaalkenen und Phosphaalkenkomplexen	41
3.2.1.1.1 1,2-Eliminierung.....	41
3.2.1.1.2 Kondensationsreaktionen	41
3.2.1.1.3 1,3-Silylverschiebung	42
3.2.1.1.4 Sonstige Synthesemethoden für Phosphaalkene.....	43
3.2.1.1.5 Synthesemethoden für Phosphaalkenkomplexe	43
3.2.1.2 Wichtige Aspekte der Reaktivität von Phosphaalkenen und Phosphaalkenkomplexen.....	46
3.2.1.2.1 Reaktionen am Phosphoratom	46
3.2.1.2.2 Reaktionen an der P=C-Doppelbindung.....	47
3.2.1.2.2.1 Reaktionen mit protischen Reagenzien.....	47
3.2.1.2.2.2 Cycloadditionen.....	47
3.2.2 Synthese von $\{\eta^1\text{-[E-1,2-bis(trimethylsilyl)methylenphosphan-}kP\text{]pentacarbonylwolfram(0)}\}$ (32)	50
3.2.3 Spektroskopische Daten von 32	61

3.2.4 Reaktivität von Phosphaalkenkomplex 32	72
3.2.4.1 Einleitung.....	72
3.2.4.2 Reaktion von 32 mit DMAD, einem elektronenarmen Alkin – Insertionsreaktion in die P-Si-Bindung von 32	74
3.2.4.2.1 Einleitung.....	74
3.2.4.2.1.1 Kurze Einführung in die Darstellung von η^1 -2-Phosphabutadienkomplexen.....	74
3.2.4.2.1.2 Beispiele für Reaktionen tertiärer Silylphosphane mit elektronenarmen Alkinen	75
3.2.4.2.2 Darstellung des η^1 -2-Phosphabuta-1,3-dienkomplexes 85 durch Reaktion von 32 mit DMAD.....	77
3.2.4.3 [4+2]-Cycloaddition von 32 mit Cyclopentadien.....	81
3.2.4.3.1 Phosphanorbornene und Phosphanorbornenkomplexe.....	81
3.2.4.3.2 Synthese der 2-Phosphanorbornenkomplexe 99 und 103	83
3.2.4.4 Dekomplexierungsreaktionen: Reaktivität von 32 gegenüber Trialkyl- und Triarylphosphanen.....	86
3.2.4.5 Reaktion von 32 mit Tris(dimethylamino)phosphan.....	88
3.2.4.6 Umsetzung des <i>P</i> -silylierten η^1 -Phosphaalkenkomplexes 32 mit einem stabilen Silylen.....	92
3.2.4.6.1 Einleitung.....	92
3.2.4.6.2 Umsetzung von Komplex 32 mit dem Silylen 119	94
3.2.5 Erste Untersuchungen zu Synthese und Thermolyse eines <i>P</i> -Bis(dimethylisopropylsilyl)methyl-substituierten 2 <i>H</i> -Azaphosphirenkomplexes	97
3.3 Synthese und Untersuchungen zur Reaktivität von {[2,3-Bis(bis(trimethylsilyl)methyl)-4-phenyl-2,3-dihydro-1,2,3-azadiphosphet-<i>kP</i>²]pentacarbonylwolfram(0)} (41).....	100
3.3.1 Einleitung	100
3.3.2 Synthese und spektroskopische Daten von 41	104
3.3.3 Mechanistischer Vorschlag zur Bildung von 41	109
3.3.4 Untersuchungen zur Reaktivität des 2,3-Dihydro-1,2,3-azadiphosphetkomplexes 41	112
3.3.4.1 Reaktivität von Komplex 41 gegenüber Nitrilderivaten.....	114
3.3.4.1.1 Einleitung.....	114
3.3.4.1.2 Reaktion von 41 mit Acetonitril.....	117
3.3.4.1.3 Reaktionen von 41 mit 1-Piperidinonitril und Dimethylcyanamid.....	119
3.3.4.1.4 Vorschlag zum Verlauf der Ringerweiterung von 41 in Gegenwart von Nitrilen.....	122
3.3.4.2 Reaktion von 41 mit Isonitrilen zur Darstellung von 1,2,4-azadiphosphol-5-enkomplexen	123
3.3.4.3 Reaktion von 41 mit einem stabilen Silylen zur Darstellung von 1,2,4,3-Azadiphosphasilol-5-enkomplex 196	130
3.3.4.4 Untersuchungen zur Thermolyse von 41 in <i>Abwesenheit</i> von anderen Reagenzien.....	133
3.4 Untersuchungen zur Reaktivität von 2<i>H</i>-Azaphosphirenkomplex 15 gegenüber Isonitrilen	136
3.4.1 Einleitung	136
3.4.1.1 Problemstellung	136
3.4.1.2 Kurze Einführung in die Chemie der 1,3-Azaphosphaallene und 1,3-Azaphosphaallenkomplexe.....	138
3.4.2 Reaktion von 2 <i>H</i> -Azaphosphirenkomplex 15 mit <i>tert</i> -Butylisonitril unter photochemischen und thermischen Bedingungen	143
3.4.3 Reaktion von Komplex 15 mit Cyclohexylisonitril.....	154

3.5 Untersuchungen zur Reaktivität von 15 gegenüber einem stabilen Silylen.....	156
3.5.1 Einleitung	156
3.5.2 Umsetzung von 2 <i>H</i> -Azaphosphirenkomplex 15 mit dem Silylen 119	158
 4 ZUSAMMENFASSUNG	 164
 5 EXPERIMENTELLER TEIL.....	 172
5.1 Allgemeine Arbeitsbedingungen	172
5.1.1 Arbeitstechniken	172
5.1.2 Mess- und Analysemethoden.....	173
5.1.3 Verwendete (käufliche) Chemikalien.....	176
5.1.4 Nach Literaturvorschriften synthetisierte Verbindungen.....	177
5.1.5 Entsorgung.....	177
 5.2 Beschreibung der Experimente und Analyse der Produkte.....	 178
η^1 -{ <i>E</i> -[1,2-Bis(trimethylsilyl)-methylenphosphan- <i>kP</i>]pentacarbonylwolfram(0)} (32).....	18078
Synthese von Trimethylsilylmethyl(hydroxy)phosphankomplex 58 durch gezielte Hydrolyse von 32- R	180
{[3,4-Bis(methoxycarbonyl)-1,4-bis(trimethylsilyl)-2-phosphabuta-1,3-dien- <i>kP</i>]pentacarbonylwolfram(0)}	
(85).....	180
Synthese von {[1,2-Bis(trimethylsilyl)-2-phosphanorbornen- <i>kP</i>]pentacarbonylwolfram(0)} (99).....	181
{[2-Trimethylsilyl-2-phosphanorbornen- <i>kP</i>]pentacarbonylwolfram(0)} (103)	182
Reaktion von 32 mit Tris(<i>n</i> -butyl)phosphan: Synthese von {[Tris(<i>n</i> -butyl)phosphan]pentacarbonyl-wolfram(0)}	
(106a).....	183
Reaktion von 32 mit Tricyclohexylphosphan: Synthese von {[Tricyclohexylphosphan]pentacarbonylwolfram(0)}	
(106b).....	183
Reaktion von 32 mit Tris(dimethylamino)phosphan: Versuchte Synthese von	
{[Tris(dimethylamino)phosphoranylidene-bis(trimethylsilyl)methylphosphan]pentacarbonylwolfram(0)} (110) .	184
Reaktion von 32 mit dem Silylen 119: Versuchte Synthese von {[1-Bis(trimethylsilyl)methyl-2-(<i>N,N'</i> -	
bis(neopentyl)-1,2-phenylendiamino)-phosphasilene- <i>kP</i>]pentacarbonylwolfram(0)} (121)	185
Synthese von {[2-Bis(dimethylisopropylsilyl)methyl-3-phenyl-2 <i>H</i> -azaphosphiren- <i>kP</i>]pentacarbonylwolfram(0)}	
(133).....	185
Synthese von η^1 -{ <i>E</i> -[1,2-Bis(dimethylisopropylsilyl)-methylenphosphan- <i>kP</i>]-pentacarbonylwolfram(0)} (135)	
und η^1 -{ <i>Z</i> -[1,2-Bis(dimethylisopropylsilyl)-methylenphosphan- <i>kP</i>]-pentacarbonylwolfram(0)} (135').....	186
Synthese von {[2,3-Bis(bis(trimethylsilyl)methyl)-4-phenyl-2,3-dihydro-1,2,3-azadiphosphet <i>kP</i> ¹]pentacarbonyl-	
wolfram(0)} (41).....	188
Synthese von {[2,5-Bis(bis(trimethylsilyl)methyl)-4,6-diphenyl-2,5-dihydro-1,3-diaza-2,5-diphosphinin <i>kP</i> ²]-	
pentacarbonylwolfram(0)} (38).....	189
Synthese von {[2,5-Bis(bis(trimethylsilyl)methyl)-4-methyl-6-phenyl-2,5-dihydro-1,3-diaza-2,5-diphosphinin-	
<i>kP</i> ²]pentacarbonylwolfram(0)} (173).....	189

Versuchte Synthese von {[2,5-Bis(bis(trimethylsilyl)methyl-4-(1-piperidino)-6-phenyl-2,5-dihydro-1,3-diaza-2,5-diphosphinin- <i>kP</i> ²)]pentacarbonylwolfram(0)} (175).....	190
Synthese von {[2,5-Bis(bis(trimethylsilyl)methyl-4-dimethylamino-6-phenyl-2,5-dihydro-1,3-diaza-2,5-diphosphinin- <i>kP</i> ²)]pentacarbonylwolfram(0)} (178) und {[2,5-Bis(bis(trimethylsilyl)methyl-3-dimethylamino-6-phenyl-2,5-dihydro-1,4-diaza-2,5-diphosphinin- <i>kP</i> ²)]pentacarbonylwolfram(0)} (179)	191
Synthese von {[2,4-Bis(bis(trimethylsilyl)methyl)-3- <i>tert</i> -butylimino-5-phenyl-1,2,4-azadiphosphol-5-en- <i>kP</i> ²]-pentacarbonyl-wolfram(0)} (182).....	192
Versuchte Synthese von {[2,4-Bis(bis(trimethylsilyl)methyl)-3-cyclohexylimino-5-phenyl-1,2,4-azadiphosphol-5-en- <i>kP</i> ²)]pentacarbonylwolfram(0)} (192).....	193
Synthese von {[2,4-Bis(bis(trimethylsilyl)methyl)-3-(<i>N,N'</i> -bis(neopentyl)-1,2-phenylendiamino)-5-phenyl-1,2,4,3-azadiphosphasilol-5-en- <i>kP</i> ²)]pentacarbonylwolfram(0)} (196)	193
Synthese von { η^1 -[1- <i>tert</i> -Butyl-3-bis(trimethylsilyl)methyl-1-aza-3-phosphaallen- <i>kP</i>)]pentacarbonylwolfram(0)} (216).....	194
Synthese von {[Bis(trimethylsilyl)methyl-cyanophosphan- <i>kP</i>)]pentacarbonylwolfram(0)} (217).....	195
Synthese von Bis(trimethylsilyl)methyl(cyano)phosphan (232)	196
Synthese von { η^1 -[1-Cyclohexyl-3-bis(trimethylsilyl)methyl-1-aza-3-phosphaallen- <i>kP</i>)]pentacarbonylwolfram(0)} (233).....	197
Synthese von {[3-(1-Bis(trimethylsilyl)methyl-2-phenyl-phosphaethen-2-yl- <i>kP</i>)-4,5-bis(<i>N,N'</i> -bis(neopentyl)-1,2-phenylen-diamino)-4,5-disila-1,3-oxazolidin-2-yliden]tetracarbonylwolfram(0)} (242)	197

6 ANHANG..... 199

Verzeichnis häufig verwendeter Abkürzungen und Symbole

R	organischer Rest	h	Stunden
Ar	Aryl-	Min.	Minuten
Ph	Phenyl-	RT	Raumtemperatur
Me	Methyl-	NMR	nuclear magnetic resonance
Et	Ethyl-	δ	chemische Verschiebung
ⁱ Pr	Isopropyl-	ⁿ J _{X,Y}	Kopplungskonstantenbetrag
^t Bu	<i>tert</i> -Butyl-		zwischen den Kernen X und
Np	Neopentyl-		Y über n Bindungen
Pip	1-Piperidino-	ppm	parts per million
Mes	Mesityl (2,4,6-Trimethylphenyl)	Hz	Hz
M	Metall (in chemischen	s	Singulett
	Formeln)/Molekülmasse (im	d	Dublett
	experimentellen Teil)	t	Triplett
[M ⁺]	Molekülradikalkation	m _c	Multiplett (centered)
THF	Tetrahydrofuran	MS	Massenspektrometrie
DMAD	Dimethylacetylen-	EI	Elektronenstoß-Ionisation
	dicarboxylat	CI	Chemische Ionisation
		FAB	fast atom bombardement
g	Gramm	m/z	Masse-Ladungs-Quotient
mmol	Millimol	IR	Infrarot
mL	Milliliter	$\tilde{n}$	Wellenzahl (IR)
cm	Zentimeter	br	broad

1. Einleitung

1.1 Phosphinidene und Phosphinidenkomplexe

Die Existenz von Phosphinidenen¹ RP (**I**) (Abbildung 1), Verbindungen in denen das Phosphoratom nur einen Substituenten aufweist, ist lange Zeit umstritten gewesen, bis Gaspar und Mitarbeiter 1994 das Mesitylphosphiniden in einer Helium-Matrix bei 4K durch ESR-Messungen direkt nachweisen konnten.² Hierdurch wurde der theoretisch vorhergesagte³ Triplett-Grundzustand (**Ia**, Abbildung 1) dieser Teilchen experimentell bestätigt.

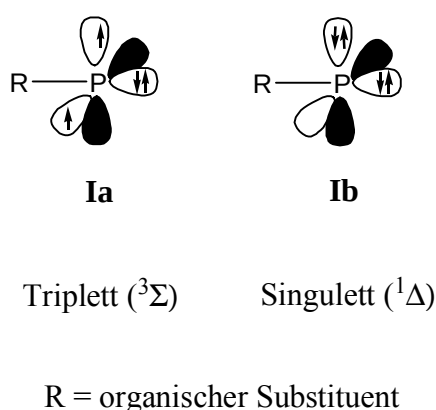


Abbildung 1. Phosphinidene im Triplett- (**Ia**) und Singulett-Zustand (**Ib**).

Wenngleich freie (und stabile) Phosphinidenderivate in kondensierter Phase (unter Normalbedingungen) bis heute nicht bekannt sind, so existieren jedoch einige Beispiele für Phosphiniden-Transferreaktionen, die sich als sehr nützlich in der Phosphorheterocyclenchemie herausgestellt haben.⁴

Wenn Phosphinidene **I** an ein Übergangsmetallkomplexfragment gebunden sind, so werden sie terminale Phosphinidenkomplexe **II** genannt (Abbildung 2). Diese kann man, wie auch die Carbenmetallkomplexe, in zwei Kategorien unterteilen: Die nukleophilen Phosphinidenkomplexe

¹ Andere Namen (nach IUPAC) für Phosphiniden: Phosphanyliden, Phosphandiyl.

² a) X. Li, S. I. Weissman, T.-S. Lin, P. P. Gaspar, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7899; b) Anmerkung: hierzu wurden neulich weitere Untersuchungen durchgeführt, siehe: G. Bucher, M. L. G. Borst, A. W. Ehlers, K. Lammertsma, S. Ceola, M. Huber, D. Grote, W. Sander, *Angew. Chem.* **2005**, *44*, 3289.

³ M. T. Nguyen, M. A. McGinn, A. F. Hegarty, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 2185.

⁴ Übersichtartikel über Phosphinidene und Phosphinidenkomplexe: a) U. Schmidt, *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 535; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, *14*, 523; b) B. Weber, M. Regitz, in: Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie*, Vol. E1, Thieme, Stuttgart, 1982, S. 15; c) F. Mathey, N. H. Tran Huy, A. Marinetti, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 285; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 275; d) F. Mathey, N. H. Tran Huy, A. Marinetti, *Helv. Chim. Acta* **2001**, *84*, 2938; e) K. Lammertsma, *Top. Curr. Chem.* **2003**, *229*, 95.

IIa („Schrock-Typ“), die nach einem Bindungsmodell von Mathey einen Phosphinidenbaustein im Triplett-Grundzustand aufweisen, und die elektrophilen Phosphinidenkomplexe **IIa** („Fischer-Typ“), mit einem Phosphinidenbaustein im Singulett-Grundzustand (Abbildung 2).⁵



Abbildung 2. Bindungsmodell terminaler Phosphinidenkomplexe nach Mathey et al.⁵

Nukleophile Phosphinidenkomplexe weisen eine polare Doppelbindung mit einer *s*- und *p*-artigen Wechselwirkung auf (Abbildung 2). In elektrophilen Phosphinidenkomplexen sind entsprechend dem Modell eine $P \rightarrow M$ *s*-Donation und eine $M \rightarrow P$ *p*-Rückbindung in **IIb** vorhanden.

Durch Variation des Ligandenmusters und des Metallzentrums lässt sich die Reaktivität der terminalen Phosphinidenkomplexe von nukleophil bis elektrophil durchstimmen, was auch durch DFT-Rechnungen analysiert wurde.⁶ Diese theoretischen Ergebnisse zeigten, dass Liganden in *trans*-Stellung mit starken *s*-Donoreigenschaften die Elektronendichte am Phosphoratom erhöhen, das *p*^{*}-Orbital anheben und dadurch die Nukleophilie des Phosphorzentrums des Phosphinidenkomplexes steigern. Im Unterschied dazu erniedrigen Liganden in *trans*-Stellung mit starken *p*-Akzeptoreigenschaften die Elektronendichte am Phosphoratom, stabilisieren somit das *p*^{*}-Orbital und erhöhen so die Elektrophilie des Phosphorzentrums des Phosphinidenkomplexes.⁶

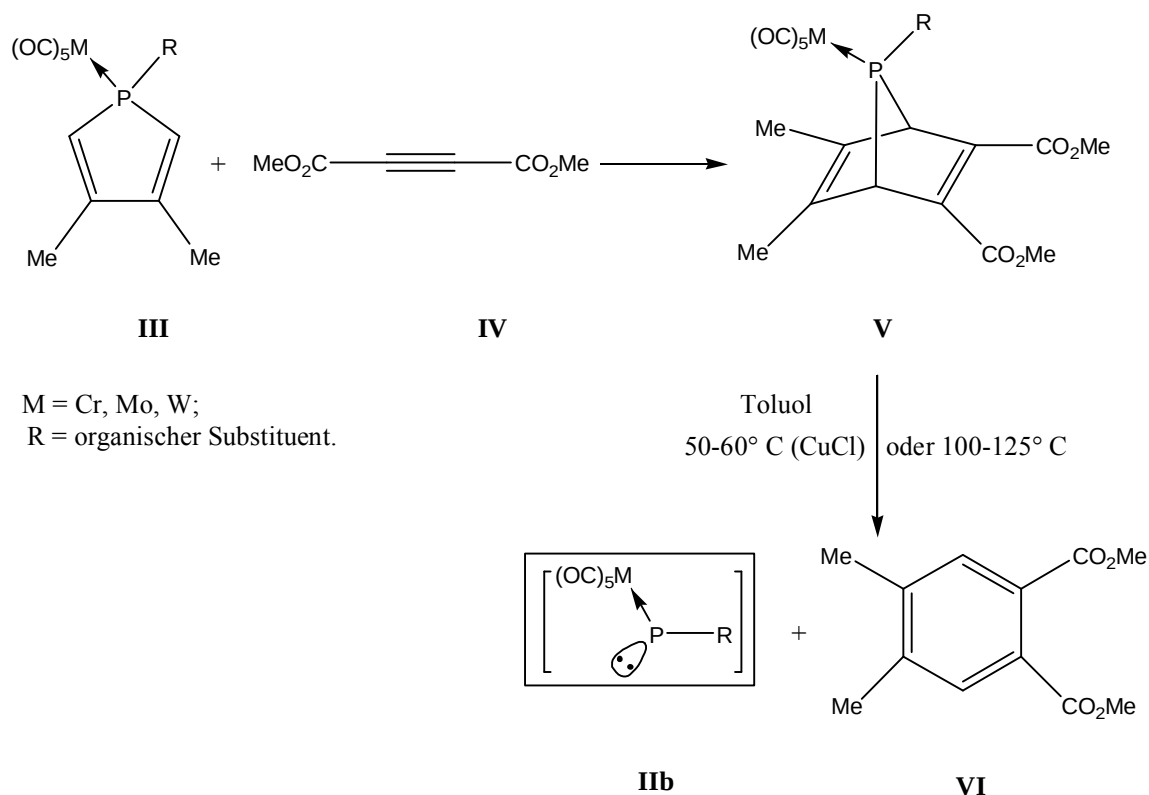
Im Weiteren wird sich die Diskussion über Phosphinidenkomplexe auf elektrophile Vertreter des Typs **IIb** beschränken.

⁵ G. Frison, F. Mathey, A. Sevin, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 570, 225.

⁶ A. W. Ehlers, E. J. Baerends, K. Lammertsma, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 2831.

1.1.1 Erzeugung elektrophiler terminaler Phosphinidenkomplexe

Eine sehr vielseitige und synthetisch bedeutende Route zur Generierung von elektrophilen Phosphinidenkomplexen ist die Thermolyse von 7-Phosphabicyclo-[2.2.1]-hepta-2,5-dien-komplexen **V** (7-Phosphanorbornadienkomplexe).⁷ Diese Vorstufen können in guter Ausbeute aus 1*H*-Phospholkomplexen **III** und Acetylendicarbonsäuredimethylester **IV** (DMAD) synthetisiert werden,⁵ und gestatten grundsätzlich die Einführung funktioneller Substituenten am Phosphor (Schema 1). In diesen, wie auch in allen hiernach beschriebenen Beispielen, müssen diese Phosphinidenkomplexe jedoch abgefangen werden, d. h. sie waren bislang nicht isolierbar.

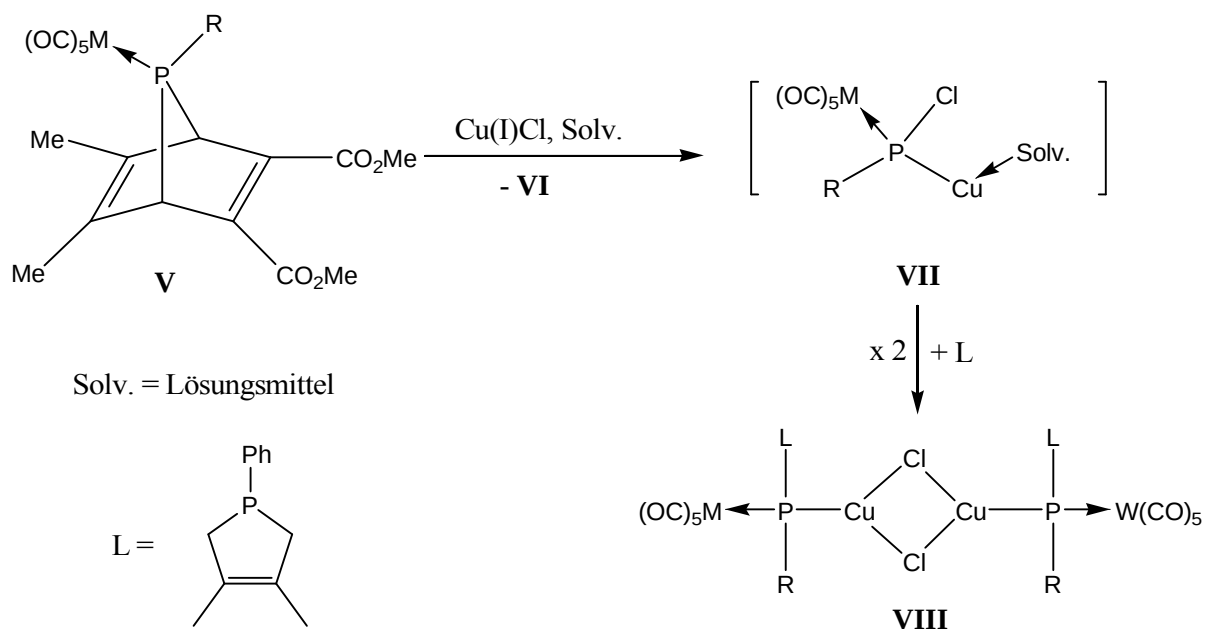


Schema 1. Synthese von 7-Phosphanorbornadienkomplexen und deren thermische Zersetzung in Lösung zu transienten Phosphinidenkomplexen **IIb** und dem Benzolderivat **VI**.⁷

Die Generierung der Phosphinidenkomplexe **IIb** kann thermisch bei 100-125 °C stattfinden; wählt man Cu(I)Cl als Katalysator, so kann die Aktivierungsenergie für die thermische Zersetzung von

⁷ a) A. Marinetti, F. Mathey, J. Fischer, A. Mitschler, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 667; b) A. Marinetti, F. Mathey, J. Fischer, A. Mitschler, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 4484.

V mit 18.7 kcal/mol⁸ und somit die Temperatur auf ca. 50-60 °C abgesenkt werden.⁹ Wie Lammertsma *et al.* jüngst zeigen konnten, tritt hierbei vermutlich **VII** als neues, nicht nachgewiesenes Intermediat auf, das in Dimerform **VIII** isoliert werden konnte (Schema 2).¹⁰



Schema 2. Vorgeschlagener Reaktionsverlauf der thermischen Zersetzung von **V** in Anwesenheit von Cu(I)Cl am Beispiel der Reaktion von **V** mit einem Phospholen.¹⁰

Eine zweite mögliche Route zur Generierung elektrophiler Phosphinidenkomplexe ist die Thermolyse von 2*H*-Azaphosphirenkomplexen **IX** in toluolischer Lösung¹¹ (Schema 3), wobei diese so schon ab ca. 50 °C erzeugt werden können.¹² Vorteile dieser Methode gegenüber der von Mathey sind die Verwendbarkeit von Derivaten mit sperrigen *P*-Substituenten und die deutlich niedrigere Zersetzungstemperatur der 2*H*-Azaphosphirenkomplexe. Als synthetisch von Nachteil erweist sich bei dieser Methode die geringe Variabilität des *P*-Substituenten.

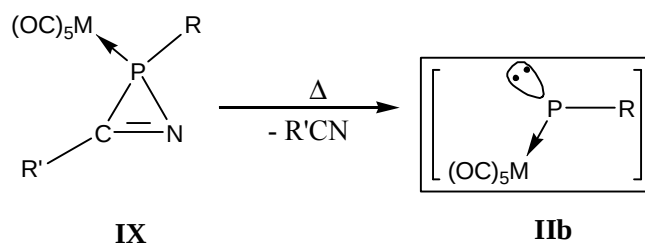
⁸ M. J. van Eis, T. Nijbacker, F. J. J. de Kanter, W. H. de Wolf, K. Lammertsma, F. Bickelhaupt, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3033.

⁹ A. Marinetti, F. Mathey, *Organometallics* **1984**, *3*, 456.

¹⁰ a) M. J. M. Vlaar, F. J. J. de Kanter, M. Schakel, M. Lutz, A. L. Spek, K. Lammertsma, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617-618*, 311; b) K. Lammertsma, A. W. Ehlers, M. L. McKee, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14750.

¹¹ R. Streubel, A. Kusenberg, J. Jeske, P. G. Jones, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2564; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 2427.

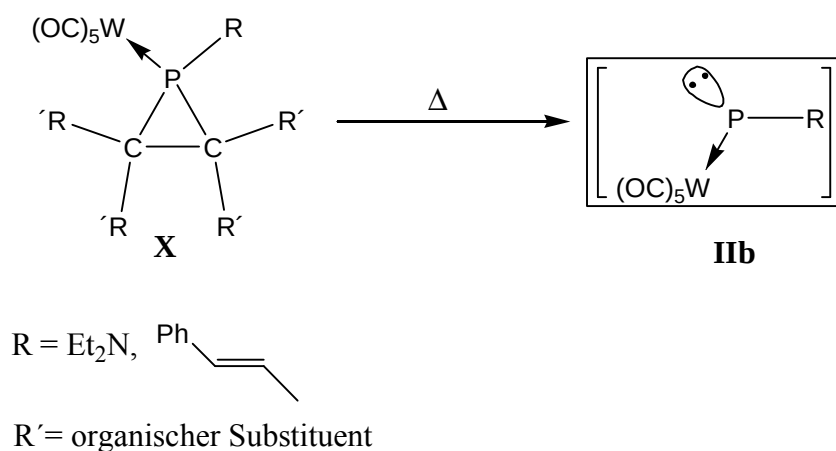
¹² R. Streubel, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *227*, 175.



M = Cr, Mo, W;
 R = $CH(SiMe_3)_2$, 2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadienyl (Cp^*);
 R' = aromatischer Substituent

Schema 3. Generierung von Phosphinidenkomplexen aus 2H-Azaphosphirenkomplexen.¹²

Weiterhin wurden auch Phosphirankomplexe **X** erfolgreich als Precursoren für die Generierung elektrophiler Phosphinidenkomplexe genutzt, wodurch Aminophosphinidenkomplexe¹³ oder Allylphosphinidenkomplexe¹⁴ erzeugt werden konnten (Schema 4).



Schema 4. Phosphirankomplexe als Precursoren für elektrophile Phosphinidenkomplexe.^{13, 14}

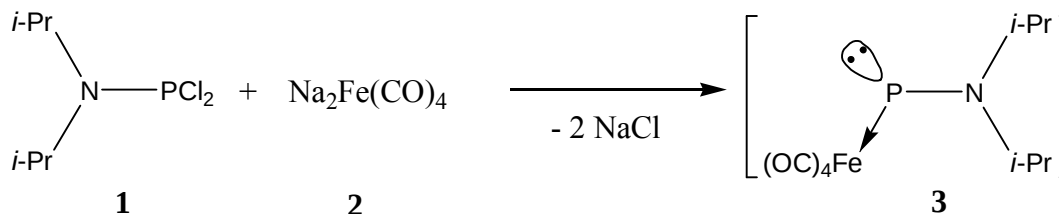
Als vierte Route zur Generierung von Phosphinidenkomplexen ist die Tieftemperaturmethode von Lammertsma und Mitarbeitern zu nennen. Hierbei wird das Diisopropylaminodichlorphosphan **1** mit $Na_2Fe(CO)_4$ bei tiefer Temperatur zum Phosphiniden-Eisenkomplex **3** umgesetzt (Schema 5), und die Bildung von **3** durch Abfangreaktionen mit Allenen und Alkinen nachgewiesen.¹⁵

¹³ F. Mercier, B. Deschamps, F. Mathey, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 9098.

¹⁴ A. Marinetti, L. Ricard, F. Mathey, *Synthesis* **1992**, 157.

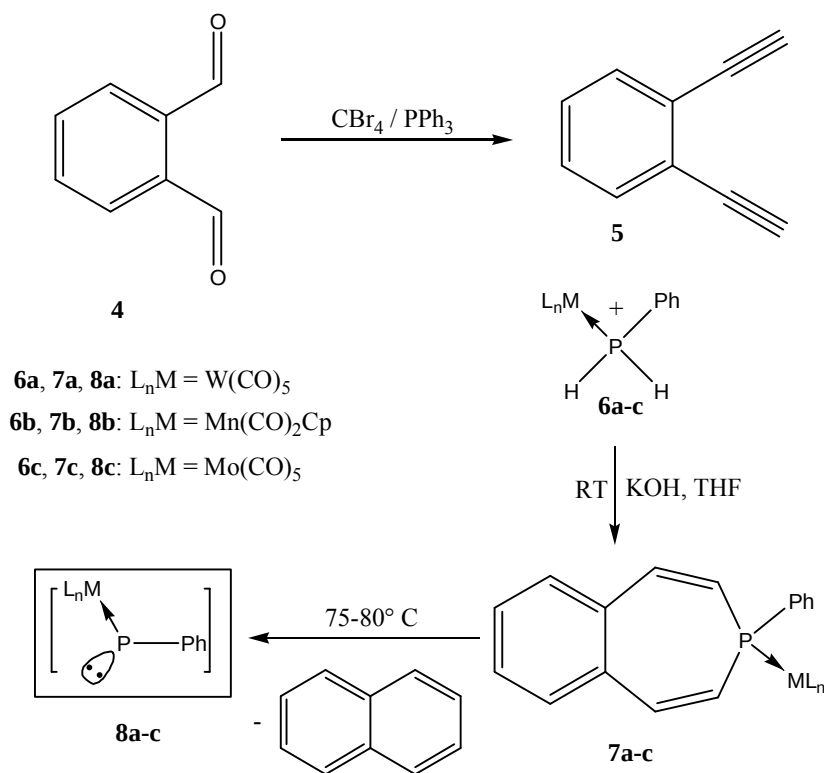
¹⁵ J. B. M. Wit, G. T. van Eijkel, F. J. J. de Kanter, M. Schakel, A. W. Ehlers, M. Lutz, A. L. Spek, K. Lammertsma, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2716; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2596.

Anscheinend hat **3** eine geringere Elektrophilie als die $M(CO)_5$ -Analoge ($M = Cr, Mo, W$) und reagiert daher nicht mit Alkenen.¹⁶



Schema 5. Generierung eines Aminophosphiniden-Eisenkomplexes.¹⁵

Erst kürzlich wurde von Lammertsma und Mitarbeitern¹⁷ mit Benzophosphepinkomplexen eine neue Klasse von Phosphiniden-Precursoren vorgestellt, wobei die einfache Synthese und die verhältnismäßig milden Bedingungen (75-85 °C), die für die Erzeugung der entsprechenden Phosphinidenkomplexe benötigt werden, als Vorteile zu nennen sind (Schema 6).



Schema 6. Synthese von Benzophosphepinkomplexen **7a-c** und deren thermische Zersetzung zu Phosphinidenkomplexen.¹⁷

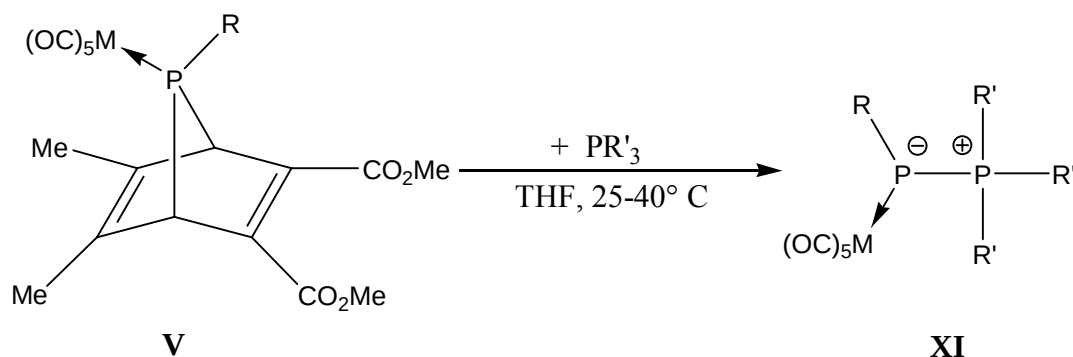
¹⁶ J. B. M. Wit, G.T. van Eijkel, M. Schakel, K. Lammertsma, *Tetrahedron* **2000**, 56, 137.

¹⁷ M. L. G. Borst, R. E. Bulo, C. W. Winkel, D. J. Gibney, A. W. Ehlers, M. Schakel, M. Lutz, A. L. Spek, K. Lammertsma, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 5800.

1.1.2 Reaktivität elektrophiler terminaler Phosphinidenkomplexe

1.1.2.1 Adduktbildung

Wie nach dem Bindungsmodell (Abbildung 2) dieser elektrophilen Spezies zu erwarten ist, bilden Komplexe $[\text{RP-M}(\text{CO})_5]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) Addukte mit Lewis-Basen, wobei die Addukte mit Trialkyl- oder Triarylphosphanen isoliert wurden (Phosphoranylidenphosphankomplexe **XI**, Schema 7).^{18,19} Eine gedehnte P-P-Doppelbindung¹⁹ und ein kleiner $^1\text{J}_{\text{W,P}}$ -Kopplungskonstantenbetrag stehen mit einer zwitterionischen Struktur von **XI** im Einklang (Schema 7), wie z. B. im Falle von $(\text{OC})_5\text{W}(\text{EtO}_2\text{C})\text{P}^--\text{P}^+(\text{Et})_3$: 2.156 Å, 107.4 Hz.¹⁹



$\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}, \text{CO}_2\text{Et}, \text{allyl}$
 $\text{R}' = \text{Et}, n\text{-Bu}$

Schema 7. Synthese von Phosphoranylidenphosphankomplexen nach Le Floch *et al.*^{18,19}

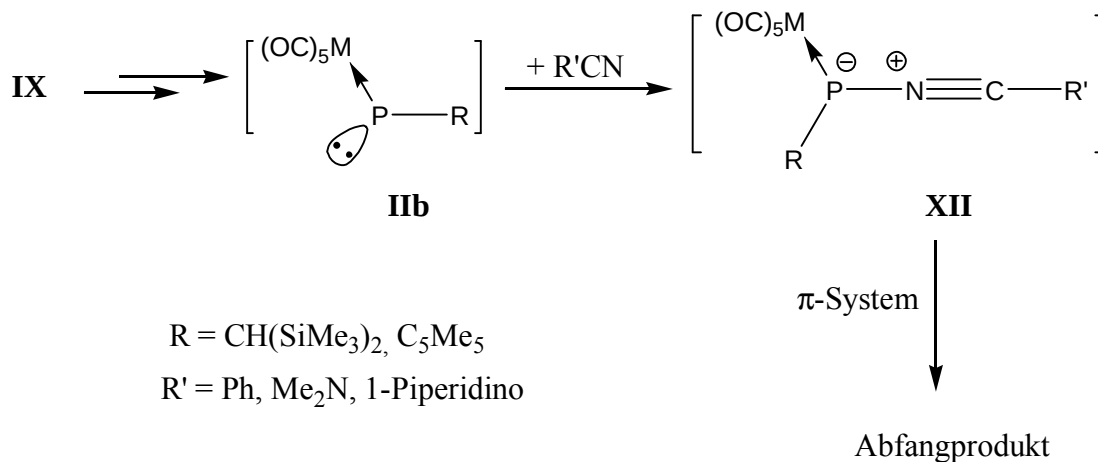
Streubel *et al.* stellten labile Addukte elektrophiler Phosphinidenkomplexe mit Nitrilen dar (Nitriliumphosphanylidkomplexe (**XII**), Schema 8), die *in situ* durch Cycloadditionsreaktionen mit unterschiedlichen π -Systemen (wie zum Beispiel Alkinen, Nitrilen, Phosphaalkinen) abgefangen und so nachgewiesen werden konnten.²⁰ *Ab initio* Untersuchungen an $[\text{HC}\equiv\text{N}-$

¹⁸ F. Mathey, A. Marinetti, S. Bauer, P. Le Floch, *Pure and Appl. Chem.* **1991**, 63, 855.

¹⁹ P. Le Floch, A. Marinetti, L. Ricard, F. Mathey, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 2407.

²⁰ R. Streubel, *Top. Curr. Chem.* **2003**, 223, 92.

$\text{P(H)W(CO)}_5]$ (B3LYP/6-31g(d) + Nullpunktskorrektur)²¹ zeigen eine fast lineare C-N-P-Anordnung und eine lange P-N-Bindung, die als schwach angesehen werden kann.



Schema 8. Generierung und Abfangreaktionen von Nitriliumphosphanidylidkomplexen.²⁰

1.1.2.2 Insertionsreaktionen

Präparativ besonders interessant sind Insertionsreaktionen, die in C-H-Bindungen erfolgen. Das erste Beispiel einer *intramolekularen* C-H-Insertion eines Phosphinidenkomplexes wurde von Cowley und Mitarbeitern berichtet (Schema 9).²² Mathey und Mitarbeiter stellten das erste Beispiel einer *intermolekularen* C-H-Insertion vor, wobei die Reaktion eines Phosphinidenkomplexes mit Ferrocen beschrieben wurde (Schema 9).²³

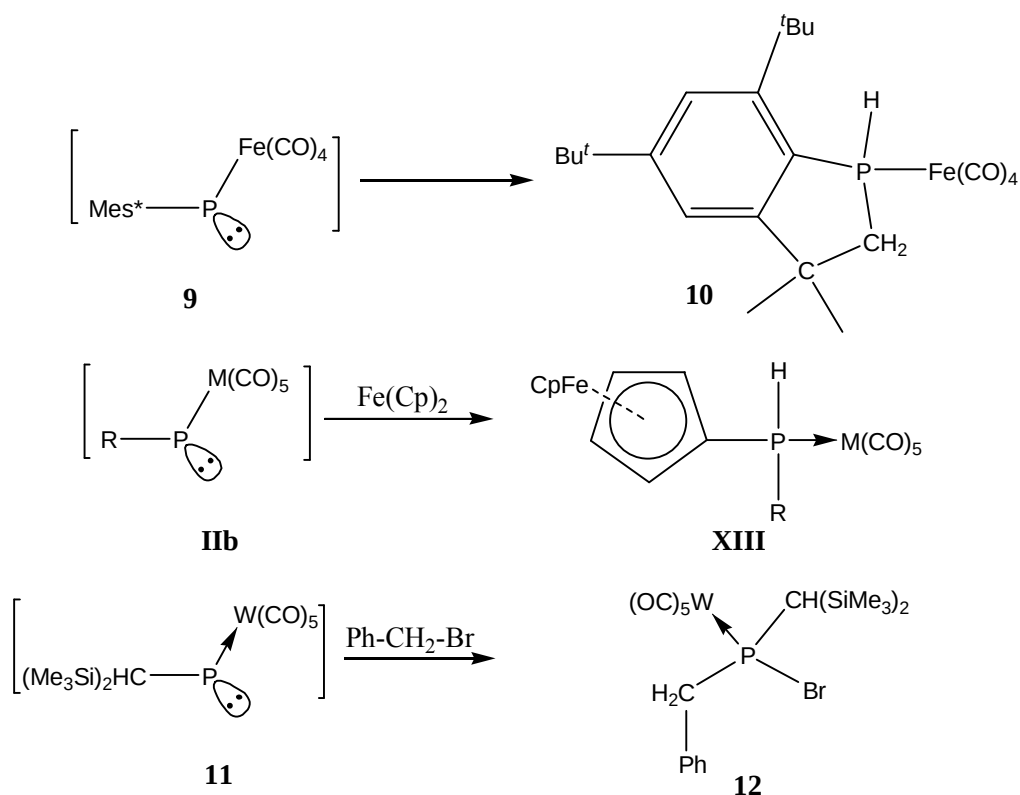
Jüngst berichteten Streubel und Mitarbeiter erstmalig über Insertionsreaktionen des transienten elektrophilen Phosphinidenkomplexes **11** in C-Halogen-Bindungen (Schema 9).²⁴

²¹ S. Grigoleit, A. Aljah, A. B. Rozhenko, R. Streubel, W. W. Schoeller, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 643-644, 223.

²² D. H. Champion, A. H. Cowley, *Polyhedron*, **1985**, 4, 1791.

²³ J. Svara, F. Mathey, *Organometallics* **1986**, 5, 1159.

²⁴ a) A. A. Khan, C. Wismach, P. G. Jones, R. Streubel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2003**, 2892; b) A. A. Khan, C. Wismach, P. G. Jones, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2003**, 12, 2483.



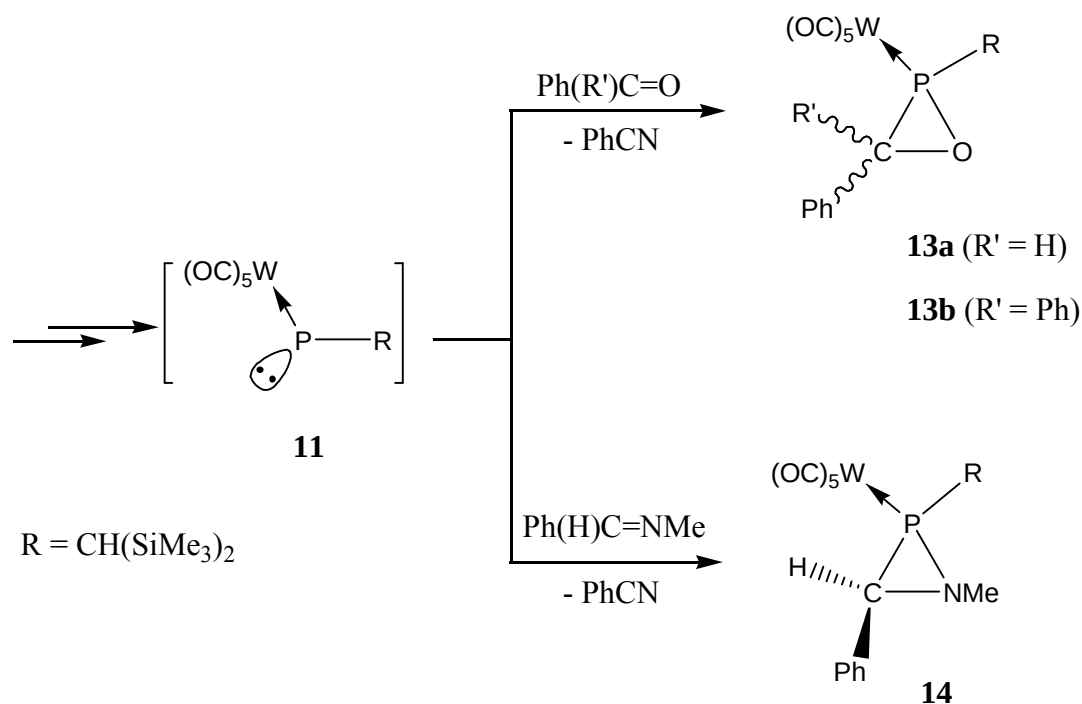
Schema 9. Insertionsreaktionen von transienten elektrophilen Phosphinidenkomplexen.²²⁻²⁴

1.1.2.3 Cycloadditionsreaktionen

Eine der am besten untersuchten Reaktionen ist jedoch die [2+1]-Cycloadditionsreaktion von elektrophilen Phosphinidenkomplexen mit Olefinen, wobei die Bildung von Phosphirankomplexen unter Retention der Konfiguration an der C-C-Bindung erfolgt; der letzte Befund verweist auf konzertierte Reaktionen.^{4d,e}

Später wurde auch gezeigt, dass sperrig substituierte terminale elektrophile Phosphinidenkomplexe, wie zum Beispiel der Bis(trimethylsilyl)methyl-substituierte Phosphinidenkomplex **11**, mit Aldehyden und Ketonen unter Bildung von Oxaphosphirankomplexen reagieren (Schema 10).^{11,12,25}

²⁵ R. Streubel, A. Ostrowski, H. Wilkens, F. Ruthe, J. Jeske, P. G. Jones, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 409; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, 36, 378.



Schema 10. [2+1]-Cycloadditionsreaktionen des elektrophilen terminalen Phosphinidenkomplexes **11** mit heteroatomaren Doppelbindungssystemen.^{12,25}

Derselbe Komplex **11** reagiert auch mit einem Imin oder Thioketon zu den erwarteten Azaphosphiridin-²⁶ und Thiaphosphiran-Ringsystemen,^{12,26} im letzteren Fall schließt sich jedoch eine spontane Dekomplexierung an.²⁶ Mathey und Mitarbeiter fanden, dass, wenn der Substituent am Phosphor nicht sperrig genug ist, man aus Reaktionen mit Iminen vier- und fünfgliedrige Heterocyclenkomplexe erhält, die wahrscheinlich durch Insertion des Phosphinidenkomplexes in die am Anfang gebildeten Azaphosphiridinkomplexe oder durch andere Ringerweiterungsreaktionen entstehen.²⁷

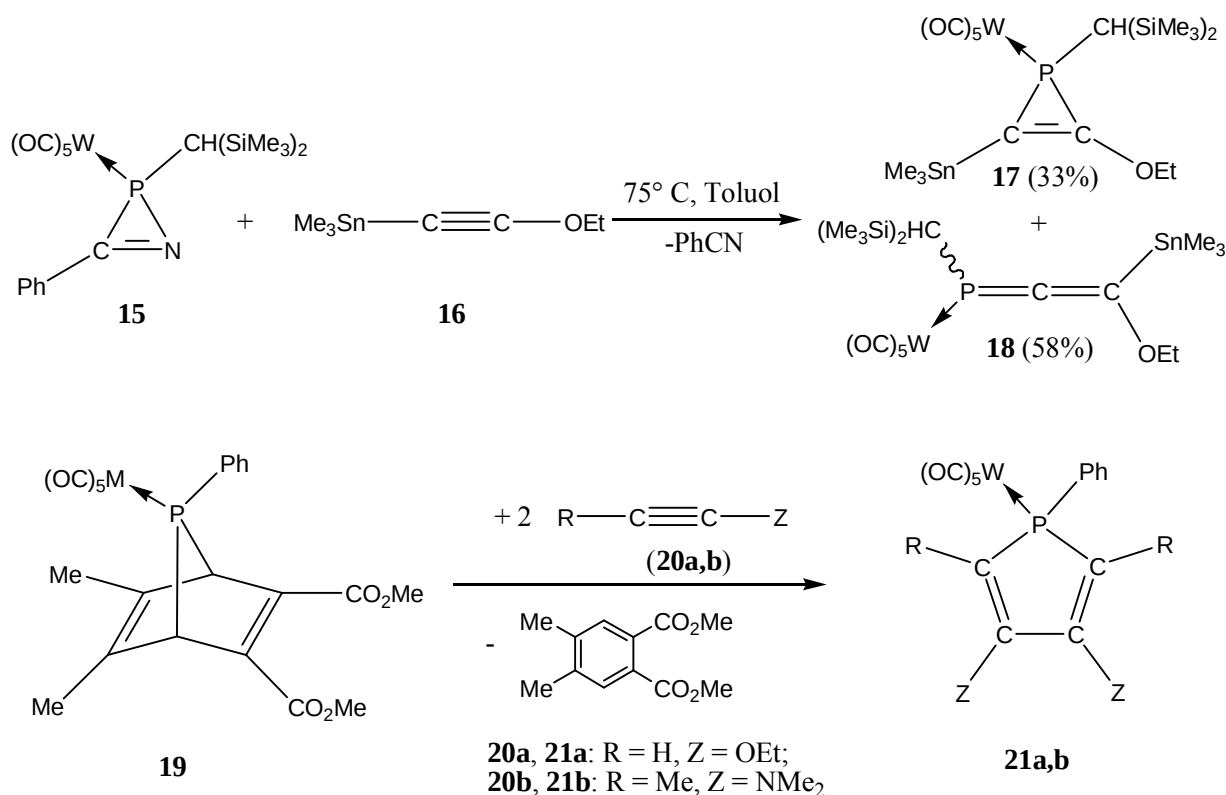
Ebenfalls sehr gut untersucht sind Reaktionen der elektrophilen Phosphinidenkomplexe mit Alkinen.⁶ Die Cycloaddition mit Alkinen stellt einen sehr guten Zugang zu 1*H*-Phosphirenkomplexen dar. Eine ganze Reihe von Alkinen wurde in diesem Sinne erfolgreich eingesetzt: Acetylen, mono- und bisubstituierte, elektronenreiche oder elektronenarme Alkine.^{6,28} Stark polare Alkine, die über gute π -Donoren verfügen, gehen keine [2+1]-

²⁶ R. Streubel, C. Neumann, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1999**, 499.

²⁷ N. H. Tran Huy, L. Ricard, F. Mathey, *Heteroatom Chem.* **1998**, 9, 597.

²⁸ a) B. Deschamps, F. Mathey, *Synthesis* **1995**, 941; b) A. Marinetti, F. Mathey, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 4700; c) A. Ostrowski, J. Jeske, P. G. Jones, R. Streubel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 2507; d) A. Ostrowski, J. Jeske, F. Ruthe, P. G. Jones, R. Streubel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 1897; e) R. Streubel, H. Wilkens, F. Ruthe, P. G. Jones, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 102; f) H. Wilkens, R. Streubel, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1999**, 147, 429.

Cycloadditionsreaktionen mit elektrophilen terminalen Phosphinidenkomplexen ein. So reagiert zum Beispiel der aus **15** *in situ* erzeugte elektrophile terminale Phosphinidenkomplex **11** mit $\text{Me}_3\text{Sn}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{OEt}$ (**16**) in einer [2+1]-Cycloaddition zum erwarteten Phosphirenkomplex **17**, aber auch zum Phosphaallenkomplex **18** (Schema 11), der das Hauptprodukt der Reaktion darstellt (58%); seine Bildung wurde auf ein zwitterionisches Intermediat zurückgeführt.²⁹ Mathey und Mitarbeiter zeigten, dass Amino- oder Alkoxy-substituierte Alkine mit elektrophilen terminalen Phosphinidenkomplexen zu Phospholkomplexen **21a,b** reagieren, was möglicherweise auch durch die oben genannte Hypothese erklärt werden kann (Schema 11).³⁰



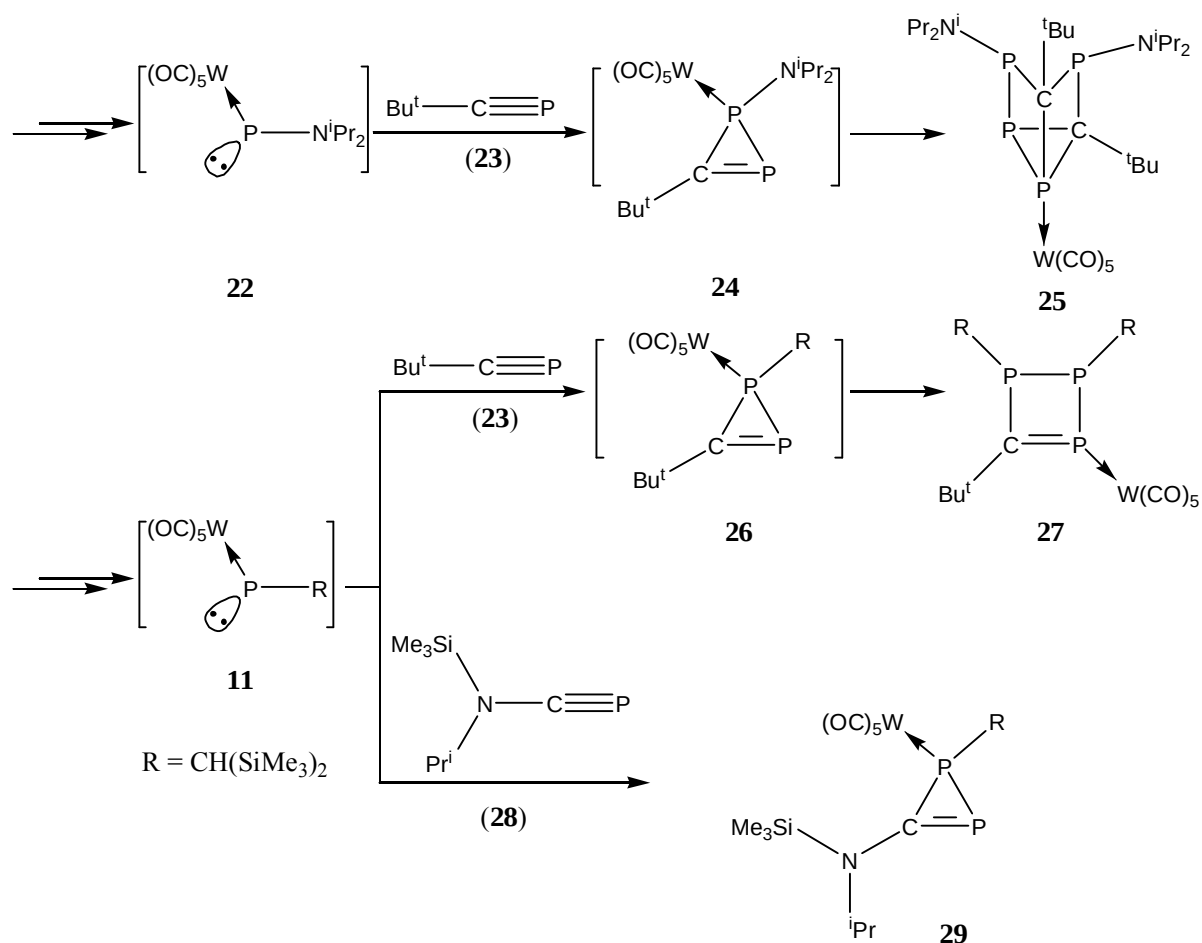
Schema 11. Reaktionen von elektrophilen terminalen Phosphinidenkomplexen mit elektronenreichen, polarisierten Alkinen.^{29,30}

[2+1]-Cycloadditionsreaktionen finden auch mit heteroatomaren Dreifachbindungssystemen, wie zum Beispiel mit Phosphaalkinen, statt. So reagiert beispielsweise der Aminophosphinidenkomplex **22** mit *tert*-Butylphosphaalkin **23** zum instabilen 1*H*-Diphosphirenkomplex **24**, der auf

²⁹ R. Streubel, H. Wilkens, P. G. Jones, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1998**, 1761.

³⁰ N. H. Tran Huy, F. Mathey, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1990**, 47, 477.

einem unbekannten Weg zur Käfigverbindung **25** weiterreagiert (Schema 12).³¹ Ebenso entsteht ein instabiler 1*H*-Diphosphirenkomplex **26** aus der Reaktion des Bis(trimethylsilyl)methyl-substituierten Phosphinidenkomplexes **11** mit *tert*-Butylphosphaalkin; hierbei ist jedoch das Endprodukt der 2,3-Dihydro-1,2,3-triphosphetkomplex **27**, der wahrscheinlich durch Insertion des Phosphinidenkomplexes in die P-P-Bindung des instabilen 1*H*-Diphosphirenkomplexes **26** entsteht (Schema 12).³² Mit einem geeignet substituierten Phosphaalkin kann jedoch der entsprechende 1*H*-Diphosphirenkomplex **29** dargestellt und isoliert werden (Schema 12).³³



Schema 12. Reaktionen terminaler elektrophiler Phosphinidenkomplexe mit Phosphaalkinen.³¹⁻³³

³¹ F. Mercier, L. Ricard, F. Mathey, M. Regitz, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1305.

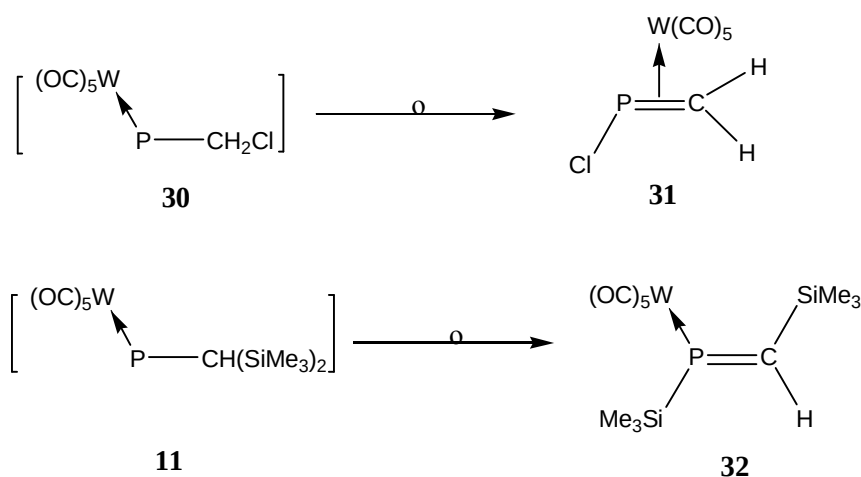
³² R. Streubel, L. Ernst, J. Jeske, P. G. Jones, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 2113.

³³ a) N. H. Tran Huy, J. Fischer, F. Mathey, *Organometallics* **1988**, 7, 240; b) R. Streubel, U. Schiemann, P. G. Jones, J. Grunenberg, D. Gudat, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 2531; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2471.

1.1.2.4 Umlagerungsreaktionen

Im Allgemeinen dimerisieren elektrophile Phosphinidenkomplexe in Abwesenheit von Abfangreagenzien oder bilden cyclische Oligomere (in der Regel Trimere und Tetramere).³⁴ Wenn die Phosphinidenkomplexe jedoch durch einen π -Donor Substituenten elektronisch stabilisiert oder die Substituenten am Phosphor sperriger werden, findet keine Dimerisierung bzw. Cyclooligomerisierung mehr statt. Stattdessen lagert, wie im Falle des Chlormethyl-substituierten Phosphinidenkomplexes **30**, dieser in eine stabilere Verbindung, den η^2 -P-Cl-substituierten Phosphaalkenkomplex **31**, um (Schema 13).³⁵

Von einer Umlagerung eines elektrophilen terminalen Phosphinidenkomplexes wurde auch von H. Wilkens in seiner Dissertation berichtet: Der Bis(trimethylsilyl)methyl-substituierte Phosphinidenkomplex **11** lagert – in Abwesenheit von Abfangreagenzien – in den stabileren P-Silyl-substituierten Phosphaalkenkomplex **32** um (Schema 13); dieser konnte jedoch nicht rein erhalten werden. Im Unterschied zu Komplex **31**, weist **32** jedoch eine η^1 -Koordination auf.^{36,37}



Schema 13. Umlagerung von Phosphinidenkomplexen in Phosphaalkenkomplexe.³⁵⁻³⁷

³⁴ a) A. Marinetti, C. Charrier, F. Mathey, J. Fischer, *Organometallics* **1985**, *4*, 2134; b) N. H. Tran Huy, Y. Ynubushi, L. Ricard, F. Mathey, *Organometallics* **1997**, *16*, 2506.

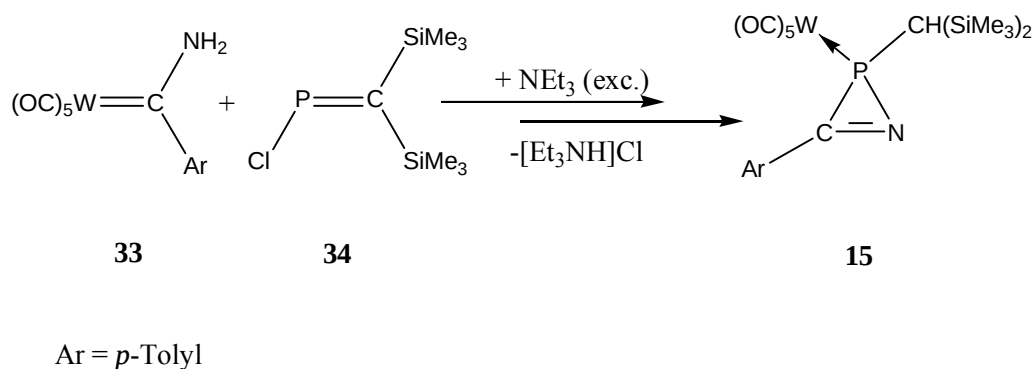
³⁵ a) B. Deschamps, F. Mathey, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1010; b) B. Deschamps, F. Mathey, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *354*, 83.

³⁶ H. Wilkens, *Dissertation*, Technische Universität Braunschweig **2000**.

³⁷ a) E. Ionescu, H. Wilkens, R. Streubel, *Organosilicon Chemistry VI. From Molecules to Materials*, Wiley-VCH, Weinheim, N. Auner, J. Weiss (Ed.), im Druck; b) E. Ionescu, G. von Frantzius, H. Wilkens, L. Ernst, R. Streubel, Manuskript in Vorbereitung.

1.2 Ungesättigte N,P-Heterocyclenkomplexe unterschiedlicher Ringgröße

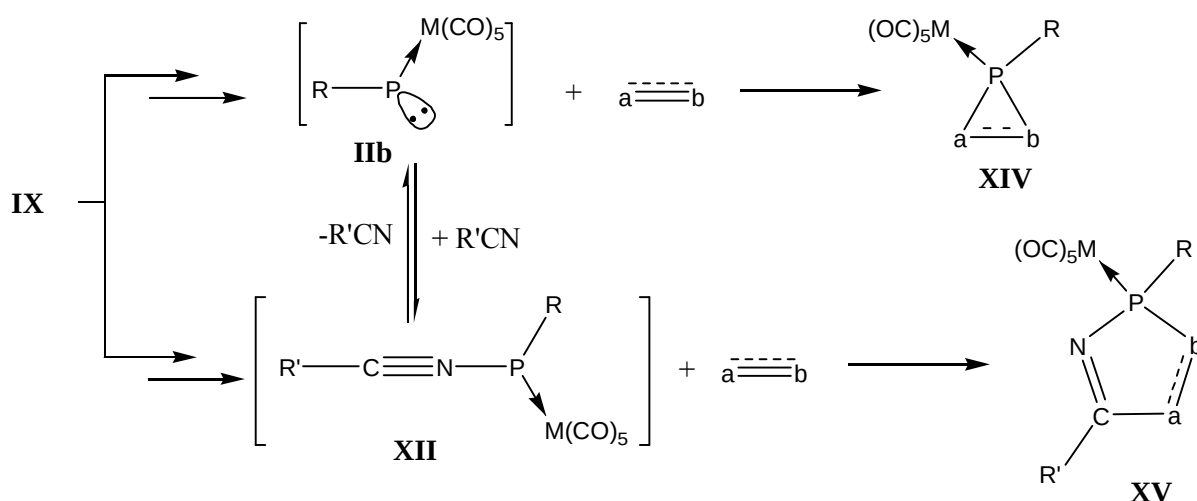
1994 stellten Streubel *et al.* zum ersten Mal die Synthese eines 2*H*-Azaphosphirenkomplexes vor,³⁸ wobei sie von dem Aminocarbenkomplex **33** und Bis(trimethylsilyl)methylenchlorphosphan **34** ausgingen und Triethylamin als Hilfsbase verwendeten (Schema 14).



Schema 14. Synthese eines ersten 2*H*-Azaphosphirenkomplexes (**15**).³⁸

Wie spätere Untersuchungen zur Reaktivität dieser neuen Verbindungsklasse ergaben, führt die thermische (oder photochemische) Belastung von 2*H*-Azaphosphirenkomplexen zu zwei hochreaktiven Spezies, einem Phosphinidenkomplex **IIb** und einem Nitriliumphosphan-ylidkomplex **XII**, die beide mit verschiedenen π -Systemen abgefangen und so nachgewiesen werden konnten (Schema 15).^{12,20}

³⁸ a) R. Streubel, J. Jeske, P. G. Jones, R. Herbst-Irmer, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 115; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 80; b) R. Streubel, A. Kusenber, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1994**, 93-94, 281.



$\text{R} = \text{CH}(\text{SiMe}_3)_2, \text{Cp}^*$

$\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$

$\text{a} \equiv \text{b} = \text{Doppel- oder Dreifachbindungssystem}$

Schema 15. Abfangreaktionen von **IIb** und **XII**.^{12,20}

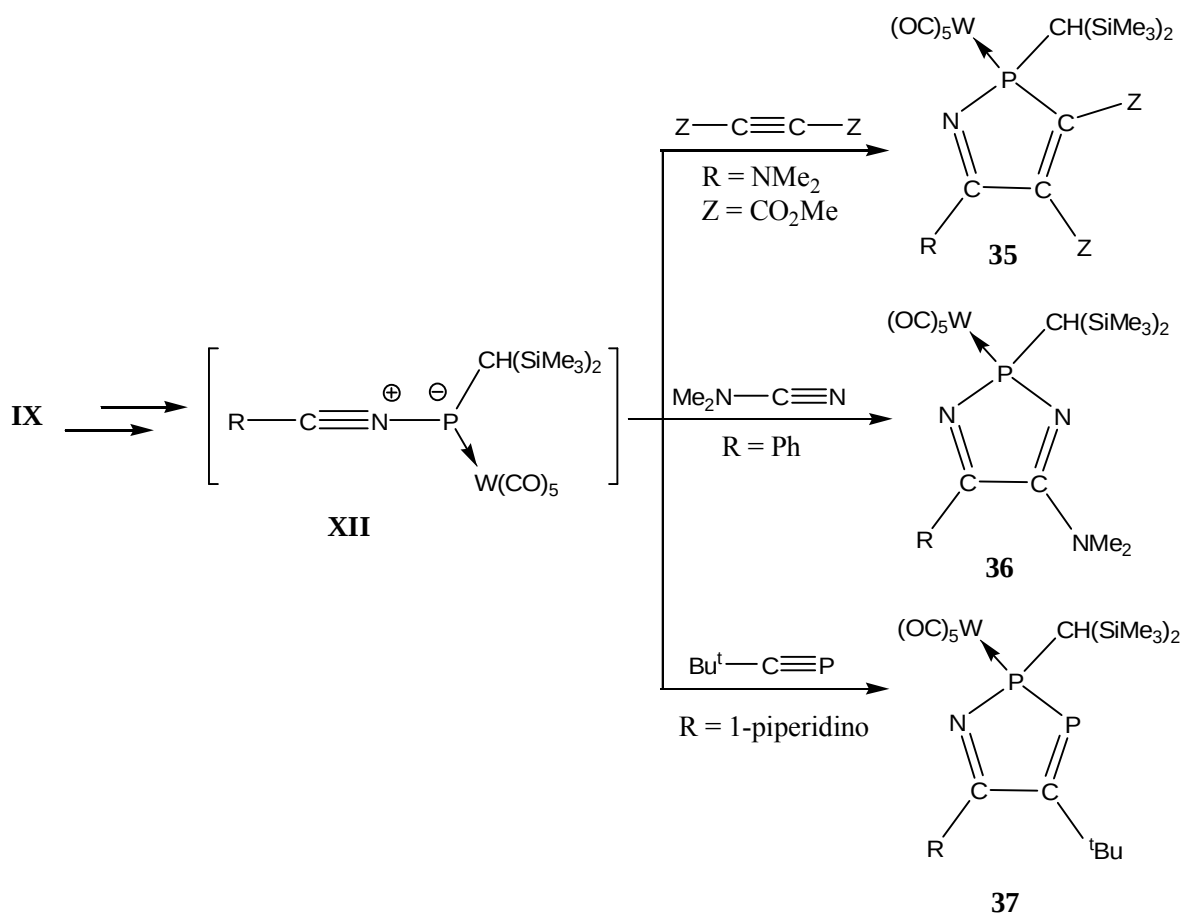
Abfangreaktionen der Nitriliumphosphanylidenkomplexe **XII** mit π -Systemen wurden als neue präparative Methode für die Synthese neuartiger fünfgliedriger N,P-Heterocyclenkomplexe in den Folgejahren etabliert.²⁰ Auf diese Weise, d.h. durch Reaktionen von **XII** mit Alkinen, Nitrilen bzw. Phosphaalkinen (Schema 16), wurden erstmalig 2*H*-1,2-Azaphosphholkomplexe,³⁹ 2*H*-1,3,2-Diazaphosphholkomplexe⁴⁰ und 2*H*-1,2,3-Azadiphosphholkomplexe⁴¹ synthetisiert.

Überraschenderweise haben erste Untersuchungen zur Thermolyse eines 2*H*-Azaphosphirenkomplexes *in Abwesenheit* von Abfangreagenzien gezeigt, dass 2*H*-Azaphosphirenkomplexe auch ohne zusätzliche Reaktionspartner interessante Synthesebausteine in der N,P-Heterocyclenchemie darstellen.³⁶

³⁹ H. Wilkens, F. Ruthe, P. G. Jones, R. Streubel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1998**, 1529.

⁴⁰ H. Wilkens, J. Jeske, P. G. Jones, R. Streubel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1997**, 2317.

⁴¹ G. N. Clocke, P. B. Hitchcock, U. Schiemann, R. Streubel, J. F. Nixon, D. J. Wilson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2000**, 1659.



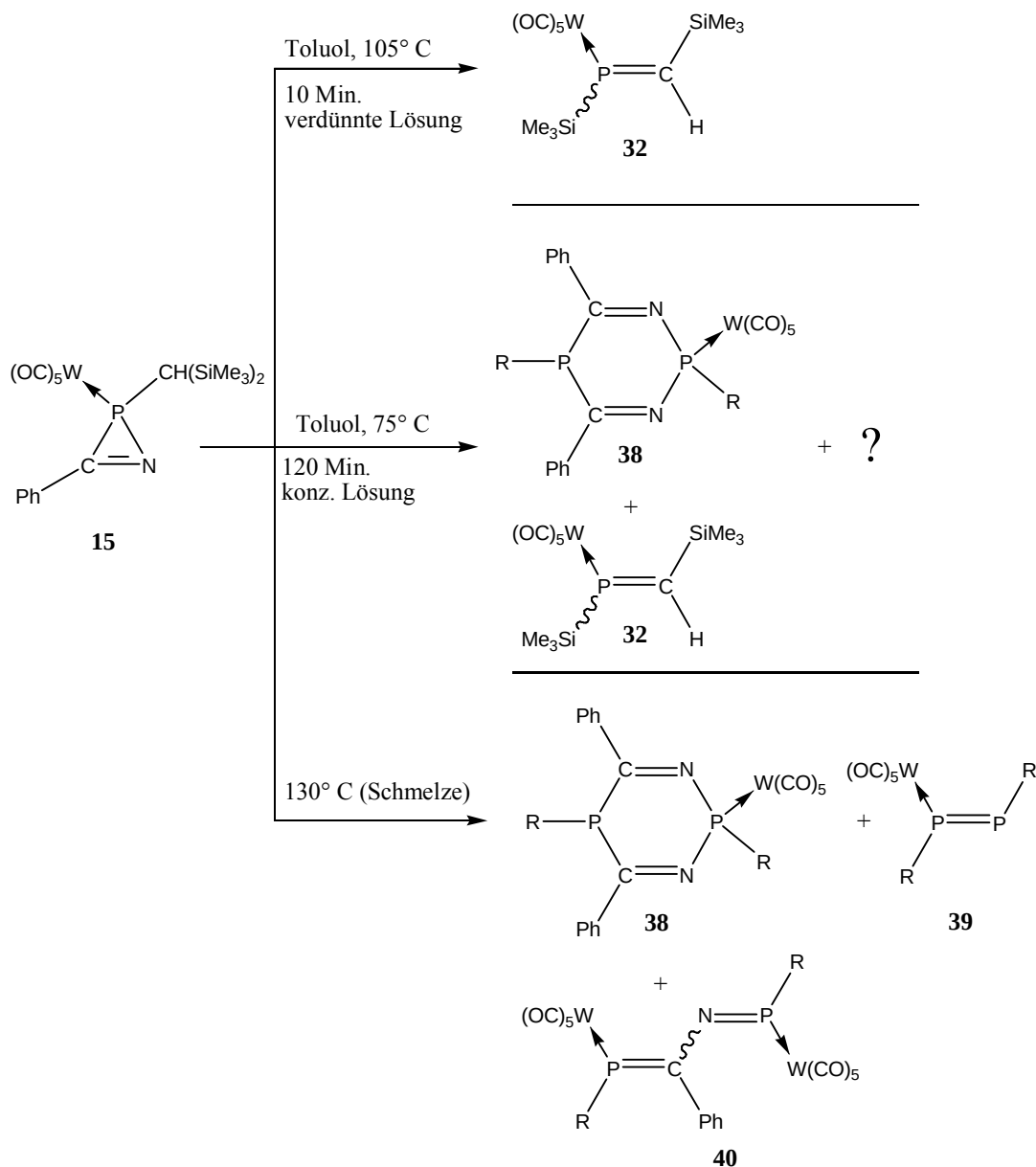
Schema 16. Abfangreaktionen von Nitriliumphosphanylidkomplexen (XII).^{20, 39-41}

Wie schon in Kapitel 1.1.2.4 erwähnt, stellte H. Wilkens durch thermische Belastung einer verdünnten toluolischen Lösung von Komplex **15** den *P*-Trimethylsilylierten η^1 -Phosphaalkenkomplex **32** dar (Schema 17). Die NMR-Untersuchungen am Rohprodukt bestätigten die Struktur von **32**, lieferten aber keine Informationen zur Konfiguration der $P=C$ -Doppelbindung.³⁶

Weitere Untersuchungen von H. Wilkens zur Thermolyse konzentrierterer Lösungen von **15** zeigten die Bildung kleinerer Mengen anderer Verbindungen (neben **32** und **38**, Schema 17), die aber nicht isoliert bzw. identifiziert werden konnten.³⁶ Die Untersuchung der thermischen Belastung des reinen Feststoffs **15** ergab ein komplizierteres Bild. Durch Schmelzen des 2*H*-Azaphosphirenkomplexes **15** wurde nur eine mäßig selektive Produktbildung von **38** (Ausbeute 43%) festgestellt: Außerdem wurden der Diphosphenkomplex **39** und der zweikernige 2-Aza-1,4-diphosphabutadienkomplex **40** als Nebenprodukte erhalten (Schema 17).⁴² Zur Erklärung wurde

⁴² R. Streubel, H. Wilkens, F. Ruthe, P. G. Jones, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2000**, 2453.

im Falle von **38** eine formale Kopf-Schwanz-Dimerisation des 2*H*-Azaphosphirenkomplexes **15** unter Verlust einer W(CO)₅-Gruppe vorgeschlagen.⁴²



Schema 17. Reaktionskanäle der Thermolyse des 2*H*-Azaphosphirenkomplexes **15** in Abwesenheit von Abfängreagenzien und unter verschiedenen Bedingungen.^{36, 42}

In diesem Zusammenhang stellte sich zum Beispiel die Frage nach dem Bildungsweg des 2,5-Dihydro-1,3,2,5-diazadiphosphininkomplexes **38**. Es war auch nicht klar, ob es einen Zusammenhang zwischen der Bildung von **32** und **38** gibt und ob die anderen Verbindungen, die bei der Thermolyse von **15** in Lösung aufgetreten sind, intermediäre Spezies auf dem Weg zu **38** darstellen.

2. Aufgabenstellung

Im Rahmen dieser Arbeit sollten Untersuchungen zur Thermolyse des 2*H*-Azaphosphirenkomplexes **15** in Lösung durchgeführt und so die Reaktivität des *in situ* erzeugten terminalen elektrophilen Phosphinidenkomplexes **11** *in Abwesenheit* von Abfangreagenzien studiert werden. Insofern waren die Isolierung und Charakterisierung der Reaktionsprodukte wichtige Ziele der Arbeit. Des Weiteren sollten erste Untersuchungen zur Reaktivität dieser Produkte durchgeführt werden.

3. Diskussion der Ergebnisse

3.1 Untersuchungen zur Thermolyse eines 2*H*-Azaphosphirenkomplexes in Lösung in Abwesenheit von Abfangreagenzien

3.1.1 Kenntnisstand

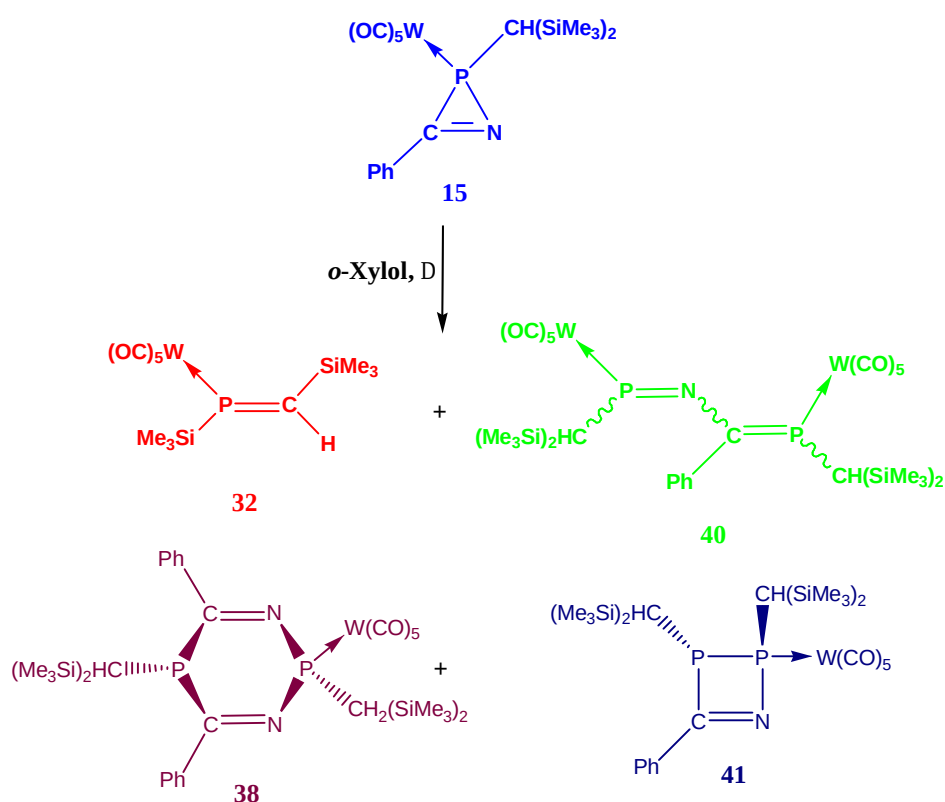
Erste Untersuchungen von H. Wilkens zeigten, dass die Thermolyse der 2*H*-Azaphosphirenkomplexe in Abwesenheit von Abfangreagenzien interessante Resultate liefert und vermutlich synthetisches Potential besitzt. Es konnte jedoch von ihm mit **38** nur eine Verbindung rein isoliert werden. Es gelang H. Wilkens auch, den *P*-Trimethylsilylierten Phosphaalkenkomplex **32** (Schema 17) zu erzeugen und das Rohprodukt mittels NMR-Untersuchungen zu charakterisieren.³⁶ Er beobachtete, dass sich in der Schmelze von **15** ein weiterer dinuklearer Komplex bildet, den er jedoch nur ³¹P-NMR-spektroskopisch detektieren konnte; durch NMR-Datenvergleich mit anderen Verbindungen wies er diesem Komplex die Konstitution von **40** zu.

3.1.2 Monitoring der Thermolyse des 2*H*-Azaphosphirenkomplexes **15**

Diese Ergebnisse und Beobachtungen stellten Grundlage und Motivation dieser Arbeit dar, nämlich systematische Untersuchungen zur Thermolyse von **15** in Abwesenheit von Abfangreagenzien durchzuführen. Hierzu wurden Lösungen verschiedener Konzentrationen von Komplex **15**, welcher nach dem Standardsyntheseverfahren¹¹ dargestellt wurde, in *o*-Xylol vorbereitet und temperatur- und zeitvariabel thermisch belastet.

Die Thermolyse von hochreinem Komplex **15** lieferte in allen Fällen, jedoch mit unterschiedlichen Produktverhältnissen, den *P*-silylierten Phosphaalkenkomplex **32**, den 2,5-Dihydro-diazadiphosphininkomplex **38**, den 2-Aza-1,4-diphosphabuta-1,3-enkomplex **40** und den 2,3-Dihydro-1,2,3-azadiphosphetkomplex **41** (Schema 18). Nach Reaktionsoptimierung konnten die Komplexe **32**, **38** und **41** rein isoliert und charakterisiert werden; Komplex **38** war zuvor auf

einem anderen Weg dargestellt worden.⁴² Der 2-Aza-1,4-diphosphabutadienkomplex **40** konnte auch diesmal säulenchromatographisch nicht isoliert werden. Daher konnte seine Konstitution nur anhand der ³¹P-NMR-Daten und im Vergleich zu anderen verwandten Verbindungen vorgeschlagen bzw. die ältere Deutung unterstützt werden (Tabelle 1).^{36, 43}



Schema 18. Produkte der Thermolyse von Lösungen des Komplexes **15**.

⁴³ R. Appel, B. Niemann, W. Schuhm, N. Siabalis, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 347, 299.

Tabelle 1. ^{31}P -NMR-Daten der Produkte der Thermolyse des 2*H*-Azaphosphirenkomplexes **15** (* - C_6D_6 -Lösungen; ** - CDCl_3 -Lösungen; *** - nicht isoliert).

Verbindung	δ (ppm)	$J_{\text{W,P}}$ (Hz)	$J_{\text{P,P}}$ (Hz)
32*	295.5	217.5	-
38**	81.3	267.0	15.3
	0.1	-	15.3
40**/**	360.2	264.5	160.3
	162.0	273.4	160.3
41**	79.9	226.8	91.3
	78.5	3.0	91.3

Da nur eine gezielte Variation der Thermolysebedingungen die Optimierung gestattete und so die Isolierung der Produkte **32**, **38** und **41** ermöglichte, sind die Experimente und ihre ^{31}P -NMR-spektroskopische Auswertung im Folgenden vorgestellt.

Hierzu wurden jeweils Lösungen von **15** mit acht verschiedenen Konzentrationen bei vier unterschiedlichen Temperaturen thermisch belastet. Die Reaktionslösungen wurden nach 20, 40 und 100 Minuten mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie und nachfolgende Signalintegration untersucht. Diese Untersuchungen zeigten, dass bei hohen Temperaturen (ca. 100-110 °C), niedrigen Konzentrationen (0.08 bis 0.14 mmol/mL) und kurzen Belastungszeiten (10 bis 20 Minuten) der Phosphaalkenkomplex **32** das Hauptprodukt darstellt (Abbildung 3; zur Farbkodierung siehe Schema 18). Wurde die Thermolyse mit einer konzentrierteren Lösung von **15** (0.53 mmol/mL), niedrigeren Temperatur (90 °C) und längerer Thermolysezeit (40 Minuten) durchgeführt, so stellten die Komplexe **38** und **41** die Hauptprodukte dar (Abbildungen 4 und 5).

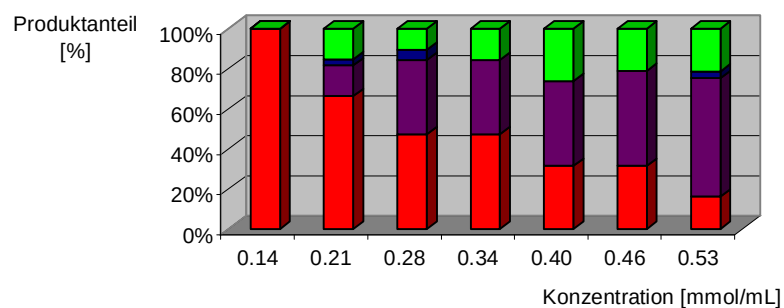


Abbildung 3. Produktverteilung der Thermolyse von Lösungen unterschiedlicher Konzentrationen des Komplexes **15** in *o*-Xylol bei 110 °C (zur Farbkodierung siehe Schema 18).

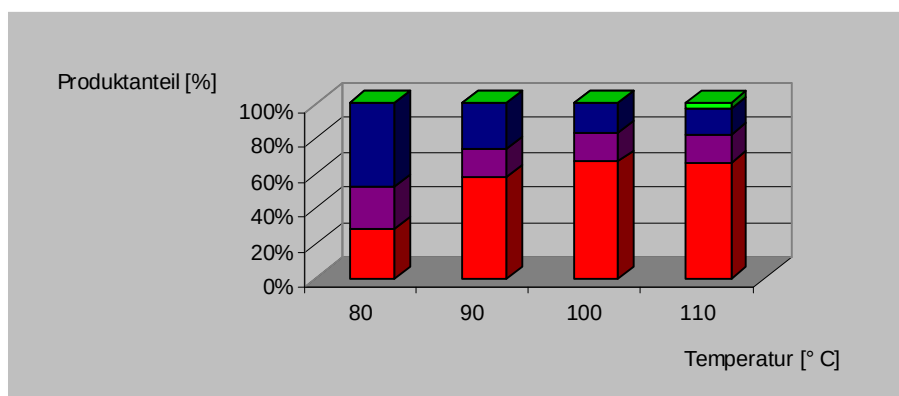


Abbildung 4. Produktverteilung der Thermolyse einer 0.21 mmol/mL Lösung von **15** in *o*-Xylol nach 20 Minuten bei unterschiedlichen Temperaturen (zur Farbkodierung siehe Schema 18).

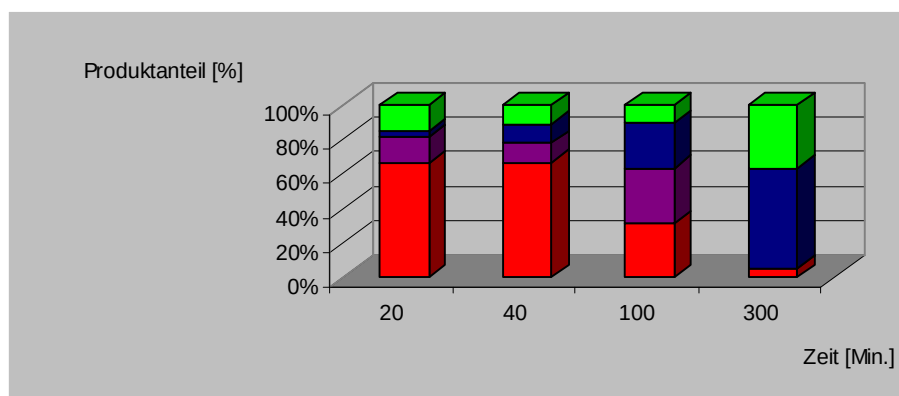


Abbildung 5. Produktverteilung der Thermolyse einer 0.21 mmol/mL Lösung von Komplex **15** in *o*-Xylol bei 110 °C nach unterschiedlichen Belastungszeiten (Farbkodierung siehe Schema 18).

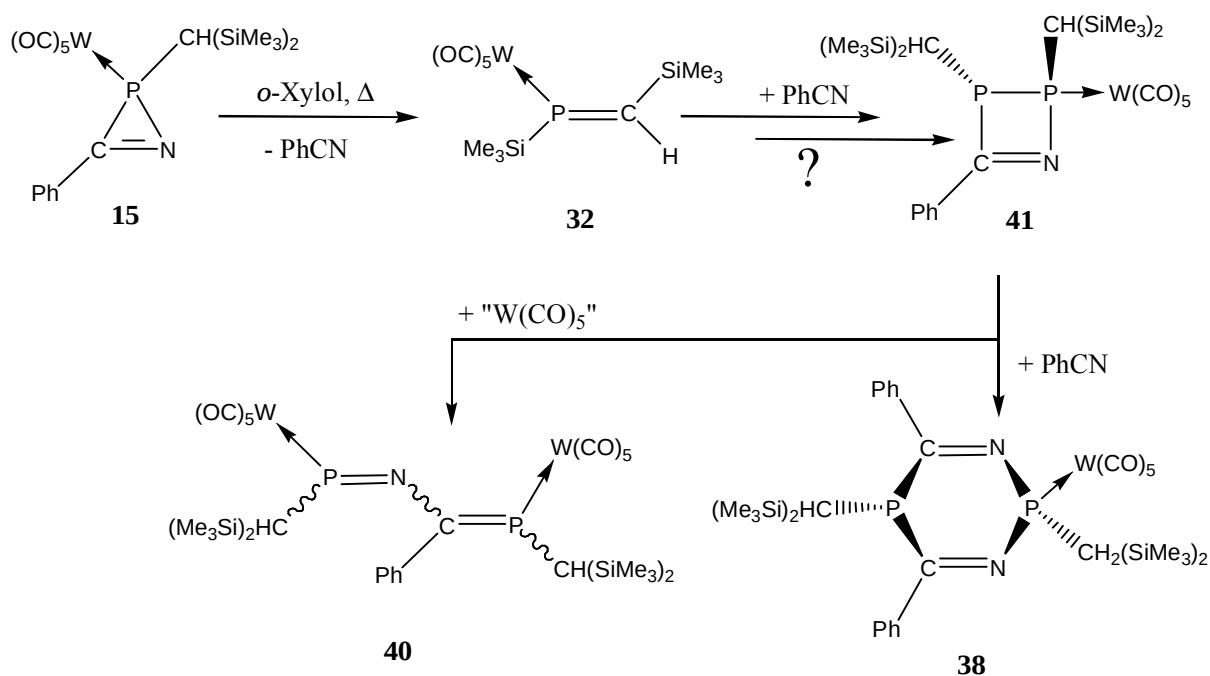
Die Information, die man dem zeitlichen Verlauf der Produktbildung (siehe Abbildung 5) entnehmen kann, scheint eindeutig zu sein: Das nach kurzer Zeit gebildete Hauptprodukt ist der Phosphaalkenkomplex **32** (siehe Abbildung 3, Konzentration 0.14 mmol/mL). Je länger jedoch die Lösung thermisch belastet wird, umso höher wird der prozentuale Anteil an **38** und **41**, während der Anteil von **32** abnimmt, d. h., dass die zwei Heterocyclenkomplexe **38** und **41** Folgeprodukte des Phosphaalkenkomplexes **32** sind. Ein anderer Hinweis, der diese Vermutung untermauert, wurde durch folgende Untersuchung erhalten: Die Thermolyse einer Lösung von **15** (0.12 mmol/mL, 110 °C) wurde nach 10 Minuten abgebrochen; die Reaktionslösung wurde hiernach untersucht (³¹P-NMR-Spektroskopie) und anschließend *bei Raumtemperatur* stehen gelassen. Nach 18 Stunden wurde die Reaktionslösung dann wieder mittels ³¹P-NMR-Spektroskopie untersucht. Tabelle 2 zeigt die Produktverteilung in der Reaktionslösung unmittelbar nach dem Abbruch der Thermolyse und nachdem die Reaktionslösung 18 Stunden bei Raumtemperatur gestanden hatte. Der Anteil von **32** nahm dabei von 85% auf 22% ab, während die Anteile von **38** und **41** zunahmen (von 5% auf 35% im Falle von **38** und von 2% auf 16% bei **41**). Diese Beobachtung spricht für eine induzierte 1,2-(P→C)-Silylverschiebung in **32**, eine Hypothese, die in einem späteren Kapitel noch einmal aufgegriffen werden wird (siehe Kapitel 3.2.4.5 und 3.2.4.6).

Tabelle 2. Produktverteilung der Thermolyse von **15** (0.12 mmol/mL; 10 Minuten bei 110 °C) und nach dem Stehenlassen der Reaktionslösung bei Raumtemperatur.

Produkt	Anteil in der Reaktionslösung nach 10 Minuten Thermolyse [%]	Anteil in der Reaktionslösung nach 18 Stunden bei Raumtemperatur [%]
32	85	22
38	5	35
41	2	16

Auf der Basis des NMR-Monitorings kann der in Schema 19 dargestellte Reaktionsverlauf vorgeschlagen werden, wobei jedoch die Bildungsweise (in zwei verschiedenen Temperaturbereichen) von **38**, **40** und **41** aus **32** weitgehend im Dunkeln bleibt. Dennoch sieht es danach aus, dass sich im ersten Schritt der *P*-silylierte η^1 -Phosphaalkenkomplex **32** bildet, der nachfolgend mit

Benzonitril in einer ungeklärten Reaktion zum 2,3-Dihydro-1,2,3-azadiphosphetkomplex **41** reagiert. Dieser lagert entweder nach Transfer einer W(CO)_5 -Gruppe zum 2-Aza-1,4-diphosphabutadienkomplex **40** um, oder reagiert mit Benzonitril zum 2,5-Dihydro-1,3,2,5-diazadiphosphininkomplex **38** ab.



Schema 19. Möglicher Verlauf der Thermolyse von **15** im Falle *verdünnter* Lösungen.

Um weitere Einblicke in den Reaktionsverlauf der Thermolyse von **15** in Lösung zu bekommen, wurden die Komplexe **32** und **41** isoliert und deren chemische Eigenschaften und insbesondere deren Reaktionen mit Benzonitril untersucht.

3.2 Synthese eines *P*-Trimethylsilylierten *E*-Phosphaalkenkomplexes durch Umlagerung eines *transienten* terminalen elektrophilen Phosphinidenkomplexes

3.2.1 Einleitung

Phosphaalkene sind Verbindungen die eine (isolierte) P=C-Doppelbindung aufweisen. Nachdem das erste kinetisch stabilisierte Phosphaalkenderivat 1976 von Becker *et al.* veröffentlicht worden war,⁴⁴ wurde eine Reihe weiterer Methoden entwickelt, um neue Vertreter dieser Substanzklasse zu erhalten. Weiterhin wurden auch intensiv Untersuchungen zur Reaktivität dieser interessanten Verbindungsklasse durchgeführt, da der olefinische Charakter der P=C-Doppelbindung sehr früh erkannt wurde, was sie in der Folgezeit synthetisch besonders wertvoll machte.

Ab initio Untersuchungen (STO/3G) zeigten, dass das σ -Elektronenpaar- ($n(P)$ -) und das π -Orbital ähnliche Energien haben (Energiedifferenz ca. 1 eV),⁴⁵ wobei im Stammsystem $H_2C=PH$ das π -Orbital das HOMO und das π^* -Orbital das LUMO darstellt. Durch Substitution an der P=C-Doppelbindung kann man das $n(P)$ - oder das π -Orbital anheben oder auch absenken; im Allgemeinen wird durch π -Akzeptor- und σ -Donor-Substituenten (Silyl-, Stannylgruppen) das π -Orbital abgesenkt und das $n(P)$ -Orbital angehoben; π -Donor- und σ -Akzeptor-Substituenten (Alkoxy- oder Dialkylaminogruppen) hingegen heben das π -Orbital an und senken das $n(P)$ -Orbital ab. Dementsprechend wurden die Phosphaalkene in zwei Klassen eingeteilt: Die Phosphaalkene, die eine „normale“ Elektronendichteverteilung (gemäß der Pauling-Elektronegativitätsdifferenz) an der P=C-Doppelbindung aufweisen (**XVI**) und solche, die als „invers“ polarisierte Phosphaalkene⁴⁶ bezeichnet werden, **XVII** (Abbildung 6).

⁴⁴ G. Becker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, 423, 242.

⁴⁵ a) W. W. Schoeller, E. Niecke, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 569; b) C. Thomson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 322; c) T. A. van der Knaap, T. C. Klebach, F. Visser, F. Bickelhaupt, F. Ros, E. J. Baerends, C. H. Stam, M. Konjin, *Tetrahedron* **1984**, 40, 765; d) D. Gudat, E. Niecke, W. Sachs, P. Rademacher, *Phosphorus Sulfur* **1987**, 30, 796.

⁴⁶ Übersichtsartikel über „invers“ polarisierte Phosphaalkene: L. Weber, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 12, 2425.

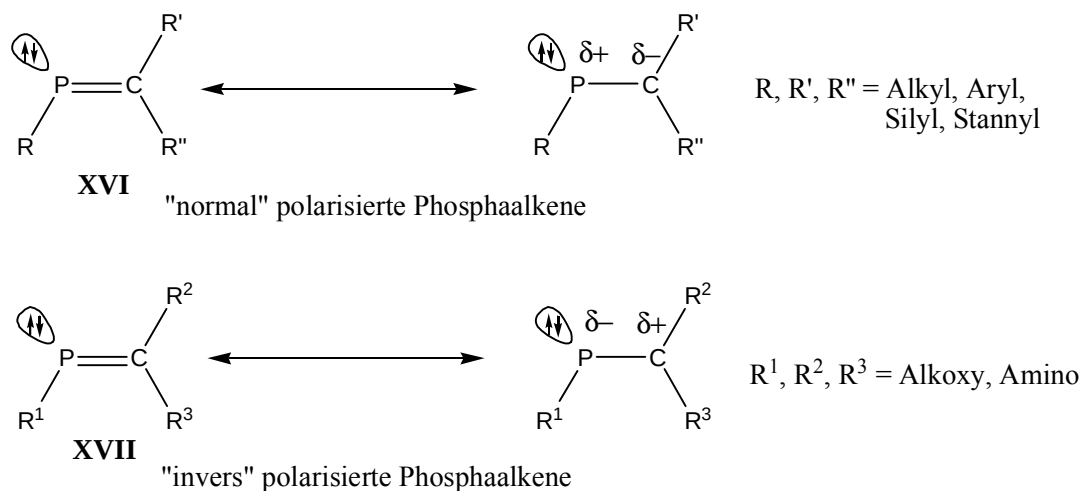


Abbildung 6. Unterscheidung von Phosphaalkenen hinsichtlich der Polarität der P=C-Doppelbindung.

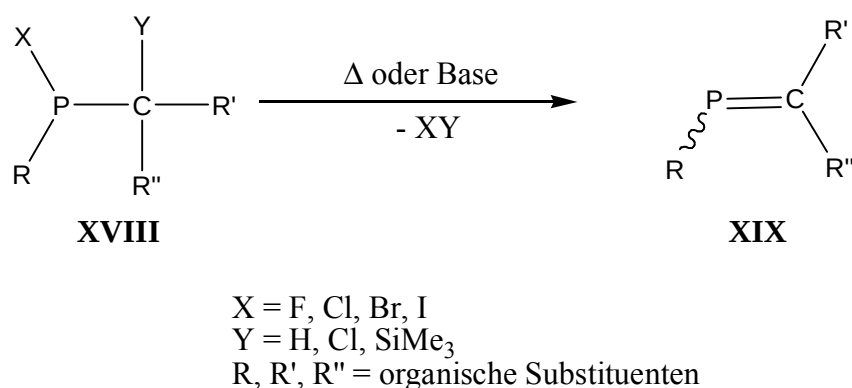
In einigen Fällen führt eine kleine Energiedifferenz zwischen dem $n(\text{P})$ - und π -Orbital in der Konsequenz zu Phosphaalkenkomplexen, die entsprechend auch eine kleine Energiedifferenz zwischen einem η^1 - und einem η^2 -Koordinationsmodus haben, was im Extremfall zu einem Gleichgewicht der η^1 - und η^2 -Komplexe führen kann.⁴⁷

⁴⁷ a) M. Regitz, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 1327; b) T. A. van der Knaap, F. Bickelhaupt, H. van der Poel, G. van Koten, C. H. Stam, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 1756; c) H. W. Kroto, S. I. Klein, M. F. Meidine, J. F. Nixon, R. K. Harris, K. J. Packer, R. Raams, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 21, 297.

3.2.1.1 Synthese von Phosphaalkenen und Phosphaalkenkomplexen

3.2.1.1.1 1,2-Eliminierung

Die 1,2-Eliminierung in Phosphanen ist eine wichtige Synthesemethode für Phosphaalkene. Wenn zwei Substituenten mit inversen Polaritäten, X und Y, *vicinal* angeordnet sind, so kann häufig eine thermodynamisch begünstigte Verbindung XY abgespalten und eine P=C-Doppelbindung gebildet werden. Die Abspaltung von XY kann hierbei thermisch oder auch mittels Basen initiiert werden (Schema 20).⁴⁸



Schema 20. 1,2-Eliminierung als Synthesemethode für Phosphaalkene.⁴⁸

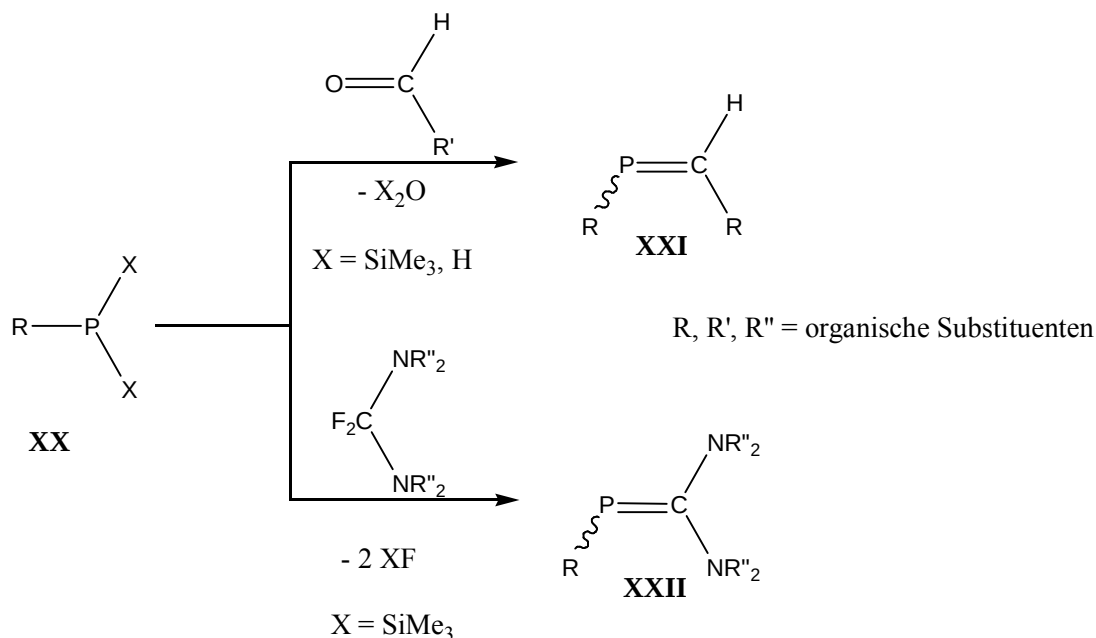
3.2.1.1.2 Kondensationsreaktionen

Phosphaalkene können auch durch Kondensationsreaktionen von Organylbis(silyl)phosphanen oder primären Phosphanen mit Aldehyden synthetisiert werden (XXI, Schema 21).⁴⁹ Auch die

⁴⁸ a) R. Appel in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry*, Eds. M. Regitz und O. J. Scherer, Georg Thieme Verlag, 1990; b) M. J. Hopkinson, H. W. Kroto, J. F. Nixon, N. P. C. Simmons, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 513; c) H. E. Eshtiagh-Hosseini, H. W. Kroto, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 653; d) T. C. Klebach, R. Lourens, F. Bickelhaupt, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 4886; e) R. Appel, A. Westerhaus, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 578; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 556; f) R. Appel, G. Maier, H. P. Reisenauer, A. Westerhaus, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 215; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 197; g) R. Appel, A. Westerhaus, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 2159; h) R. Appel, A. Westerhaus, J. Peters, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 4957; i) K. Issleib, H. Schmidt, C. Wirkner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981**, *473*, 85; j) E. Niecke, W. W. Schoeller, D. Wildbredt, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 119; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 131.

⁴⁹ a) G. Becker, O. Mundt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, *462*, 130; b) K. Issleib, H. Schmidt, E. Leifring, *Z. Chem.* **1986**, *26*, 406; c) V. D. Romanenko, A. W. Ruban, M. I. Powolozki, L. K. Pojatschenko, L. N. Markovskii, *Z. Obshch. Khim.* **1986**, *56*, 1186; d) M. Immenkeppel, *Dissertation*, Universität Bonn **1987**.

Umsetzung von Organylbis(silyl)phosphanen mit Bis(dialkyl)aminodifluormethan führt zu Phosphaalkenen (**XXII**, Schema 21).⁵⁰



Schema 21. Kondensationsreaktionen zur Darstellung von Phosphaalkenen.^{49,50}

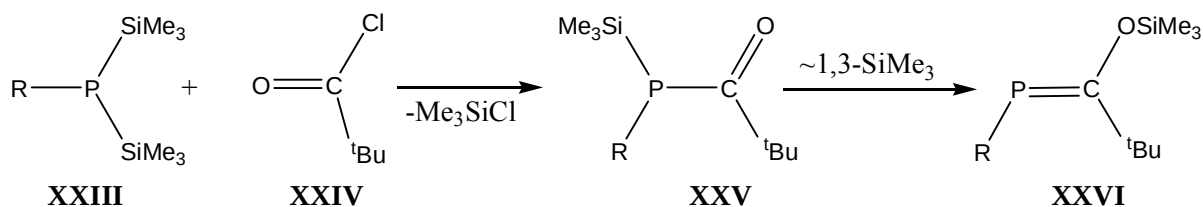
3.2.1.1.3 1,3-Silylverschiebung

Eine Methode mit großem Anwendungsbereich ist die Kombination einer Kondensations- oder Additionsreaktion mit einer 1,3-Silylverschiebung.⁵¹ Ist in einem Silylphosphan eine $\text{C}=\text{X}$ -Doppelbindung in α -Position vorhanden (Schema 22, **XXV**, $\text{X} = \text{O}$), so findet in der Regel eine 1,3-Silylverschiebung unter Bildung einer $\text{P}=\text{C}$ -Doppelbindung und einer Si-Element-Bindung statt. Die große Bedeutung dieser Methode besteht darin, dass hier auch $\text{C}=\text{NR}$ - und $\text{C}=\text{S}$ -Systeme eingesetzt werden können.⁵²

⁵⁰ a) L. N. Markovskii, V. P. Romanenko, *Zh. Obshch. Khim.* **1982**, 52, 1925; b) L. N. Markovskii, V. P. Romanenko, A. V. Kirsanov, *Phosphorus Sulfur* **1983**, 18, 31.

⁵¹ a) G. Becker, M. Rössler, W. Uhl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981**, 473, 7; b) K. Issleib, H. Schmidt, H. Meyer, *J. Organomet. Chem.* **1978**, 160, 47; c) G. Becker, O. Mundt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, 443, 53.

⁵² a) R. Appel, V. Barth, *Angew. Chem.* **1979**, 91, 497; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, 18, 469; b) R. Appel, V. Barth, M. Halstenberg, G. Huttner, J. Seyerl, *Angew. Chem.* **1979**, 91, 935; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, 18, 872; c) R. Appel, B. Laubach, *Tetrahedron Lett.* **1980**, 21, 2497.



R = organischer Substituent

Schema 22. Beispiele für 1,3-Silylverschiebungen unter Bildung von Phosphaalkenen **XXVI**.^{51,52}

3.2.1.1.4 Sonstige Synthesemethoden für Phosphaalkene

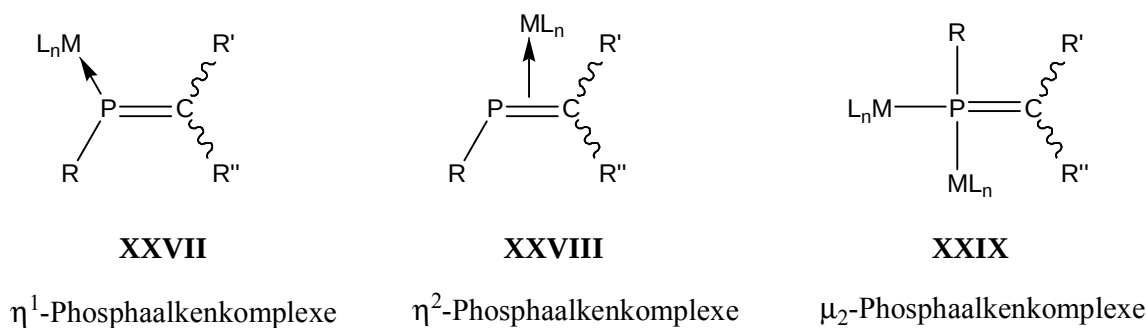
Die zweifache 1,2-Addition von Organylbis(silyl)phosphanen an Kummulene wie Carbodiimide, CS_2 oder CO_2 wurde genutzt, um C-Diamino-, C-Dithio- und C-Disiloxy-substituierte Phosphaalkene zu synthetisieren.⁵³ Des Weiteren reagieren primäre Phosphane mit CHCl_3 oder CH_2Cl_2 in stark alkalischen Lösungen zu Phosphaalkenen; der genaue Reaktionsverlauf ist allerdings nicht bekannt.⁵⁴

3.2.1.1.5 Synthesemethoden für Phosphaalkenkomplexe

Bislang gibt es fünf bekannte Klassen von Phosphaalkenkomplexen (**XXVII-XXXI**, Abbildung 7).⁴⁸ In diesem Kapitel wird sich die Diskussion jedoch nur auf die η^1 -koordinierten Komplexe (**XXVII**) beschränken.

⁵³ a) K. Issleib, H. Schmidt, H. Meyer, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 192, 33; b) G. Becker, G. Gresser, W. Uhl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, 463, 144; c) R. Appel, P. Fölling, L. Krieger, M. Siray, F. Knoch, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 981; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 619; d) R. Appel, B. Laubach, M. Siray, *Tetrahedron Lett.* **1984**, 25, 4447.

⁵⁴ a) R. Appel, C. Casser, M. Immenkeppel, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 905; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 895; b) R. Appel, M. Immenkeppel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, 553, 7.



L_nM = Metallfragment
 R, R', R'' = organische Substituenten

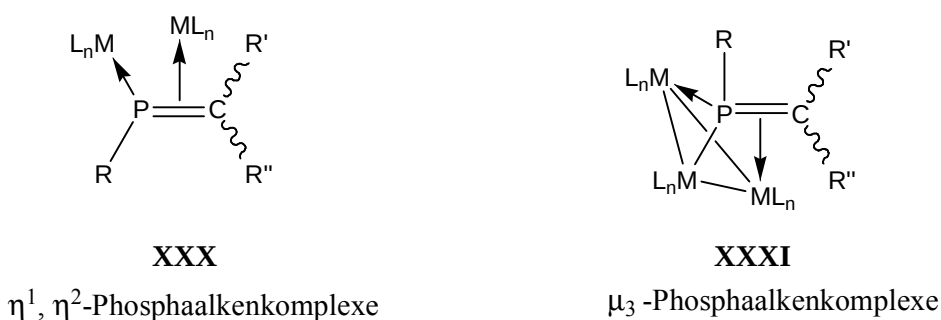


Abbildung 7. Bekannte Koordinationsmoden von Phosphaalkenen.⁴⁸

Die ersten η^1 -Phosphaalkenkomplexe wurden von Kroto, Nixon und Mitarbeitern⁵⁵ und von Bickelhaupt und Mitarbeitern⁵⁶ vorgestellt, wobei sie von dem 1-Mesityl-2,2-bis(phenyl)-methylenphosphan **42** und unterschiedlichen Metallcarbonylkomplexen ausgingen (Schema 23). In der Regel werden η^1 -Phosphaalkenkomplexe aus Phosphaalkenen und Metallcarbonylkomplexen durch Ligandensubstitutionsreaktionen synthetisiert.^{49a} So wurden Phosphaalkenkomplexe mit Cr(0),^{56, 57} W(0),^{55, 58} Fe(0),^{54a, 59} Ni(0),⁶⁰ Rh(I) und Pt(II)^{49b, 55, 58, 61} synthetisiert (Schema 23). Durch Reaktionen des *P-tert*-Butyl-substituierten Phosphaalkens **46** mit MCl_3 ($M = B, Al, Ga$) wurden die ersten η^1 -Hauptgruppenmetallkomplexe der Phosphaalkene **47 a-c** synthetisiert (Schema 23).⁶²

⁵⁵ H. E. Hosseini, H. W. Kroto, J. F. Nixon, M. J. Maah, M. J. Taylor, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 199.

⁵⁶ T. C. Klebach, R. Lourens, F. Bickelhaupt, C. H. Stam, A. van Herk, *J. Organomet. Chem.* **1981**, 210, 211.

⁵⁷ M. Yoshifuji, K. Toyota, N. Inamoto, *Tetrahedron Lett.* **1985**, 26, 1727.

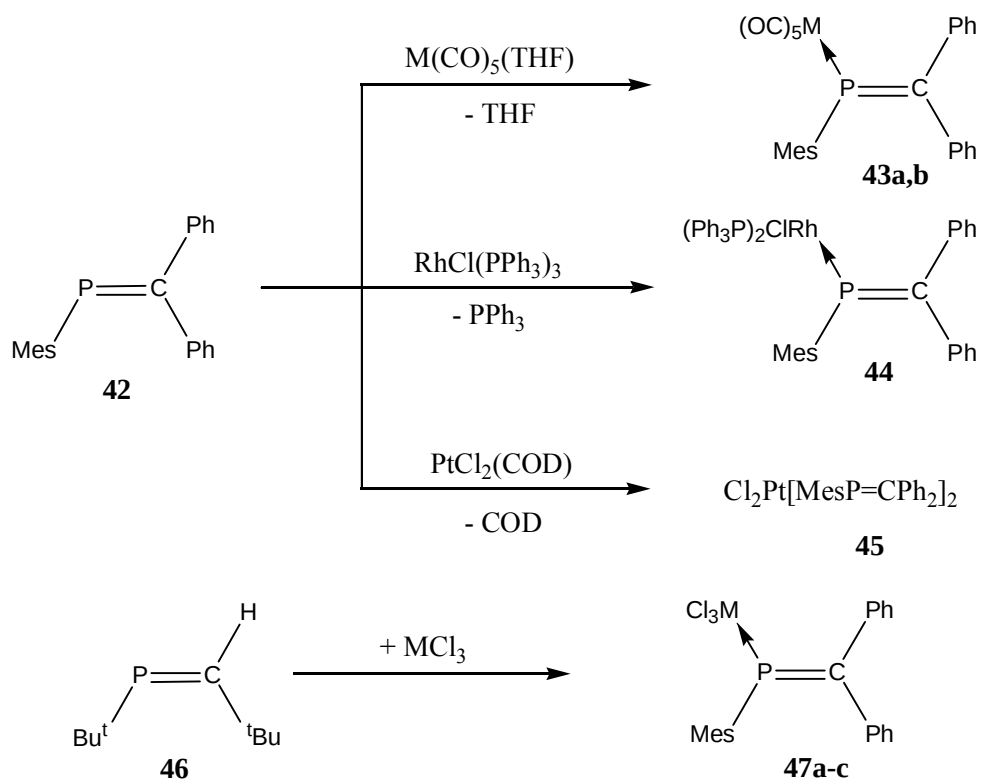
⁵⁸ H. W. Kroto, J. F. Nixon, M. J. Taylor, A. A. Frew, K. W. Muir, *Polyhedron* **1982**, 1, 89.

⁵⁹ R. Appel, C. Casser, *Tetrahedron Lett.* **1984**, 25, 4109.

⁶⁰ T. A. van der Knaap, L. W. Janneskens, H. J. Meeuwissen, F. Bickelhaupt, D. Walther, E. Dinjus, E. Uhlig, A. L. Spek, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 254, C33.

⁶¹ S. I. Al-Resayes, S. I. Klein, H. W. Kroto, M. F. Meidine, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 930.

⁶² E. Symalla, *Dissertation*, Universität Bielefeld **1988**.



M = Cr (**44a**), W (**44b**), B (**47a**), Al (**47b**), Ga (**47c**)
 COD = Cyclooctadien

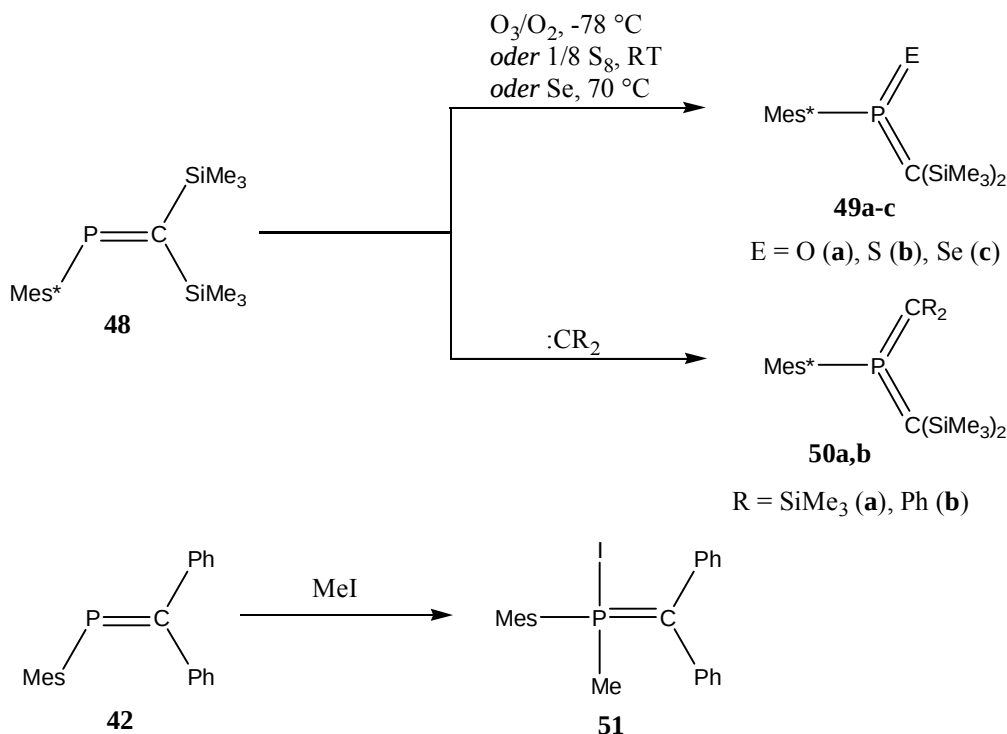
Schema 23. Beispiele einiger Phosphaalkenkomplexsynthesen.^{55-58, 61, 62}

3.2.1.2 Wichtige Aspekte der Reaktivität von Phosphaalkenen und Phosphaalkenkomplexen

3.2.1.2.1 Reaktionen am Phosphoratom

Phosphaalkene reagieren oxidativ mit Ozon, Schwefel, Selen und einigen Carbenen zu Methylenoxo-, Methylenthioxo-, Methylselenoxo- bzw. Bis(methylen)phosphoranen (Schema 24);⁶³ mit Aziden wurden Imino(methylen)phosphorane synthetisiert.⁶⁴

Auch Reaktionen mit Alkylhalogeniden sind bekannt. Sie können unter 1,1-Addition verlaufen, wie z. B. die Umsetzung des *P*-Mesityl-substituierten Phosphaalkens **42** mit Methyljodid, die zu der $\sigma^4\lambda^5$ -*P* Spezies **51** führte (Schema 24).⁶⁵



Schema 24. Beispiele einiger Reaktionen von Phosphaalkenen, die unter Oxidation des Phosphoratoms verlaufen.⁶³⁻⁶⁵

⁶³ a) R. Appel, F. Knoch, H. Kunze, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 159; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 154; b) T. A. van der Knaap, T. C. Klebach, R. Lourens, M. Vos, F. Bickelhaupt, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 4026; c) E. Niecke, D. A. Wildbredt, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 72; d) M. Cairo, R. H. Neilson, W. H. Watson, P. Wisian-Neilson, Ze-Min Xia, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 698; e) R. Appel, J. Peters, A. Westerhaus, *Angew. Chem.* **1982**, 94, 76; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, 21, 80; f) R. Appel, A. Westerhaus, *Tetrahedron Lett.* **1982**, 23, 2017; g) R. Appel, K. H. Dunker, E. Gaitzsch, T. Gaitzsch, *Z. Chem.* **1984**, 24, 384.

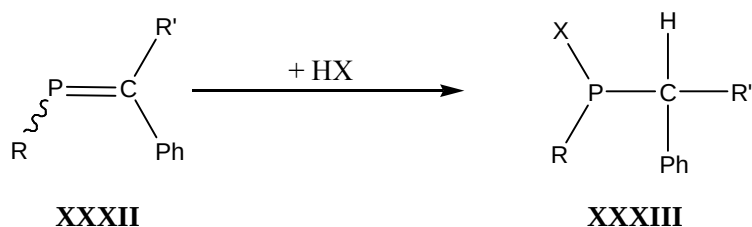
⁶⁴ L. N. Markovskii, V. P. Romanenko, *Zh. Obshch. Khim.* **1986**, 56, 2433.

⁶⁵ T. A. van der Knaap, F. Bickelhaupt, *Tetrahedron Lett.* **1982**, 23, 2037.

3.2.1.2.2 Reaktionen an der P=C-Doppelbindung

3.2.1.2.2.1 Reaktionen mit protischen Reagenzien

Da in „normal“ polarisierten Phosphaalkenen das Phosphoratom elektrophil ist, addieren protische Reagenzien immer so an die Doppelbindung, dass der anionische Teil am Phosphor und das Proton am Kohlenstoff gebunden wird (Schema 25).^{49d, 65, 66} Dementsprechend bilden sich in Reaktionen „invers“ polarisierter Phosphaalkene mit protischen Reagenzien *P*-H-substituierte Phosphane.⁶⁷



R = Amino, Alkoxy; R' = H, Silyl,
X = Amino, Alkoxy, Cl

Schema 25. Reaktionen von „normal“ polarisierten Phosphaalkenen mit protischen Reagenzien.^{48d, 66, 67}

3.2.1.2.2.2 Cycloadditionen

Vermutlich die am besten untersuchten und am häufigsten genutzten Reaktionen der Phosphaalkene sind jedoch [2+n]-Cycloadditionen, die die Analogie zwischen Olefinen und Phosphaalkenen besonders hervortreten lassen. Nachfolgend sind einige Beispiele zur Illustration der Anwendungsbreite aufgeführt.

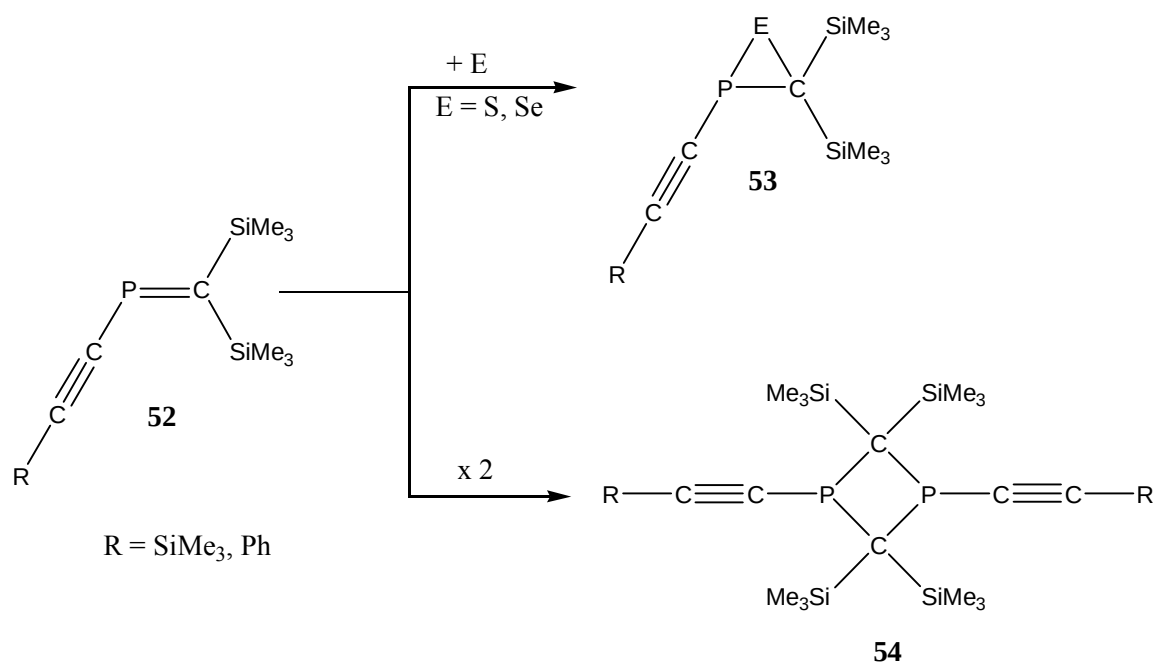
So reagieren z. B. Phosphaalkene mit Chalkogenen unter Bildung von Thia- bzw. Selenaphosphiranen in [2+1]-Cycloadditionen (Schema 26).⁶⁸

⁶⁶ R. Appel, F. Knoll, I. Ruppert, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 771; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, 20, 731..

⁶⁷ A. Merien, J. P. Majoral, M. Revel, J. Navech, *Tetrahedron Lett.* **1983**, 24, 1975.

⁶⁸ a) R. Appel, C. Casser, *Chem. Ber.* **1985**, 118, 3419; b) E. Niecke, E. Symalla, *Chimia* **1985**, 39, 320.

Phosphaalkene dimerisieren unter thermischer oder photochemischer Belastung und bilden 1,3- oder 1,2-Diphosphetane in formalen [2+2]-Cycloadditionen. Die 1,3-Diphosphetane bilden sich *via* Kopf-Schwanz-Dimerisation; nach theoretischen Untersuchungen, entsteht die erste Bindung zwischen den Atomen, die einen großen Koeffizienten des HOMO bzw. LUMO aufweisen,⁴⁶ wie z. B. im Falle des Ethinylphosphaalkens **52** (Schema 26). Hier hat das Kohlenstoffatom den größeren Koeffizienten am HOMO, während das Phosphoratom den größeren Koeffizienten am LUMO aufweist. Dementsprechend dimerisiert **52** zum 1,3-Diphosphetan **54** (Schema 26).⁶⁹ Sperrige Substituenten am Phosphor und kleine Substituenten am Kohlenstoff führen bei Phosphaalkenen zu Kopf-Kopf- bzw. Schwanz-Schwanz-Dimerisation;⁷⁰ in der Regel ist der Mechanismus in diesen Fällen jedoch nicht geklärt.



Schema 26. [2+1]- und [2+2]-Cycloadditionsreaktionen von **52**.^{68,69}

Phosphaalkene gehen [3+2]-Cycloadditionsreaktionen mit Aziden,⁷¹ Diazoalkanen⁷² oder Nitriloxiden^{72,73a} ein. Diese Reaktionen wurden als Synthesemethoden für neuartige, ungesättigte fünfgliedrige N,P,C-Heterocyclen verwendet.

⁶⁹ C. Casser, *Dissertation*, Universität Bonn **1985**.

⁷⁰ a) J. Grobe, D. L. Van, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 716; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 710; b) G. Becker, W. Becker, O. Mundt, *Phosphorus, Sulfur* **1983**, 14, 267; c) R. Appel, F. Knoch, H. Kunze, *Chem. Ber.* **1984**, 117, 315.

⁷¹ T. A. van der Knaap, T. C. Klebach, F. Visser, R. Lourens, F. Bickelhaupt, *Tetrahedron* **1984**, 40, 991.

⁷² a) T. Allspach, M. Regitz, G. Becker, W. Becker, *Synthesis* **1986**, 31; b) E. Niecke, M. Leuer, D. A. Wildbrecht, W. W. Schoeller, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 1171.

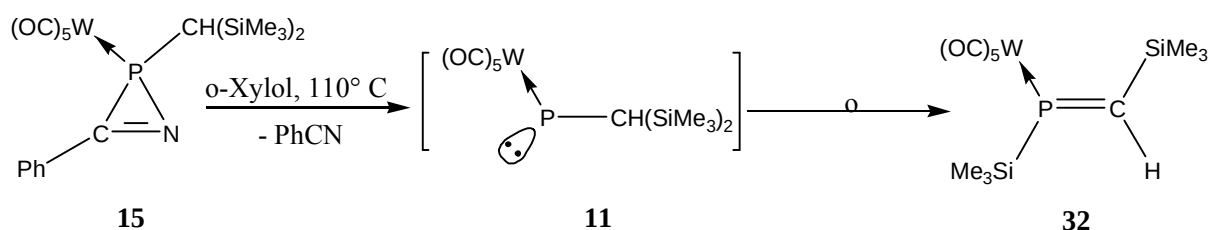
In [4+2]-Cycloadditionen stellen in der Regel Phosphaalkene die Dienophile dar; als Dienkomponenten werden häufig 2,3-Dimethylbutadien, Cyclopentadien und Orthochinone eingesetzt.^{68, 73} Die [4+2]-Cycloadditionsreaktionen verlaufen bis auf wenige Ausnahmen *endo*-selektiv.^{49a} Für weitere Diskussionen von [4+2]-Cycloadditionsreaktionen von Phosphaalkenen mit Cyclopentadien und dessen Derivaten siehe auch Kapitel 3.2.4.3.

⁷³ a) R. Appel, C. Casser, F. Knoch, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 2693; b) R. Appel, R. Zimmermann, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 3591; c) F. Mathey, F. Mercier, C. Charrier, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4595; d) R. Appel, F. Knoch, R. Zimmermann, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 814; e) T. A. van der Knaap, F. Bickelhaupt, *Tetrahedron* **1983**, *39*, 3189; f) T. A. van der Knaap, F. Bickelhaupt, *Phosphorus, Sulfur* **1983**, *18*, 47; g) R. Appel, S. Korte, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, *510*, 123.

3.2.2 Synthese von $\{\eta^1\text{-}[E\text{-}1,2\text{-bis(trimethylsilyl)methylenphosphan-}kP]\text{-pentacarbonylwolfram(0)}\}$, **32**

Thermolyse verdünnter Lösungen von **15** in *o*-Xylol (110 °C) führte nach kurzer Reaktionszeit in einer stereoselektiven und fast quantitativen Umsetzung zu dem *P*-silylierten $\eta^1\text{-}E$ -Phosphaalkenkomplex **32**. Mittels Tieftemperatursäulenchromatographie an silanisiertem Kieselgel wurde **32** als blass-orangener Feststoff in guter Ausbeute gewonnen.

Für die Bildung von **32** erscheint die Umlagerung des *transienten* Phosphinidenkomplexes **11**, durch eine 1,2-Silylverschiebung vom Kohlenstoff- zum Phosphoratom, als ein plausibler Vorschlag (Schema 27).

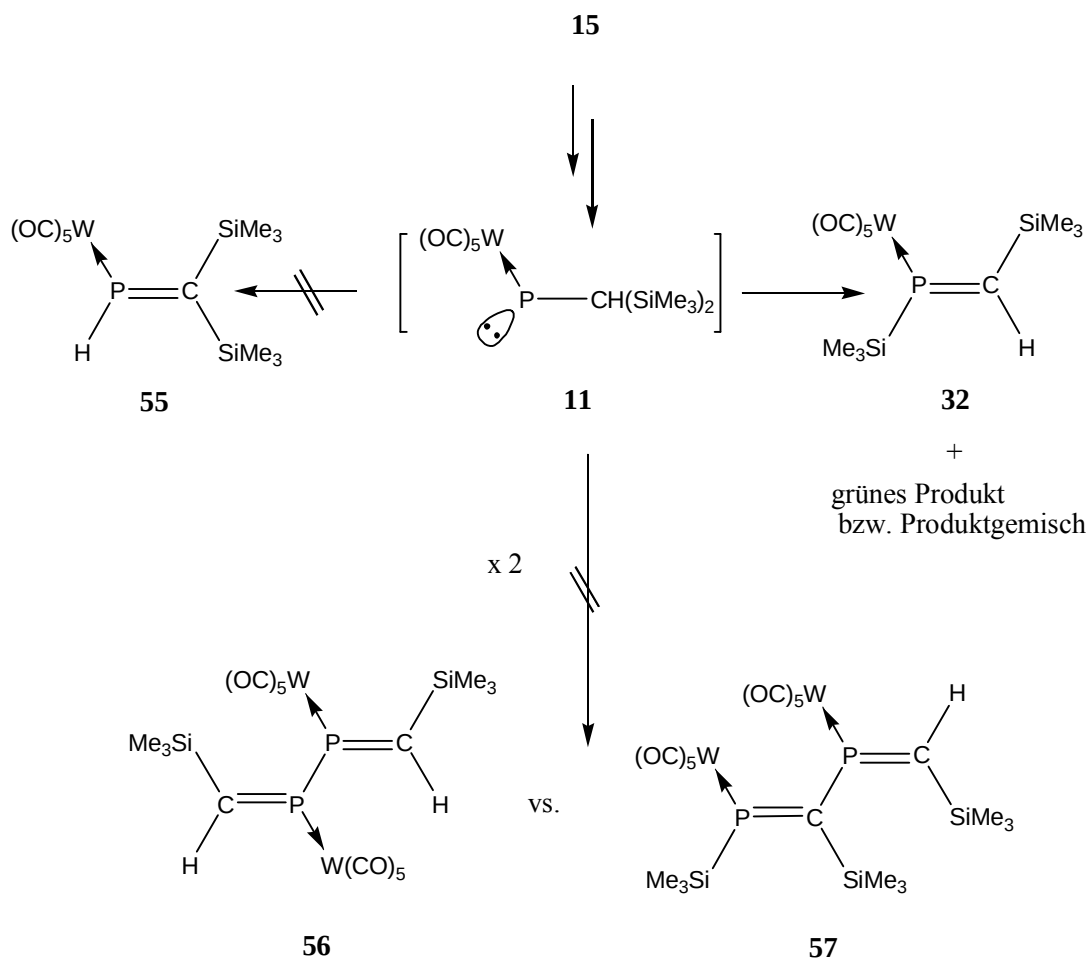


Schema 27. Vorgeschlagener Verlauf der Bildung von **32**.

Bemerkenswert ist hierbei die Selektivität der Bildung von **32**, wobei darauf hingewiesen werden sollte, dass keine direkten spektroskopischen Hinweise auf die Bildung des entsprechenden *P*-H substituierten Phosphaalkenkomplexes **55** oder auf radikalische Verbindungen vorliegen. Im letzteren Fall hätte man eventuell die Bildung von Diphosphabutadienkomplexen **56** oder **57** erwarten können (Schema 28). Verwandte persilylierte Ligandsysteme wurden von Niecke *et al.* als Intermediate vermutlich radikalischer Reaktionen erhalten.⁷⁴

Die säulenchromatographische Auftrennung des Produktgemisches ergab neben **32** jedoch zusätzlich eine grüne Fraktion mit schwankender Zusammensetzung. Da einige ^{31}P -NMR-Experimente an dieser grünen Lösung kein Signal zeigten, wurde diese mittels ESR-Spektroskopie untersucht, um zu prüfen, ob in diesem Fall eine oder mehrere radikalische Spezies vorliegen. Jedoch lieferte diese Untersuchung keinen Hinweis auf eine radikalische Verbindung – selbst bei 4K war kein Signal zu erhalten.

⁷⁴ E. Niecke, H. J. Metternich, R. Streubel, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 67.



Schema 28. Beobachtete und nicht beobachtete, aber denkbare Produkte von Folgereaktionen des intermediär gebildeten Komplexes **11**.

Diese grüne Fraktion wurde als Öl isoliert (75 mg aus einem Ansatz von 550 mg **15**) und IR- und UV/VIS-spektroskopisch sowie elementaranalytisch untersucht. Leider konnten auch so keine aussagekräftigen Informationen über die Zusammensetzung erhalten werden: Das IR-Spektrum zeigte Banden im CO-Bereich (2073.7 , 1930.9 cm^{-1} , siehe exp. Teil), was auf die Anwesenheit von Pentacarbonylfragment(en) hindeutet. Die UV/VIS-Untersuchungen zeigten mehrere Absorptionsmaxima im Bereich von 198 bis 234 nm. Auch die Elementaranalyse-Daten (C 33.10, H 4.38, N 1.07) konnten leider keine Auskünfte über die Zusammensetzung des grünen Produktes bzw. Produktgemisches geben.

Langzeitmessungen (Scanzahl >1000) ergaben ein ^{31}P -NMR-Spektrum der grünen Fraktion, was die Anwesenheit eines AB-Spinsystems (**32-D**) mit Resonanzen bei -106.7 ($^1J_{\text{W,P}} = 265.7$, $^xJ_{\text{P,H}} = 5.1$, $^xJ_{\text{P,H}} = 16.5\text{ Hz}$) und -165.9 ppm ($^1J_{\text{W,P}} = 246.7$, $^1J_{\text{P,H}} = 316.6\text{ Hz}$) und einem $^1J_{\text{P,P}}$ -

Kopplungskonstantenbetrag von 136.1 Hz zeigte, wobei das Spektrum ein schlechtes Signal/Rausch-Verhältnis aufwies (Abbildung 8). Diese ^{31}P -NMR-Daten stützen die Deutung, dass es sich bei dem AB-Spinsystem um die Verbindung **32-D** mit einer Diphosphiranstruktur handelt (Abbildung 9), wobei die zwei Phosphoratome je eine $\text{W}(\text{CO})_5$ -Gruppe tragen, und ein Phosphorzentrum eine H-Funktionalität aufweist. Die Tatsache, dass die Resonanz im Protonen-gekoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum des H-funktionalisierten Phosphorzentrums nur ein Dublett durch $^1\text{J}_{\text{P,H}}$ -Kopplung aufweist, schließt die Anwesenheit eines Wasserstoffatoms am Ringkohlenstoff in **32-D** aus. Das andere Phosphorzentrum zeigt ein Multipllett (dd, $^2\text{J}_{\text{P,H}} = 5.1$, $^2\text{J}_{\text{P,H}} = 16.5$ Hz), was auf eine direkt gebundene $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ -Gruppe hinweist (Abbildung 9).

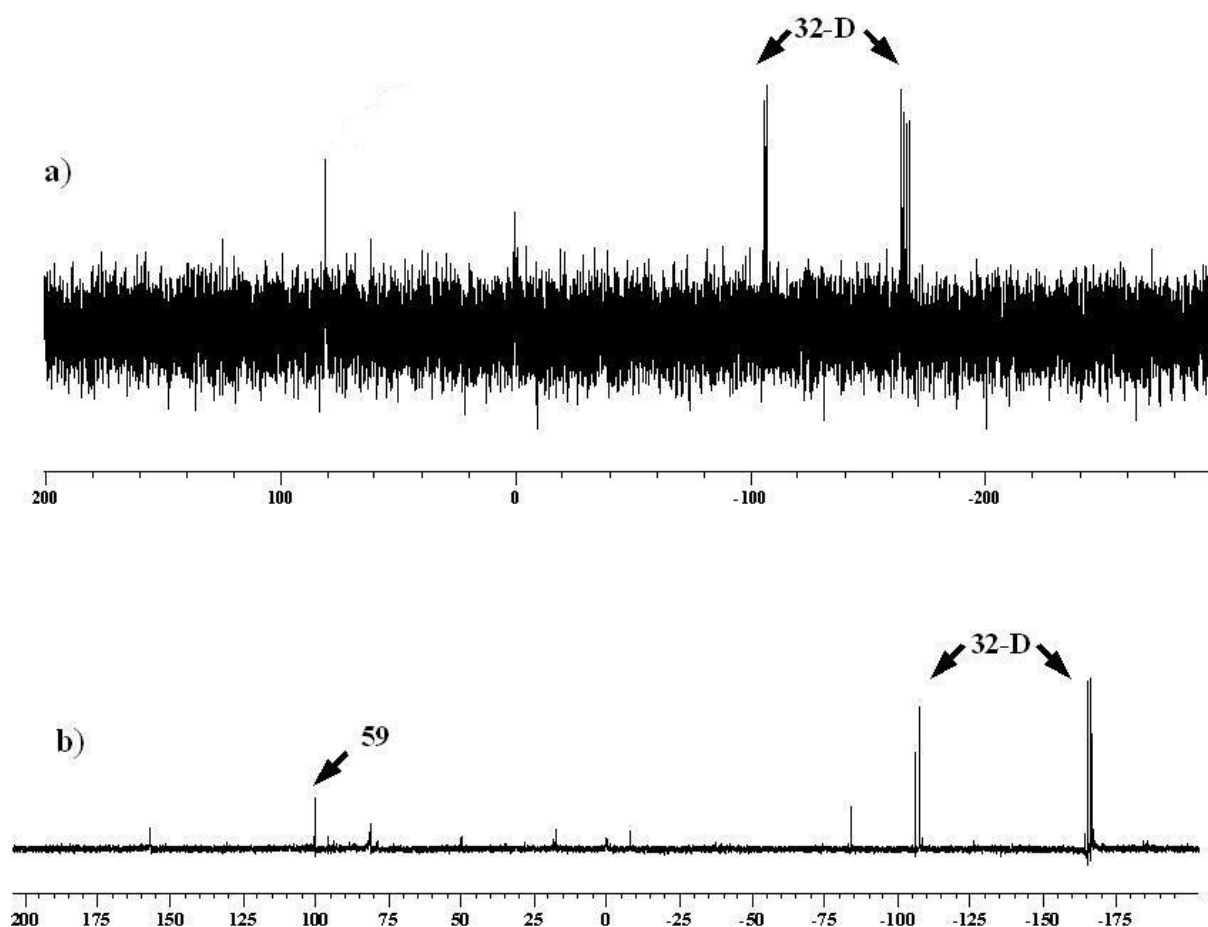


Abbildung 8. ^{31}P -NMR-Spektren: a) der grünen Fraktion (^1H -gekoppeltes Spektrum) und b) von derselben gelb gewordenen Lösung von a) nach Stehenlassen der nicht luftdicht versiegelten NMR-Probe (^1H -entkoppeltes Spektrum).

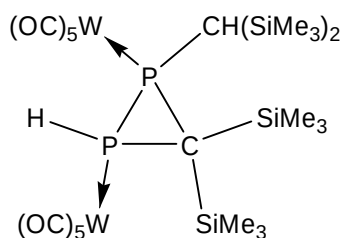
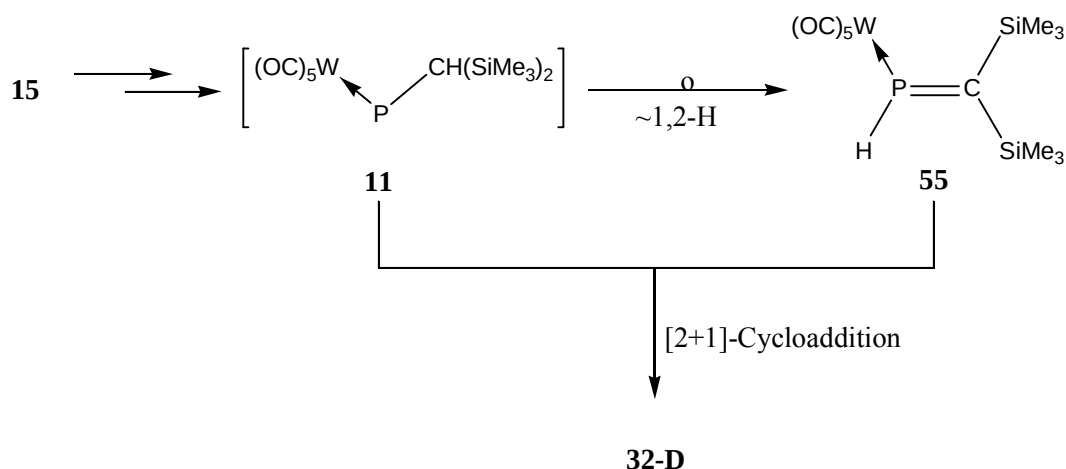


Abbildung 9. Plausibler Strukturvorschlag für **32-D** (für verwandte Verbindungen siehe: J. P. Majoral und Mitarbeiter: *Organometallics* **1992**, *11*, 1131; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 639; **1990**, 507).

Komplex **32-D** könnte durch eine [2+1]-Cycloaddition des Phosphinidenkomplexes **11** mit dem P-H-substituierten Phosphaalkenkomplex **55** entstanden sein (Schema 29) und insofern auch einen Hinweis auf die Bildung von **55** durch eine 1,2-(C→P)-H-Wanderung in **11** darstellen. Leider konnte Komplex **55** spektroskopisch nicht direkt nachgewiesen werden.



Schema 29. Denkbare Bildung von **32-D** durch [2+1]-Cycloadditionsreaktion von **11** mit **55**.

Stehenlassen der nicht luftdicht versiegelten NMR-Probe zeigte nach ein paar Stunden einen Farbwechsel der Lösung von dunkelgrün nach gelb und das nachfolgend aufgenommene ^{31}P -NMR-Spektrum eine signifikante Anreicherung an **32-D** sowie ein deutlich verbessertes Signal/Rausch-Verhältnis (bei gleicher Akkumulationszeit) (Abbildung 8b).

Bei einer wiederholten Synthese und Isolierung der grünen Fraktion wurden neben **32-D** jedoch auch andere Verbindungen im ^{31}P -NMR-Spektrum detektiert. So zeigte das ^{31}P -NMR-Spektrum

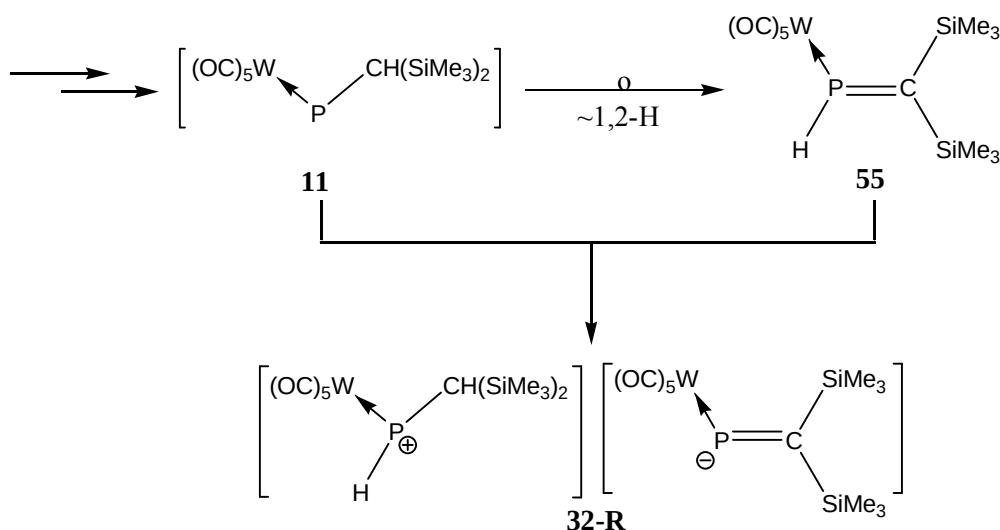
der grünen Lösung zwei weitere Resonanzen bei 79.9 und -1.1 ppm (AB-Spinsystem, $J_{P,P} = 15.2$ Hz), die dem 2,5-Dihydrodiazadiphosphininkomplex **38**⁴² zugeordnet wurden, ein zusätzliches AB-Spinsystem bei 374.5 ($J_{P,P} = 78.3$, $^1J_{W,P} = 125.9$ Hz) und 114.9 ppm ($J_{P,P} = 78.3$, $J_{P,H} = 17.2$ Hz) sowie auch andere Resonanzen von geringer Intensität (gesamter mittels ^{31}P -NMR-Integration ermittelter Produktanteil: ca. 10%). Leider konnte keine dieser Verbindungen durch säulenchromatographische Aufarbeitung isoliert werden. Somit ist die Frage nach der Konstitution des grünen Produktes bzw. der Zusammensetzung des Produktgemisches nicht beantwortet.

Die zuerst angedachte Hypothese der Bildung einer Ionenpaar-Verbindung⁷⁵ ($\equiv$ **32-R**, Schema 30) via Protonentransfer vom *P*-H-substituierten Phosphaalkenkomplex **55** zum Phosphinidenkomplex **11** konnte durch DFT-Rechnungen (B3LYP/6-311**/ECP an W) ausgeschlossen werden, da diese Reaktion mit 395 kJ/mol endotherm und 390 kJ/mol endergonisch ist.^{76a}

Weiterhin wurde beim Stehenlassen der nicht luftdicht versiegelten NMR-Probe der grünen Fraktion eines weiteren Ansatzes neben **32-D** eine neue Resonanz bei 99.1 ppm ($^1J_{W,P} = 268.3$ Hz) beobachtet. Diese gehört zu einer Verbindung, die auf anderem Wege durch Hydrolyse derselben grünen Fraktion (Reaktion mit Wasser aus feuchtem Benzonitril) erhalten werden konnte. Dieser Komplex konnte isoliert und mittels NMR-Untersuchungen charakterisiert und eindeutig dem Trimethylsilylmethyl(hydroxy)phosphankomplex **58** zugeordnet werden (Schema 31).

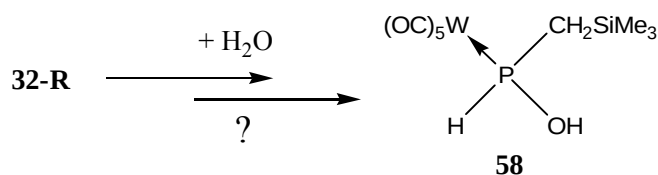
⁷⁵ In einer solchen Ionenpaarstruktur würde dem Anion die entscheidende Rolle für die intensive Farbe zukommen, eine Eigenschaft, die die mit dem Anion in **32-R** (Schema 30) isoelektronischen Thioketone der Formel $\text{R}_2\text{C}=\text{S}$ auszeichnet. Einige Beispiele von Thioketonen und deren Farben: Thiofluoren – grüner Feststoff, Thioacetophenon – purpurrotes Öl (E. Campaigne, W. B. Reid Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, 68, 769); Trimethylsilyl(phenyl)thioketon – blaues Öl, Triphenylsilyl(phenyl)thioketon – blauer Feststoff (G. Barbaro, A. Battaglia, P. Giorgianni, G. Maccagnani, D. Macciantelli, B. F. Bonini, G. Mazzanti, P. Zani, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1986**, 1, 381); Bis(trimethylsilyl)thioketon – rot-violettes Öl (A. Ricci, A. Degl'Innocenti, M. Fiorenza, P. Dembech, N. Ramadan, G. Seconi, D. R. M. Walton, *Tetrahedron Lett.* **1985**, 26, 1091).

⁷⁶ a) G. von Frantzius, *geplante Dissertation*, Universität Bonn; b) G. von Frantzius, J. Grunenberg, R. Streubel, *Organosilicon Chemistry VI. From Molecules to Materials*, Wiley-VCH, Weinheim, N. Auner, J. Weiss (eds.), im Druck.



Schema 30. Hypotetische Bildung einer Ionenpaar-Verbindung **32-R** als eine mögliche Erklärung der grünen Frabe.

Das ^1H -NMR-Spektrum von **58** zeigte eine Resonanz (ddd) bei -6.94 ppm mit Kopplungskonstantenbeträgen von 335.2 ($^1J_{\text{P,H}}$), 5.9 ($^3J_{\text{H,H}}$) und 7.6 Hz ($^3J_{\text{H,H}}$) und eine Resonanz einer Silylgruppe bei -0.1 ppm. Aufgrund der zu geringen Auflösung der Spektren, ergaben die Resonanzen der zwei Wasserstoffatome der CH_2 -Gruppe ein Pseudotriplett bei 0.8 ppm. Komplex **58** zeigte im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zwei Resonanzen bei 198.1 ($^2J_{\text{P,C}} = 24.2$ Hz) und 195.3 ppm ($^2J_{\text{P,C}} = 7.8$ Hz) für die CO-Liganden. Das Kohlenstoffatom der CH_2 -Gruppe wies im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum eine Resonanz bei 20.5 ppm mit einem $^1J_{\text{P,C}}$ -Kopplungskonstantenbetrag von 20.5 Hz auf und wurde durch DEPT-Experimente als sekundäres Kohlenstoffzentrum nachgewiesen. Das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR- (-2.0 ppm, $^2J_{\text{P,C}} = 2.6$ Hz) bzw. $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (0.7 ppm, $^2J_{\text{P,Si}} = 5.5$ Hz) zeigte gleichfalls nur eine Resonanz für die Silylgruppe von **58**.



Schema 31. Bildung von **58** durch Hydrolyse der „grünen Fraktion“.

Um der Frage nachzugehen, ob das Hydrolyse-Endprodukt von **32** auch der Komplex **58** ist, wurde die gezielte Hydrolyse von **32** untersucht. Die Hydrolyse von **32** wurde im Zweiphasensystem durchgeführt (in einem NMR-Rohr wurde ein Tropfen Wasser bei -50 °C vorsichtig mit einer Lösung von **32** in Petrolether überschichtet und dann bei Raumtemperatur spektroskopisch untersucht). Die Reaktion verlief überraschend langsam (50% Umsatz nach 18h, vollständiger Umsatz nach 72 h) und führte *nicht* zum Trimethylsilylmethyl(hydroxy)phosphan-komplex **58**. Stattdessen wurden andere, nicht identifizierte *P*-H-funktionalisierte Produkte im Bereich von +50 bis +90 ppm beobachtet: 91.9 ($^1J_{W,P} = 231.4$ Hz), 80.8 ($^1J_{W,P} = 264.5$, $^1J_{P,H} = 345.9$, $^2J_{P,H} = 11.4$ Hz), 78.9 ($^1J_{W,P} = 279.7$, $^1J_{P,H} = 323.0$ Hz), 72.2 ppm ($^1J_{W,P} = 278.5$, $^1J_{P,H} = 328.1$, $^2J_{P,H} = 10.2$, $^2J_{P,H} = 5.1$ Hz) (Abbildung 10). Insgesamt unterstreicht dieses Ergebnis nur noch einmal, wie kompliziert die Hydrolyse des hier untersuchten Systems abläuft.

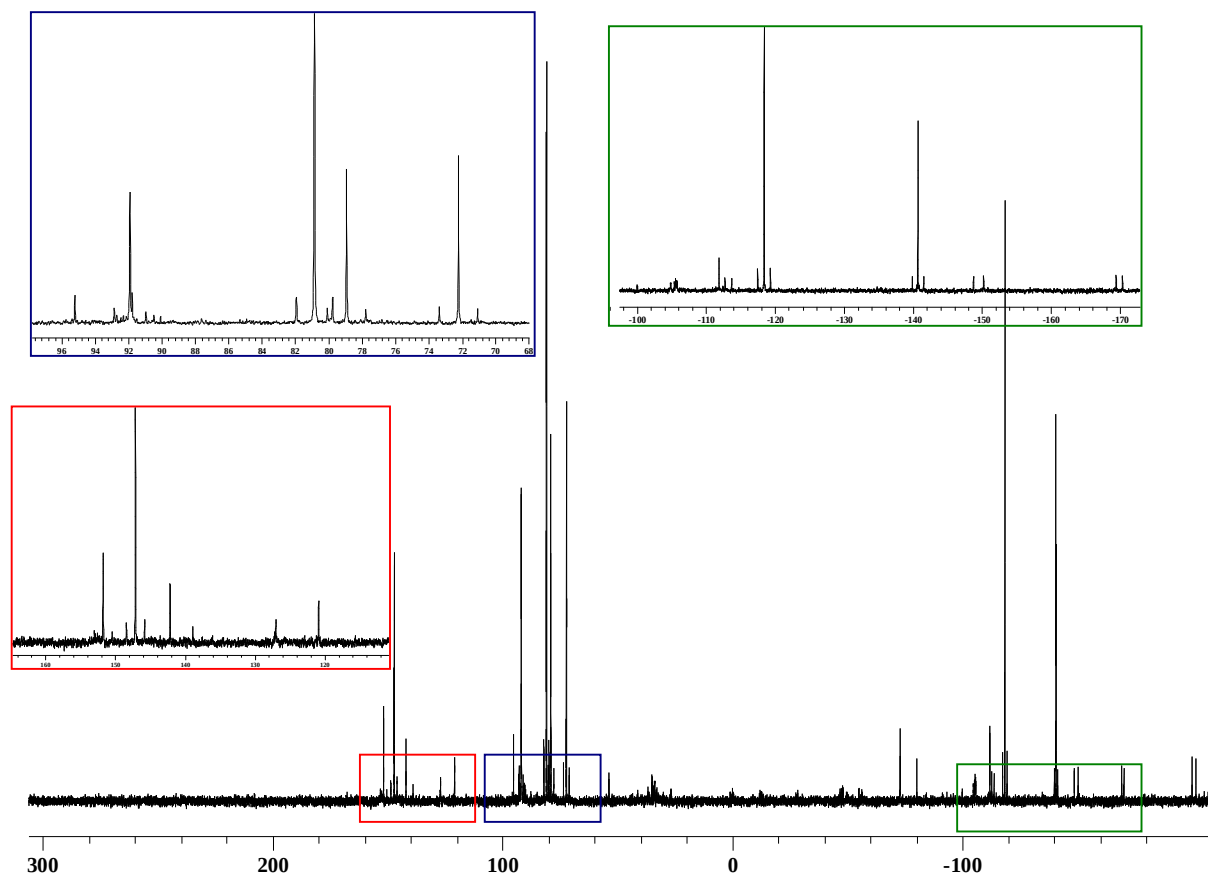


Abbildung 10. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung der gezielten Hydrolyse von **32**.

Da sowohl die 1,2-(C→P)-Silatropie in **11** als auch die Tatsache, dass bei dieser Umlagerung nur das *E*-Isomer **32** beobachtet wurde, überraschend waren, wurden DFT-Rechnungen (B3LYP/6-

311**/ECP an W)^{76b} durchgeführt, um so weitere Einblicke hinsichtlich des Ablaufs und der Energetik dieser Umlagerungsreaktion gewinnen zu können. Die Ergebnisse zeigten, dass das gebildete *E*-Isomer **32** um ca. 13.5 kJ/mol stabiler als das entsprechende *Z*-Isomer **32'** ist (Abbildung 11).

Weiterhin ergaben die Rechnungen, dass die zwei isomeren Phosphinidenkomplexe **11**: *anti*-periplanares Isomer und **11'**: *syn*-periplanares Isomer, über die Übergangszustände **TS** und **TS'** (Abbildung 11) mit pentakoordinierten Siliciumatomen zu den Produkten **32** und **32'** ($\equiv$ *Z*-**32**) abreagieren (Abbildung 11).^{76b} Die *anti*- und *syn*-Bezeichnung beschreibt hierbei die Anordnung der W(CO)₅-Gruppe relativ zum α -H-Atom entlang der P-C-Bindung. DFT-Rechnungen zeigten auch, dass die zwei isomeren Phosphinidenkomplexe **11**, **11'** (Abbildung 11) zwei unterschiedlich lange C-Si-Bindungen aufweisen, was eventuell so interpretiert werden kann, dass die Silylgruppe mit der längeren Bindung nachfolgend zum Phosphoratom wandert.^{76b}

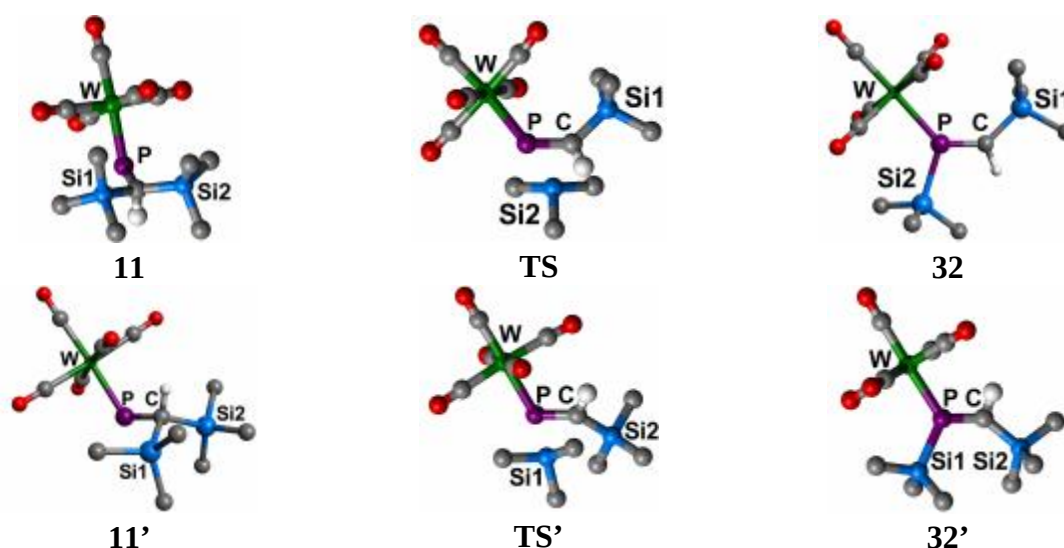
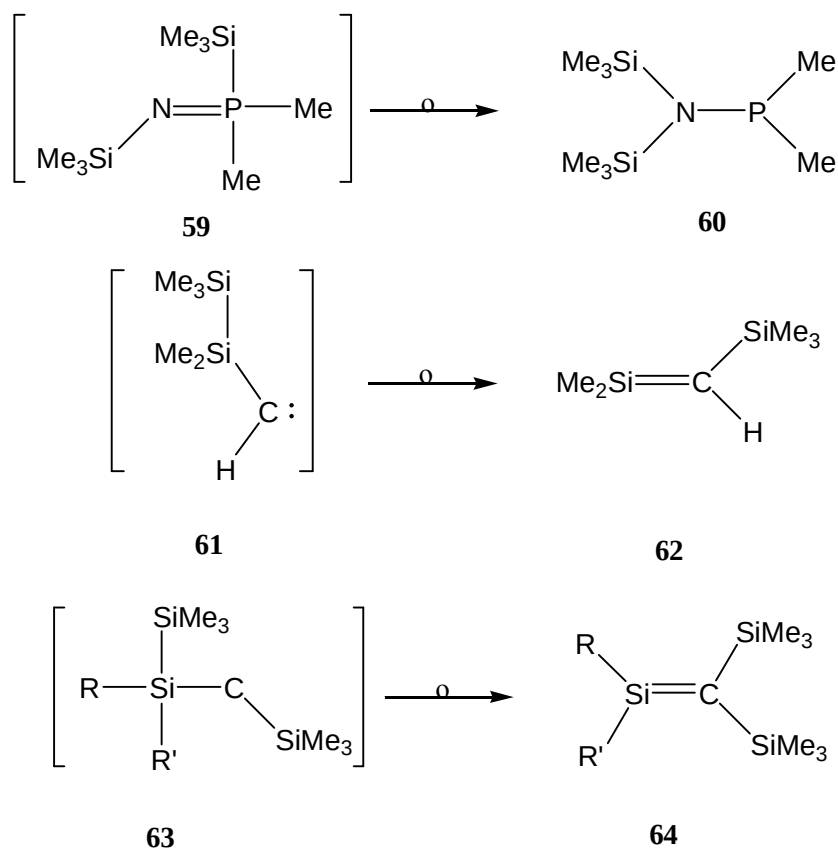


Abbildung 11. Phosphinidenkomplexe **11**, **11'**, Übergangszustände **TS**, **TS'** und Phosphaalkenkomplexe **32**, **32'**.^{76b}

Aus den Rechnungen ging weiterhin hervor, dass der Phosphinidenkomplex **11** in den Phosphaalkenkomplex **32** umlagert. Die Umlagerung besitzt eine Barriere von 54 kJ/mol (für die Umlagerung **11'** $\rightarrow$ **32'** wurde eine Barriere von 74 kJ/mol berechnet).^{76b} Für den umgekehrten Weg (**32** $\rightarrow$ **11**) wurde eine Aktivierungsenergie von 145 kJ/mol erhalten,^{76b} die sowohl ein Gleichgewicht als auch eine spontane Umkehrung der Silatropie ausschließt. Bis auf die Auskunft,

dass **32** stabiler als **32'** ist, konnten die Ergebnisse der Rechnungen jedoch keine befriedigende Antwort auf die Frage nach der ausschließlichen Entstehung des *E*-Isomers **32** liefern.

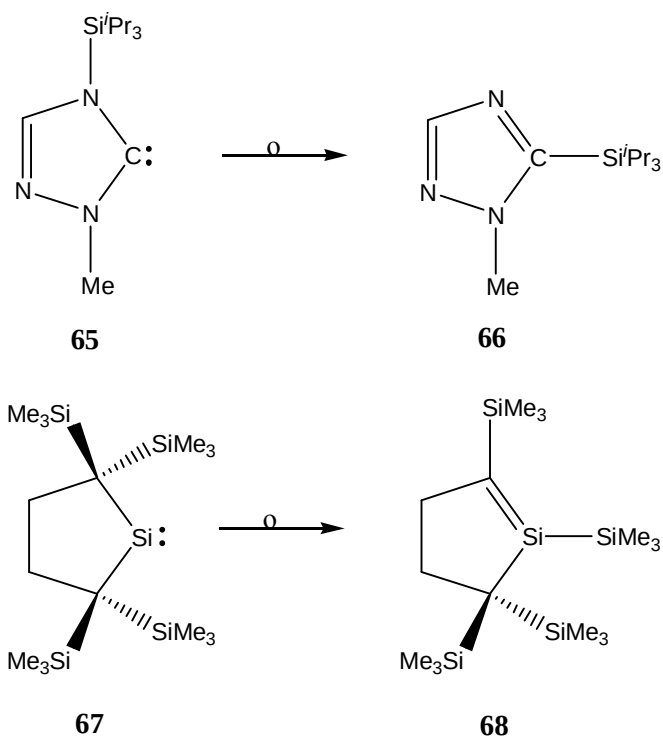
Diese hier beschriebene 1,2-Silylverschiebung soll im Folgenden in einen größeren Kontext gestellt werden, um so die Besonderheit besser herausarbeiten zu können. Ein mögliches allgemeines Charakteristikum von 1,2-Silatropien kann z. B. durch Verwendung der Pauling-Elektronegativitäten des Ursprungs- (A) und des Zielatoms (B) beschrieben werden, d.h. für den Fall, dass die Elektonegativität (EN) des Ursprungsatoms A (EN^A) kleiner ist als die des Zielatoms (EN^B) könnte man formal von „normaler“ 1,2-Silatropie sprechen. Der umgekehrte Fall ($EN^A > EN^B$) würde dann eine „inverse“ Silatropie darstellen. Mit Abstand die meisten bekannten Beispiele von 1,2-Silylverschiebungen entsprechen jedoch dem Fall der „normalen“ Silatropie (Schema 32).⁷⁷



Schema 32. Beispiele „normaler“ 1,2-Silatropie.⁷⁷

⁷⁷ a) J. C. Wilburn, R. H. Neilson, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 2519; b) A. Sekiguchi, W. Ando, *Organometallics* **1987**, *6*, 1857; c) K. Schmohl, H. Reinke, H. Oehme, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 481.

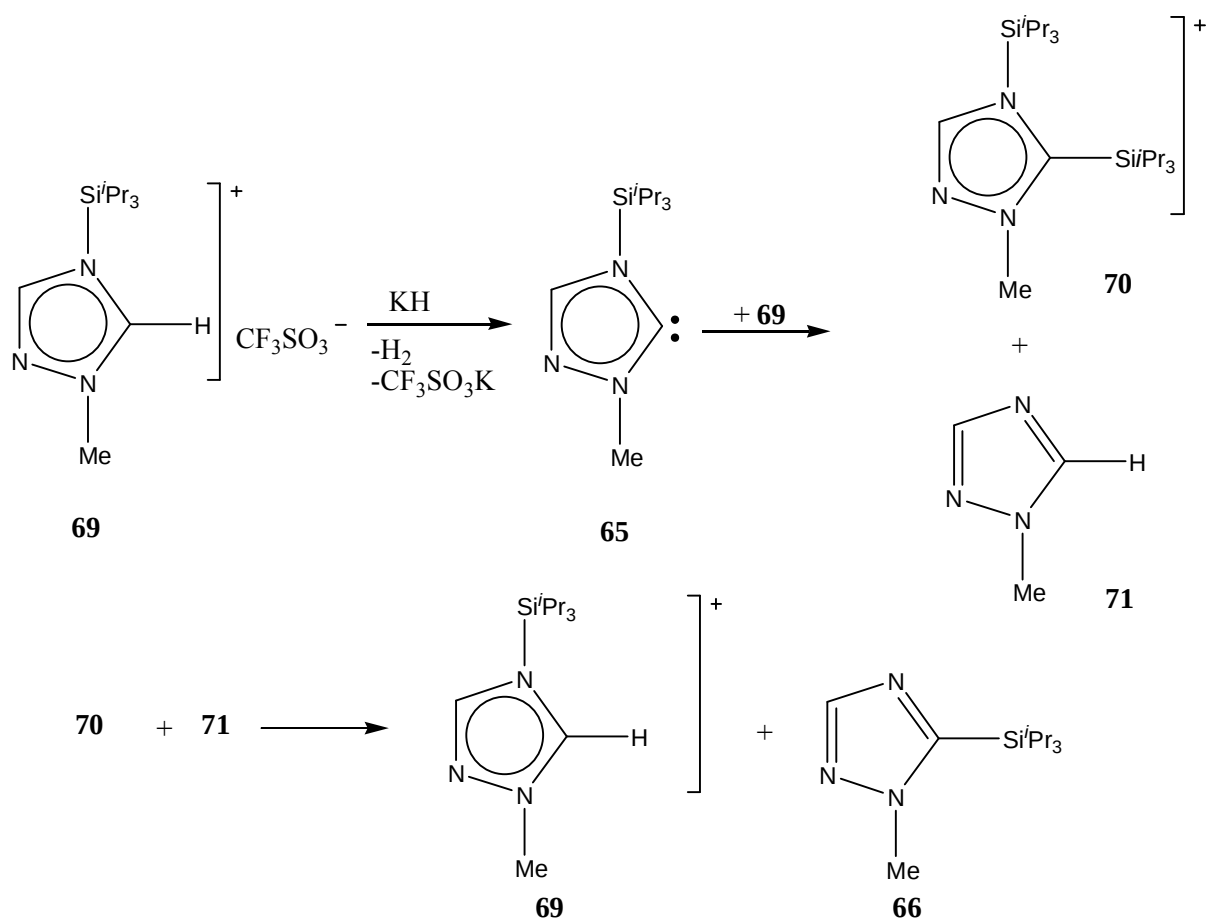
Es gibt jedoch auch einige wenige Beispiele, die einer formal „inversen“ Silatropie entsprechen. So berichteten Bertrand und Mitarbeiter^{78a} sowie Kira und Mitarbeiter^{78b-d} über 1,2-Silylverschiebungen in **65** und **67** (Schema 33).



Schema 33. Beispiele „inverser“ 1,2-Silatropie.⁷⁸

Nach Studien der Autoren läuft die Silatropie in dem *in situ* erzeugten Carben **65** *intermolekular* ab.^{78a} Das Carben **65** greift nukleophil an einer Silylgruppe des Carbenprecursors **69** an und führt so zur Bildung des Bis(silyl)-substituierten Triazoliumsalzes **70** und des Triazoles **71** (Schema 34); **70** reagiert dann mit **71** weiter zum Triazoliumsalz **69** und dem Endprodukt **66** (Schema 34).^{78a}

⁷⁸ a) S. Solé, H. Gornitzka, O. Guerret, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 9100; b) M. Kira, *Pure and Appl. Chem.* **2000**, 72, 2333; c) M. Kira, S. Ishida, T. Iwamoto, *The Chem. Record* **2004**, 4, 243; d) M. Kira, *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 4475.



Schema 34. Mechanismus der Silatropie in **65**.^{78a}

Im Unterschied zu der von Bertrand und Mitarbeitern vorgestellten Reaktion, findet im Falle von **67** – nach kinetischen Studien – eine *intramolekulare* 1,2-Silatropie statt (Schema 33).^{78b} Das ist eines von den wenigen Beispielen, in denen eine „inverse“ Silatropie *intramolekular* zu einem Carbenzentrum abläuft.

Zusammengefasst kann man sagen, dass auch im vorliegenden Fall der Umlagerung des Phosphinidenkomplexes **11** vermutlich ein Beispiel einer *intramolekularen* „inversen“ 1,2-Silatropie im Bereich der Phosphororganischen Chemie vorliegt.

3.2.3 Spektroskopische Daten von **32**

Der *P*-silylierte Phosphaalkenkomplex **32** zeigt im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum eine Resonanz bei 295.5 ppm, mit einem $^1J_{\text{W,P}}$ -Kopplungskonstantenbetrag von 217.5 Hz. Die Resonanz im ^{31}P -NMR-Spektrum ist außerhalb des erwarteten Bereichs für *P*-Trimethylsilyl-substituierte Phosphaalkene und deren Komplexe⁷⁹ und auch die Kopplungskonstante $^1J_{\text{W,P}}$ zeigt einen auffallend kleinen Betrag. Beides verweist auf die elektronischen Besonderheiten des Phosphoratoms in Komplex **32**.

Im ^1H -NMR-Spektrum zeigt **32** eine Resonanz für das Methylenproton im Tieffeldbereich (9.62 ppm, $^2J_{\text{P,H}} = 31.8$ ppm). Die Silylgruppen haben Resonanzen bei -0.01 ppm ($^3J_{\text{P,H}} = 5.7$ Hz, *P*-SiMe₃) und bei +0.15 ppm (C-SiMe₃). ^1H -NMR-NOE-Untersuchungen belegten eine *E*-Konfiguration der P=C-Doppelbindung.

Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt **32** eine Resonanz bei 193.3 ppm ($^1J_{\text{P,C}} = 12.7$ Hz), die durch DEPT-135-Untersuchungen eindeutig dem Methylen-Kohlenstoff zugeordnet werden konnte. Den Trimethylsilylgruppen wurden zwei Resonanzen bei -0.6 ($J_{\text{P,C}} = 8.3$ Hz) und +0.4 ppm ($J_{\text{P,C}} = 5.5$ Hz) zugeordnet. Da die zwei P,C-Kopplungskonstanten relativ ähnlich sind, konnte die Resonanz der *P*-gebundenen Silylgruppe nicht eindeutig von der Resonanz der C-Silyl-Gruppe unterschieden werden.

Ein vergleichbares Resultat erbrachte auch die $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR Untersuchung, die zwei Resonanzen bei 0.3 ($J_{\text{P,Si}} = 9.1$ Hz) und 3.0 ppm ($J_{\text{P,Si}} = 8.6$ Hz) für **32** zeigte. Die P,Si-Kopplungskonstanten sind, wie auch die oben erwähnten $J_{\text{P,C}}$ -Beträge, sehr ähnlich, was im Falle der *P*-Silylgruppe auf eine vom Betrag her kleine $^1J_{\text{P,Si}}$ -Kopplungskonstante⁸⁰ hinweist und insofern auf eine schwache P-Si-Bindung hindeutet.

Dieser mittels ^{29}Si -NMR-Spektroskopie erhaltene Befund, konnte durch ^1H -NMR-Untersuchungen in verschiedenen deuterierten Lösungsmitteln weiter untermauert werden. Bei diesen Untersuchungen zeigte eine Silylgruppe (vermutlich *P*-SiMe₃) eine bei Raumtemperatur signifikante Abhängigkeit der Resonanz von dem deuterierten Lösungsmittel (Tabelle 3).

⁷⁹ a) A. Marinetti, L. Ricard, F. Mathey, M. Slany, M. Regitz, *Tetrahedron* **1993**, 49, 10279; b) L. Weber, M. Meyer, H.-G. Stammler, B. Neumann, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 5401.

⁸⁰ L. Weber, S. Kleinebekel, A. Rühlicke, H.-G. Stammler, B. Neumann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 6, 1185.

Tabelle 3. ^1H -NMR Daten der $P\text{-SiMe}_3$ - bzw. CH -Gruppe von **32** in Abhängigkeit des deuterierten Lösungsmittels.

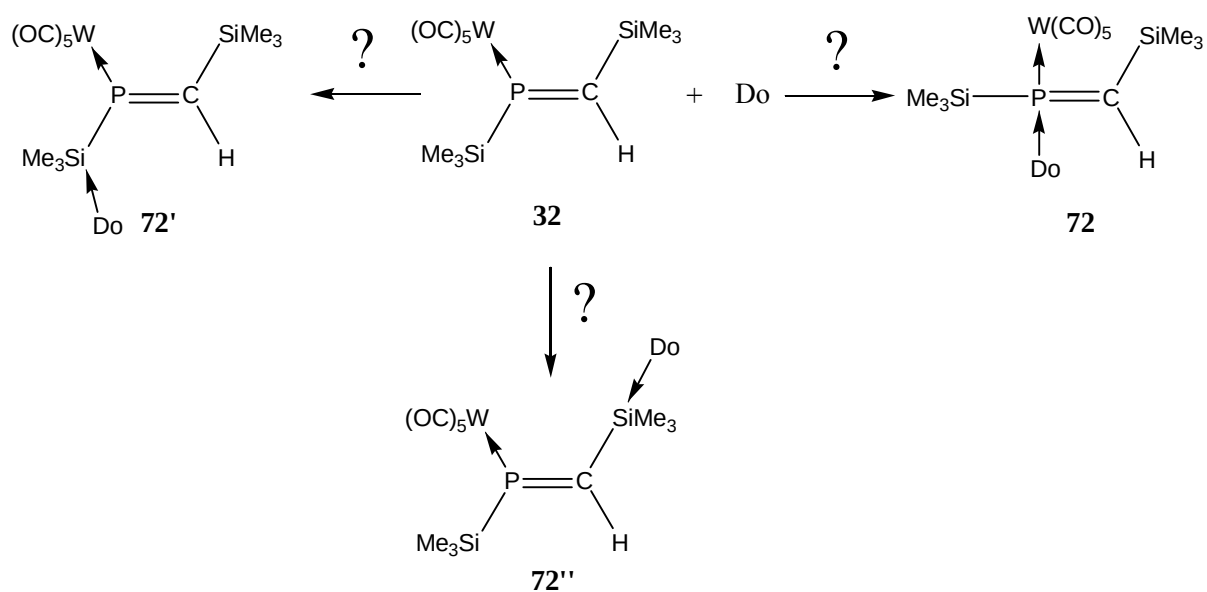
Lösungs- mittel	^1H -NMR (ppm) ($P\text{-SiMe}_3$)	$^3\text{J}_{\text{P,H}}$ (Hz)	^1H -NMR (ppm) (CH)	$^2\text{J}_{\text{P,H}}$ (Hz)	Dipolmoment ⁸¹ (10^{30}Cm)	e^{81}	Donorzahl ⁸²
C_6D_6	-0.01	5.7	9.62	31.8	0.0	2.28	0.01
CDCl_3	+0.43	5.7	9.83	32.0	3.84	4.81	-
CD_2Cl_2	+0.44	5.7	9.85	32.0	5.17	8.93	-
THF-d^8	+0.28	5.7	9.80	32.0	5.84	7.58	20.0
CD_3CN	+0.42	5.8	9.96	32.0	11.48	37.5	14.1

Wie in Tabelle 3 eindeutig zu erkennen ist, gibt es keine direkte Korrelation bzw. Proportionalität zwischen der Verschiebung der Silylgruppe und der Polarität des deuterierten Lösungsmittels.

Die starke Abhängigkeit der Resonanz der P -Silylgruppe deutet auf eine Ausbildung von Donoraddukten hin, die mit der Donorenstärke des Lösungsmittels in Zusammenhang stehen sollten. Insofern könnten *a priori* unterschiedliche Wechselwirkungen zwischen **32** und dem Lösungsmittel (das als Donor fungiert) vermutet werden. Alle in Schema 35 gezeigten Strukturen **72**, **72'** und **72''** würden erklären, warum eine Verschiebung der ^1H -NMR-Resonanz der $P\text{-SiMe}_3$ -Gruppe hervorgerufen wird, wobei **72''** vermutlich eine geringere Auswirkung als **72** und **72'** haben sollte. Dass dieser Effekt nicht nur spektroskopisch beobachtet werden kann, sondern auch zu Reaktionen führt, wurde während der NMR-Untersuchungen an Lösungen von **32** (THF-d^8 , CD_3CN , CH_3CN und $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$) festgestellt. So ergab beispielsweise die „Umsetzung“ von **32** mit CH_3CN nach ca. 30 Minuten eine Reihe von Verbindungen, wie das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigte. So ist z. B. eine Reihe von Resonanzen im Bereich von +50 bis +100 ppm, die $^1\text{J}_{\text{P,H}}$ -Kopplungskonstantenbeträge aufweisen, auszumachen (**B-F**, Abbildung 12).

⁸¹ R. W. Taft, N. J. Pienta, M. J. Kamlet, E. M. Arnett, *J. Org. Chem.* **1981**, 46, 661.

⁸² C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 2. Auflage, VCH, New York, **1988**.



Schema 35. Vermutete Adduktbildung des Phosphaalkenkomplexes **32** mit Donoren.

In allen Fällen, wie aber auch hier bei der Umsetzung von **32** mit CH_3CN , wurde die Bildung der Verbindung **74**, die ein AB-Spinsystem aufwies, festgestellt (Abbildung 12). In Tabelle 4 sind die ^{31}P -NMR-Daten der Verbindungen mit einem Produktgehalt $>3\%$ aufgeführt.

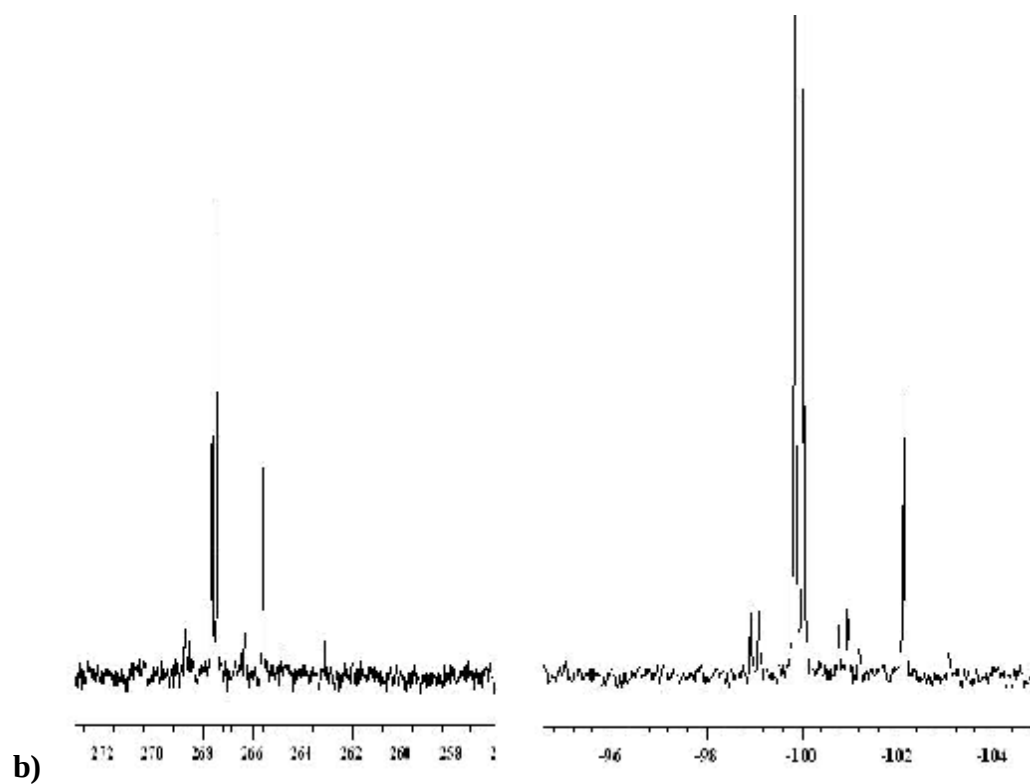
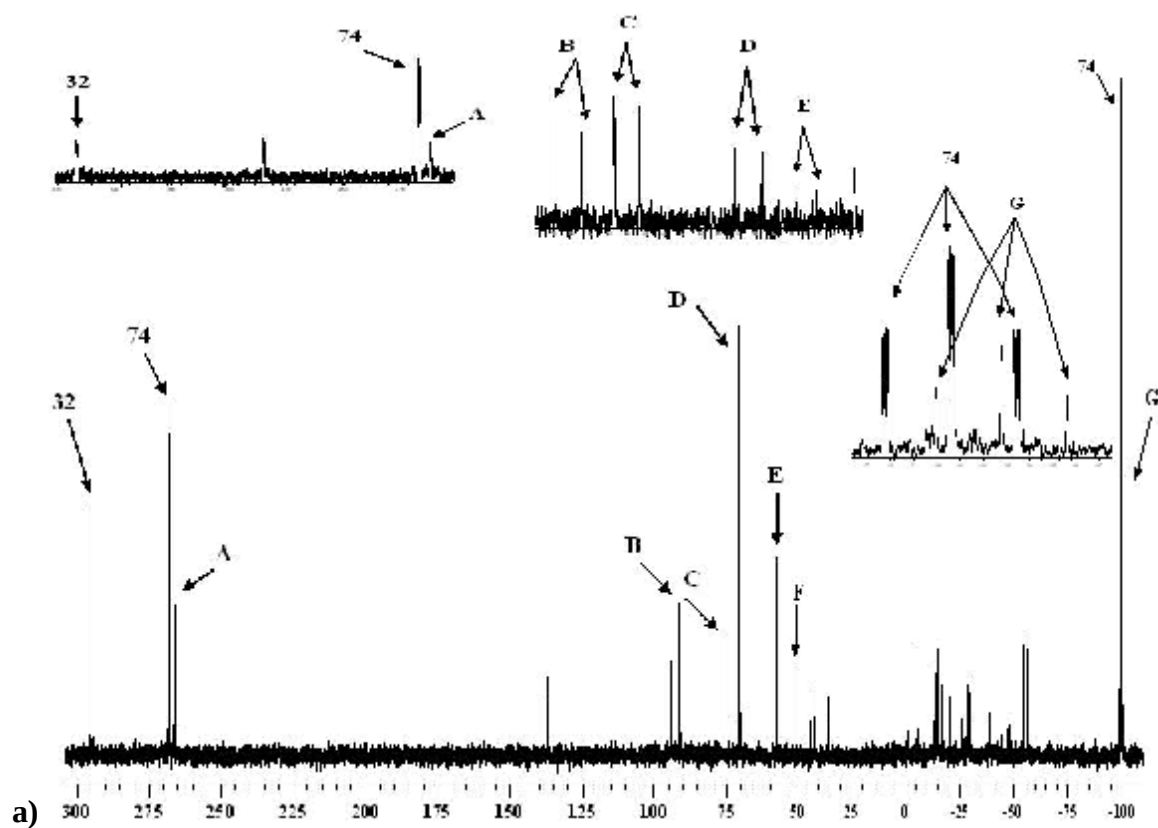
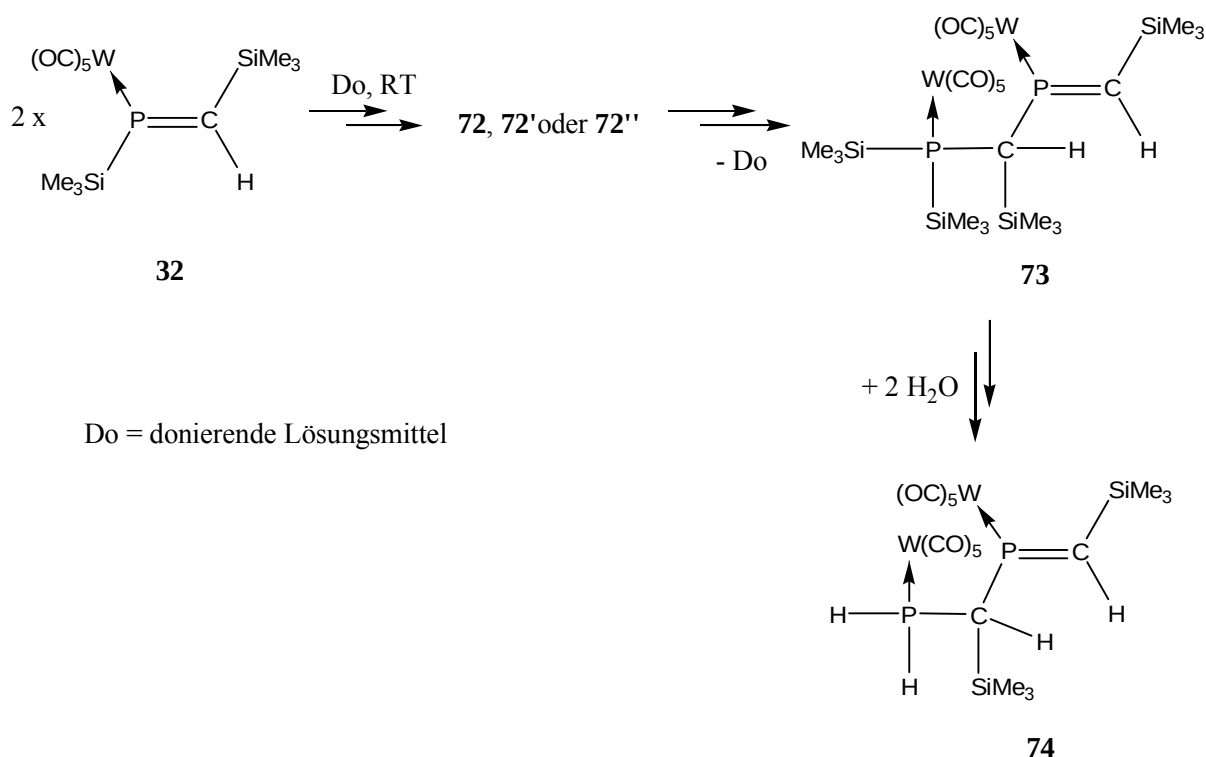


Abbildung 12. a) $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung von 32 in Acetonitril (Ausschnitte: ^1H -gekoppeltes ^{31}P -NMR-Spektrum); b) Ausschnitt aus dem $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum mit den Resonanzen von 74.

Tabelle 4. ^{31}P -NMR-Daten der in der Reaktion von **32** mit Acetonitril entstandenen Verbindungen (Produktanteile durch ^{31}P -NMR-Integration ermittelt; zur Nummerierung siehe Abbildung 12); * - Produktanteil < 3%.

Verbindung	^{31}P d (ppm)	$^1\text{J}_{\text{W,P}}$ (Hz)	$^1\text{J}_{\text{P,H}}$ (Hz)	$^x\text{J}_{\text{P,H}}$ (Hz)	Produktanteil in Lösung (%)
32	295.5	217.5	-	31.9	4.0
74	267.0 / -99.9	270.8 / 226.3	- /343.3 (Triplett)	21.6 /7.6	31.8
A	265.6	209.0	-	m_c	3.1
B	91.0	237.8	-	m_c	_*
C	77.0	272.1	331.9	-	_*
D	70.7	270.8	339.5	6.4 / 11.4	4.4
E	57.5	260.7	359.9	6.4	_*
F	50.7	n.b.	376.4	-	_*
G	-102.1	227.6	344.6 (Triplett)	5.1	4.5

Obwohl sich die Verbindung **74** der Isolierung entzog, konnte anhand ihrer ^{31}P -NMR-Daten ein plausibler Strukturvorschlag gemacht werden (Schema 36). Die Bildung von Komplex **74** würde auf eine *intermolekulare* Insertion der P=C-Doppelbindung von **32** in die P-Si-Bindung eines weiteren Äquivalents von **32** unter Bildung von **73** hindeuten (Schema 36). Die Insertion der Dreifachbindung von DMAD in die P-Si-Bindung von **32** stellt eine interessante Analogie dar (Kapitel 3.2.4.2.2). Der Komplex **74** könnte dann mittels doppelter Hydrolyse zu **74** abreagieren (Schema 36). Da diese Reaktion nur in polaren Lösungsmitteln abläuft, wird eine Aktivierung der P=C-Doppelbindung und/oder der P-Si-Bindung durch das Lösungsmittel vermutet. Darin könnten auch Komplexe wie **72**, **72'** und/oder **72''** involviert sein.



Schema 36. Möglicher Reaktionsverlauf für die Bildung von **74**.

Um dieser Fragestellung weiter nachzugehen, wurde **32** mit Acetonitril (Verhältnis 1:5) in Tetrahydrofuran umgesetzt. Die Umsetzung in Tetrahydrofuran zeigte denselben Verlauf wie die Umsetzung von **32** in reinem Acetonitril: Die Reaktion war nicht selektiv, jedoch konnte **74** als Hauptprodukt identifiziert werden.

Wurde die Umsetzung von **32** mit Acetonitril (im Verhältnis 1:5) jedoch in *n*-Pentan durchgeführt, so stellte man fest, dass sich **74** nicht bildete. Das ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte zwei Resonanzen bei 294.6 und 294.7 ppm mit $^1J_{\text{W,P}}$ -Kopplungskonstantenbeträgen von 213.6 bzw. 214.9 Hz (Abbildung 9). Nach 120 Minuten zeigte das ^{31}P -NMR-Spektrum jedoch nur noch eine Resonanz bei 294.6 ppm mit einem $^1J_{\text{W,P}}$ -Kopplungskonstantenbetrag von 216.2 Hz. Da diese ^{31}P -NMR-Daten sehr ähnlich zu denen von **32** sind, könnte man annehmen, dass es doch keine Wechselwirkung zwischen dem Donor und dem Phosphoratom von **32** gibt. Das ^{29}Si -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte jedoch zwei Resonanzen bei -3.9 ppm (Singulett) und 14.9 ppm ($^xJ_{\text{P,Si}} = 8.5$ Hz), die sich stark von den Daten von **32** unterscheiden (**32**: ^{29}Si -NMR δ 0.3 ($^xJ_{\text{P,Si}} = 9.1$ Hz) und 3.0 ($^xJ_{\text{P,Si}} = 8.6$ Hz), Abbildung 13). Aufgrund dieser Daten könnte eine Wechselwirkung zwischen Acetonitril und einer der Silylgruppen angenommen werden.

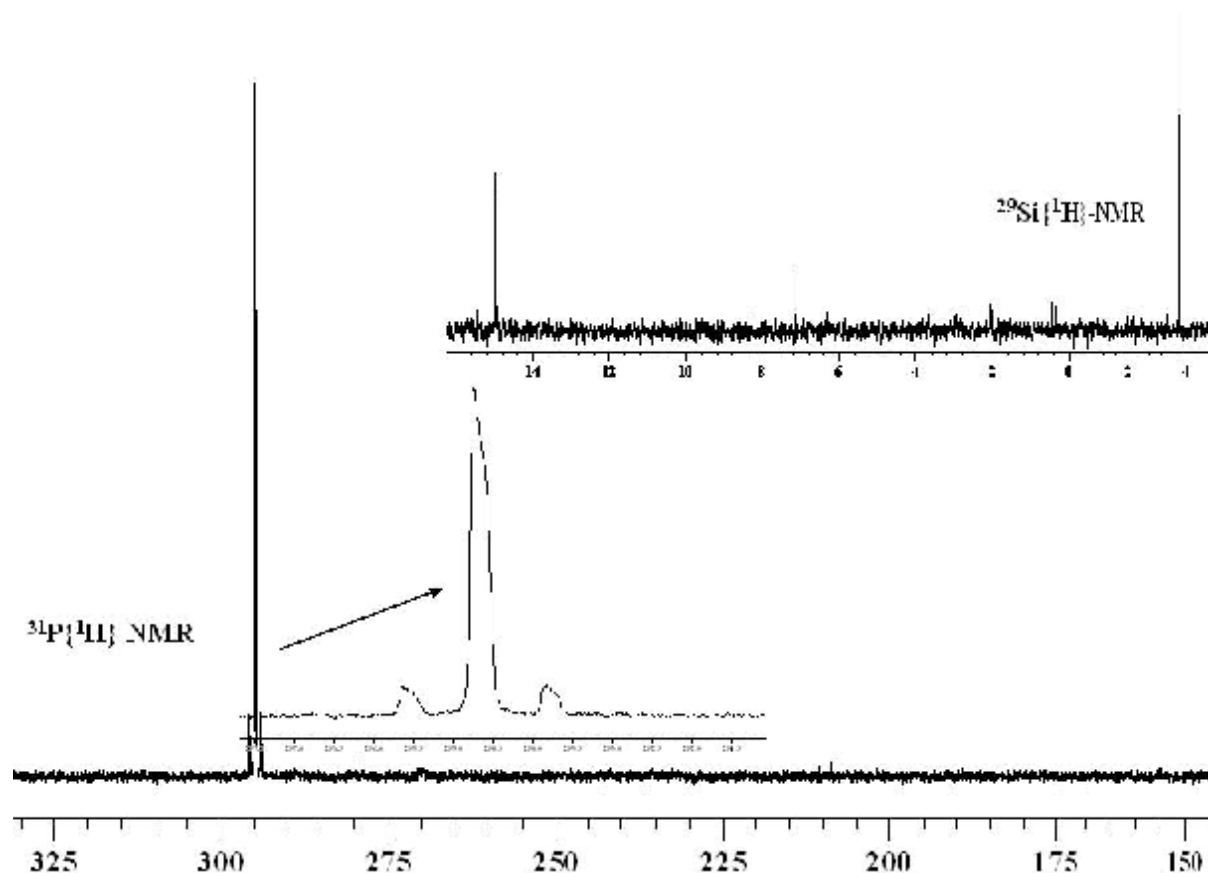
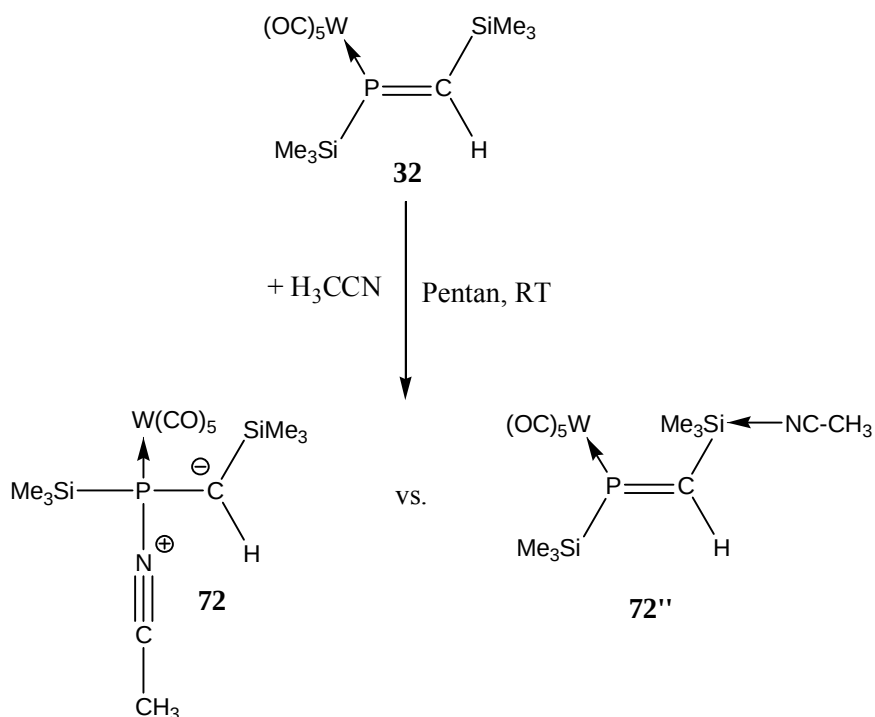


Abbildung 13. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung von **32** mit Acetonitril in *n*-Pentan.

Diese NMR-Daten lassen darauf schliessen, dass keine ausgeprägte Wechselwirkung zwischen Acetonitril und der *P*-Silylgruppe von **32** existiert, da im Falle einer Wechselwirkung wie in **72'** die ^{29}Si -NMR Resonanz der *P*-SiMe₃-Gruppe hochfeldverschoben sein und der $^1J_{\text{P,Si}}$ -Kopplungskonstantenbetrag ansteigen sollte. Außerdem würde man erwarten, dass eine Wechselwirkung von Acetonitril mit der *P*-SiMe₃-Gruppe eine stärkere Auswirkung auf die ^{31}P -NMR-Resonanz haben sollte.

Da somit eine Struktur des Typs **72'** weitgehend ausgeschlossen werden kann, bleiben nur noch zwei Möglichkeiten übrig: Eine Wechselwirkung von Acetonitril mit der *C*-SiMe₃-Gruppe (**72''**, Schema 37) oder ein *P*-Addukt von **32** mit Acetonitril (**72**, Schema 37). Im Folgenden werden diese Alternativen vorgestellt und diskutiert.



Schema 37. Umsetzung von **32** mit Acetonitril in *n*-Pentan bei Raumtemperatur.

Das intermediäre Auftreten von zwei Resonanzen im ^{31}P -NMR-Spektrum könnte auf eine *cis/trans*-Isomerie am Siliziumzentrum der C-Silylgruppe in **72''**, bei einer angenommenen bipyramidalen Geometrie, zurückgeführt werden (Abbildung 14).

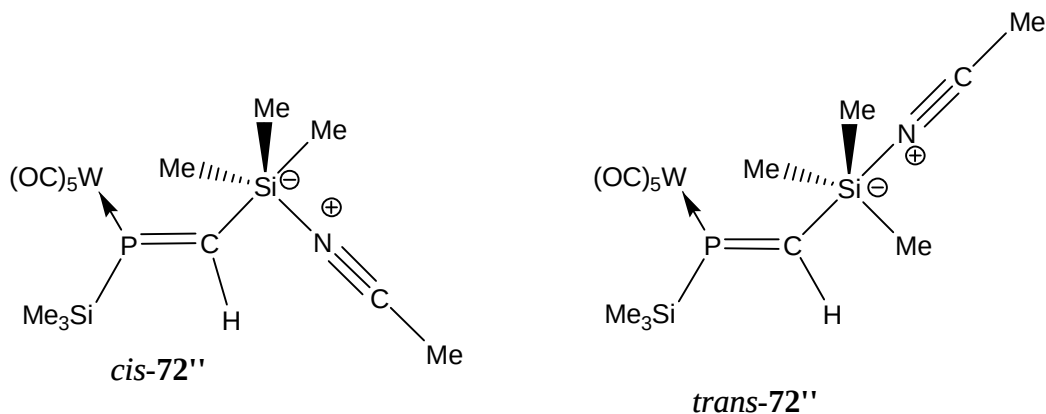


Abbildung 14. Mögliche *cis/trans*-Isomerie bei der Bildung des Adduktes **72''**.

Es könnte sich also *cis-72''*, das kinetisch bevorzugte Isomer, zuerst bilden, welches sich dann nach 120 Minuten in das *trans*-Isomer **72''** umwandelt; dieses sollte das thermodynamisch stabilere Isomer sein.

Systematische Studien anderer Autoren zu der allgemeinen Problematik haben jedoch gezeigt, dass sich *intermolekulare* Silankomplexe, in denen die Koordinationszahl des Siliziumatoms fünf

beträgt, nur bilden, wenn das Siliziumatom zwei oder mehrere elektronegative Substituenten aufweist, oder wenn Wasserstoff am Silizium gebunden ist.⁸³ Auch im Falle von Silanen, die die Koordinationszahl fünf durch *intramolekulare* Wechselwirkungen mit Donor-substituierten Liganden (i. R. Alkoxy- bzw. Aminogruppen) erreichen (Abbildung 15),⁸⁴ sind mindestens zwei elektronegative Substituenten (**XXXV** und **XXXVIa,b**, Abbildung 15) oder Wasserstoffatome (**XXXIV**, Abbildung 15) am Silizium erforderlich.⁸⁴ Durch diese Studien wurde also gezeigt, dass solche Addukte ein hoch elektrophiles Siliziumzentrum erfordern, was die Möglichkeit der Bildung eines Adduktes des Typs **72'** oder **72''** im vorliegenden Fall weitgehend ausschließt.

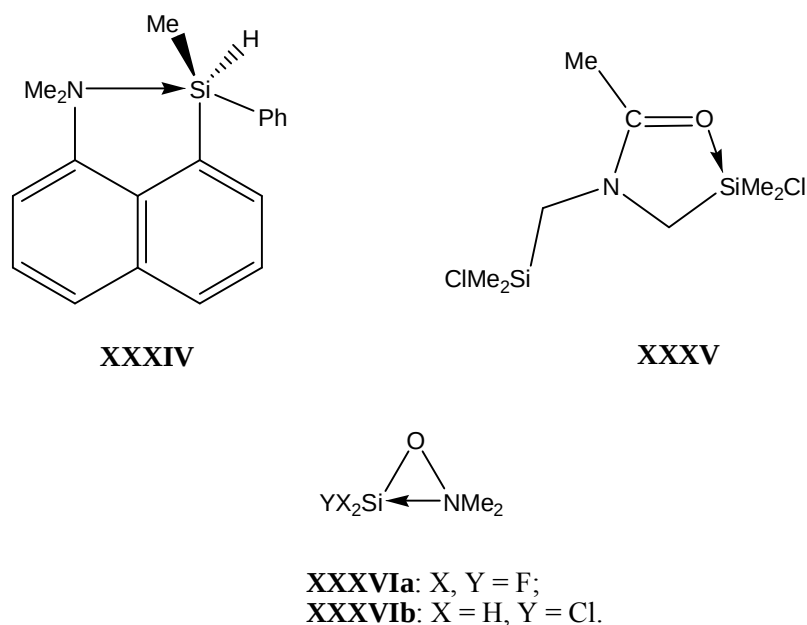


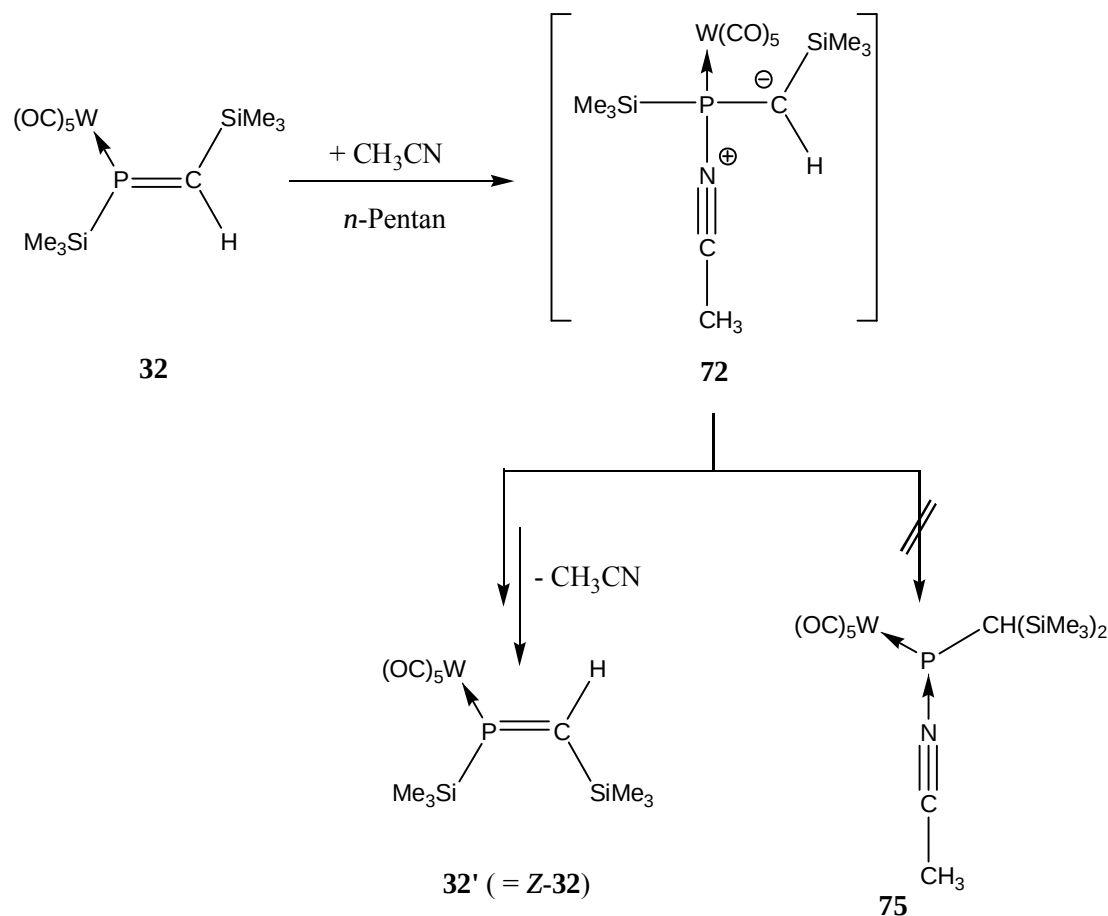
Abbildung 15. Einige durch intramolekulare Donor-Wechselwirkungen stabilisierte Silane, die ein pentakoordiniertes Siliziumatom aufweisen.⁸⁴

In der Konsequenz würden somit die NMR-Befunde die Bildung eines *P*-Adduktes **72** verweisen (Schema 38). Da die NMR-Daten die Struktur **72** jedoch nicht stützen, sollte die beobachtete Resonanz auf ein Folgeprodukt von **72** zurückgeführt werden können (Schema 38). Auch die Bildung von **75** kann in diesem Fall aufgrund der unplausiblen NMR-Daten weitgehend ausgeschlossen werden; insofern bleibt die Donor-induzierte Umwandlung von **32** in **32'** ($\equiv$ **Z-32**)

⁸³ a) A. R. Bassindale, T. Stout, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 238, C41; b) A. R. Bassindale, T. Stout, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 1328; c) K. Hansen, T. Zengerly, T. Müller, P. Pickel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, 558, 21; d) C. Chult, R. J. P. Corriu, C. Reye, J. C. Young, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 1371.

⁸⁴ a) R. R. Holmes, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 927; b) C. Breliere, F. Carré, R. J. P. Corriu, M. Poirier, G. Royo, *Organometallics* **1986**, 5, 388; c) A. A. Macharashvili, V. E. Shklover, Yu. T. Struchkov, Yu. I. Baukov, E. P. Karamarova, G. I. Oleneva, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 327, 167; d) N. W. Mitzel, K. Vojinović, U. Losehand, *Organosilicon Chemistry V. From Molecules to Materials*, Wiley-VCH, Weinheim, N. Auner, J. Weiss (eds.) **2003**, 226; e) K. Vojinović, L. J. McLachlan, S. L. Hinchley, D. W. H. Rankin, N. W. Mitzel, *Chemistry* **2004**, 10, 3033.

als nahe liegende Möglichkeit übrig. Die Bildung von **32'** würde eine Rotation um die P-C-Bindung in **72** involvieren, gefolgt von der Abspaltung von Acetonitril.



Schema 38. Mögliche Adduktbildung (**72**) und Umwandlung in Komplex **32'**.

Die Bildung von **32'** könnte auch erklären, wie die Aktivierung der P-Si-Bindung in **32** im Falle der Bildung von **74** erfolgte (Schema 36). Möglicherweise findet in **32** also keine *direkte* Aktivierung der P-Si-Bindung durch das donierende Lösungsmittel statt, sondern *indirekt*, durch die Bildung von **32'**, d. h. durch sterische Abstoßung der *Z*-angeordneten Silylgruppen (die berechnete P-Si-Bindung in **32'** ist mit 2.323 Å länger als in **32** – 2.315 Å – und unterstützt somit diese Annahme⁷⁶). Die Frage, die sich in diesem Kontext stellte, war, inwiefern könnte man Folgereaktionen von **72** beeinflussen bzw. ob und unter welchen Bedingungen **32** mit anderen Donoren Phosphinidenkomplex-Addukte wie **75** bilden könnte. In Kapitel 3.2.4.5 und 3.2.4.6.2 wird die Reaktivität von **32** gegenüber verschiedenen Donoren wie Phosphanen, oder Sechselektronen-Spezies wie Silylenen vorgestellt. Die Reaktionen wurden durchgeführt, um dieser Fragestellung weiter nachzugehen.

Da der Phosphaalkenkomplex **32** bei tiefen Temperaturen (bis -60 °C) eine bemerkenswert große Löslichkeit in allen gängigen Lösungsmitteln (*n*-Pentan, *n*-Hexan, Methylcyclohexan) zeigte, verlief das Züchten von Einkristallen ohne Erfolg. DFT-Rechnungen⁷⁶ (B3LYP/6-311**/ECP an W) lieferten jedoch die Gasphasen-Geometrie und Bindungsparameter (Abbildung 16).

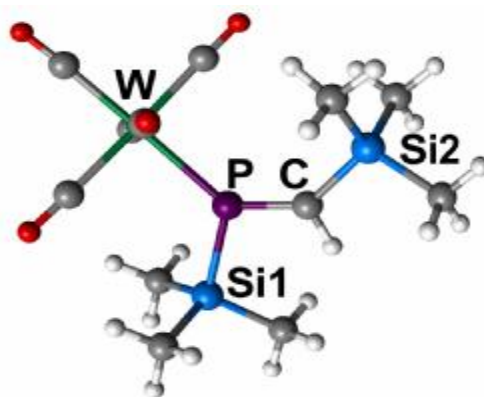


Abbildung 16. DFT-Struktur von *E*-Phosphaalkenkomplex **32**.⁷⁶

Der η^1 -*E*-Phosphaalkenkomplex **32** weist einen P-W- und einen P=C-Bindungsabstand von 2.545 Å bzw. 1.678 Å auf. Der P-Si-Bindungsabstand beträgt 2.315 Å und die P-C-Si2- und C-P-Si1-Winkel betragen 134.97° und 106.20°.⁷⁶

In dem mit 13.5 kJ/mol ungünstigeren *Z*-Isomer **32'**, ist die P-Si-Bindung im Vergleich zu **32** mit 2.323 Å länger, während die P=C- (1.677 Å) und C-Si-Bindung (1.891 Å) kürzer sind; beide Winkel P-C-Si2 (140.68°) und C-P-Si1 (114.89°) sind im *Z*-Isomer **32'** signifikant größer.⁷⁶

3.2.4 Reaktivität von Phosphaalkenkomplex **32**

3.2.4.1 Einleitung

Wie die ersten experimentellen Befunde bereits nahe legten, stellt der η^1 -Phosphaalkenkomplex **32** eine reaktive, sehr interessante Verbindung dar. Wie DFT-Rechnungen (B3LYP/6-311**/ECP an W)^{76a} zeigten, repräsentiert das π -Orbital der P=C-Doppelbindung das HOMO (Abbildung 17), während das LUMO wesentlich durch die P-Si-Bindung repräsentiert wird (σ^* -Orbital).

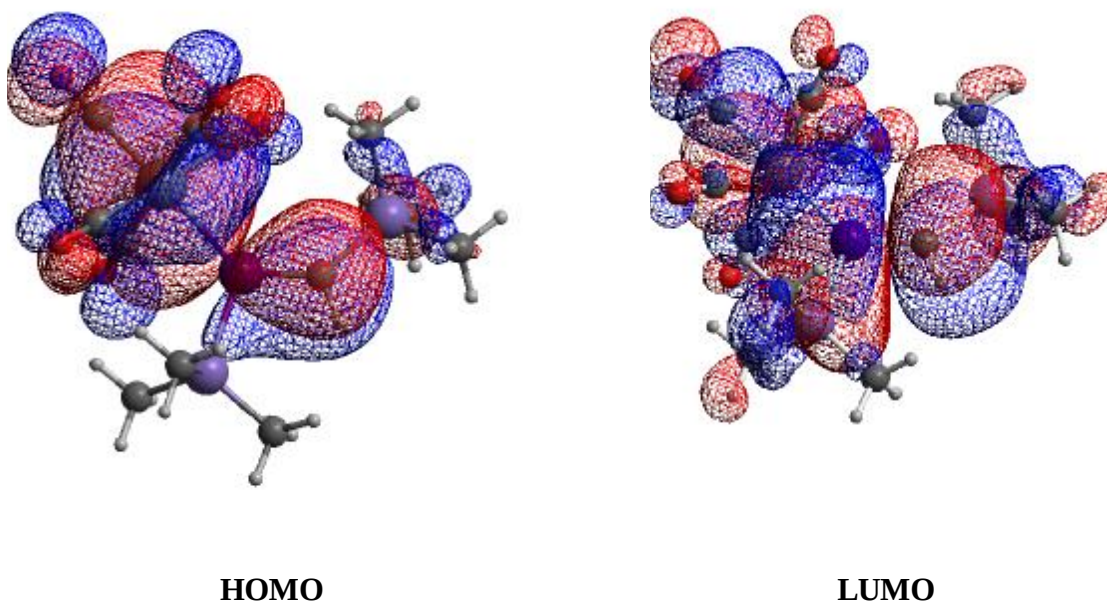


Abbildung 17. Darstellung des HOMO und LUMO von **32** (B3LYP/6-311g(d,p)/LanL2DZ(W)).^{76a}

Die Rechnungen (B3LYP/6-311g(d,p)/LanL2DZ(W))^{76a} lieferten auch Informationen über die NPA-Ladungsverteilung (Natural Population Analysis) (P: +0.47, P-Si: +1.34, C-Si: +1.59). Das P=C-Kohlenstoffatom zeichnet sich mit einem NPA-Wert von -1.05 als nukleophiles Zentrum von **32** aus.^{76a}

Aufgrund dieser theoretischen, aber auch der bereits oben geschilderten (siehe Kapitel 3.5.3) experimentellen Befunde, sind für **32** folgende Reaktivitätsmerkmale denkbar (Abbildung 18): die P-Si-Bindung (LUMO von **32**) sollte nukleophilen Substitutions- oder Insertionsreaktionen zugänglich sein (Weg **a**). Die P=C-Doppelbindung sollte an Cycloadditionsreaktionen teilnehmen können, da das π -Orbital das HOMO von **32** repräsentiert (Weg **b**). Des Weiteren sind Reaktionen möglich, die zur Dekomplexierung führen (Weg **c**).

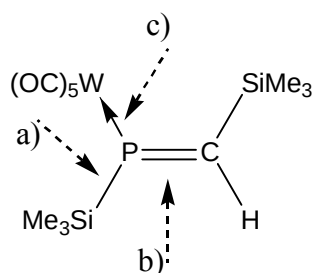


Abbildung 18. Denkbare reaktive Bindungen des Phosphaalkenkomplexes **32**.

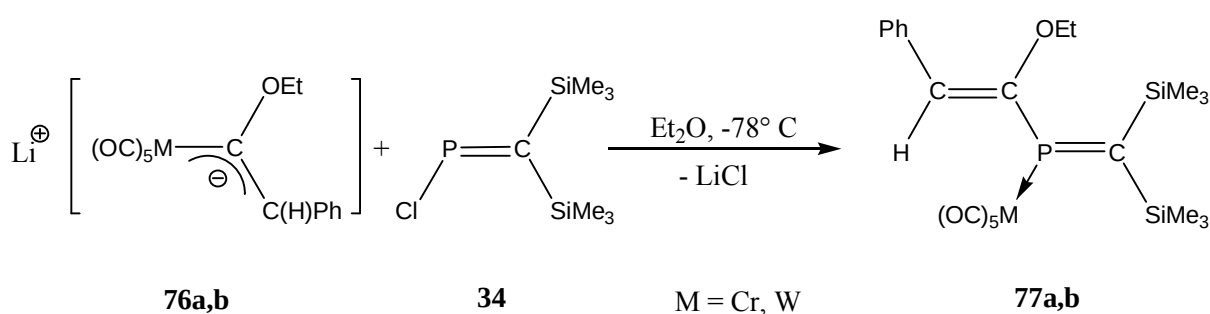
3.2.4.2 Reaktion von **32** mit DMAD, einem elektronenarmen Alkin – Insertionsreaktion in die P-Si-Bindung von **32**

3.2.4.2.1 Einleitung

3.2.4.2.1.1 Kurze Einführung in die Darstellung von η^1 -2-Phosphabutadienkomplexen

Synthese von Phosphabutadienen und deren Reaktivität waren in den letzten zwei Jahrzehnten intensiv untersuchte Themen der Phosphororganischen Chemie. Dennoch, sind nur wenige Beispiele kinetisch stabiler 1-Phospha-⁸⁵ oder 2-Phosphabutadiene^{71c,86} bekannt. Die Tendenz nicht-koordinierter 1-Phosphabutadiene zu Phosphacyclobutenen zu zyklisieren und die geringe Reaktivität der kinetisch stabilisierten Phosphabutadiene stellten jedoch große Hindernisse in der Entwicklung der Phosphabutadienchemie dar. Ein Teil dieser Probleme konnte durch Komplexierung der Phosphorzentren oder durch *push-pull*-Effekte gelöst werden, was im Folgenden kurz illustriert werden soll.

Mathey und Mitarbeiter berichteten 1991 über die Synthese des ersten stabilen η^1 -2-Phosphabutadienkomplexes *via* Phospha-Wittig-Reaktion.^{86b} Eine ungewöhnliche Synthese von η^1 -2-Phosphabutadienkomplexen wurde von Streubel *et al.* 1997 vorgestellt.⁸⁷



Schema 39. Synthese von η^1 -2-Phosphabutadienkomplexen nach Streubel *et al.*^{87a}

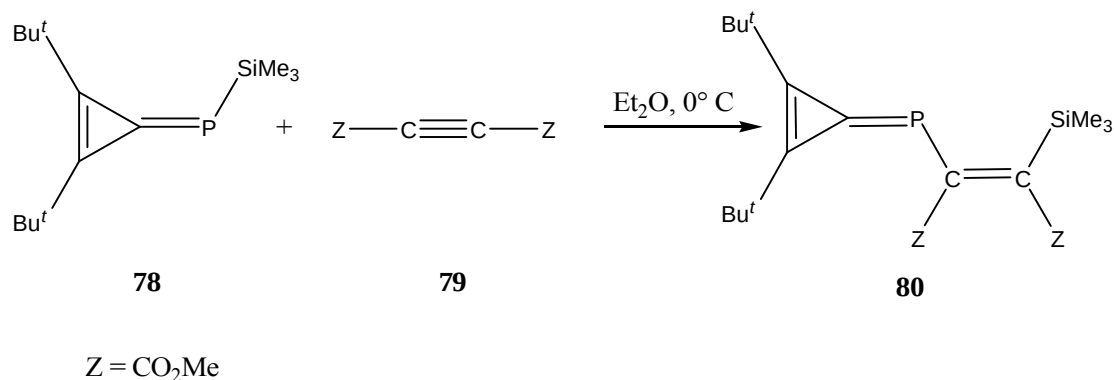
⁸⁵ a) N. H. Tran Huy, J. Fischer, F. Mathey, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 3475; b) A. Marinetti, L. Ricard, F. Mathey, *Organometallics* **1990**, 9, 788.

⁸⁶ a) L. N. Markovskii, V. D. Romanenkov, T. V. Pidvarko, *Zh. Obshch. Khim.* **1983**, 53, 1672; b) A. Marinetti, S. Bauer, L. Ricard, F. Mathey, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 597.

⁸⁷ a) R. Streubel, M. Hobbold, J. Jeske, P. G. Jones, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1131; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1095. ; b) M. Hobbold, R. Streubel, M. H. A. Benvenutti, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, *Organometallics* **1997**, 16, 3726.

Die Umsetzung der anionischen Metall-Carbenkomplexe **76a,b** mit dem Bis(trimethylsilyl)-methylenchlorphosphan **34** führte glatt zu den η^1 -2-Phosphabutadien-Metallkomplexen **77a,b** (Schema 39).

Ein vollständig anderer Zugang wurde von Regitz und Mitarbeiter durch formale Insertion des DMAD (**79**) in die P-Si-Bindung des Phosphatriafulvens **78** eröffnet (Schema 40).⁸⁸ Der C-C-Doppelbindung des Produktes **80** wurde eine Z-Konfiguration zugewiesen.⁸⁸



Schema 40. Insertion von DMAD in die P-Si-Bindung des Phosphatriafulvens **78**.⁸⁸

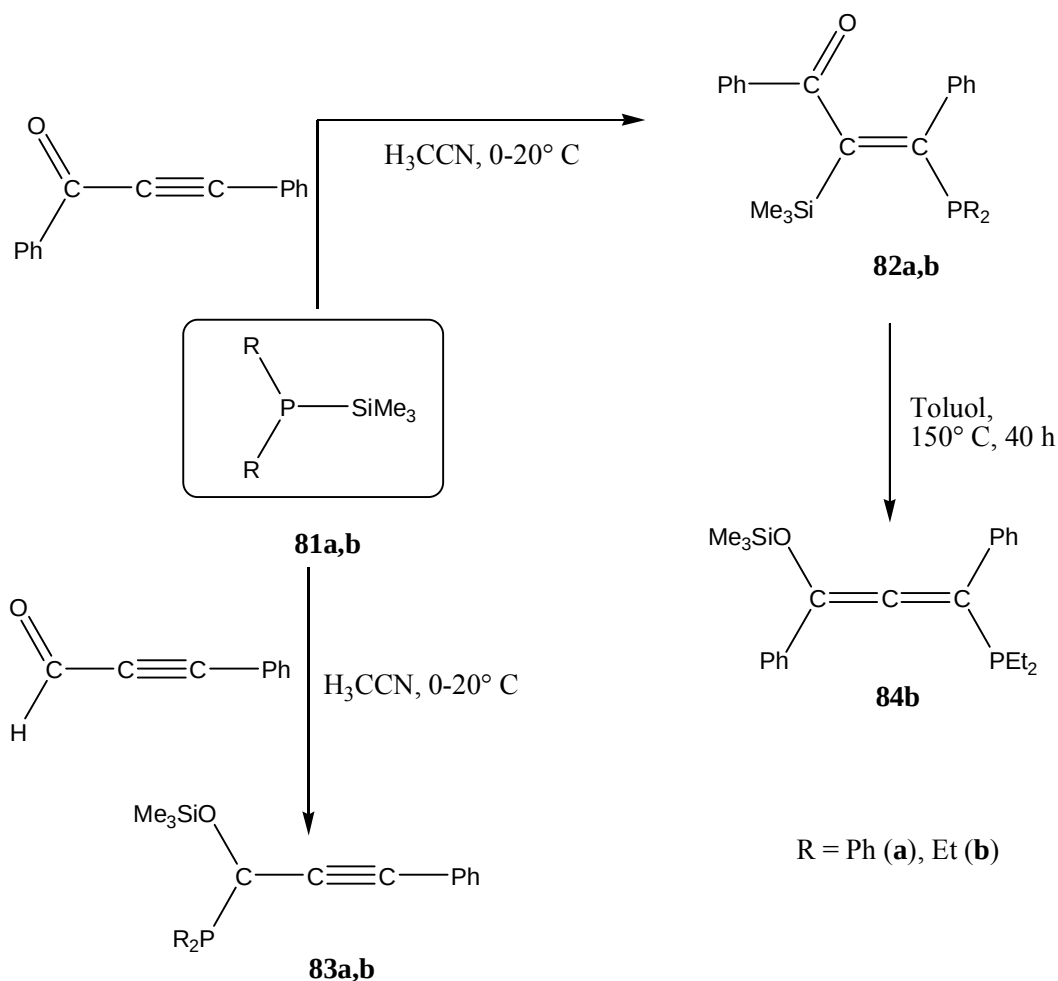
Diese Reaktion illustriert auch sehr schön die Reaktivität von Phosphaalkenen mit P-SiMe₃-Funktionen gegenüber elektronisch aktivierten Alkinen wie DMAD.

3.2.4.2.1.2 Beispiele für Reaktionen tertiärer Silylphosphane mit elektronenarmen Alkinen

Neben dieser oben beschriebenen Reaktion von Regitz und Mitarbeitern gibt es auch Beispiele für Insertionsreaktionen von aktivierten Alkinen in P-Si-Bindungen von tertiären Silylphosphanen, wobei z. B. Maas *et al.* zwei Reaktionskanäle in Abhängigkeit von den eingesetzten Alkinen feststellten (Schema 41).⁸⁹

⁸⁸ E. P. O. Fuchs, H. Heydt, M. Regitz, W. W. Schoeller, T. Busch, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 5111 und zitierte Literatur.

⁸⁹ G. Maas, M. Reisser, A. Maier, *Synlett* **2002**, 9, 1459.



Schema 41. Reaktionen tertiärer Silylphosphane mit aktivierten Alkinen.⁸⁹

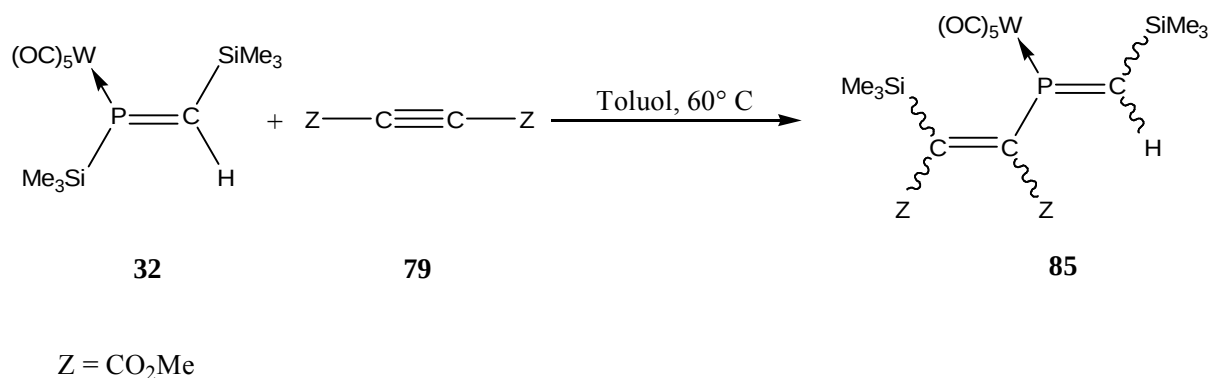
So reagieren Diorganylsilylphosphane **81a,b** mit $\text{Ph}-\text{C}(\text{O})-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ph}$ selektiv zu den Verbindungen **82a,b**, unter bevorzugter Bildung des *Z*-Isomers.⁸⁹

Die Reaktion von **81a,b** mit $\text{H}-\text{C}(\text{O})-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ph}$ führte zur Addition an die C-O-Doppelbindung und somit zu **83a,b**; Addition an die C-C-Dreifachbindung war in diesem Fall von nachgeordneter Bedeutung (Schema 41).⁸⁹

Eine „direkte“ 1,4-Addition der Silylphosphane **81a,b** an $\text{Ph}-\text{C}(\text{O})-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ph}$ wurde nicht beobachtet. Mittels Thermolyse des 3,4-Additionsproduktes, des Diethylvinylphosphans **82b**, gelang jedoch die Darstellung des Phosphanyl-substituierten Allens **84b**, das als formales 1,4-Additionsprodukt von **81b** mit $\text{Ph}-\text{C}(\text{O})-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ph}$ betrachtet werden kann (Schema 41).⁸⁹

3.2.4.2.2 Darstellung des η^2 -2-Phosphabuta-1,3-dienkomplexes **85** durch Reaktion von **32** mit DMAD

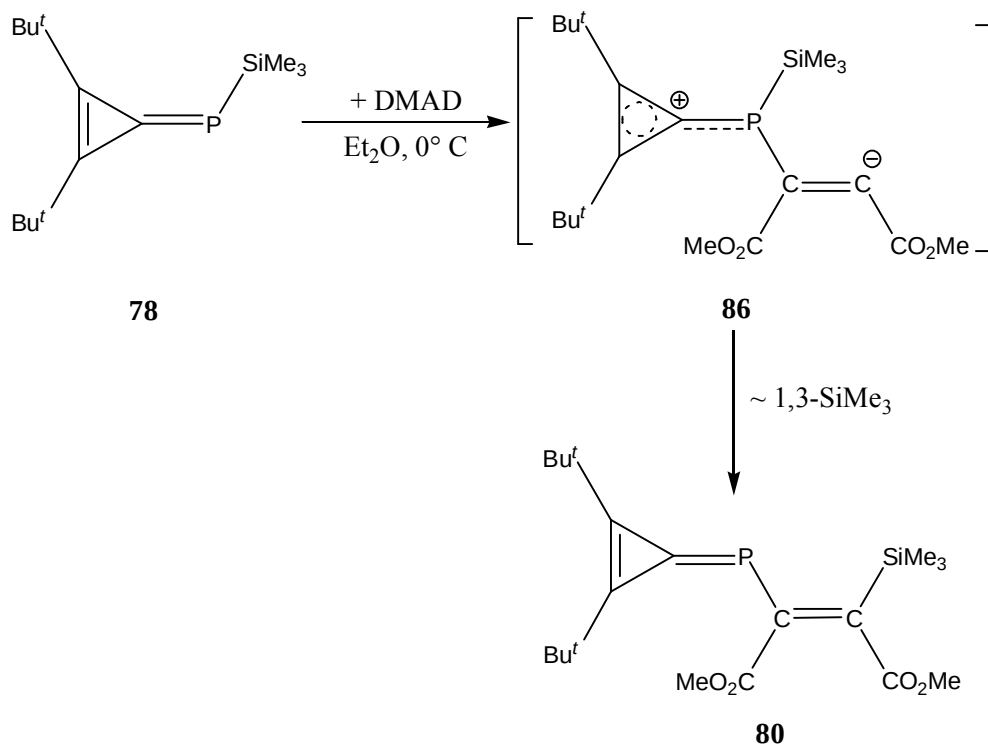
Der η^1 -Phosphaalkenkomplex **32** reagierte in einer selektiven Reaktion mit DMAD (**79**) bei 60 °C unter Bildung des η^1 -2-Phosphabuta-1,3-dienkomplexes **85** (Schema 42). Der Komplex **85** wurde säulenchromatographisch gereinigt und als braunes Öl in 66% Ausbeute erhalten.



Schema 42. Synthese des η^1 -2-Phosphabuta-1,3-dien-Wolframkomplexes **85**.

Die Bildung von **85** kann als eine formale Insertion von DMAD in die P-Si-Bindung des Phosphaalkenkomplexes **32** angesehen werden und ist insofern analog zur Bildung von **80** (vgl. Schema 40).

Für die Reaktion des Phosphatrimethylidens **78** mit DMAD wurde ein zweistufiger Mechanismus vorgeschlagen (Schema 43).⁸⁸ Der erste Schritt ist ein nukleophiler Angriff des Phosphoratoms in **78** an DMAD (Schema 43) unter Bildung des Intermediates **86**. Anschließend findet in **86** eine 1,3-Silylwanderung unter Bildung von **80** statt (Schema 43). Dieser postulierte Mechanismus ist insofern plausibel, als dass **78** eine P=C-Bindung mit „inverser“ Polarität aufweist, so dass der Phosphor als Nukleophil fungieren kann.



Schema 43. Vorgeschlagener Ablauf der Reaktion des Phosphatriafulvens **79** mit DMAD.⁸⁸

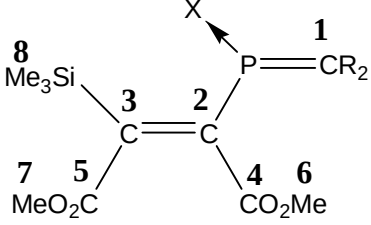
Der Ablauf der Insertion von DMAD in die P-Si-Bindung des Phosphaalkenkomplexes **32** konnte nicht geklärt werden. Da das Phosphoratom in **32** vermutlich nicht nukleophil reagieren kann, heißt das, dass der für **78** vorgeschlagene Ablauf hier so auch nicht in Betracht gezogen werden kann.

Das ³¹P-NMR-Spektrum von **85** zeigt eine Resonanz bei 250.2 ppm mit einem ¹J_{W,P}-Kopplungskonstantenbetrag von 270.5 Hz. Die Zunahme des W,P-Kopplungskonstantenbetrages ist hierbei mit der Bildung einer neuen P-C-Bindung im Einklang, was den bisherigen Erfahrungen entspricht.

Das ¹H-NMR-Spektrum von **85** zeigt die Resonanz des Methylenprotons bei 7.89 ppm; das ist eine signifikante Hochfeld-Verschiebung im Vergleich zum Phosphaalkenkomplex **32**. Auffallend ist, dass die ²J_{P,H}-Kopplungskonstante mit 5.2 Hz einen sehr kleinen Betrag aufweist, was möglicherweise auf eine Inversion der Konfiguration der P=C-Doppelbindung zurückzuführen ist.

Das ¹³C-NMR-Spektrum von **85** untermauert (DEPT-Untersuchungen) ebenfalls die butadienanalogue Struktur des Komplexes. In der folgenden Tabelle sind die ¹³C-NMR-Daten von **85** und dem verwandten Komplex **80** aufgelistet (Tabelle 5).

Tabelle 5. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Daten von **80** und **85** (**80**: $\text{CR}_2 = \text{C}(\text{C}^t\text{Bu})_2$, X = Elektronenpaar; **85**: $\text{CR}_2 = \text{C}(\text{H})\text{SiMe}_3$, X = $\text{W}(\text{CO})_5$).

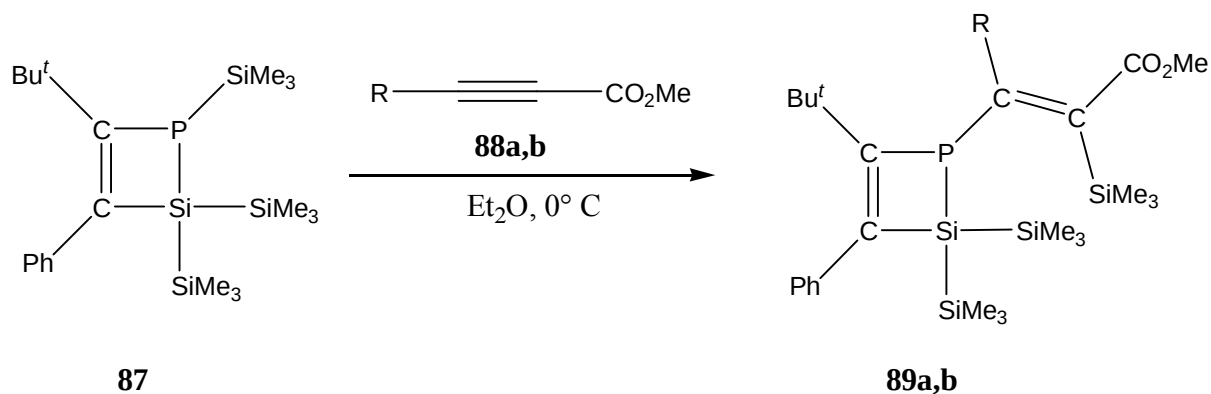
	$\delta/\text{ppm}(\text{J}_{\text{P,C}}/\text{Hz})$, 80	$\delta/\text{ppm}(\text{J}_{\text{P,C}}/\text{Hz})$, 85
C^1	165.9 (88.4)	171.1 (25.6)
C^2	155.0 (65.9)	170.2 (16.3)
C^3	149.7 (23.1)	143.9 (6.7)
C^4/C^5	169.9 / 171.1 (10.3)	161.1 (9.3) / 163.7 (7.7)
C^6/C^7	51.0 / 51.4	52.2 / 53.1
C^8	0.1	0.4 oder 0.5

Die Kohlenstoffatome der Butadieneinheit in **85** zeigen Resonanzen bei 171.1 (C^1 , $^1\text{J}_{\text{P,C}} = 25.6$ Hz), 170.2 (C^2 , $^1\text{J}_{\text{P,C}} = 16.3$ Hz) und 143.9 ppm (C^3 , $^1\text{J}_{\text{P,C}} = 6.7$ Hz), d. h. alle drei Butadienkohlenstoffatome sind in **80** abgeschirmt als in **85**. Weiterhin zeigen die Resonanzen in allen Fällen wesentlich größere P,C-Kopplungskonstantenbeträge. Die Entschirmung der Kohlenstoffzentren in **85** und die kleineren P,C-Kopplungskonstantenbeträge kann man durch die Bindung des Liganden an das Metallkomplexfragment erklären. Eine weitere Folge ist auch die Tieffeldverschiebung der ^{31}P -NMR-Resonanz – ein häufig beobachtetes Ergebnis in Folge einer Komplexierung.⁹⁰

Aus den NMR-Daten von **85** konnte leider nicht eindeutig abgeleitet werden, um welches Isomer es sich handelte. Wahrscheinlich handelte es sich jedoch um das Isomer, was eine Z-Anordnung des Si- und P-Zentrums an der C=C-Doppelbindung aufweist. Dies stützt sich im Wesentlichen auf Analogien. So gehen Regitz und Mitarbeiter davon aus, dass das 2-Phosphabutadien **78** eine Z-Konfiguration aufweist.⁸⁸ Ähnliche Aussagen liegen auch zum Reaktionsprodukt der Reaktion von Tris(trimethylsilyl)phosphan und/oder $\text{Me}_3\text{Si-P}=\text{C}(\text{C}^t\text{Bu})(\text{OSiMe}_3)$ mit Ester-funktionalisierten

⁹⁰ M. Kaup, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 535.

Alkinen vor.⁸⁹ Auch im Fall der *P*-silylierten 1,2-Dihydro-1,2-silaphosphete **89a,b** (Schema 44), die aus **87** mit aktivierten Alkinen **88a,b** synthetisiert wurden, stellten Regitz und Mitarbeiter eine *Z*-Konfiguration an der C=C-Bindung fest (Schema 44).⁹¹



R = H (a), CO₂Me (b)

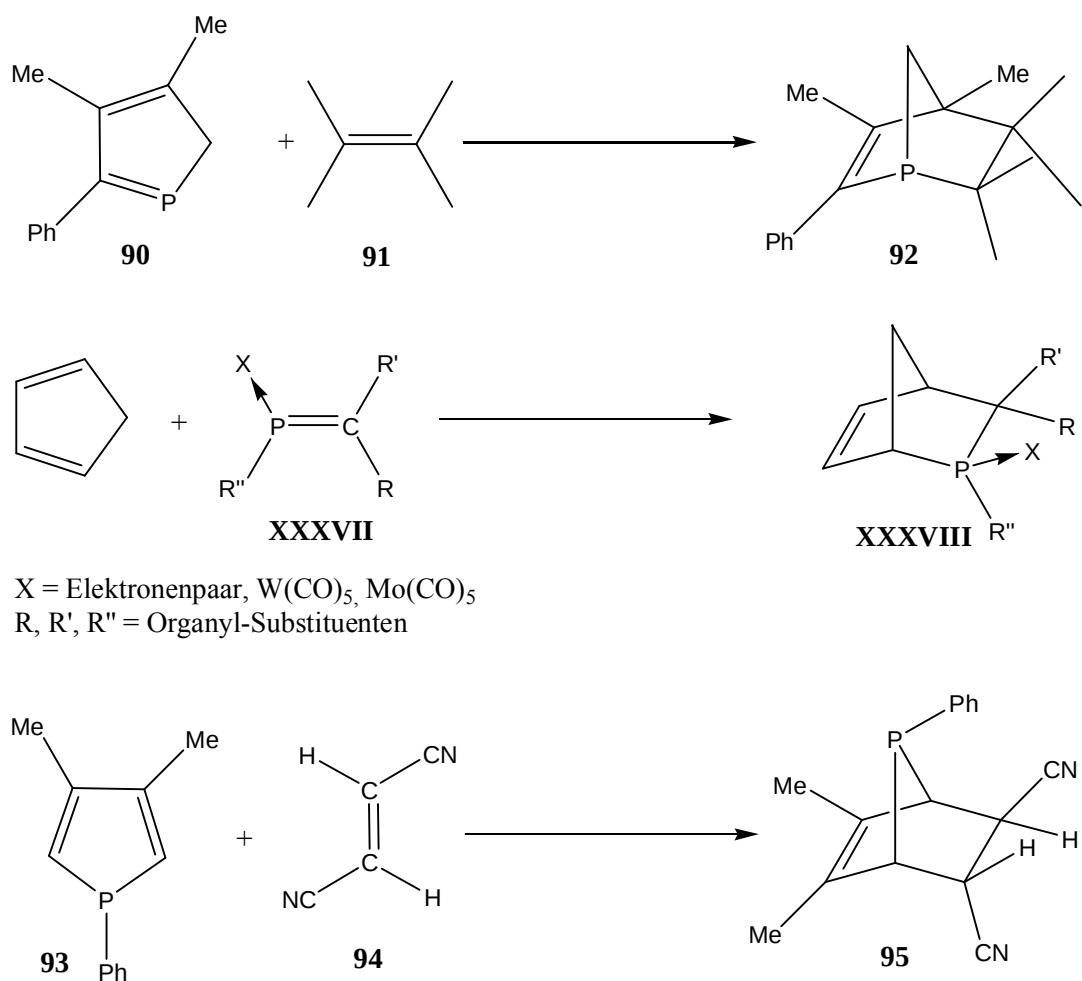
Schema 44. Reaktion des *P*-silylierten 1,2-Dihydro-1,2-silaphosphetes **87** mit aktivierten Alkinen.⁹¹

⁹¹ S. Haber, M. Schmitz, U. Bergsträßer, J. Hoffmann, M. Regitz, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 1581.

3.2.4.3 [4+2]-Cycloaddition von **32** mit Cyclopentadien

3.2.4.3.1. Phosphanorbornene und Phosphanorbornenkomplexe

Phosphanorbornene sind Verbindungen, die auf mindestens zwei Wegen synthetisiert werden können: Durch [4+2]-Cycloaddition von 2*H*- oder 1*H*-Phospholen (z. B. **90** bzw. **93**, Schema 45) mit Alkenen, die zu 1- (**92**) bzw. 7-Phosphanorbornenen (**95**) führen.⁹² [4+2]-Cycloadditionen von Phosphaalkenen **XXXVII** mit Cyclopentadien führen glatt zu 2-Phosphanorbornenen **XXXVIII** (Schema 45).⁹³

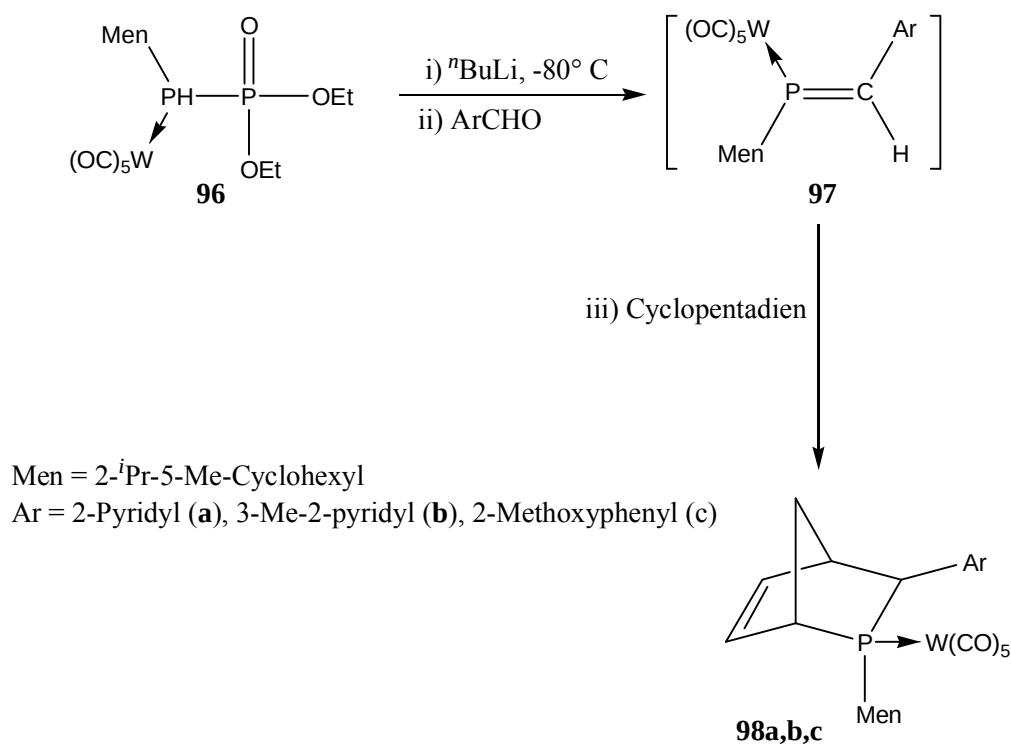


Schema 45. Syntheserouten für 1-, 2- und 7-Phosphanorbornene.^{92, 93}

⁹² a) N. S. Isaacs, G.-N. El-Din, *Tetrahedron* **1984**, 45, 7083; b) P. Le Goff, F. Mathey, L. Ricard, *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 4754.

⁹³ a) R. Appel, C. Casser, *Chem. Ber.* **1985**, 118, 3419; b) R. Appel, J. Menzel, F. Knoch, *Chem. Ber.* **1985**, 118, 4068; c) R. de Vaumas, A. Marinetti, L. Ricard, F. Mathey, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 261; d) J. Mahnke, *Dissertation*, Technische Universität Braunschweig **2000**.

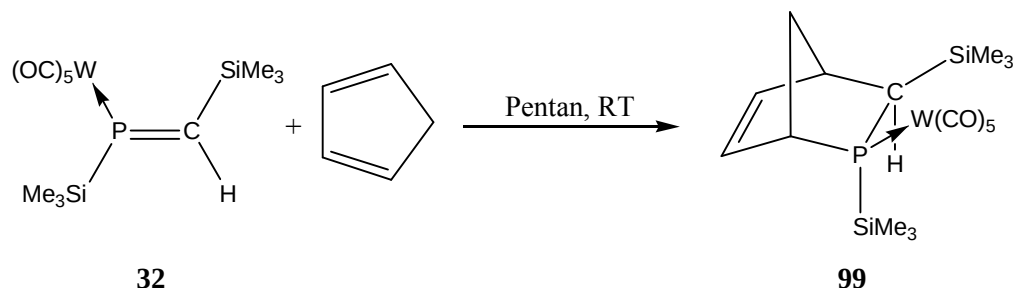
Da in Phosphaalkenen in der Regel das π -Orbital das HOMO darstellt, besitzt die P=C-Bindung in Phosphaalkenen in ihrem Reaktionsverhalten eine große Ähnlichkeit zu C=C-Bindungen, die größer ist als die Ähnlichkeit zu C=N- oder P=N-Bindungen.^{46a} Appel *et al.* zeigten, dass [4+2]-Cycloadditionen zwischen Phosphaalkenen und Cyclopentadien stereoselektiv verlaufen und dass der *P*-Substituent die *endo*-Stellung bevorzugt.^{92a,b} Dieselbe Feststellung machten Mathey und Mitarbeiter auch bei der Umsetzung von durch Phospha-Wittig Reaktion *in situ* erzeugten prochiralen Phosphaalkenen mit Cyclopentadien (Schema 46).^{93c}



Schema 46. Synthese von 2-Phosphanorbornenkomplexen durch Reaktion von *in situ* erzeugten Phosphaalkenkomplexen.^{93c}

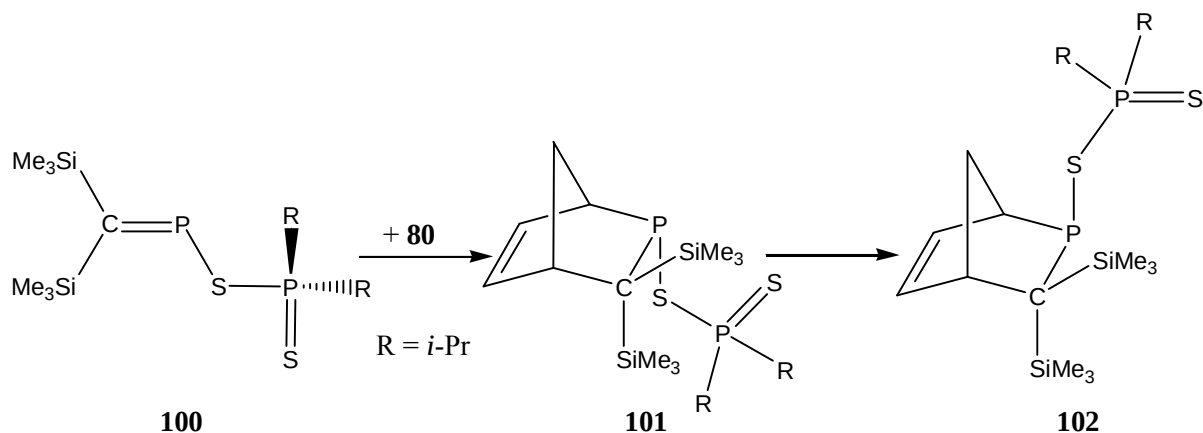
3.2.4.3.2 Synthese der 2-Phosphanorbornenkomplexe **99** und **103**

Der Phosphaalkenkomplex **32** reagierte mit Cyclopentadien in Pentan bei Raumtemperatur zu dem *P*-silylierten 2-Phosphanorbornenkomplex **99** (Schema 47), wobei die ^{31}P -NMR-Reaktionsverfolgung zeigte, dass die Umsetzung nach 15 Minuten vollständig war.



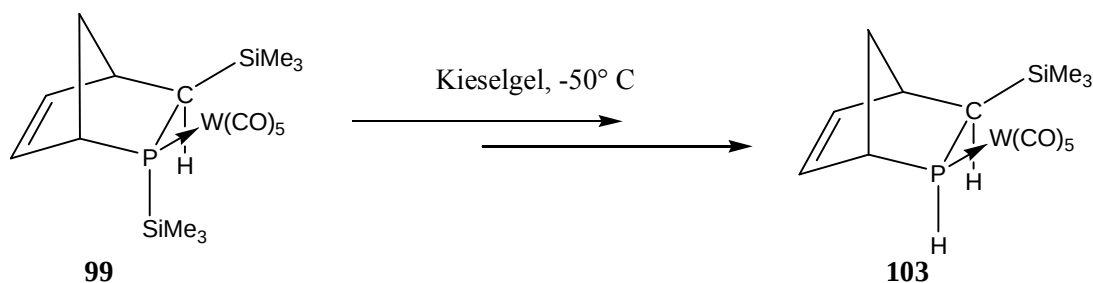
Schema 47. Synthese des 2-Phosphanorbornenkomplexes **99**.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum wies eine Resonanz bei -69.1 ppm ($^1J_{\text{W,P}} = 204.5$ Hz) auf, die dem 2-Phosphanorbornenkomplex **99** zugeordnet wurde. Des Weiteren wurde auch eine Resonanz bei -63.9 ppm ($^1J_{\text{W,P}} = 217.4$ Hz) (ca. 10% gemäß ^{31}P -NMR Integration) beobachtet, jedoch konnte dieses Produkt nicht isoliert oder weiter identifiziert werden. Die Ähnlichkeit der Verschiebung und des Kopplungskonstantenbetrages deuten eine verwandte Struktur an. In anderen Diels-Alder-Reaktionen von Phosphaalkenen mit Cyclopentadien wurde bereits festgestellt, dass sich Isomerisierungen anschließen können. Ein schönes Beispiel ist die Umsetzung von Dialkyldithiophosphinato[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphanen (wie z. B. **100**), die die entsprechenden *endo*-Phosphanorbornenderivate **101** bilden, die sich jedoch mit der Zeit in die thermodynamisch stabileren *exo*-Isomere **102** umwandeln (Schema 48).^{93d}



Schema 48. *Endo/Exo*-Umwandlung des 2-Phosphanorbornens **101** in **102**.^{93d}

Versuche, **99** säulenchromatographisch zu reinigen, führten zu dem *P*-H-substituierten 2-Phosphanorbornenkomplex **103** (Schema 49), was durch Hydrolyse während der Chromatographie zwanglos erklärt werden kann. Durch Optimierung der Reaktionsbedingungen gelang eine nahezu quantitative Reaktion, wodurch die Reinigung des *P*-silylierten 2-Phosphanorbornenkomplexes **99** vereinfacht werden konnte.



Schema 49. Bildung von **103** durch Hydrolyse von **99**.

Das ^{29}Si -NMR-Spektrum von **99** zeigte zwei Resonanzen, wobei die bei 4.3 ppm ($^2J_{\text{P,Si}} = 10.2$ Hz) der C-SiMe₃-Gruppe zugeordnet wurde und die bei 10.7 ppm ($^1J_{\text{P,Si}} = 24.2$ Hz) der *P*-SiMe₃-Gruppe. Dies wird durch das ^{13}C -NMR-Spektrum bestätigt, in dem eine Resonanz bei -1.7 ($^3J_{\text{P,C}} = 2.4$ Hz, C-SiMe₃) und eine bei -1.2 ppm ($^2J_{\text{P,C}} = 9.1$ Hz, *P*-SiMe₃) auftritt. Bemerkenswert ist die Tatsache, dass die Resonanz, die dem *trans*-CO Liganden zugeordnet wurde (196.4 ppm, $^2J_{\text{P,C}} = 19.1$ Hz), hier zu *höherem* (!) Feld als die der *cis*-CO Liganden (197.2 ppm, $^2J_{\text{P,C}} = 5.5$ Hz) verschoben ist. Des Weiteren sind die typischen ^{13}C -NMR-Resonanzen eines 2-

Phosphanorbornen-Gerüsts vorhanden; in Tabelle 6 sind ausgewählte Daten von **99**, **103** und **98a** ^{93c} aufgelistet.

Tabelle 6. ¹³C-NMR-Daten (C₆D₆) von **99**, **103** und **98a**.

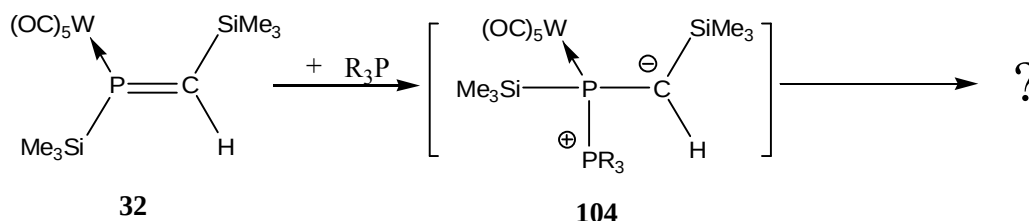
Verbindung	d(C ³) (ppm) / J _{P,C} (Hz)	d(C ⁴) (ppm) / J _{P,C} (Hz)	d(C ⁵) (ppm) / J _{P,C} (Hz)	d(C ⁶) (ppm) / J _{P,C} (Hz)	d(C ⁷) (ppm) / J _{P,C} (Hz)	d(C ¹) (ppm) / J _{P,C} (Hz)
99	21.8 / 2.3	44.5 / 3.2	134.4 / 7.4	131.2 / 11.0	49.1 / 10.0	46.3 / 14.9
103	20.7 / 11.6	45.2 / 3.2	135.6 / 7.6	133.8 / 11.9	46.7 / 18.8	43.8 / 18.0
98a ^{94c}	25.2 / 10.8	45.2 / 3.7	137.4 / 5.8	135.0 / 10.3	47.8 / 14.8	45.7 / 15.0

Der 2-Phosphanorbornenkomplex **99** wurde auch massenspektrometrisch untersucht, wobei der Molekülradikalkationenpeak jedoch nicht nachgewiesen werden konnte; stattdessen wurde das [M-H]-Radikalkation ($m/z = 579$) anhand des korrekten Isotopenmusters identifiziert.

Der *P*-H-substituierte 2-Phosphanorbornenkomplex **103** zeigt im Vergleich zu **99** im ³¹P-NMR-Spektrum eine tieffeldverschobene Resonanz bei -42.8 ppm (¹J_{W,P} = 217.1, ¹J_{P,H} = 328.4 Hz). Im ¹³C-NMR-Spektrum zeigen die *cis*-CO Liganden eine Resonanz bei 197.0 ppm (²J_{P,C} = 6.6 Hz) und der *trans*-CO-Ligand eine Resonanz bei 198.7 ppm (²J_{P,C} = 22.0 Hz).

3.2.4.4 Dekomplexierungsreaktionen: Reaktivität von **32** gegenüber Trialkyl- und Triarylphosphanen

Wie bereits in Kapitel 3.2.3 erwähnt wurde, deuteten die NMR-Untersuchungen von **32** eine schwache und die theoretischen eine lange P-Si-Bindung an. Dies war die Motivation, die Reaktivität von **32** gegenüber verschiedenen Donoren intensiver zu untersuchen. In diesem Kapitel wird die Reaktivität von **32** gegenüber Trialkyl- und Triarylphosphanen vorgestellt. Der *P*-silylierte η^1 -Phosphaalkenkomplex wurde mit Phosphanen zur Reaktion gebracht, um zu untersuchen, ob es zur Adduktbildung an das Phosphorzentrum kommt bzw. welche Folgereaktionen dieses Addukt einzugehen vermag. Aufgrund der bereits beschriebenen NMR-Beobachtungen, kann man vielleicht Folgendes in Betracht ziehen: In Abhängigkeit von der Donorenstärke kommt es zum Ladungstransfer in **104**, d. h. zur Ausbildung einer Partialladung am *P*-Kohlenstoffatom, welche eine 1,2-(P→C)-Silylverschiebung oder eine Rotation um die P-C-Achse hervorrufen könnte (siehe Kapitel 3.2.3, Schema 38). Der Fall einer P-Adduktbildung (**104**) könnte so eventuell anhand der $^1J_{P,P}$ -Kopplungskonstante NMR-spektroskopisch direkt nachgewiesen werden (Schema 50).

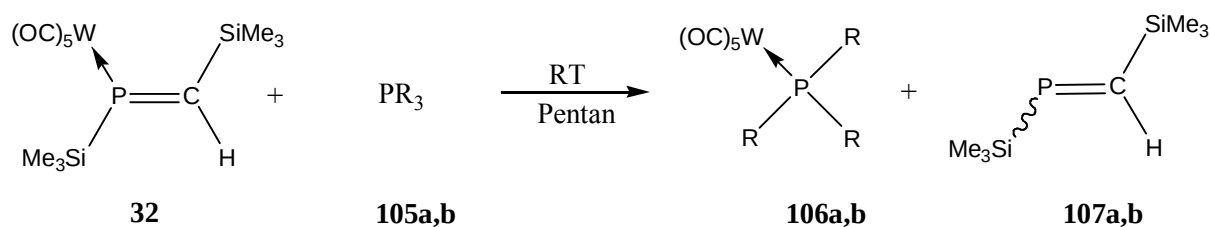


Schema 50. Mögliche Reaktivität von **32** gegenüber Trialkyl- und Triarylphosphanen.

Die Reaktion von **32** mit Tri(*n*-butyl)phosphan (**105a**), führte überraschenderweise (*bei Raumtemperatur*) zu dem Tri(*n*-butyl)phosphan-Wolframkomplex **106a** (Schema 51),⁹⁴ der leicht anhand seiner ^{31}P -NMR-Daten identifiziert werden konnte (-4.8 ppm, $^1J_{W,P} = 231.1$ Hz) und zu zwei weiteren Produkten, deren Signale im Tieffeldbereich (282.1 und 278.2 ppm) keine Wolframsatelliten zeigten. Die Tieftemperatur-Säulenchromatographie (-50 °C, neutrales Al_2O_3) ergab jedoch nur den Phosphankomplex **106a**. Die zwei Verbindungen mit ^{31}P -NMR-Resonanzen

⁹⁴ a) S. O. Grim, D. A. Wheatland, W. McFarlane, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 5573; b) S. O. Grim, D. A. Wheatland, *Inorg. Chem.* **1969**, 8, 1716.

bei 282 und 278 ppm entzogen sich der Isolierung. Die Tieffeldresonanzen und die Bildung des Phosphankomplexes **106a** deuten jedoch stark auf die Bildung der zwei freien Phosphaalkene **107a,b** (*E,Z*-Isomere) hin (Schema 51).



R = *n*Butyl (**105a**, **106a**), Cyclohexyl (**105b**, **106b**)

Schema 51. Umsetzung von **32** mit den Phosphanen **105a,b**.

Diese Reaktion lässt jedoch leider keine detaillierten Rückschlüsse über den Verlauf zu. Es ist jedoch nicht auszuschließen, dass das Phosphan **105a** nicht doch nukleophil das Phosphoratom angreift und die Dekomplexierung einen möglichen Reaktionspfad darstellt.

Die Umsetzung von **32** mit dem basischeren Tricyclohexylphosphan **105b** ($pK_A = 9.7$)⁹⁵ (**105a**: $pK_A = 8.4$)⁹⁵ wies denselben Reaktionsverlauf auf. Auch hier zeigte das ³¹P-NMR-Spektrum der Reaktionslösung nach ca. 12 Stunden eine Resonanz bei 32.2 ppm ($^1J_{W,P} = 256.0$ Hz) und zwei Resonanzen im Tieffeldbereich bei 280.6 und 278.8 ppm, d. h. die Bildung des Tricyclohexylphosphan-Wolframpentacarbonylkomplexes **106b**⁹⁶ und die der *E*- und *Z*-isomeren Phosphaalkene **107a,b** an.

Im Vergleich dazu ergab die Umsetzung von **32** mit einem weniger basischen Phosphan, wie dem Triphenylphosphan **106c** ($pK_A 2.7$)⁹⁵, keine Reaktion.

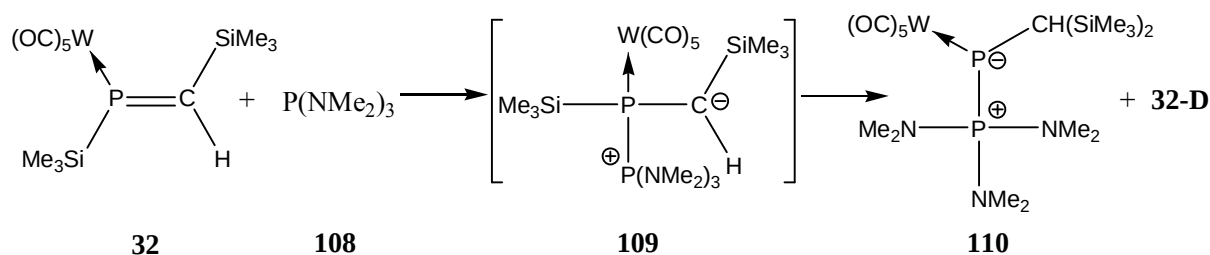
⁹⁵ a) C. A. Streuli, *Anal. Chem.* **1960**, 32, 985; b) W. A. Henderson, C. A. Streuli, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 5791.

⁹⁶ O. Demircan, S. Özkar, D. Ülkü, L. T. Yldirim, *J. Organomet. Chem.* **2003**, 688, 68.

3.2.4.5 Reaktion von **32** mit Tris(dimethylamino)phosphan

Die Ergebnisse des vorangegangenen Kapitels warfen die Frage nach dem Mechanismus und damit die Frage nach der Bildung von **104** auf (vgl. Schema 50). Um dies weiter zu prüfen, wurde Tris(dimethylamino)phosphan (**108**), ein deutlich basischeres Phosphan als **105a,b**, ausgewählt, um die Reaktivität von **32** erneut zu prüfen.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum der Umsetzung von **32** mit **108** zeigte die Bildung von zwei Hauptprodukten **110** und **32-D** (zusammen ca. 57%, ^{31}P -NMR-Integration) (Schema 52).



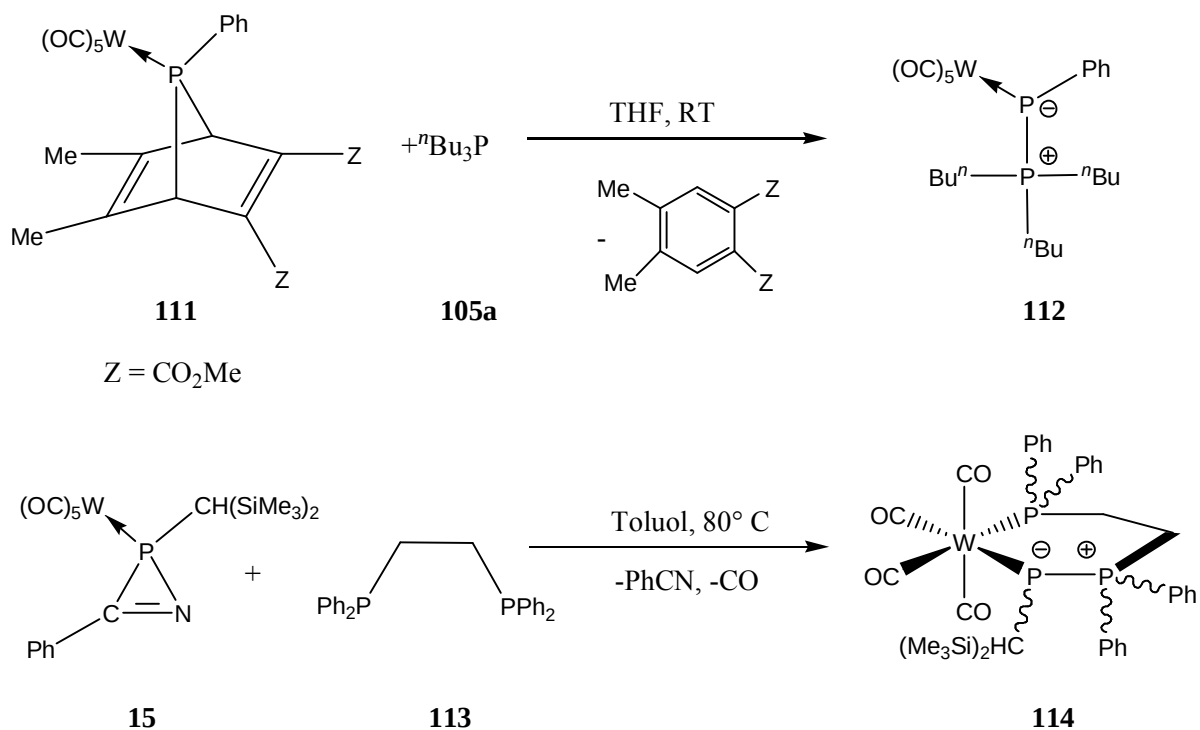
Schema 52. Reaktion von **32** mit Tris(dimethylamino)phosphan (**108**).

Wie der Tabelle 7 zu entnehmen ist, zeigt Komplex **110** im ^{31}P -NMR-Spektrum Resonanzen bei 99.8 und -139.0 ppm und ist durch einen sehr großen $^1\text{J}_{\text{P,P}}$ -Kopplungskonstantenbetrag von 508.5 Hz charakterisiert. Des Weiteren wurde mit **32-D** ein Produkt mit einem AB-Spinsystem beobachtet (**32-D**: $\delta = -107.1$ und -168.7 ppm, $^1\text{J}_{\text{P,P}} = 135.7$ Hz). Komplex **32-D** war bereits vorher auf einem anderen Weg erzeugt worden (vgl. Kapitel 3.2.3), konnte jedoch nicht isoliert werden. Auch Komplex **110** sich entzog der Isolierung durch Chromatographie, dennoch verweisen die ^{31}P -NMR-Parameter – und hier vor allem die kleine $^1\text{J}_{\text{W,P}}$ -Kopplungskonstante mit 109.4 Hz und die sehr große $^1\text{J}_{\text{P,P}}$ -Kopplungskonstante – auf eine Phosphoranylidenphosphan-Struktur von **110**.

Tabelle 7. ^{31}P -NMR-Daten der Verbindungen **110** und **32-D** (C_6D_6 , RT).

Verbindung	^{31}P -NMR d(ppm) / $^1\text{J}_{\text{P,P}}$ (Hz)	$^1\text{J}_{\text{W,P}}$ (Hz)	$^x\text{J}_{\text{P,H}}$ (Hz)	Produktanteil (%; ^{31}P - NMR-Integration)
110	99.8 / 508.5 -139.0 / 508.5	- 109.4	- -	35
32-D	-107.1 / 135.7 -168.7 / 135.7	259.4 246.0	17.8 / 5.1 317.9	22

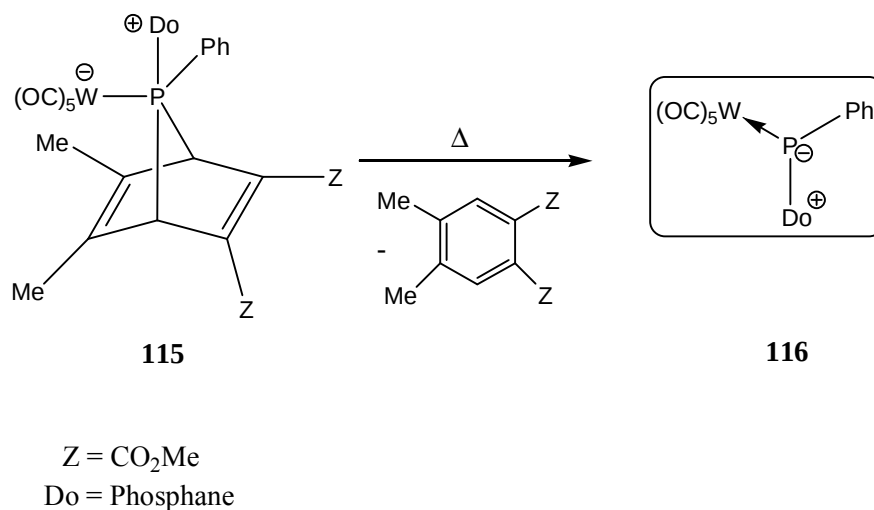
Phosphoranylidensphosphankomplexe wurden erstmalig durch Umsetzung von Phosphiniden-Precursoren, wie 7-Phosphanorbornadien- oder 2*H*-Azaphosphirenkomplexen mit tertiären Phosphanen synthetisiert (Schema 53).⁹⁷



Schema 53. Reaktionen von Phosphiniden-Precursoren mit tertiären Phosphanen.⁹⁷

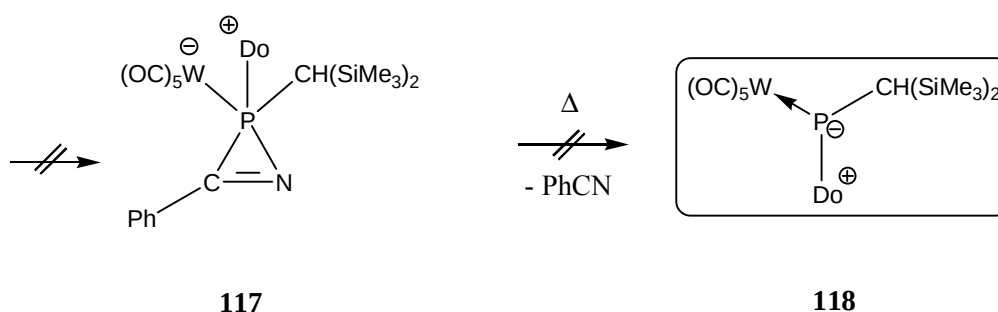
⁹⁷ a) P. Le Floch, A. Marinetti, L. Ricard, F. Mathey, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2407; b) R. Streubel, *Habilitationsschrift*, Technische Universität Braunschweig **1997**.

Im ersten Fall wurde vorgeschlagen, dass die Bildung der Phosphoranylidenphosphankomplexe durch einen nukleophilen Angriff des Phosphan-Phosphoratoms an dem Phosphor des Phosphinidenprecursors und anschließende cheletrophe Eliminierung des Aromaten unter Bildung des Phosphoranylidenphosphankomplexes erfolgt (Schema 54).⁹⁸



Schema 54. Zersetzung des Adduktes **115** unter Bildung von Donor-Phosphiniden-Addukten **116**.⁹⁸

Im Fall der 2*H*-Azaphosphirenkomplexe erscheint nach theoretischen Untersuchungen²¹ ein intermediäres Auftreten von **117** in solche Reaktionen und nachfolgender Zerfall in **118** und Benzonitril als wenig wahrscheinlich (Schema 55).



Schema 55. Denkbare, jedoch theoretisch nicht gestützte Bildung und Zersetzung des Adduktes **117**.

⁹⁸ A. Marinetti, F. Mathey, *Organometallics* **1982**, 1, 1488.

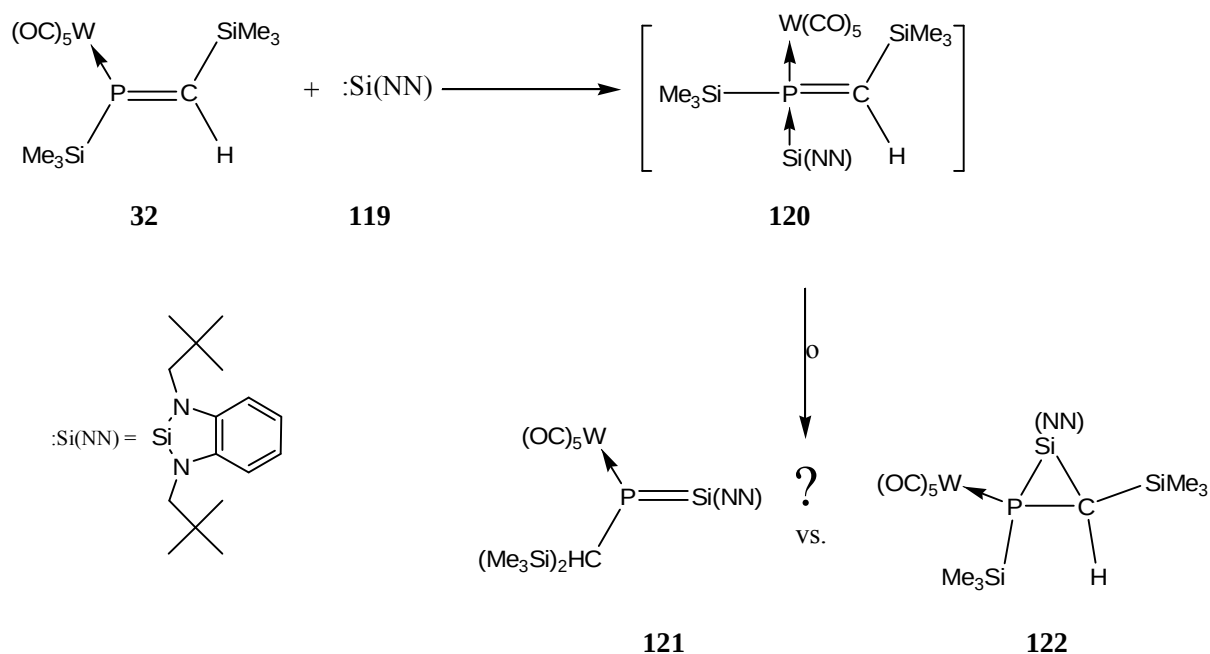
Vielmehr erscheint ein nukleophiler Angriff des Phosphans **108** an das Phosphoratom in **32** als ein plausibler Primärschritt für die Bildung von Komplex **110**, wenngleich das primär gebildete zwitterionische Addukt **109** spektroskopisch nicht beobachtet wurde (Schema 52). Durch eine sich anschließende 1,2-Silyl-Wanderung könnte sich dann Komplex **110** gebildet haben. Insofern würde die Reaktion des *P*-Silyl-Phosphaalkenkomplexes **32** mit Phosphan **108** ein erstes Beispiel darstellen, dass eine 1,2-(P→C)-Silatropie in **32** induziert und so auch formal die Umkehrung der 1,2-(C→P)-Silatropie (von **11** in **32**) erzwungen werden kann (vgl. Schema 13).

Ein Vorschlag zur Bildung des Diphosphirankomplexes **32-D** wurde bereits im Kapitel 3.2.3 vorgestellt. Allerdings ist nicht klar, wie Komplex **32-D** hier entstanden sein könnte.

3.2.4.6 Umsetzung des *P*-silylierten η^1 -Phosphaalkenkomplexes **32** mit einem stabilen Silylen

3.2.4.6.1 Einleitung

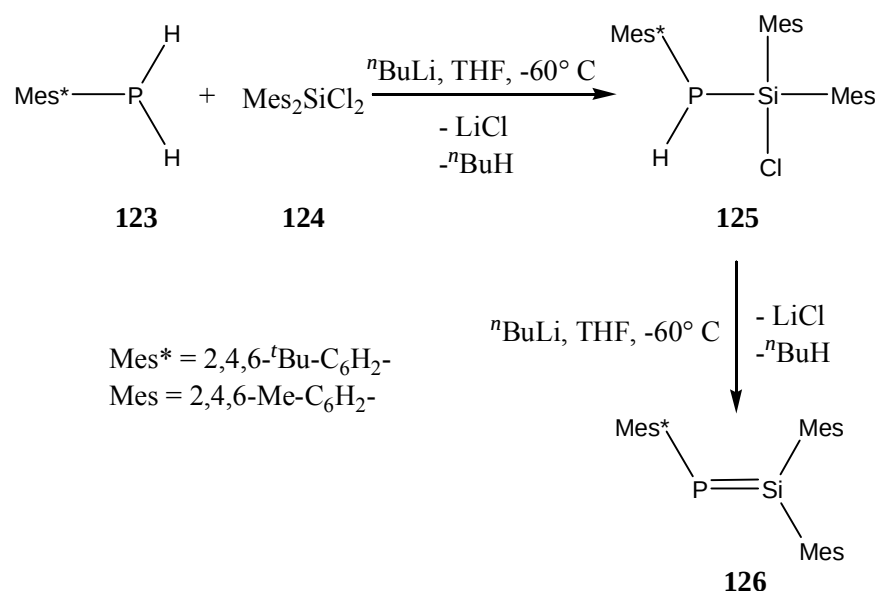
Wie die vorangegangenen Studien zur Reaktivität des η^1 -Phosphaalkenkomplexes **32** gegenüber Phosphanen zeigten, kann man die Reaktionen weitgehend durch die Basizität des zugesetzten Phosphans steuern. Um hierüber weitere Informationen zu bekommen, wurde das stabile nukleophile Silylen **119** als Reaktionspartner für **32** ausgewählt (Schema 56). Hierbei war *a priori* denkbar, dass, nach einer Adduktbildung (**120**) eine Valenzisomerisierung unter Silaphosphiran-komplexbildung und/oder eine 1,2-Silylverschiebung unter Bildung von **121** Konkurrenzreaktionen darstellen könnten (Schema 56).



Schema 56. Mögliche Reaktion von **32** mit dem Silylen **119**.

Insofern sollen an dieser Stelle Verbindungen, die eine Doppelbindung zwischen einem Phosphoratom und einem schweren Kohlenstoff-Homologen aufweisen, in einigen Beispielen

vorgestellt werden. 1984 Jahre stellten Bickelhaupt und Mitarbeiter das erste Silaphosphen vor⁹⁹ und nur ein Jahr später wurden von Escudie *et al.* das erste Germaphosphen¹⁰⁰ sowie das erste Stannaphosphen¹⁰¹ synthetisiert. In allen drei Fällen wurden präparativ Salzeliminierungsreaktionen genutzt. Dies ist für Silaphosphene am Beispiel des 1,1-Dimesityl-2-supermesityl-silaphosphens **126** illustriert (Schema 57). Eine formale 1,1-Addition zwischen einem Phosphiniden und einem schweren Carben-Homologen ist nicht als Synthesemethode für Verbindungen des Typs $RP=ER_2$ ($E = Si, Ge, Sn$) bekannt.



Schema 57. Synthese des Silaphosphens **126**.¹⁰⁰

⁹⁹ C. N. Smit, F. M. Lock, F. Bickelhaupt, *Tetrahedron Lett.* **1984**, 25, 3011.

¹⁰⁰ J. Escudie, C. Couret, J. Statge, M. Andrianarison, J. D. Andriamizaka, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 3378.

¹⁰¹ C. Couret, J. Escudie, J. Statge, A. Rahariririna, J. D. Andriamizaka, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 8280.

3.2.4.6.2 Umsetzung von Komplex **32** mit dem Silylen **119**

Die Reaktion des η^1 -Phosphaalkenkomplexes **32** mit dem Silylen **119**¹⁰² bei Raumtemperatur zeigte bedauerlicherweise keine ausgeprägte Selektivität. Das ³¹P-NMR-Spektrum wies nach kurzer Reaktionszeit vier Resonanzen der Produkte **121**, **122a,b** und **127** auf (Schema 58); deren ³¹P-NMR-Daten sind in Tabelle 8 aufgeführt.

Tabelle 8. ³¹P-NMR-Daten und Produktanteile der Produkte der Reaktion von **32** mit dem Silylen **119** ([a] – Lösungen in Et₂O; [b] – mittels ³¹P-NMR-Integration).

Verbindung	³¹ P-NMR ^[a] d(ppm)	¹ J _{W,P} (Hz)	Produktanteil (%, nach 5h) ^[b]	Produktanteil (%, nach 24h) ^[b]
121	148.9	244.1	4.5	48.5
127	-121.7	174.2	45.7	6.5
122a	-211.3	171.7	14.3	14.0
122b	-224.6	171.7	16.2	16.0

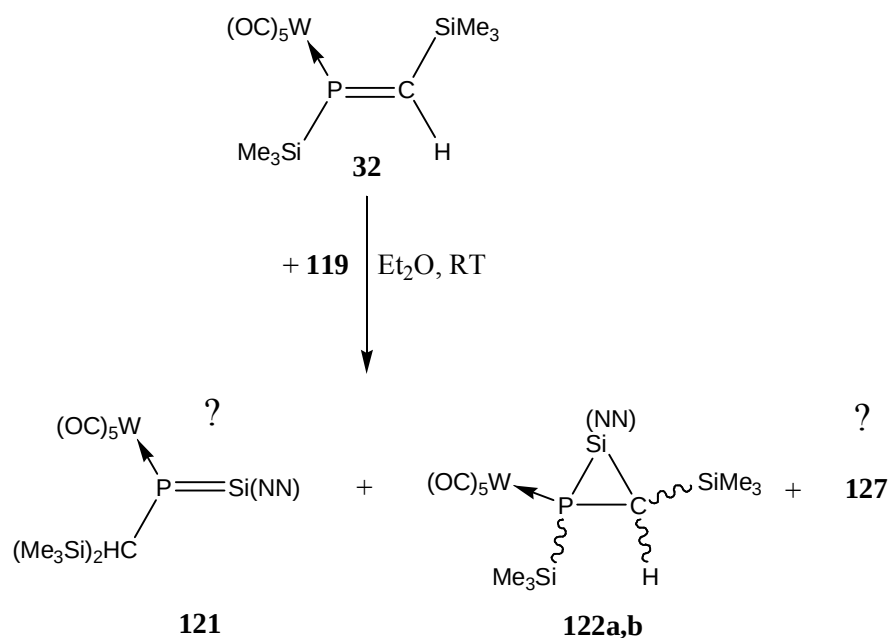
Verbindungen mit ³¹P-NMR-Resonanzen bei -211.3 und -224.6 ppm können anhand des recht typischen Wertebereichs¹⁰³ (vgl. Abbildung 19, ³¹P-NMR-Werte von **128** und **129**) den zwei diastereoisomeren Silaphosphirankomplexen **122a,b** (Verhältnis von 1:1) zugeordnet werden, die formal durch [2+1]-Cycloaddition von **32** mit **119** entstanden sein können (Schema 58) (Abbildung 19).

Die Resonanz bei 148.9 ppm wird hier versuchsweise dem Silaphosphenkomplex **121** zugeordnet. Ein Vergleich mit dem Silaphosphen **126** (siehe Schema 57; $\delta(^{31}\text{P}) = 136.0 \text{ ppm}$)¹⁰⁰ und anderen Silaphosphenen, die ³¹P-NMR-Resonanzen im Bereich zwischen 86.0 und 136.0 ppm zeigen,¹⁰⁴ lässt diese Zuordnung als sinnvoll erscheinen.

¹⁰² B. Gehrhus, M. F. Lappert, J. Heinicke, R. Boese, D. Bläser, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 19, 1931.

¹⁰³ NMR Daten bekannter Silaphosphirane: a) M. Driess, H. Pritzkow, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 775; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 751; b) M. J. M. Vlaar, A. W. Ehlers, F. J. J. de Kanter, M. Schakel, A. L. Spek, M. Lutz, N. Sigal, Y. Apeloig, K. Lammertsma, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 4296; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 4127.

¹⁰⁴ Y. van den Winkel, H. M. M. Bastiaans, F. Bickelhaupt, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 405, 183.



Schema 58. Reaktion von **32** mit dem Silylen **119**.

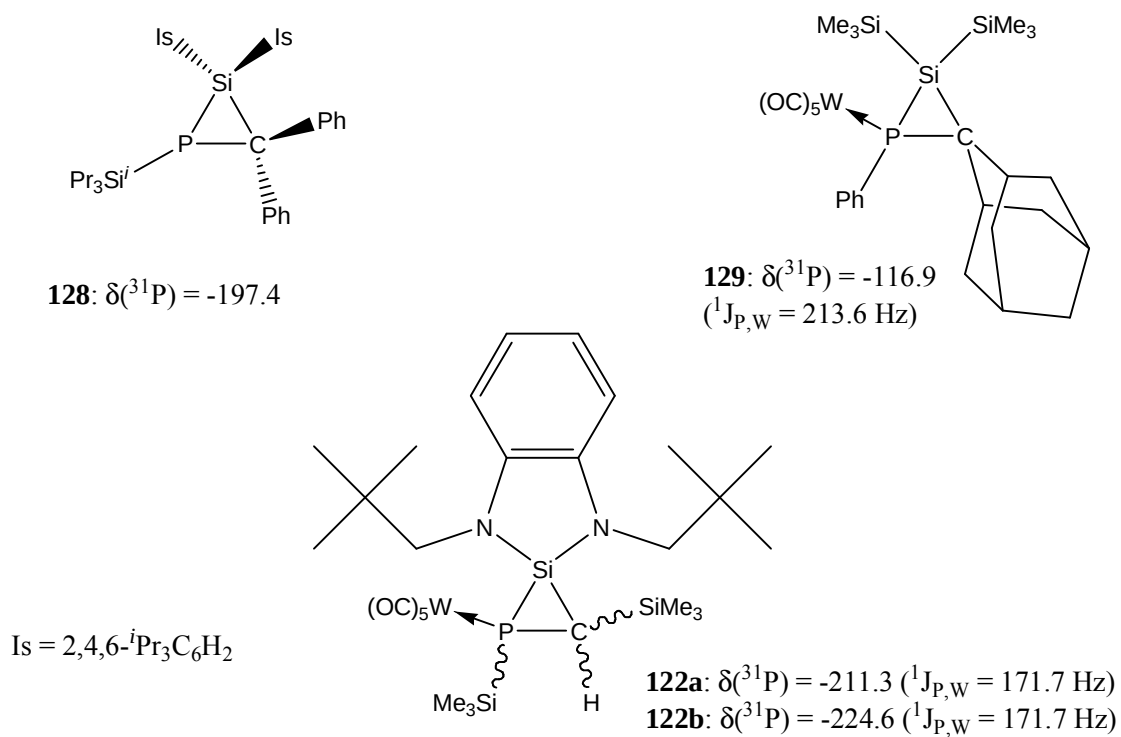
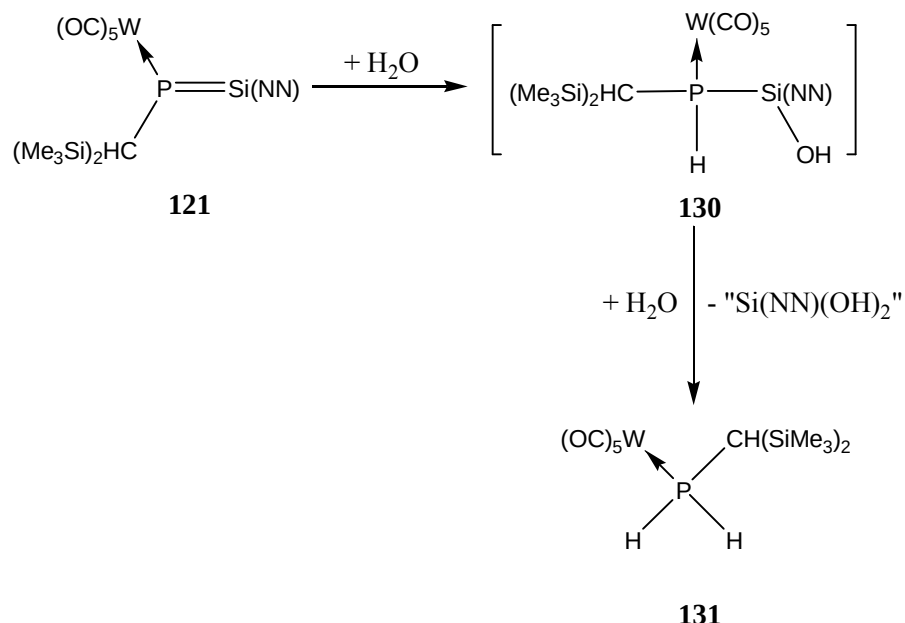


Abbildung 19. ^{31}P -NMR-Daten des Silaphosphirans **128**,^{103a} des Silaphosphirankomplexes **129**^{103b} und der hier vorgeschlagenen Komplexe **122a,b**.

Die ^{31}P -NMR-Reaktionsverfolgung über längere Zeiträume zeigte, dass die Resonanz bei -121.7 ppm (**127**) zu Gunsten der Resonanz bei 148.9 ppm (**121**) abnahm, wobei jedoch die prozentualen Produktanteile der zwei Silaphosphirankomplexe unverändert blieben (Schema 58, Tabelle 8).

Versuche, die Verbindungen **121**, **122a,b** und **127** säulenchromatographisch zu reinigen, waren leider erfolglos. Man erhielt ein 1:1.5 Gemisch aus **121** und dem Bis(trimethylsilyl)-methylphosphanwolframkomplex **131**¹⁰⁵ (ermittelt durch ^{31}P -NMR-Integration). Hierbei könnte man zwanglos die Bildung des Phosphankomplexes **131** durch die Hydrolyse des Silaphosphenkomplexes **121** erklären (Schema 59), was insofern auch die Annahme stützen würde, dass es sich bei **121** tatsächlich um den Silaphosphenkomplex gehandelt hätte; der intermediär gebildeter Phosphankomplex **130** konnte mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie nicht detektiert werden.



Schema 59. Hypothetische Bildung des Phosphankomplexes **131** durch Hydrolyse von **121**.

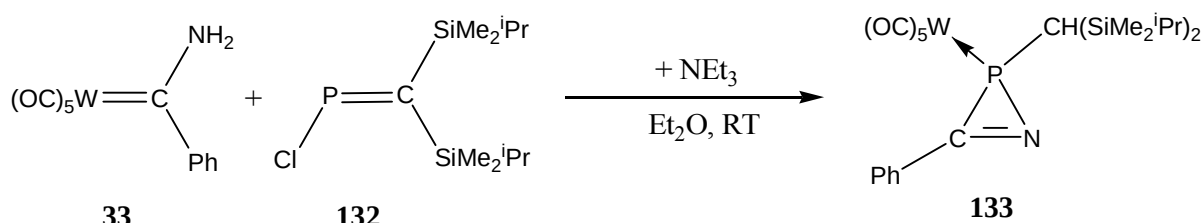
Obwohl die Reaktion von **32** mit **119** nicht sehr selektiv verlief und die Produkte nicht isoliert werden konnten, gibt es auch hier aufgrund der Bildung von Komplex **131** Indizien, die für eine induzierte Silylwanderung in **32** sprechen.

¹⁰⁵ N. Dufour, A. M. Caminade, M. Basso-Bert, J. P. Majoral, *Organometallics* **1992**, *11*, 1131.

3.2.5 Erste Untersuchungen zu Synthese und Thermolyse eines *P*-Bis(dimethylisopropylsilyl)methyl-substituierten 2*H*-Azaphosphirenkompleses

Da die Untersuchungen zur Reaktivität des η^1 -Phosphaalkenkomplexes **32** gegenüber dem Phosphan **108** und dem Silylen **119** erste Indizien für eine Donor-induzierte Silatropie gezeigt hatten (Schema 52 und 56), stellte sich die Frage, welchen Einfluss anspruchsvollere *P*-ständige Trialkylsilylgruppen auf die hier untersuchten, verschiedenen Silatropien haben würden.

Um dieser Fragestellung nachgehen zu können, wurde der *P*-Bis(dimethylisopropylsilyl)-methyl-substituierte 2*H*-Azaphosphirenkomples **133** erstmalig synthetisiert (Schema 60). Hierzu wurde **33** mit dem neuen *P*-Chlor-substituierten Phosphaalken **132**¹⁰⁶ in Diethylether in Gegenwart von überschüssigem Triethylamin zu **133** umgesetzt (Schema 60). Komplex **133** wurde säulenchromatographisch gereinigt und als orangenes Öl erhalten.



Schema 60. Synthese des *P*-Bis(dimethylisopropylsilyl)methyl-substituierten 2*H*-Azaphosphirenkompleses **133**.

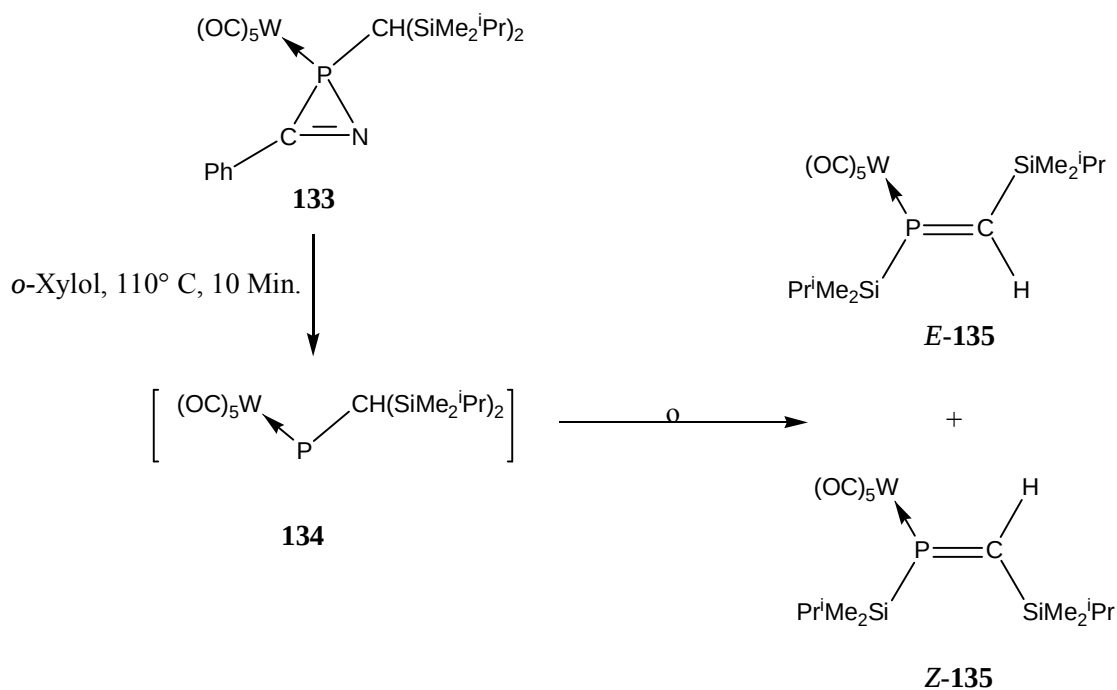
Das ³¹P-NMR-Spektrum von **133** zeigt eine Resonanz bei -112.7 ppm mit einem ¹J_{W,P}-Kopplungskonstantenbetrag von 295.0 Hz und somit Daten, die typisch für 2*H*-Azaphosphirenkomplesse sind.¹²

Die ¹H- und ¹³C{¹H}-NMR-Spektren zeigten ähnliche Resonanzen wie der Komplex **15**, wie z. B. die Resonanz des Ringkohlenstoffatoms bei 191.3 ppm (**15**: 192.4 ppm) mit einem ¹⁺²J_{P,C}-Kopplungskonstantenbetrag von 1.3 Hz (**15**: ¹⁺²J_{P,C} = 1.7 Hz). Im ²⁹Si{¹H}-NMR-Spektrum

¹⁰⁶ D. Bugnariu, *geplante Dissertation*, Technische Universität Braunschweig.

wurden zwei Resonanzen bei 6.3 und 9.0 ppm gefunden, die $^2J_{\text{P,Si}}$ -Kopplungen von 9.3 bzw. 8.7 Hz aufwiesen. Während die Kopplungskonstantenbeträge ähnlich sind wie in **15**, sind in **133** die Silylgruppen mit ca. 6 ppm deutlich entschirmt, was als Folge einer größeren sterischen Abstoßung und dadurch C-Si-Bindungsdehnung gedeutet werden kann.

Erste Untersuchungen zur Thermolyse verdünnter Lösungen von **133** zeigten überraschenderweise die Bildung von zwei Verbindungen (Schema 61), die im ^{31}P -NMR-Spektrum Resonanzen bei 294.9 (*E*-**135**: $^1J_{\text{W,P}} = 217.4$ Hz) und 312.0 ppm (**135'** $\equiv$ *Z*-**135**: $^1J_{\text{W,P}} = 206.0$ Hz) zeigten (Tabelle 9). Die zwei Verbindungen wurden säulenchromatographisch gereinigt, konnten aber nicht vollständig getrennt werden (Verhältnis *E*-**135**: *Z*-**135** = 3:1). Die zu Komplex **32** ähnlichen Resonanzen und $^1J_{\text{W,P}}$ -Kopplungskonstantenbeträge deuten stark auf zwei Phosphaalkenkomplexe dieses Typs hin. Um ausschließen zu können, dass es sich in diesem Fall bei der Isomerie nicht um eine Form der Atropisomerie handelt, wurden ^{31}P -NMR-Hochtemperaturmessungen durchgeführt. Da die zwei Signale auch bei höherer Temperatur ($T_{\text{max}} = 80$ °C) und über längere Zeiträume (bis ca. 4 Stunden) nicht koaleszierten, blieb als einzige Deutungsmöglichkeit des ^{31}P -NMR-Spektrums eine *E*-/*Z*-Isomerie der P=C-Doppelbindung übrig.



Schema 61. Bildung der *E,Z*-Komplexe **135** durch Thermolyse verdünnter Lösungen von **133**.

Die NMR-Daten von *E*-**135** waren sehr ähnlich zu denen des η^1 -*E*-Phosphaalkenkomplexes **32** (Tabelle 9). Daher wurde ihm die *E*-Konfiguration zugeordnet; demzufolge sollte es sich dann im Falle von **135'** um das *Z*-Isomer handeln (Schema 61).

Der Phosphaalkenkomplex *E*-**135** zeigt im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zwei Resonanzen bei 199.3 ppm ($^2J_{\text{P,C}} = 8.1\text{ Hz}$) für die *cis*-CO-Liganden und bei 202.4 ppm ($^2J_{\text{P,C}} = 23.0\text{ Hz}$) für die *trans*-CO-Gruppe. Die Resonanz bei 196.6 ppm ($^1J_{\text{P,C}} = 12.9\text{ Hz}$) wurde durch DEPT-Experimente eindeutig dem Methylenkohlenstoffatom zugeordnet (vgl. **32**: $\delta = 193.3\text{ ppm}$, $^1J_{\text{P,C}} = 12.7\text{ Hz}$; Tabelle 9).

Tabelle 9. Ausgewählte NMR-Daten der Phosphaalkenkomplexe **32**, *E*-**135** und *Z*-**135**.

Verbindung	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR:	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR:	^1H -NMR:
	$d/{}^1J_{\text{W,P}}$ (ppm/Hz)	$d/{}^1J_{\text{P,C}}$ (ppm/Hz)	$d/{}^2J_{\text{P,H}}; {}^3J_{\text{W,H}}$ (ppm/Hz)
32	295.5 / 217.5	193.3 / 12.7	9.62 / 31.8 ; 9.5
<i>E</i> - 135	294.9 / 217.4	196.6 / 12.9	9.80 / 31.9 ; 9.7
<i>Z</i> - 135	312.0 / 206.0	200.8 / 3.2	9.64 / 23.9 ; 5.3

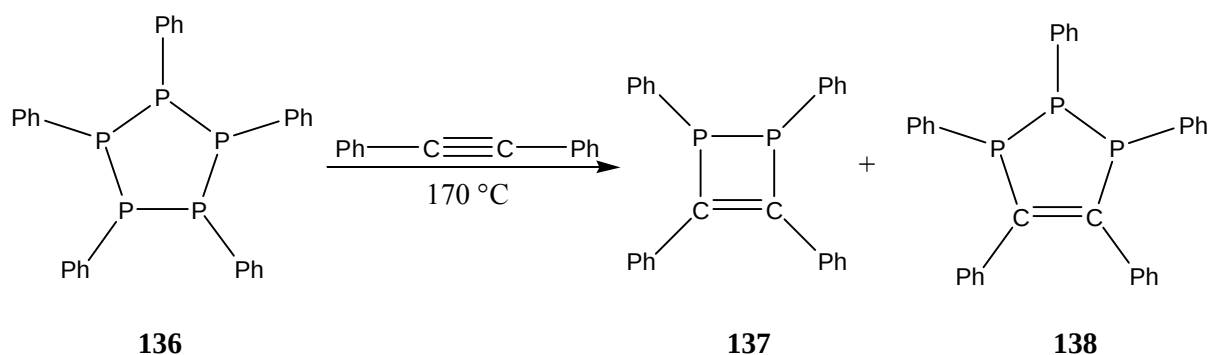
Der Phosphaalkenkomplex *Z*-**135** zeigt im ^{31}P -NMR-Spektrum eine ca. 17 ppm tieffeldverschobene Resonanz bei 312.0 ppm und einen ${}^1J_{\text{W,P}}$ -Kopplungskonstantenbetrag von 206.0 Hz (ca. 10 Hz kleiner als in **32** und **135**). Sehr bemerkenswert ist, dass die Resonanz des Methylenkohlenstoffatoms bei 200.8 ppm mit 3.2 Hz einen sehr kleinen ${}^1J_{\text{P,C}}$ -Kopplungskonstantenbetrag aufweist (Tabelle 9).

Die geringere Selektivität der Thermolyse von **133** ist im direkten Vergleich sehr überraschend, da im Fall von Komplex **15** selektiv der *E*-Phosphaalkenkomplex **32** entstanden war. Aufgrund der sperrigeren Dimethylisopropyl-Substituenten hätte man eigentlich erwarten sollen, dass die Bildung des *Z*-Isomers (**135'**) noch weniger bevorzugt ist, als die des *Z*-Isomers im Falle von **15** (*Z*-**32**); die Ursache für dieses Resultat ist unklar.

3.3 Synthese und Untersuchungen zur Reaktivität von {[2,3-Bis(bis(trimethylsilyl)methyl)-4-phenyl-2,3-dihydro-1,2,3-azadiphosphet-*kP*²]pentacarbonylwolfram(0)} (**41**)

3.3.1 Einleitung

1964 berichtete Mahler über eine Reaktion von Pentaphenylcyclopentaphosphan **136** mit Tolan, die unter Bildung von 1,2-Dihydro-1,2-diphosphet **137** und 1,2,3-Triphosphol-4-en **138** verläuft (Schema 62).¹⁰⁷ Seitdem wurden zahlreiche ungesättigte phosphorreiche Heterocyclen dargestellt und auch über deren Komplexchemie berichtet.



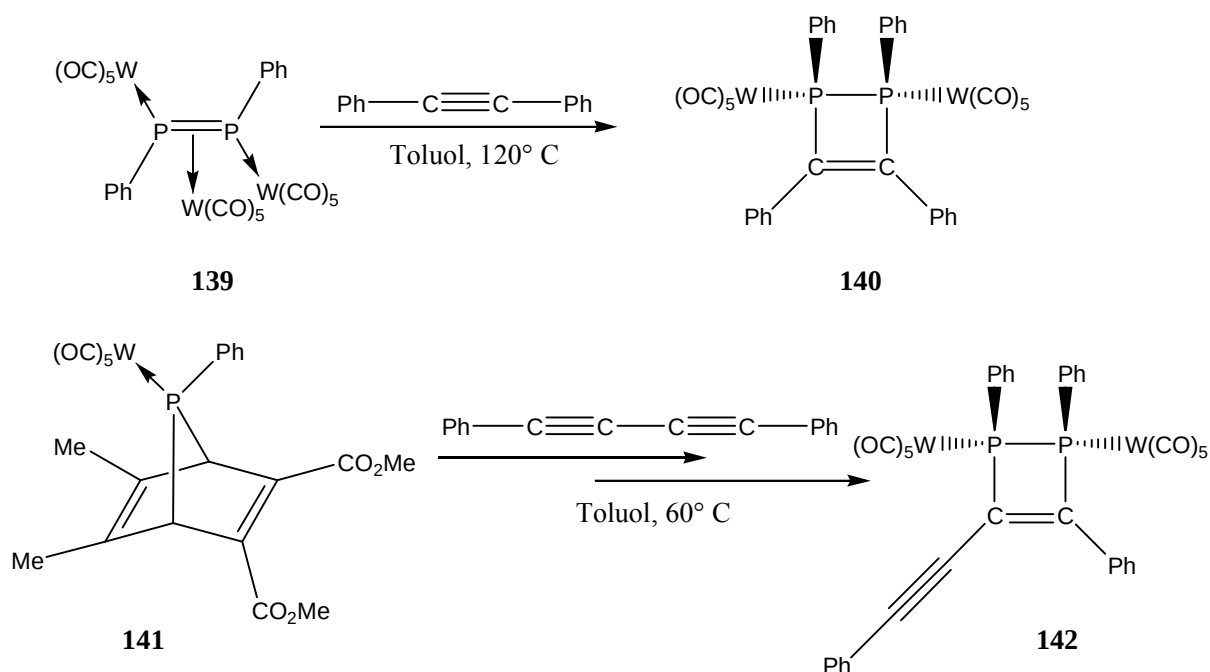
Schema 62. Reaktion des Cyclopentaphosphans **136** mit Tolan.¹⁰⁷

1997 stellten Mathey und Mitarbeiter zwei neue Synthesemethoden für 1,2-Dihydro-1,2-diphosphetkomplexe vor: Eine [2+2]-Cycloaddition zwischen einem dreikernigen Diphosphenkomplex und einem Alkin¹⁰⁸ sowie die Reaktion von terminalen Phosphinidenkomplexen mit 1,4-Diphenyl-buta-1,3-diin (Schema 63).¹⁰⁹

¹⁰⁷ W. Mahler, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 2306.

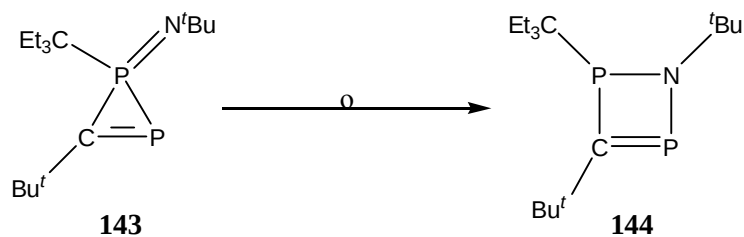
¹⁰⁸ N. H. Tran Huy, Y. Inubushi, L. Ricard, F. Mathey, *Organometallics* **1997**, 16, 2506.

¹⁰⁹ N. H. Tran Huy, L. Ricard, F. Mathey, *Organometallics* **1997**, 16, 4501.



Schema 63. Syntheserouten für 1,2-Dihydro-1,2-diphosphetkomplexe.^{108, 109}

Während die 1,2-Dihydro-1,2-diphosphete gut untersucht sind, gibt es aus der Klasse der 2,3-Dihydro-2,1,3-azadiphosphete und deren Komplexe bislang nur sehr wenige Vertreter. Niecke *et al.* stellten 1989 die Synthese des ersten 2,3-Dihydro-2,1,3-azadiphosphets, ausgehend von einem Iminophosphan und *tert*-Butylphosphaalkin, vor.¹¹⁰ Das intermediär gebildete 1*H*-Diphosphiren **143** lagert zu dem 2,3-Dihydro-2,1,3-azadiphosphet **144** um (Schema 64).



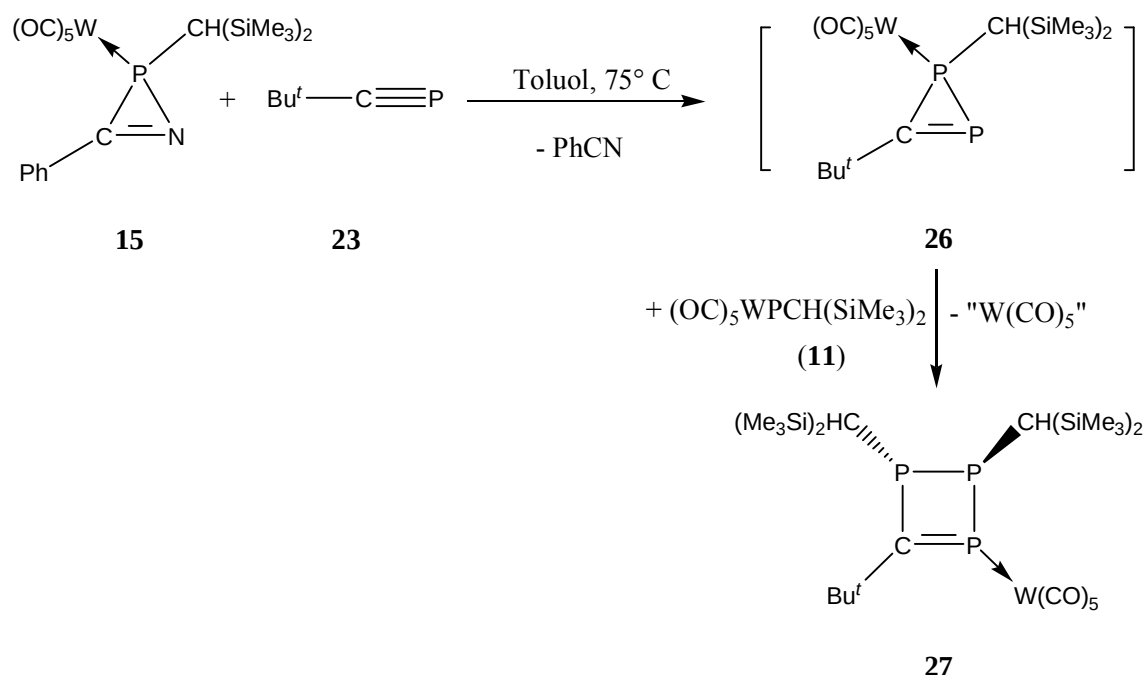
Schema 64. Synthese eines 2,3-Dihydro-2,1,3-azadiphosphets.¹¹⁰

¹¹⁰ E. Niecke, D. Barion, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 459.

Untersuchungen zum chemischen Verhalten von **144** gegenüber Übergangsmetallkomplexen zeigten, dass das sp^2 -Phosphoratom an Pt(0), W(0) und Rh(I) koordiniert, während das sp^3 -Phosphoratom koordinativ an Pd(II) und Pt(0) bindet.¹¹¹

Eine Synthesemethode für 2,3-Dihydro-1,2,3-triphosphete wurde von Grobe und Mitarbeitern vorgestellt: Die Umsetzung von Phosphaalkinen mit Tetrakis(trifluoromethyl)-cyclotetraphosphan führte zu den entsprechenden $P-CF_3$ -substituierten 2,3-Dihydrotriphospheten.¹¹²

Streubel *et al.* berichteten über die Synthese des ersten 2,3-Dihydro-1,2,3-triphosphetkomplexes, wobei sie von einem 2*H*-Azaphosphirenkomplex und *tert*-Butylphosphaalkin ausgingen (Schema 65).³²



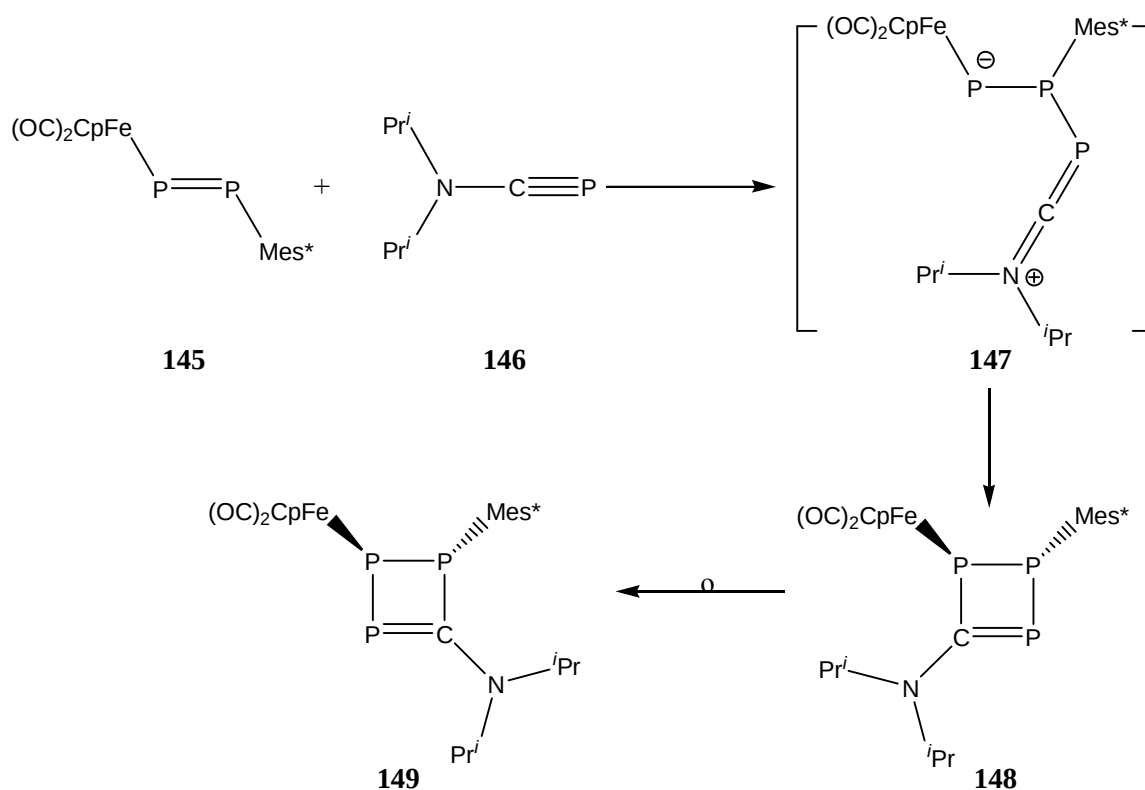
Schema 65. Synthese des 2,3-Dihydro-1,2,3-triphosphetkomplexes **27**.³²

Die Bildung von **27** beinhaltet vermutlich eine Insertion des *in situ* erzeugten Bis(trimethylsilyl)methyl-Phosphinidenkomplexes **11** in eine Bindung des intermediär gebildeten 1*H*-Phosphirenkomplexes **26** (Schema 65).³²

¹¹¹ R. Matos, M. F. Meidine, J. F. Nixon, B. F. Trigo Passos, E. Niecke, D. Barion, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 390, C89.

¹¹² H. Pucknat, J. Grobe, D. Le Van, B. Broschk, M. Hegemann, B. Krebs, M. Laege, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 208.

Grobe *et al.* stellten die Synthese eines 1-Metallo-1,2-dihydro-1,2,3-triphosphets, ausgehend von dem Metallodiphosphen **145** und dem Diisopropylaminophosphaalkin **146**, vor (Schema 66).¹¹³ Komplex **148** lagerte dann langsam bei Raumtemperatur zu **149** um (Schema 66).

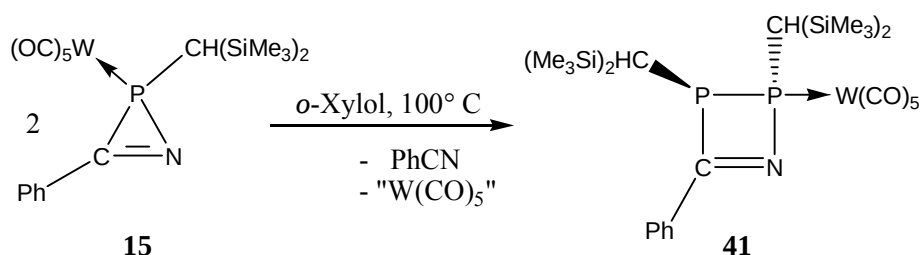


Schema 66. Synthese der 1-Metallo-1,2-dihydro-1,2,3-triphosphete **148** und **149**.¹¹³

¹¹³ J. Grobe, D. Le Van, T. Pohlmeier, B. Krebs, O. Conrad, E. Dobbert, L. Weber, *Organometallics* **1998**, 17, 3383.

3.3.2 Synthese und spektroskopische Daten von **41**

Die Thermolyse konzentrierter Lösungen des 2*H*-Azaphosphirenkomplexes **15** in *o*-Xylol führte bei 100 °C nach 30 Min. zu dem 2,3-Dihydro-1,2,3-azadiphosphet-Wolframkomplex **41** (Schema 67; siehe auch Kapitel 3.1.2),¹¹⁴ der säulenchromatographisch gereinigt und in einer Ausbeute von 30% als gelber Feststoff erhalten wurde.



Schema 67. Synthese des 2,3-Dihydro-1,2,3-azadiphosphetkomplexes **41**.¹¹⁴

Im ^{31}P -NMR-Spektrum weist der Komplex **41** ein ABX-System ($A = B = \text{P}$, $X = \text{W}$) mit Resonanzen bei 79.7 und 78.7 ppm und einem $^{1+3}J_{\text{P,P}}$ -Kopplungskonstantenbetrag von 91.3 Hz auf (Abbildung 20). Die Phosphoratome zeigen im ^{31}P -NMR-Spektrum $J_{\text{W,P}}$ -Kopplungskonstantenbeträge von 251.7 ($\sigma^4\text{-P}$) beziehungsweise 3.0 Hz ($\sigma^3\text{-P}$); dies konnte auch durch eine NMR-Simulation bestätigt werden (Abbildung 20).

¹¹⁴ E. Ionescu, P. G. Jones, R. Streubel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2002**, 2204.

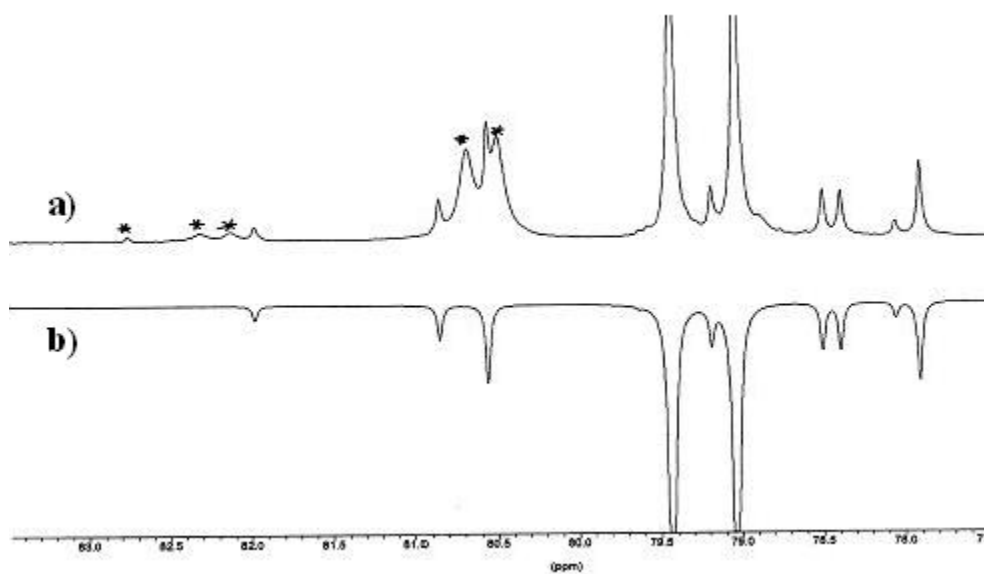


Abbildung 20. Experimentelles (a) und simuliertes (b) ^{31}P -NMR-Spektrum von **41** (* - Verunreinigung).

Das Ringkohlenstoffatom in **41** weist im ^{13}C -NMR-Spektrum eine Resonanz im Tieffeldbereich bei 195.9 ppm ($^{1+3}J_{\text{P,C}} = 33.6$, $^{2+2}J_{\text{P,C}} = 12.6$ Hz) auf, die im direkten Vergleich mit 2,3-Dihydro-2,1,3-azadiphosphet **144** und 1,2-Dihydro-1,2,3-triphospheten **27** und **149** hochfeldverschoben ist (Tabelle 10).

Tabelle 10. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Resonanzen des Ringkohlenstoffatoms in **41**, 2,3-Dihydro-2,1,3-azadiphosphet **144** und 1,2-Dihydro-1,2,3-triphospheten **27** und **149**.

Verbindung	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (ppm)
41	195.9 ¹¹³
144	218.0 ¹¹⁰
27	213.5 ³²
149	203.1 ¹¹³

Die Methinkohlenstoffatome der beiden Bis(trimethylsilyl)methylgruppen in **41** weisen im ^{13}C -NMR-Spektrum sehr unterschiedliche Resonanzen und insbesondere sehr unterschiedliche $J_{\text{P,C}}$ -Kopplungskonstanten auf: Während eine Gruppe eine Resonanz bei 14.7 ppm ($^1J_{\text{P,C}} = 64.0$, $^2J_{\text{P,C}} = 17.8$ Hz) zeigt, findet man für die andere Gruppe eine Resonanz bei 32.6 ppm ($^1J_{\text{P,C}} = 11.5$, $^2J_{\text{P,C}} = 6.6$ Hz).

Massenspektrometrische Untersuchungen (EI, 70 eV) ergaben den Molekülradikationenpeak ($m/z = 807$) mit einem korrekten Isotopenmuster.

Die Konstitution des 2,3-Dihydro-1,2,3-azadiphosphetkomplexes **41** wurde durch röntgenographische Untersuchungen an Einkristallen eindeutig belegt (Abbildung 21).

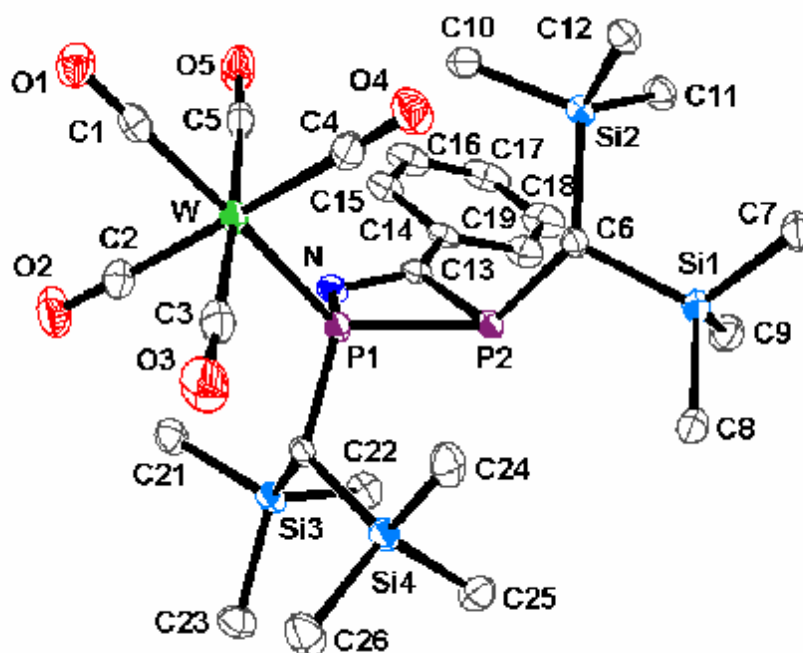


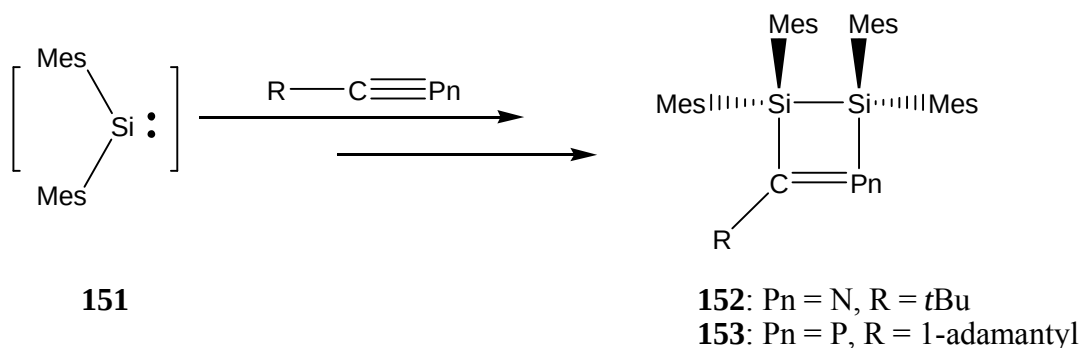
Abbildung 21. Molekülstruktur von **41** im Kristall (Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; alle H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: P(1)-N 1.7473(18), P(1)-W 2.5257(6), C(13)-N 1.304(3), P(2)-C(13) 1.846(2), P(1)-P(2) 2.2577(8), N-P(1)-P(2) 78.51(6), C(13)-P(2)-P(1) 69.92(7), N-C(13)-P(2) 107.80(15), C(13)-N-P(1) 101.26(14).

Wie in Abbildung 21 zu erkennen ist, sind die zwei Bis(trimethylsilyl)methyl-Gruppen *transoid* an dem Vierring-Gerüst angeordnet. Der Vierring zeigt keine planare Anordnung; N-P(1)-P(2)-C(13)-Torsionswinkel beträgt 8.9°.

Der 2,3-Dihydro-1,2,3-azadiphosphetkomplex **41** zeigt eine längere P-C-Bindung vom σ^3 -Phosphoratom zu dem Kohlenstoff der Bis(trimethylsilyl)methylgruppe (P(2)-C(6): 1.861(2) Å), im Vergleich zu P(1)-C(20) (1.829(2) Å).

Im Vergleich mit dem von Streubel *et al.* neulich veröffentlichten {[2,3-Bis(pentamethylcyclopentadienyl)-3-phenyl-2,3-dihydro-1,2,3-azadiphosphet- kP^2]pentacarbonyl-wolfram(0)} **150**,¹¹⁵ weist **41** kürzere Bindungslängen auf (Tabelle 11): Die P,P-Bindung ist in **150** ca. 0.03 Å länger als in **41** (**150**: 2.2866 (7) Å); die W,P-Bindung in **150** ist mit 2.5481 Å auch länger als die entsprechende Bindung in **41** (**41**: 2.5257(6) Å). Der Vierring in **150** zeigt wie **41** keine planare Anordnung, und weist einen N-P-P-C-Torsionswinkel von etwa 15° auf.

Auch die 1,2-Dihydro-triphosphete **27** und **148** bieten sich bedingt für einen Vergleich der Kristallstrukturparameter an. Die C=N-Bindungslänge in **41** kann auch mit der in dem von Weidenbruch *et al.* synthetisierten 1,2-Dihydro-1,2,4-disilazet **152** verglichen werden¹¹⁶ (s. Schema 68, Tabelle 11).



Schema 68. Synthese von 1,2-Dihydro-1,2,3-disilazet **152** und -phosphet **153**.¹¹⁶

¹¹⁵ R. Streubel, M. Bode, U. Schiemann, C. Wismach, P. G. Jones, A. Monsees, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 1215.

¹¹⁶ M. Weidenbruch, F. Meiners, F. Saak, *Can. J. Chem.* **2000**, 78, 1469.

Tabelle 11. Ausgewählte Strukturparameter von **41** und Vergleichsverbindungen.

Verbindung	d(P-P), [Å]	d(P-C), [Å]	d(C=N), [Å]
41 ¹¹⁴	2.2577	1.8462	1.3043
150 ¹¹⁵	2.2866	1.8622	1.3073
27 ³²	2.1676	1.8173	-
148 ¹¹³	2.2393	1.8163	-
152 ¹¹⁶	-	-	1.2954

Die „space filling“ Modell-Darstellung von **41** (Abbildung 22) zeigt eine vollständige „Einkapselung“ des σ^4 -Phosphoratoms. Sie zeigt aber auch, dass das σ^3 -Phosphoratom doch nicht vollständig durch die Substituenten abgeschirmt ist. Entsprechend dieser Darstellung scheint es kinetisch gut vorstellbar zu sein, dass **41** Reaktionen an dem σ^3 -Phosphoratom eingehen könnte (Abbildung 22).

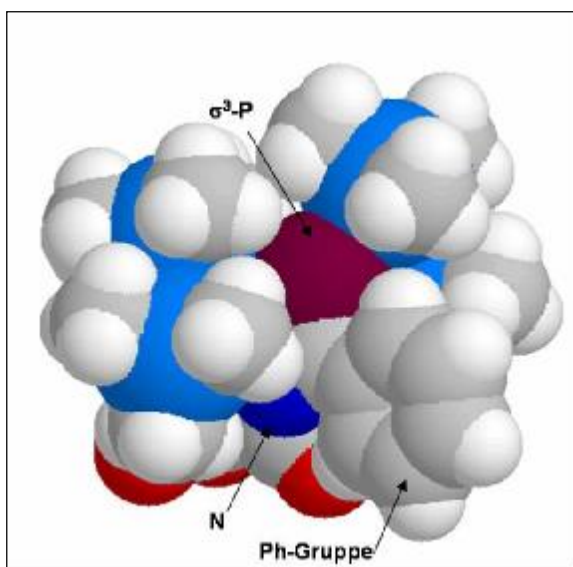
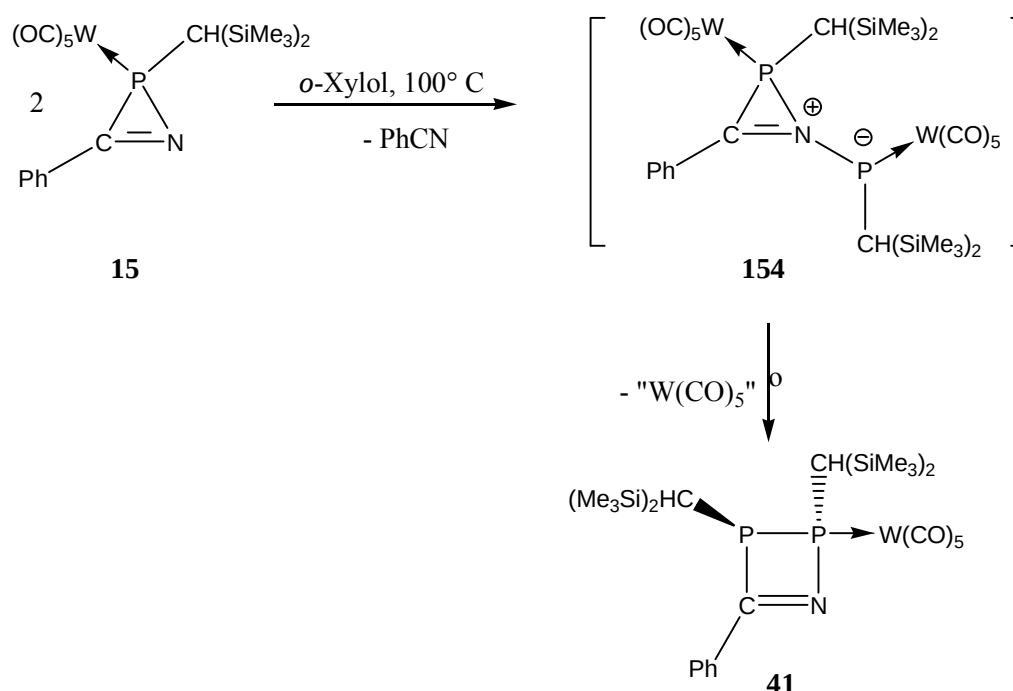


Abbildung 22. Darstellung von **41** mit dem „space filling“-Modell.

3.3.3 Mechanistischer Vorschlag zur Bildung von **41**

Der Bildungsweg von Komplex **41** konnte nicht geklärt werden, da im Verlaufe der Reaktion zu **41** keine Intermediate spektroskopisch detektiert wurden.

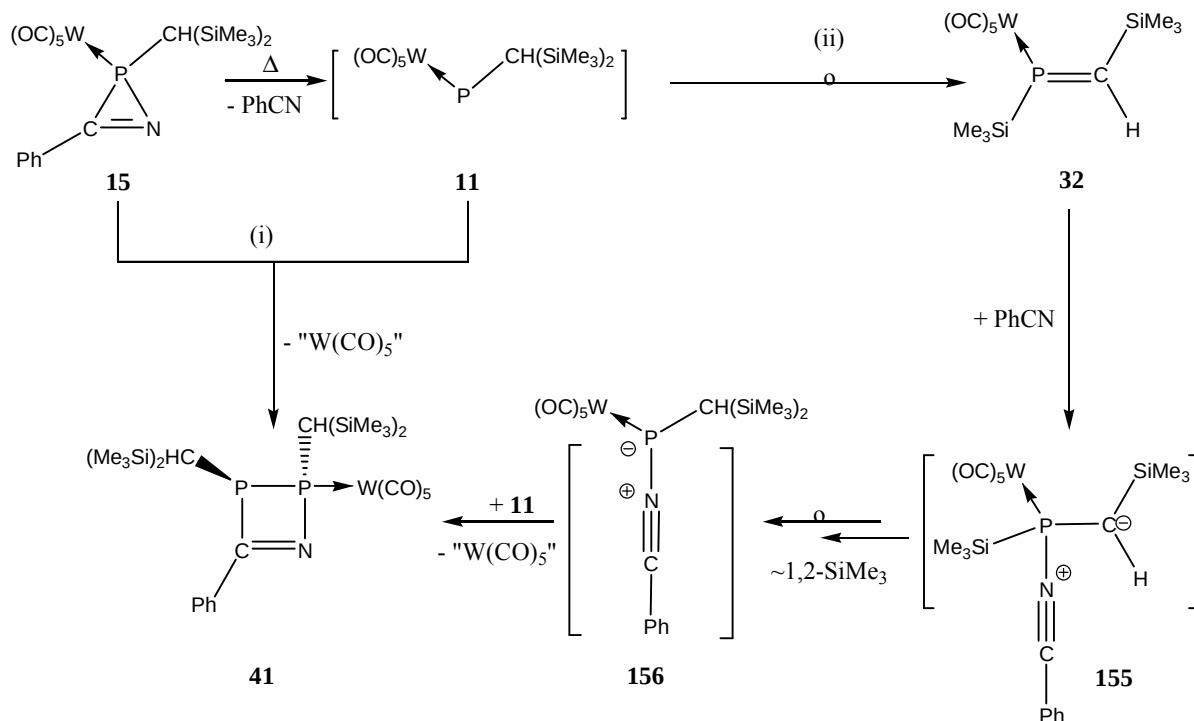
Ein möglicher Reaktionsverlauf könnte die Bildung eines zwitterionischen Adduktes **154** einschließen (Schema 69). Umlagerung von **154** unter Ringerweiterung und Eliminierung einer „W(CO)₅“-Gruppe würde zu **41** führen (Schema 69).



Schema 69. Möglicher Reaktionsablauf der Bildung von **41**.

Wie in Kapitel 3.1 ausführlich vorgestellt wurde, bildete sich der η^1 -Phosphaalkenkomplex **32** immer als Primärprodukt der Thermolyse des 2*H*-Azaphosphirenkomplexes **15**. Diese Beobachtung sowie die NMR-Befunde stützen die Annahme, dass es in der Thermolyse des 2*H*-Azaphosphiren-Komplexes **15** eine Konkurrenzreaktion zu (i) gibt (Schema 70), in der der 2,3-Dihydro-1,2,3-azadiphosphetkomplex **41** als ein Folgeprodukt von **32** gebildet wird (ii, Schema 70). In diesem Fall würde eine benzonitril-induzierte 1,2-(P→C)-Silatropie in **32** unter Bildung des Nitriliumphosphanylidkomplexes **156** stattfinden. Die Reaktion von **156** mit dem *in situ*

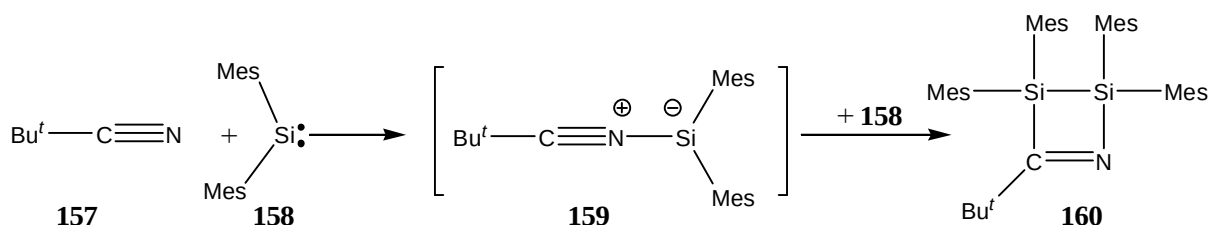
erzeugten, in der Reaktionslösung vorhandenen Phosphinidenkomplex **11** würde dann alternativ unter Eliminierung von „W(CO)₅“ zu **41** führen (Schema 70).



Schema 70. Mögliche alternative Reaktionswege zu **41**.

Einen Mechanismus, der eine [2+2]-Cycloaddition zwischen einem Diphosphenkomplex (Dimerisationsprodukt des Phosphinidenkomplexes **11**) und dem Benzonitril beinhaltet, kann weitgehend ausgeschlossen werden. Die Bildung des Diphosphenkomplexes wurde bisher ³¹P-NMR-spektroskopisch in keiner Reaktion festgestellt, was auch verständlich ist, da der Phosphinidenkomplex **11** zu dem η^1 -Phosphaalkenkomplex **32** umlagert.

Weidenbruch *et al.* beschrieben die Bildung eines 1,2-Dihydro-1,2,3-disilazetes **160** (Schema 71);¹¹⁶ der von ihnen vorgeschlagene Bildungsweg ist formal verwandt mit dem hier in Schema 70 (Reaktionsweg ii) vorgestellten Mechanismus der Bildung von **41**.



Schema 71. Postulierter Bildungsweg des 1,2-Dihydro-1,2,3-disilazets **160**.¹¹⁶

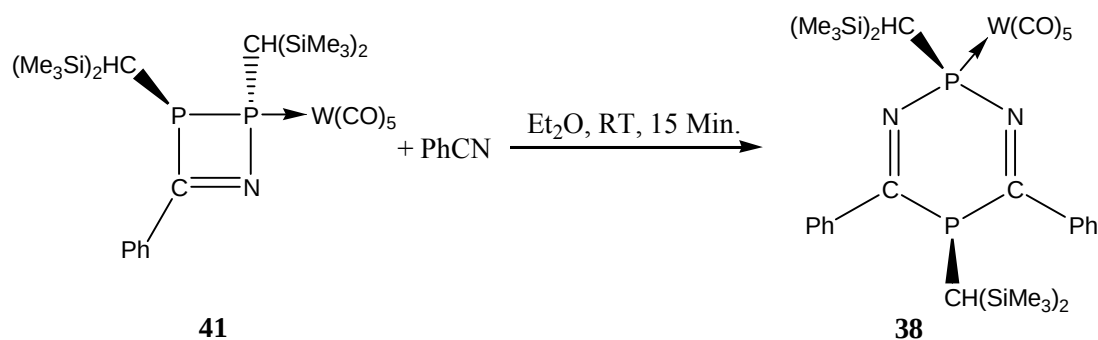
Gemäß dem Vorschlag bildet sich auch hier zunächst intermediär das Nitriliumsilylidyd **159**, das mit einem Äquivalent Silylen weiter zu dem Dihydrodisilazet **160** reagiert (Schema 71).

Lappert und Gehrhus schlugen ebenfalls diesen Mechanismus für die Reaktion des Silylens **119** mit *tert*-Butyl- und 1-Adamantylnitril vor, Reaktionen, in denen die entsprechenden 1,2-Dihydro-1,2,3-disilazete ebenfalls als Produkte nachgewiesen worden sind.¹¹⁷

¹¹⁷ B. Gehrhus, P. Hitchcock, M. F. Lappert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 1048.

3.3.4 Untersuchungen zur Reaktivität des 2,3-Dihydro-1,2,3-azadiphosphetkomplexes **41**

Wie eingangs in Kapitel 1.2 vorgestellt wurde, wurde von H. Wilkens bereits die Thermolyse des 2*H*-Azaphosphirenkomplexes **15** in Festkörper, d. h. erstmalig für den Fall der Schmelze untersucht, wobei der 2,5-Dihydro-1,3,2,5-diazadiphosphininkomplex **38** als Hauptprodukt erhalten wurde (Schema 17).^{36,42} Hierbei nahm H. Wilkens an, dass der Komplex **38** ein Kopf-Schwanz-Dimerisationsprodukt des 2*H*-Azaphosphirenkomplexes **15** darstellt. Nach den hier durchgeführten Untersuchungen kam jedoch auch in Betracht, dass der 2,5-Dihydro-1,3,2,5-diazadiphosphininkomplex **38** eventuell ein Folgeprodukt des 2,3-Dihydro-1,2,3-azadiphosphetkomplexes **41** darstellt. Um diese Möglichkeit zu prüfen, wurde reines **41** gezielt mit Benzonitril in Diethylether umgesetzt (Schema 72), wobei bereits nach 15 Minuten eine selektive und vollständige Umsetzung zu **38** festgestellt wurde.



Schema 72. Ringerweiterungsreaktion des 2,3-Dihydro-1,2,3-azadiphosphetkomplexes **41** mit Benzonitril.

Komplex **38** weist im ^{31}P -NMR-Spektrum zwei Resonanzen bei 79.9 ppm ($^1J_{\text{W,P}} = 266.1$, $^3J_{\text{P,P}} = 15.2$ Hz, $\sigma^4\text{-P}$) und bei -0.6 ppm (m_c^{118} , $\sigma^3\text{-P}$) auf, die, wie auch andere Daten, mit den Literaturdaten übereinstimmen.⁴² Da diese Reaktion bereits sehr schnell unter milden Bedingungen ablief, erklärt dies auch, wieso Komplex **41**, im Falle der Zersetzung von **15** in der Schmelze, nicht beobachtet wurde.

Die Struktur des 2,5-Dihydro-1,3,2,5-diazadiphosphininkomplexes **38** im Kristall⁴² zeigte interessanterweise, dass die zwei Bis(trimethylsilyl)methyl-Gruppen eine äquatoriale Anordnung

¹¹⁸ Aufnahmen des $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektums von **39** bei -50 °C zeigte auch für das σ^3 -Phosphoratom ein Dublett, $^3J_{\text{P,P}} = 15.2$ Hz (siehe experimenteller Teil).

an der Boot-Konformation des Sechsrings annehmen (Abbildung 23), obwohl sie in **41** *transoid* am Vierring angeordnet sind. Der Mechanismus der Ringerweiterung wird jedoch erst im nächsten Kapitel im Kontext mit anderen Untersuchungen diskutiert.

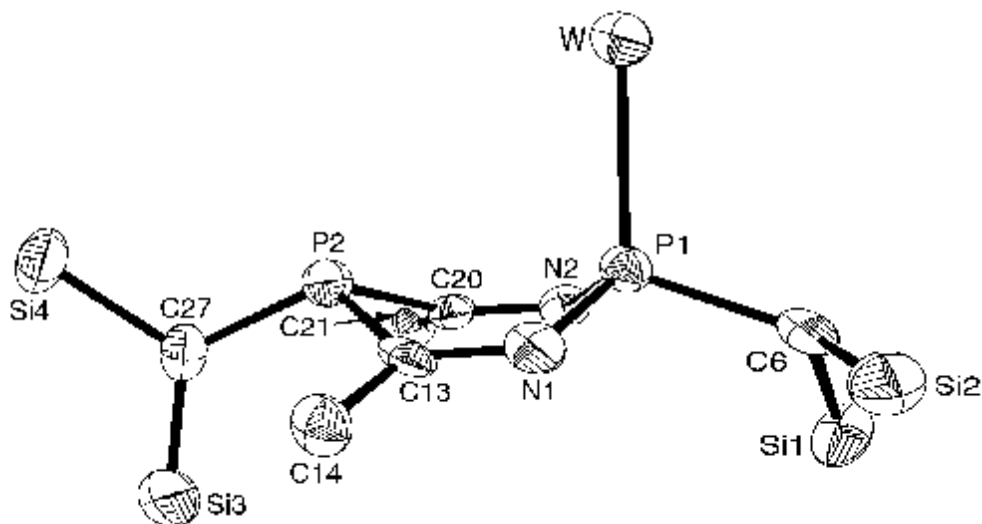


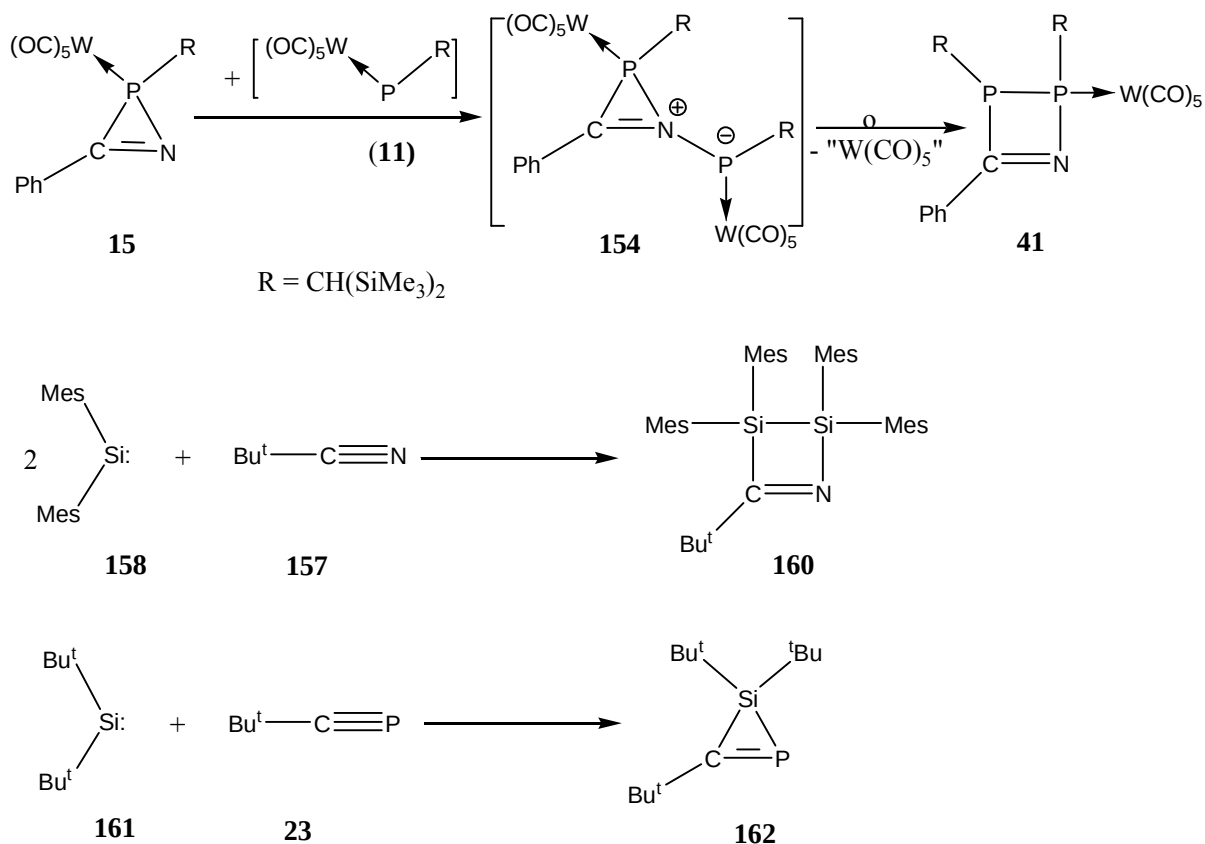
Abbildung 23. Reduzierte Darstellung der Molekülstruktur von **38**, mit der äquatorialen Anordnung der beiden Bis(trimethylsilyl)methyl-Gruppen.⁴²

Diese formale Insertion des Benzonitrils in die P-P-Bindung von **41** zeigte, dass die P-P-Bindung, trotz der sperrigen Substituenten an den zwei Phosphoratomen, sehr reaktiv ist. In diesem Zusammenhang stellte dieser Befund auch eine Motivation dar, die Reaktivität von **41** systematisch zu untersuchen, wobei ein Schwerpunkt auf dem Reaktionsverhalten von **41** gegenüber π -Systemen lag.

3.3.4.1 Reaktivität von Komplex **41** gegenüber Nitrilderivaten

3.3.4.1.1 Einleitung

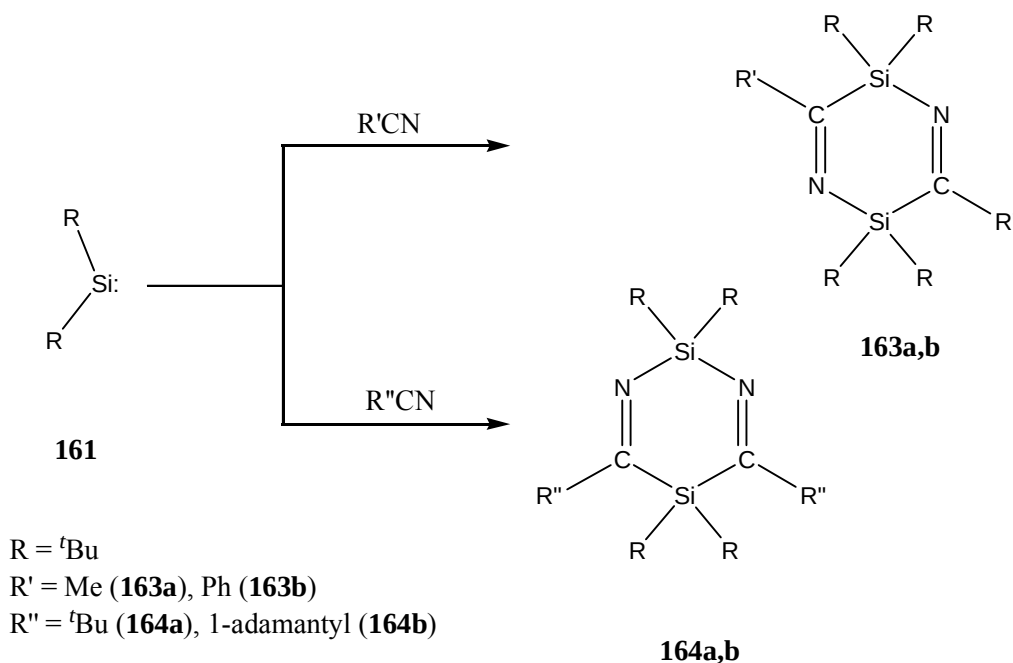
In Kapitel 3.3.3 wurde die Reaktion des 2*H*-Azaphosphirenkomplexes **15** mit dem Phosphinidenkomplex **11** als Mechanismus für die Bildung von **41** postuliert (Schema 73). Die Bildung von 1,2-Dihydro-1,2,3-disilazeten¹¹⁶ wurde entsprechend erklärt und somit eine gewisse Analogie zwischen der Chemie von elektrophilen Phosphinidenkomplexen und von Silylenen aufgezeigt. Es wurde vermutet, dass sich die 1,2-Dihydro-1,2,3-disilazete aus der Reaktion von intermediär gebildeten 1*H*-Silazirenen mit Silylenen bilden (Schema 73).¹¹⁶ Diese Aussage wurde bei der Reaktion des Silylens **161** mit *tert*-Butylphosphaalkin **23** insofern bestätigt, als dass in diesem Fall die Isolierung des entsprechenden 1*H*-Silaphosphirens **162** gelang.¹¹⁶



Schema 73. Gegenüberstellung der Synthesen von **41**,¹¹⁴ **160**¹¹⁶ und **162**.¹¹⁶

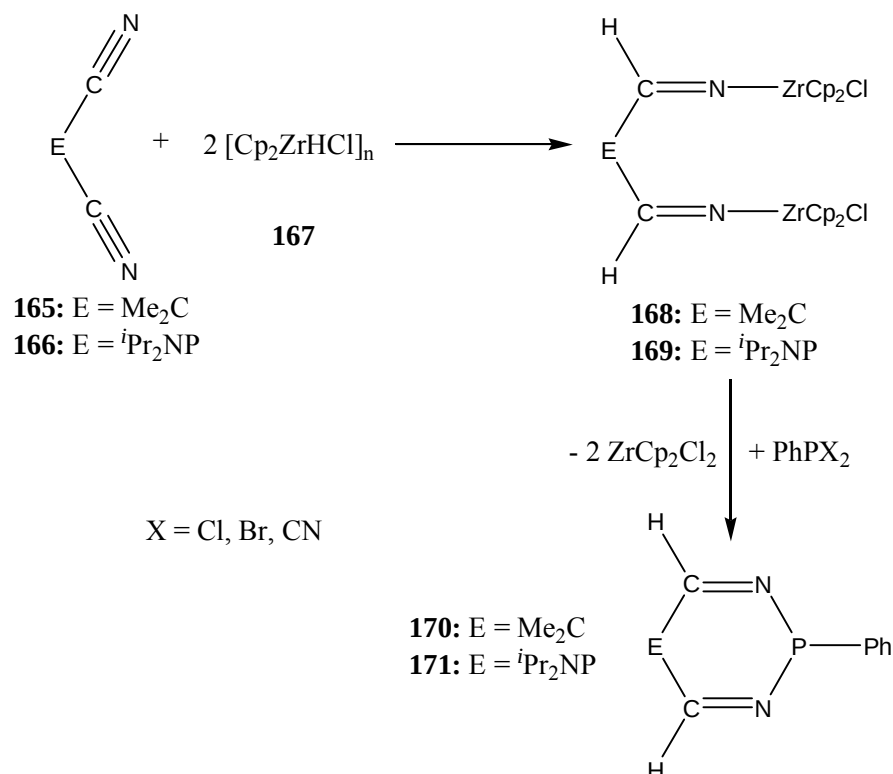
Weidenbruch *et al.* zeigten weiterhin, dass das Substitutionsmuster des Silylens oder des Nitrilderivates einen wichtigen Einfluss auf den Verlauf der Reaktion bzw. damit auf die Bildung der Endprodukte nimmt.¹¹⁶ In diesem Zusammenhang wurde z. B. gezeigt, dass die Umsetzung des Bis(*tert*-butyl)silylens **161** mit Aceto- und Benzonitril zu den 1,4,2,5-Diazadisila-1,3-cyclohexadienen **163a,b** führt (Schema 74).¹¹⁶ Wenn aber das Silylen **161** mit *tert*-Butyl- oder 1-Adamantylnitril umgesetzt wurde, so wurden die 1,3,2,5-Diazadisila-1,3-cyclohexadiene **164a,b** als Endprodukte erhalten (Schema 74).¹¹⁶ Der Unterschied in der Reaktivität von **161** gegenüber Nitrilderivaten scheint hauptsächlich sterische Gründe zu haben; der Mechanismus ist aber nicht vollständig aufgeklärt.¹¹⁶

Die Reaktivitäts- und Produktvielfalt der Reaktionen von Silylenen mit Nitrilderivaten, die auch eine Analogie zu der Bildung von **41** und von 1,2-Dihydro-1,2-disilaazeten hat, stellten weitere Motivationen dar, neue Untersuchungen zur Reaktivität von **41** gegenüber Nitrilderivaten durchzuführen. Nachdem das Ergebnis der Reaktion von **41** mit Benzonitril gezeigt hatte, dass Nitrilderivate leicht Insertionsreaktionen in die P-P-Bindung von **41** eingehen können, sollte dies auch für andere Nitrilderivate geprüft werden. Dies gilt umso mehr, als dass diese Verbindungsklasse noch relativ jung und daher auch wenig bekannt ist.



Schema 74. Reaktion von Silylen **161** mit verschiedenen Nitrilderivaten.¹¹⁶

1999 stellten Majoral und Mitarbeiter die erste Synthesemethode für 2,5-Dihydro-1,3,2-diazaphosphininen und 2,5-Dihydro-1,3,2,5-diazadiphosphininen vor.¹¹⁹ Im Falle von **165** und **166** konnten sie durch eine doppelte Hydrozirkonierung der Nitrilgruppen von Dimethyldicyanomethan (**165**) oder Diisopropylaminodicyanophosphan (**166**) (Verwendung des Schwartz Reagenzes) und anschließende Umsetzung mit einem Phenyldichlor- oder -dibromphosphan gelingt das 2,5-Dihydro-1,3,2-Diazaphosphinin **170** bzw. das 2,5-Dihydro-1,3,2,5-Diazadiphosphinin **171** darstellen (Schema 75).¹¹⁹



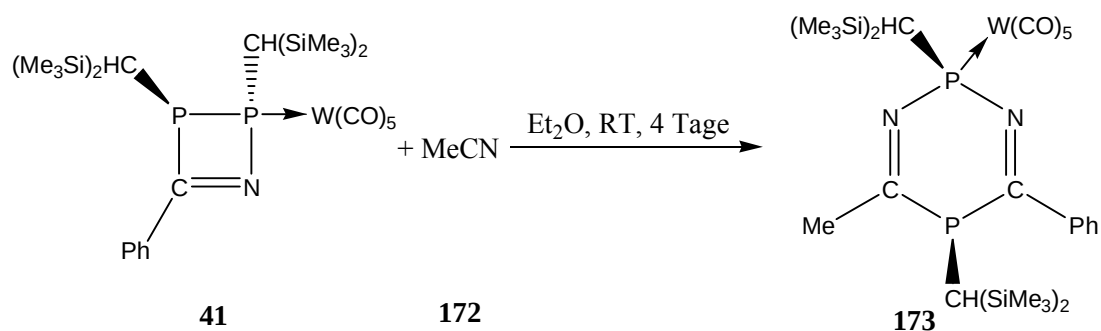
Schema 75. Synthese von 2,5-Dihydro-1,3,2,5-Diaza-elementa-phosphininen **170** und **171** ausgehend von den Dinitril-Derivaten **165**, **166** und dem Schwartz Reagenz **167**.¹¹⁹

Auch der erste 2,5-Dihydro-1,3,2,5-diazadiphosphininkomplex wurde erst 2000 von Streubel und Mitarbeitern, *via* Thermolyse von **15** in der Schmelze, synthetisiert.⁴²

¹¹⁹ A. Maraval, B. Donnadieu, A. Igau, J. P. Majoral, *Organometallics* **1999**, *18*, 3138.

3.3.4.1.2 Reaktion von **41** mit Acetonitril

Die Reaktion des 2,3-Dihydro-1,2,3-azadiphosphetkomplexes **41** mit Acetonitril führte innerhalb von vier Tagen bei Raumtemperatur selektiv zu dem erwarteten 2,5-Dihydro-1,3,2,5-diazadiphosphininkomplex **173** (Schema 76), der rein isoliert wurde.



Schema 76. Reaktion des 2,3-Dihydro-1,2,3-azadiphosphetkomplexes **41** mit Acetonitril.

Der 2,5-Dihydro-1,3,2,5-diazadiphosphininkomplex **173** weist im ^{31}P -NMR-Spektrum ein AB-Spinsystem mit Resonanzen bei 78.4 ($\sigma^4\text{-P}$) und 0.5 ppm ($\sigma^3\text{-P}$) und einer $^3J_{\text{P,P}}$ -Kopplung von 33.1 Hz auf. Die ^{31}P -NMR-Daten von **173** sind sehr ähnlich zu denen von **38**⁴² und **171**¹¹⁹ (Tabelle 12).

Tabelle 12. Vergleich der ^{31}P -NMR-Daten der 2,5-Dihydro-1,3,2,5-diazadiphosphininderivate **38**, **171** und **173**.

Verbindung	^{31}P -NMR d(ppm)	$^1J_{\text{W,P}}$ (Hz)	$^3J_{\text{P,P}}$ (Hz)
173	78.4 / 0.5	256.9	33.1
38 ⁴²	79.9 / -0.6	266.1	15.3
171 ¹¹⁹	70.7 / 25.0	-	-

Wie im Fall von **38**, zeigt auch das ^{31}P -NMR-Spektrum von **173** eine Verbreiterung des Resonanzsignals für das σ^3 -Phosphoratom.

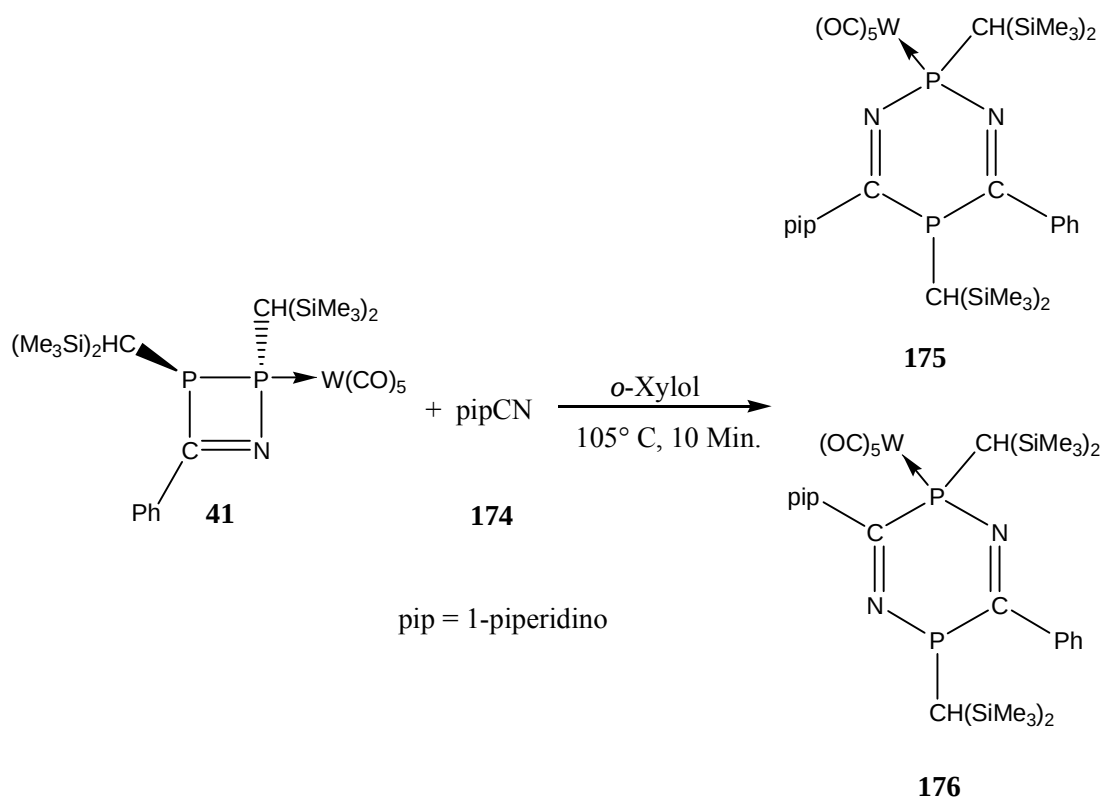
Die NMR-Spektren von **173** wiesen dieselben Besonderheiten wie die von **38**⁴² auf. Eine Trimethylsilylgruppe zeigt im ¹H-NMR-Spektrum und im ¹³C-NMR-Spektrum signifikant hochfeldverschobene Resonanzen ($\delta = -0.27$ bzw. $\delta = -0.6$ ppm). Dieser Befund ist auf die abschirmende Wechselwirkung einer Bis(trimethylsilyl)methyl-Gruppe durch eine sich in der Nähe befindliche Phenylgruppe zurückzuführen (vermutlich eine Folge eines Ringstromeffektes¹²⁰).

¹²⁰ H. Friebolin, *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie*, VCH, Weinheim, 1988.

3.3.4.1.3 Reaktionen von **41** mit 1-Piperidinonitril und Dimethylcyanamid

Auch die Reaktionen von **41** mit Benzonitril und Acetonitril hatten hier die Bildung nur je eines Produktes gezeigt, nämlich die erwarteten 2,5-Dihydro-1,3,2,5-diazadiphosphininkomplexe **38** und **173**. Hieraus konnte man ableiten, dass die Selektivität der Insertion der Nitrileinheit in die P-P-Bindung von **41** sterisch kaum beeinflusst wird. In diesem Kapitel werden Reaktionen von **41** mit elektronenreichen Nitrilderivaten, wie z. B. 1-Piperidinonitril und Dimethylcyanamid, vorgestellt, die zeigen, dass die Selektivität und damit die Regiochemie jedoch signifikant durch elektronische Eigenschaften der Nitrilkomponente geändert werden kann.

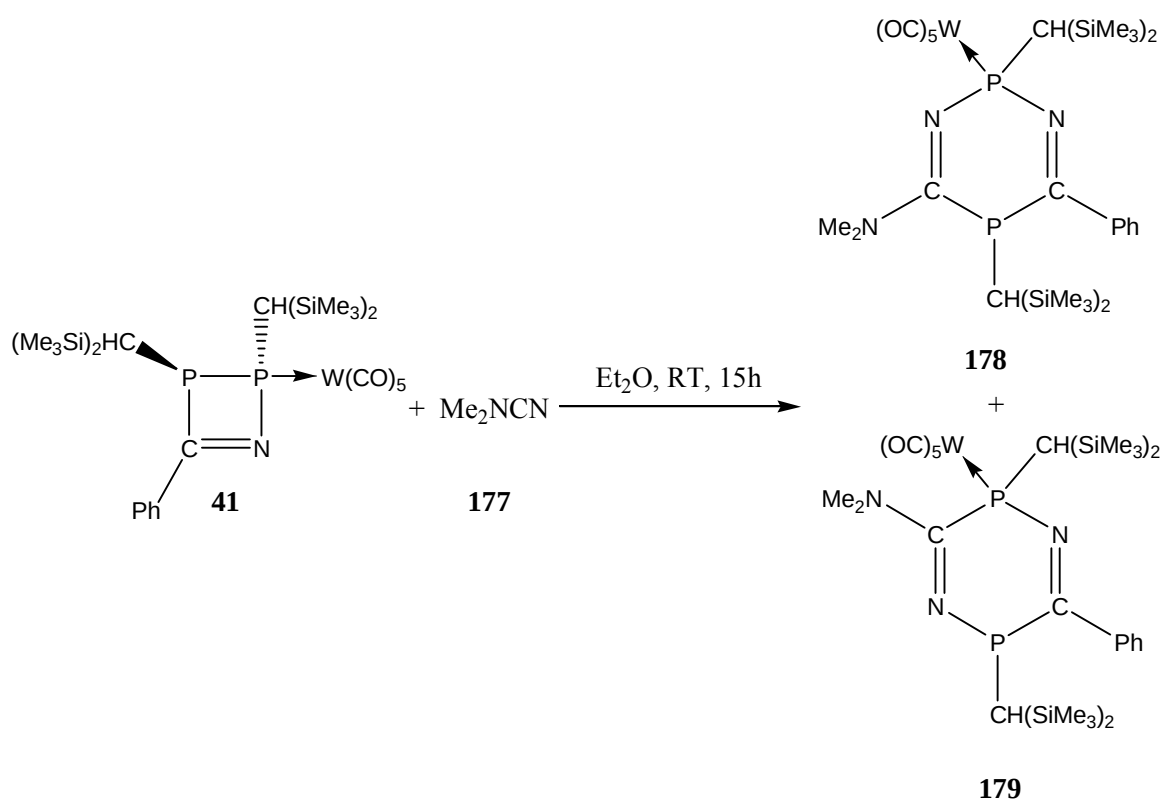
Das ^{31}P -NMR- Reaktionslösungsspektrum der Umsetzung von **41** mit 1-Piperidinonitril zeigte die Bildung von zwei Produkten bei höherer Temperatur. Davon konnte eine Verbindung dem 2,5-Dihydro-1,3,2,5-diazadiphosphininkomplex **175** zwanglos zugeordnet werden. Die andere Verbindung stellte wahrscheinlich das Regioisomer von **175**, der 2,5-Dihydro-1,4,2,5-diazadiphosphininkomplex **176** dar (Schema 77).



Schema 77. Reaktion von **41** mit 1-Piperidinonitril.

Der Komplex **175** weist im ^{31}P -NMR-Spektrum bei 76.6 und -31.6 ppm (breite Signale) zwei Resonanzen auf, Daten, die denen von **38** sehr ähnlich sind. Das Isomer **176** zeigt im ^{31}P -NMR-Spektrum ein AB-Spinsystem, mit Resonanzen bei 78.5 und -57.2 ppm ($^3J_{\text{P,P}} = 54.2 \text{ Hz}$). Die zwei Isomere lagen in einem 2.5 : 1 Verhältnis von **175** : **176** vor und konnten leider nicht isoliert werden. Die ^{31}P -NMR-Daten verweisen jedoch mit großer Wahrscheinlichkeit auf die zwei hier vorgeschlagenen Strukturen (Schema 77).

Die Reaktion des 2,3-Dihydro-1,2,3-azadiphosphetkomplexes **41** mit Dimethylcyanamid ergab mit **178** und **179** ebenfalls die Bildung zweier Verbindungen, die ähnliche Resonanzen und $^3J_{\text{P,P}}$ -Kopplungsbeträge wie **175** und **176** aufwiesen (Schema 78).



Schema 78. Reaktion von **41** mit Dimethylcyanamid.

Die zwei Verbindungen lagen, genau wie im Fall der Reaktion mit 1-Piperidinonitril, in einem 2.5 : 1 Verhältnis von **178** : **179** vor. In Tabelle 13 sind die ^{31}P -NMR-Daten der Verbindungen **175**, **176**, **178** und **179** aufgelistet.

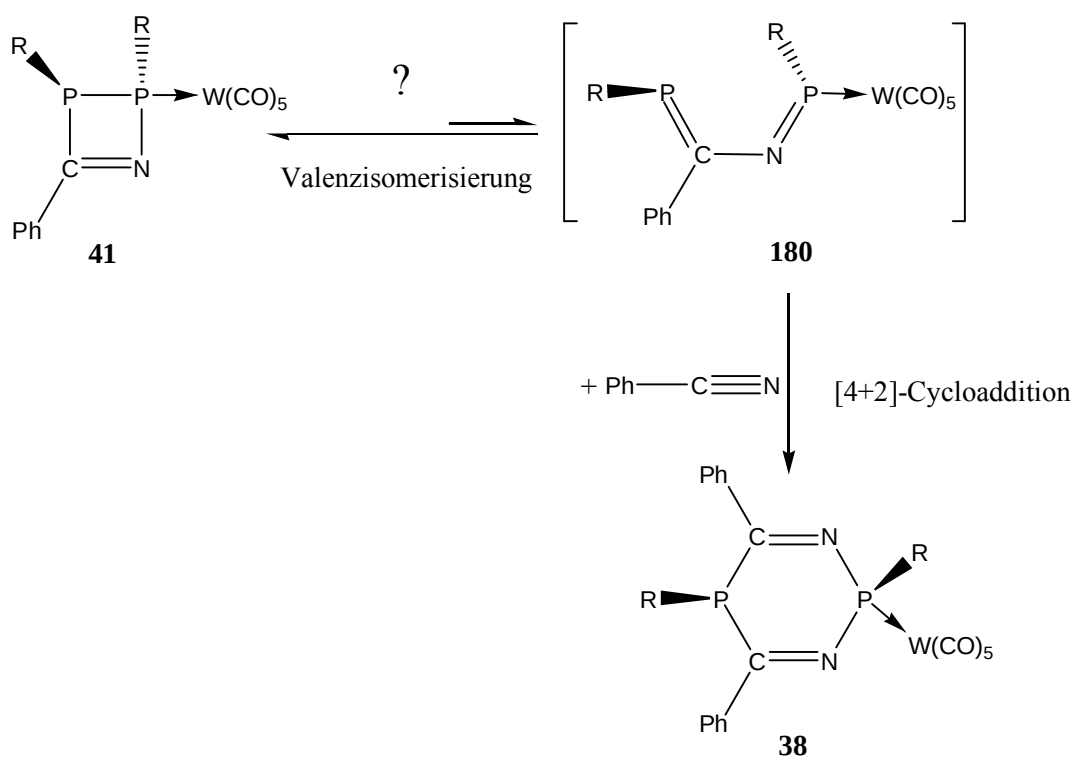
Tabelle 13. ^{31}P -NMR-Daten der Dihydrodiazadiphosphininkomplexe **175**, **176**, **178**, **179**.

Verbindung	^{31}P -NMR d (ppm)	$^3J_{\text{P,P}}$ (Hz)
175	76.6 -31.6	breite Signale
176	78.5 -57.2	54.2 (AB-System)
178	78.5 -31.6	breite Signale
179	79.3 -61.1	54.7 (AB-System)

Massenspektrometrische und elementaranalytische Untersuchungen zeigten, dass die zwei Verbindungen **178** und **179** dieselbe Bruttozusammensetzung haben und insofern als Isomere anzusehen sind. Eine Trennung der zwei Isomere gelang in beiden Fällen jedoch nicht. Die Auswertung der NMR-Spektren konnte dennoch durchgeführt werden, da die zwei Verbindungen **178** und **179** in einem Verhältnis 2.5 : 1 vorlagen und somit eine Signalzuweisung möglich war.

3.3.4.1.4 Vorschlag zum Verlauf der Ringerweiterung von **41** in Gegenwart von Nitrilen

Die Ergebnisse, die durch die Umsetzungen von **41** mit verschiedenen Nitrilen erhalten wurden, lassen vermuten, dass im ersten Schritt der Ringerweiterung mit Nitrilen eine Valenzisomerisierung zum 2-Aza-1,4-diphosphabutadienkomplex **180** stattfindet (Schema 79). **180** konnte leider nicht spektroskopisch detektiert werden; eventuell liegt hier ein Gleichgewicht zwischen **41** und **180** vor. Anschließend geht **180** eine [4+2]-Cycloaddition mit dem Nitril unter Bildung von **38** ein.

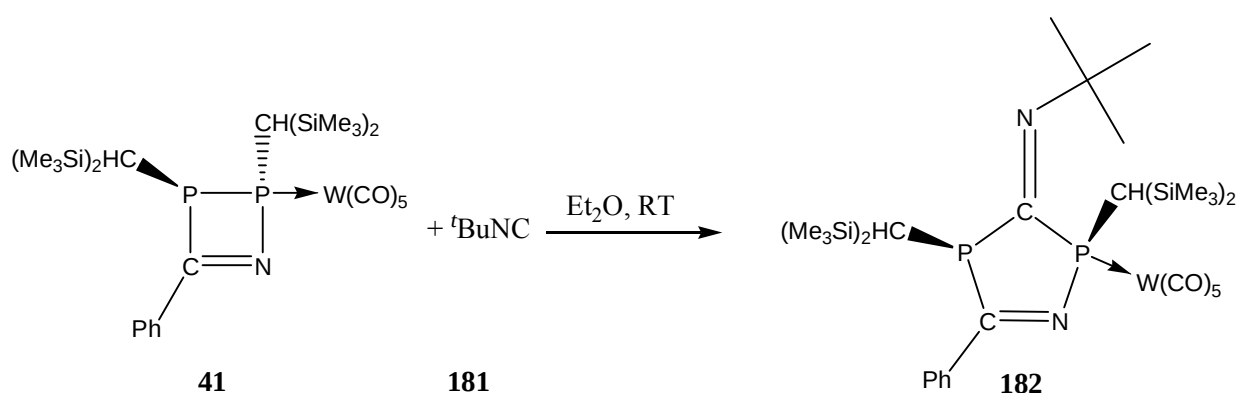


Schema 79. Vorgeschlagener Mechanismus für die Ringerweiterung von **41** mit Nitrilen, am Beispiel von Benzonitril.

3.3.4.2 Reaktion von **41** mit Isonitrilen zur Darstellung von 1,2,4-Azadiphosphol-5-enkomplexen

Im vorangegangenen Kapitel wurden Reaktionen des 2,3-Dihydro-1,2,3-azadiphosphetkomplexes **41** vorgestellt, die zeigen, dass hier eine reaktive P-P-Bindung vorliegt. Dies konnte genutzt werden, um [4+2]-Cycloadditionsreaktionen durchzuführen, die bereits bei Raumtemperatur mit Nitrilen stattfinden. In diesem und im folgenden Kapitel werden Studien zur Reaktivität von **41** gegenüber carbenartig-reagierenden Verbindungen vorgestellt.

Die Reaktion von **41** mit *tert*-Butylisonitril (**181**) in Diethylether führte selektiv (ca. 95%, ^{31}P -NMR-Integration) zu dem 3-Imino-1,2,4-azadiphosphol-5-enkomplex **182** (Schema 80).¹²¹



Schema 80. Synthese von 3-Imino-1,2,4-azadiphosphol-5-enkomplex **182**.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum von **182** zeigte bei 25 °C zwei breite Singulets bei 99.6 ($\sigma^4\text{-P}$) und -9.4 ppm ($\sigma^3\text{-P}$), welche jedoch bei -50 °C zu einem AB-Spinsystem aufspalteten ($^{2+3}J_{\text{P,P}} = 20.3$ Hz, $^1J_{\text{W,P}} = 250.5$ Hz, $\sigma^4\text{-P}$). Es wurden in der Reaktionslösung zwei weitere Produkte (**183**, **184**, insgesamt ca. 5%, ermittelt durch ^{31}P -NMR-Integration) detektiert, die je ein AB-Spinsystem aufwiesen, jedoch nicht weiter charakterisiert und/oder isoliert werden konnten (Tabelle 14).

¹²¹ R. Streubel, E. Ionescu, N. Hoffmann, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2004**, 179, 809.

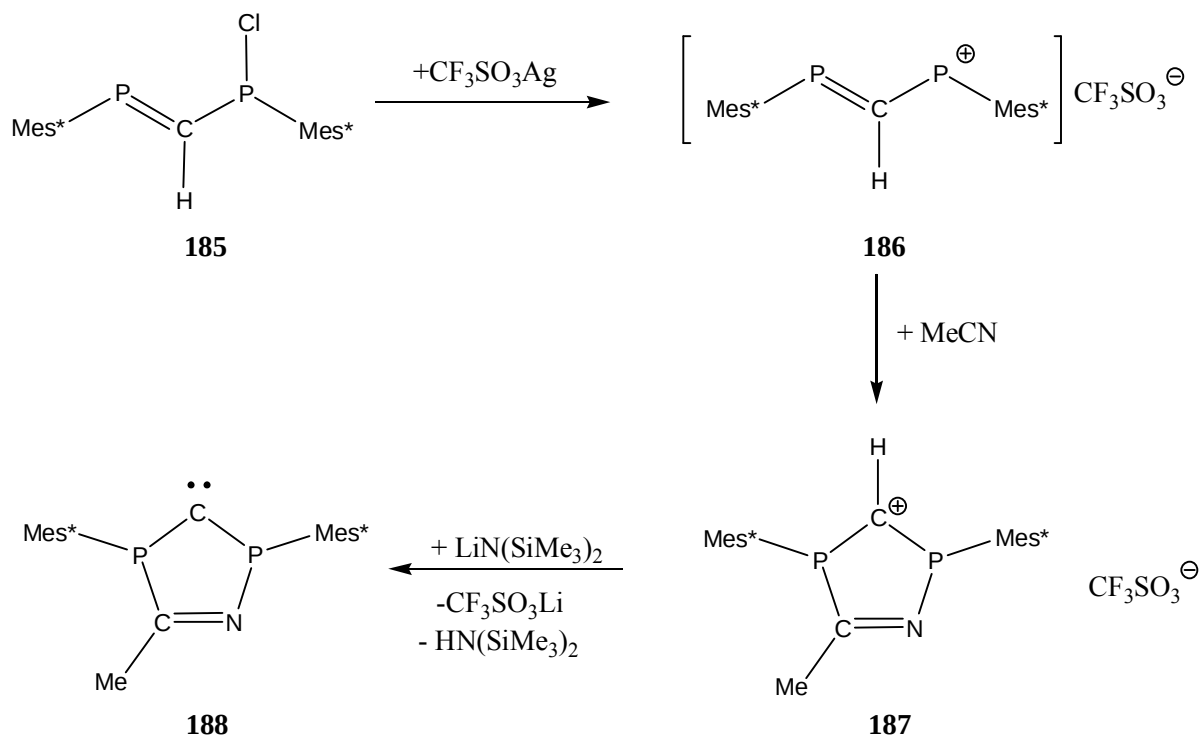
Tabelle 14. ^{31}P -NMR-Daten der Produkte der Reaktion von **41** mit *tert*-Butylisonitril (CD_2Cl_2 , $-50\text{ }^\circ\text{C}$; * - ermittelt durch ^{31}P -NMR-Integration).

Verbindung	d(ppm)	$^1\text{J}_{\text{W,P}}$ (Hz)	$\text{J}_{\text{P,P}}$ (Hz)	$\text{J}_{\text{P,H}}$ (Hz)	Produktanteil in Reaktionslösung (%)*
182	99.4	250.5	20.3	-	95
	-9.0	-		8.9	
183	124.4	-	25.4	-	2
	-2.0	-		8.9	
184	116.9	-	47.0	-	2
	-4.3	-		7.6	

Der 3-Imino-1,2,4-azadiphosphol-5-enkomplex **182** weist im ^1H -NMR-Spektrum vier unterschiedliche Resonanzen für die vier Trimethylsilylgruppen auf. Erstaunlich ist hierbei die Tatsache, dass im $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nur eine einzige Resonanz für die vier Silylgruppen zu sehen ist (0.4 ppm, $^2\text{J}_{\text{P,Si}} = 6.5\text{ Hz}$). Im ^{13}C -NMR-Spektrum weist **182**, wie jedoch schon im Fall des ^1H -NMR-Spektrums, vier Resonanzen für die Trimethylsilylgruppen auf. Die zwei Methinkohlenstoffatome weisen sehr unterschiedliche Resonanzen auf (28.2 und 10.6 ppm). Die Ringkohlenstoffatome zeigen im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum verbreiterte Signale, so dass die Kopplungskonstantenbeträge ($\text{J}_{\text{P,C}}$) sogar bei tiefer Temperatur ($-50\text{ }^\circ\text{C}$) nicht ermittelbar waren.

Kürzlich stellten Bertrand und Mitarbeiter das kationische 1,2,4-Azadiphosphol-5-en **187** (Schema 81),¹²² was sich in diesem Fall sehr gut für einen NMR-spektroskopischen Vergleich mit **182** anbietet.

¹²² a) D. Martin, A. Beceiredo, H. Gornitzka, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 1728; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 1700; b) über die Synthese und die Molekülstruktur eines kationischen 1,2,4-Azadiphosphol-5-ens wurde schon 1999 berichtet, jedoch wurden in diesem Fall keine NMR-Daten angegeben: O. Schmidt, *Dissertation*, Uni Bonn **1999**.



Schema 81. Synthese eines kationischen 1,2,4-Azadiphosphol-5-ens **187** und des Enders-Typ *P*-heterocyclischen Carbens, **188** von Bertrand und Mitarbeitern.¹²²

Im ^{31}P -NMR-Spektrum weist das kationische 1,2,4-Azadiphosphol-5-en **187** zwei Resonanzen bei 104.0 und 85.0 ppm und mit 266 Hz einen sehr großen $^{2+3}J_{\text{P,P}}$ -Kopplungskonstantenbetrag auf. Die zwei Ringkohlenstoffe zeigen in ^{13}C -NMR-Spektrum Resonanzen bei 119.3 (PCHP, $^1J_{\text{P,C}} = 44.0$ bzw. 51.0 Hz) und 172.2 ppm (PCNP, $J_{\text{P,C}} = 7.0$ bzw. 29.0 Hz).¹²²

Die Struktur von **182**, die eindeutig durch die analytischen Daten der Lösungen belegt werden konnte, wurde mit röntgenographischen Untersuchungen an einem Einkristall für den Festkörper bestätigt (Abbildung 24).

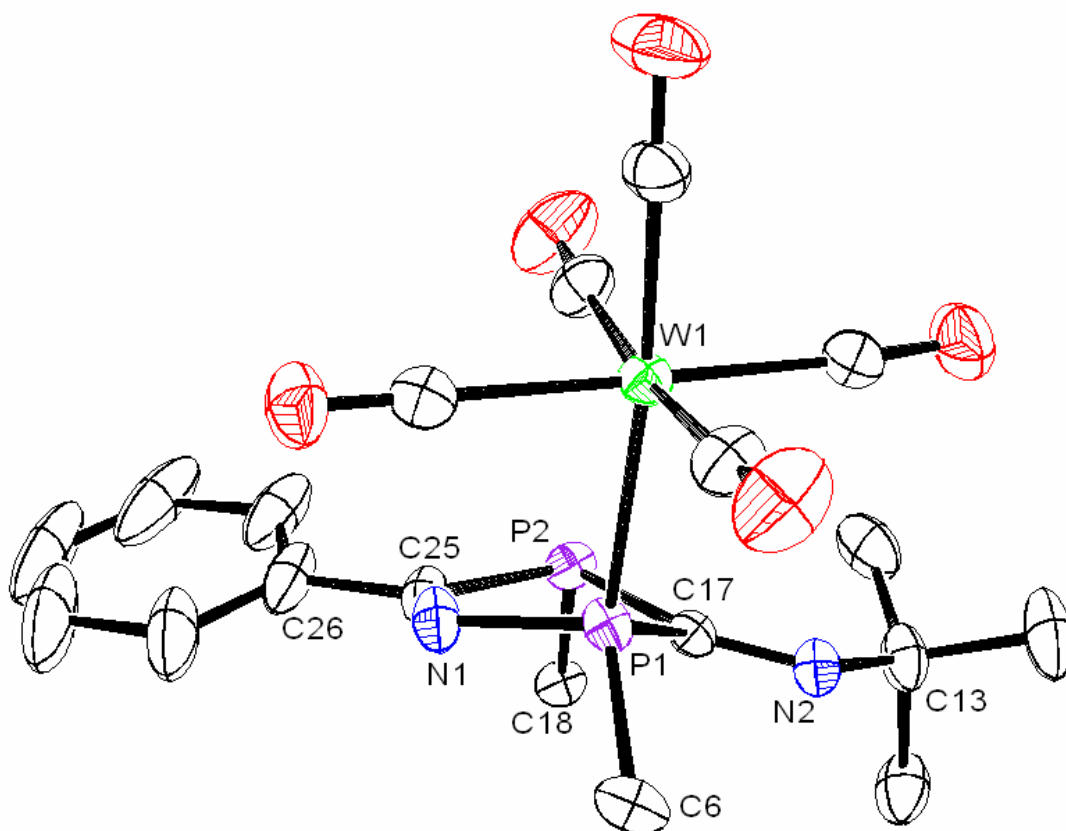


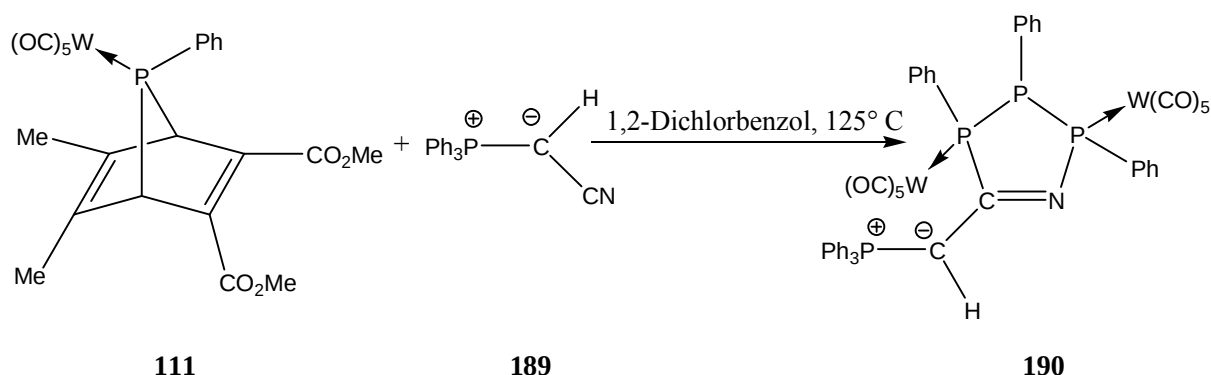
Abbildung 24. Reduzierte Molekülstruktur von **182** im Kristall (Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; alle H-Atome und die Substituenten an C(6) und C(18) wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: P(1)-N(1) 1.7101(15), P(2)-C(25) 1.8470(18), P(2)-C(17) 1.8658(16), P(1)-C(17) 1.8836(16), N(1)-C(25) 1.282(2), C(17)-N(2) 1.265(2), P(1)-C(6) 1.8209(18), P(2)-C(18) 1.8641(16), P(1)-W(1) 2.5304(4); C(17)-P(1)-N(1) 97.45(7), P(1)-C(17)-P(2) 107.00(8), P(1)-N(1)-C(25) 117.23(12), N(1)-C(25)-P(2) 120.90(12), C(25)-P(2)-C(17) 91.86(8); P(1)-N(1)-C(25)-P(2) -0.5(2), $\Sigma\angle P(1)$ 310.56, $\Sigma\angle P(2)$ 307.29.

Die Briefumschlag-Konformation des fünfgliedrigen Ringes von **182** zeigt für das Iminkohlenstoffatom (C(17), Abbildung 24) eine Anordnung oberhalb der fast planaren Ebene, die von P(1)-N(1)-C(25)-P(2) aufgespannt wird ($\angle P(1)NC(25)P(2) = -0.5^\circ$). Wie im Fall von **38** befinden sich die zwei Bis(trimethylsilyl)methylgruppen auf derselben Seite des Fünfringes. Auffallend ist, dass die zwei P-C-Bindungen P(1)-C(6) und P(2)-C(18) unterschiedlich lang sind (1.821 bzw. 1.864 Å). Die zwei Phosphoratome weisen eine pyramidale Anordnung der

Substituenten auf ($\Sigma\angle P(1) = 310.56$, $\Sigma\angle P(2) = 307.29^\circ$, im Falle von P(1) wurde nur die PR_3 -Winkelsumme betrachtet).

Wenngleich ein Strukturdatenvergleich zwischen **182** und **187** bzw. **188** nur bedingt gemacht werden kann, so fällt dennoch auf, dass in **188** eine starke Wechselwirkung zwischen den Phosphoratomen und dem PCP-Carbenkohlenstoffatom vorhanden ist, die die Ursache für die bemerkenswert kurzen P-C-Bindungen in dem Fünfring von **188** darstellt (1.693 bzw. 1.720 Å; **182**: 1.866 und 1.884).¹²⁷ Der P(1)-C(17)-P(2)-Winkel in **182** gleicht mit 107.1° fast dem in **187** (106.2°). Interessanterweise spitzt sich der Winkel beim Übergang von **187** zu **188** auf 98.2° zu,¹²² ein Wert der vergleichbar mit dem Winkel in einem neulich veröffentlichten viergliedrigen N-heterocyclischen Carben (96.7°) ist.¹²³

Ein ebenfalls nur bedingter Vergleich kann zwischen **182** und dem 1,2,3,4-Azatriphospholenkomplex **190** gemacht werden (Schema 82).¹²⁴



Schema 82. Synthese von 1,2,3,4-Azatriphospholenkomplex **190**.¹²⁴

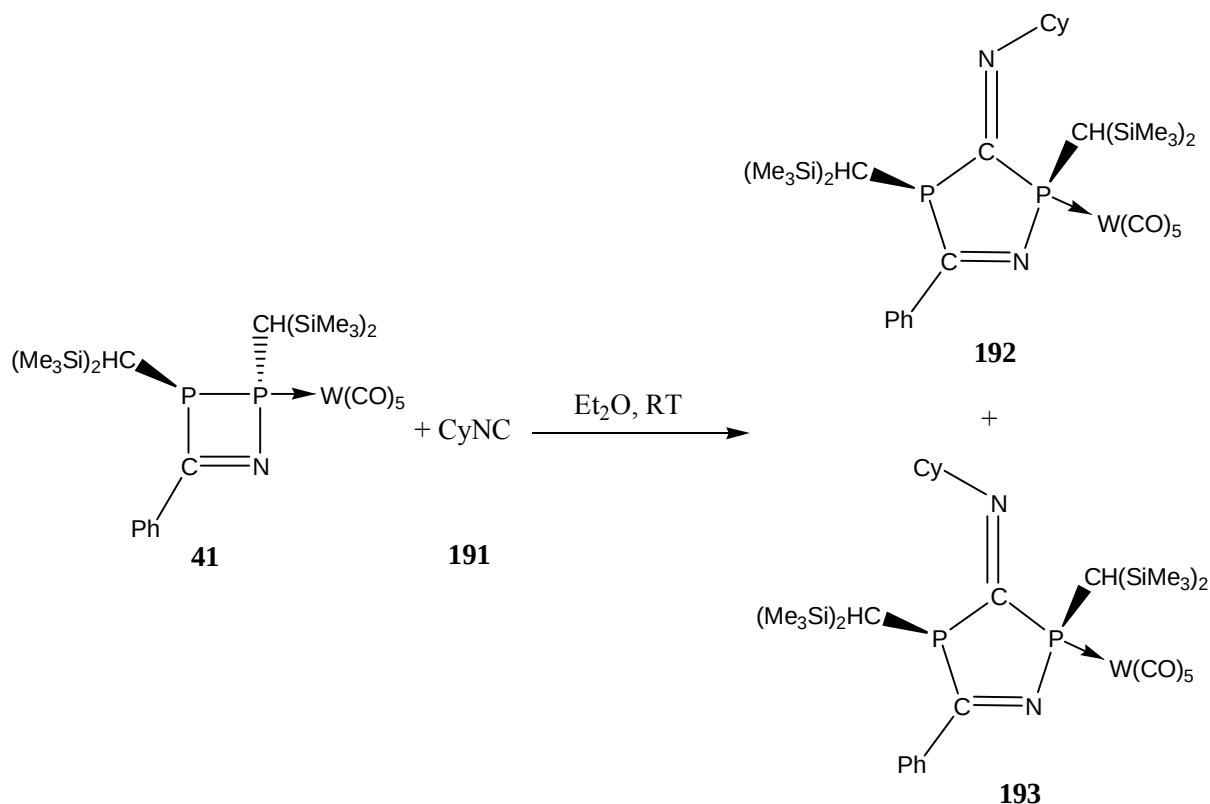
Wie im Fall des 1,2,4-Azadiphosphol-5-enkomplexes **182**, zeigt **190** einen fünfgliedrigen Ring, mit dem mittelständigen σ^3 -Phosphoratom oberhalb der anderen, fast planar angeordneten vier Ringatome (Torsionswinkel PCNP = 4.8°).¹²⁴ Die Phenylgruppen an den σ^4 -Phosphoratomen zeigen in **190** aber im Unterschied zu **182** eine *trans*-Anordnung.

Die Reaktion des 2,3-Dihydro-1,2,3-azadiphosphetkomplexes **41** mit Cyclohexylisocyanid zeigte überraschenderweise keine so hohe Selektivität. Das ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung

¹²³ E. Despagne-Ayoub, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 10198.

¹²⁴ N. Hoffmann, C. Wismach, P. G. Jones, R. Streubel, N. H. Tran Huy, F. Mathey, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2002**, 454.

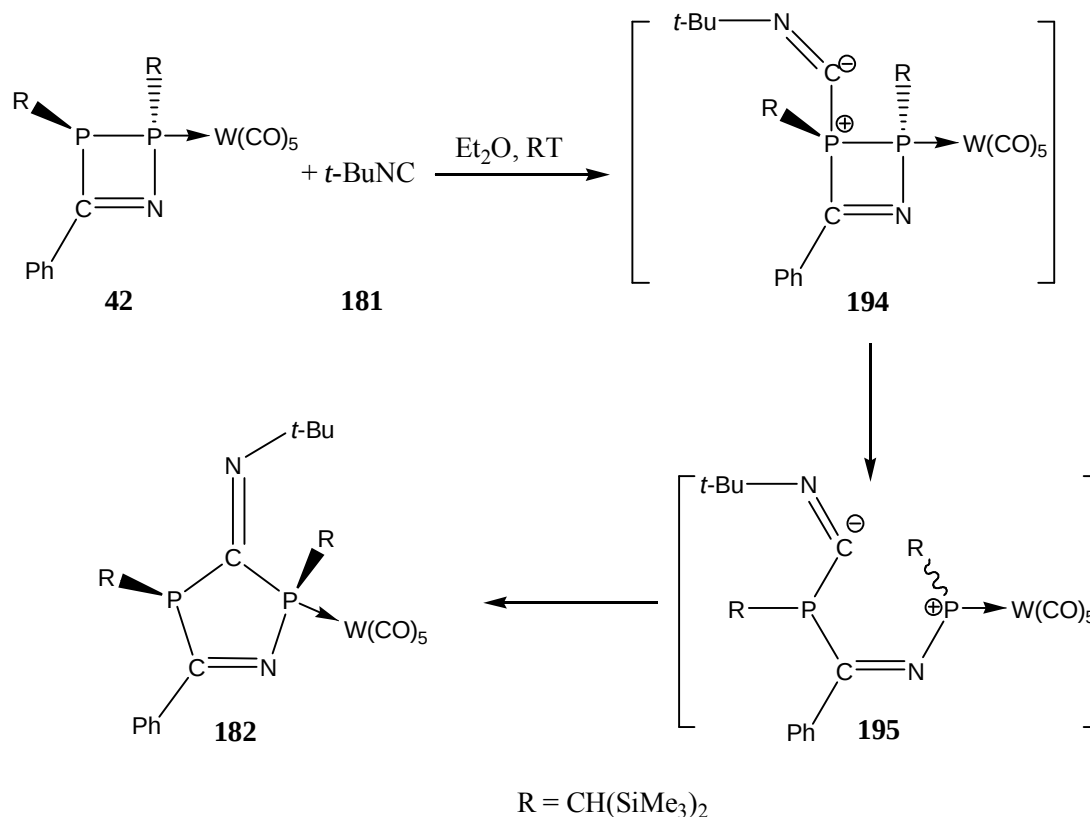
zeigte die Bildung von zwei Produkten, die jeweils 2 verbreiterte Signale aufwiesen (Schema 83). Die Resonanzen bei 98.4 und -6.8 wurden aufgrund der ähnlichen Resonanzlagen (im Vergleich mit den Daten von **182**), dem 3-Imino-1,2,4-azadiphospholen **192** zugeordnet. Die anderen Signalsätze (117.6 und -0.1 ppm, breite Signale) wurden versuchsweise dem Isomer **193** zugeordnet. Da aber die zwei Verbindungen nicht isoliert werden konnten, konnte diese Annahme nicht geprüft werden.



Schema 83. Reaktion von **41** mit Cyclohexylisonitril **191**.

Die Ringerweiterung von **41** mit Isonitrilen sollte ähnlich der Reaktion von **41** mit Nitrilen ablaufen. So würde **41** im ersten Schritt eine Valenzisomerisierung zum 2-Aza-1,4-diphosphabutadienkomplex **180** eingehen (siehe Schema 79); anschließend findet eine [4+1]-Cycloaddition von **180** mit dem Isonitril unter Bildung des entsprechenden 1,2,4-Azadiphosphol-5-enkomplexes statt. Dies würde jedoch mit der Abnahme der Stereoselektivität im Falle von **192** und **193** nicht in Einklang stehen, da solche konzertierten Reaktionen keine Stereoisomerie hervorrufen können.

Da Nukleophile am π^* -Orbital der Isonitrile angreifen können, könnte man als alternativen Mechanismus einen nukleophilen Angriff des σ^3 -Phosphoratoms von **41** an das Isonitril unter Bildung von **194** in Betracht ziehen (Schema 84). Ein P-P-Bindungsbruch in **194** und anschließender Ringschluss von **195** würde dann zu **182** führen. Dieser Mechanismus erscheint jedoch wenig wahrscheinlich, da in der Regel Isonitrile starke Nukleophile sind.



Schema 84. Alternativer Vorschlag für die Bildung von 1,2,4-Azadiphosphol-5-enkomplexen, am Beispiel von *tert*-Butylisonitril.

3.3.4.3 Reaktion von **41** mit einem stabilen Silylen zur Darstellung von 1,2,4,3-Azadiphosphasilol-5-enkomplex **196**

Wie in Kapitel 3.3.6 gezeigt wurde, gehen Isonitrile bereits bei Raumtemperatur eine carbenartige Insertion in die P-P-Bindung von **41** ein, wodurch die bislang nicht bekannten neutralen 1,2,4-Azadiphosphol-5-enkomplexe zugänglich gemacht werden konnten. In diesem Kapitel werden vergleichende Untersuchungen zur Reaktivität von **41** gegenüber einem kinetisch stabilen Silylen vorgestellt, wobei es geprüft werden sollte, ob das Silylen eine Insertion in die P-P-oder eventuell in die P-N-Bindung eingeht oder eine andere Reaktivität gegenüber **41** aufweist, wie z. B. Dekomplexierung unter Bildung des freien 2,3-Dihydro-1,2,3-azadiphosphets. Die Umsetzung von **41** mit dem Silylen **119** zeigte jedoch wiederum nur die Insertion, d. h. die selektive Bildung des 1,2,4,3-Azadiphosphasilol-5-enkomplexes **196** (Schema 85). Dieser wurde rein isoliert und vollständig charakterisiert.

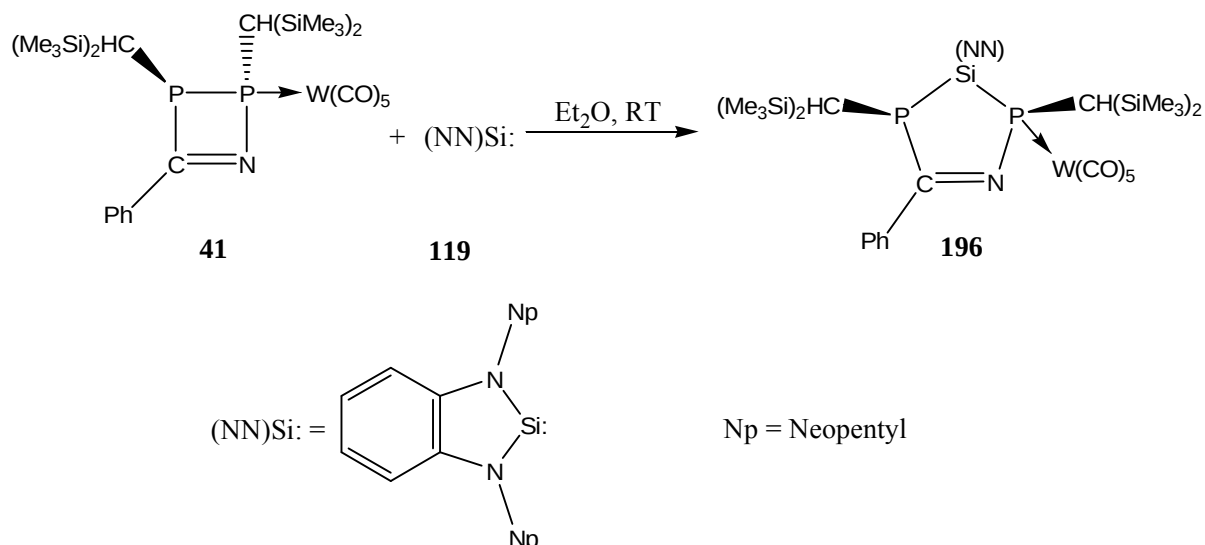
Das ^{31}P -NMR-Spektrum von **196** zeigt ein AB-System mit Resonanzen bei 3.1 ($^1J_{\text{W,P}} = 225.5 \text{ Hz}$) und -42.7 ppm und einem auffallend großen $^{2+3}J_{\text{P,P}}$ -Kopplungskonstantenbetrag von 211.1 Hz (vgl. mit **187**: 266.0 Hz¹²²). Es konnte nicht ermittelt werden, warum der Betrag so groß ist, jedoch könnte der große Kopplungskonstantenbetrag darauf hindeuten, dass die zwei $^2J_{\text{P,P}}$ - und $^3J_{\text{P,P}}$ -Kopplungskonstanten dasselbe Vorzeichen haben, während diese in **182** möglicherweise entgegengesetzte Vorzeichen haben (**182**: $^{2+3}J_{\text{P,P}} = 20.3 \text{ Hz}$).

Das ^1H -NMR-Spektrum von **196** zeigt zwei AB-Systeme für die zwei CH_2 -Gruppen, was bestätigt, dass das Silylen in **196** eine nicht-symmetrische Umgebung besitzt.¹²⁵

Im ^{13}C -NMR-Spektrum fällt auf, dass die Resonanz der *cis*-CO Liganden (197.8 ppm, $^1J_{\text{W,C}} = 126.4$, $^2J_{\text{P,C}} = 5.8$, $^4J_{\text{P,C}} = 1.9 \text{ Hz}$) im Vergleich zu der Resonanz des *trans*-CO-Liganden (195.7 ppm, $^2J_{\text{P,C}} = 21.7 \text{ Hz}$) tieffeldverschoben ist. Das Fünfringkohlenstoffatom weist eine Resonanz bei 178.8 ppm mit Kopplungen zu beiden Phosphoratomen ($^1J_{\text{P,C}} = 47.8$ und 12.0 Hz) auf.

Im ^{29}Si -NMR-Spektrum weisen die Trimethylsilylgruppen, wie auch im Falle von **182**, vier Resonanzen auf. Das Ringsiliziumatom weist eine Resonanz bei 0.8 ppm mit $^1J_{\text{P,Si}}$ -Kopplungskonstantenbeträgen von 48.7 und 6.2 Hz auf.

¹²⁵ B. Gehrus, persönliche Mitteilung.



Schema 85. Synthese von 1,2,4,3-Azadiphosasilol-5-enkomplex **196**.

Röntgenographische Untersuchungen an einem Einkristall von **196** bestätigten seine Struktur im Festkörper (Abbildung 25); die wichtigsten Resultate werden im Folgenden kurz vorgestellt und diskutiert.

Der fünfgliedrige Ring in **196** (Abbildung 25) zeigt eine Briefumschlag-Konformation, wobei sich Si(5) oberhalb der durch P(2)-C(20)-N(1)-P(1) aufgespannten Ebene ($\angle \text{P(2)C(20)N(1)P(1)}$ 8.2°) befindet. Die zwei Bis(trimethylsilyl)methylgruppen zeigen auch hier eine *cis*-Anordnung am fünfgliedrigen Ring. Im Unterschied zu **182**, hat das σ^3 -Phosphoratom (P(2)) eine signifikant größere Winkelsumme (328.95°). Die zwei fünfgliedrigen Ringe sind um ca. 90° verdreht (Diederwinkel: $\angle \text{N(1)P(1)Si(5)N(3)}$ 94.0°).

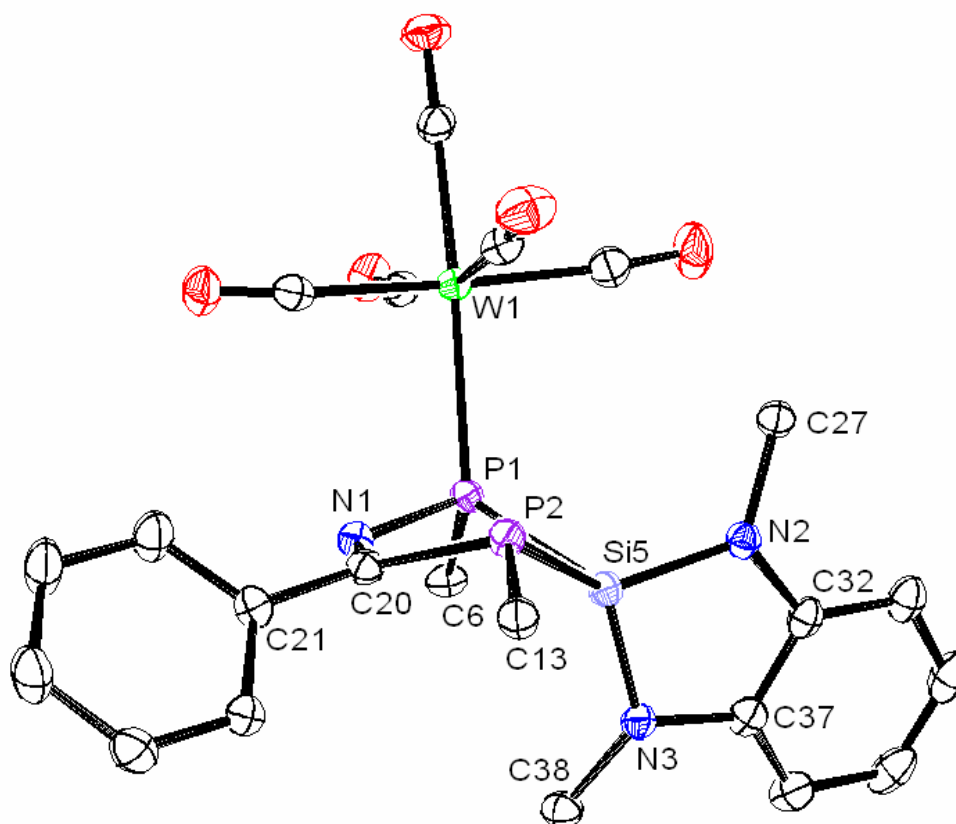
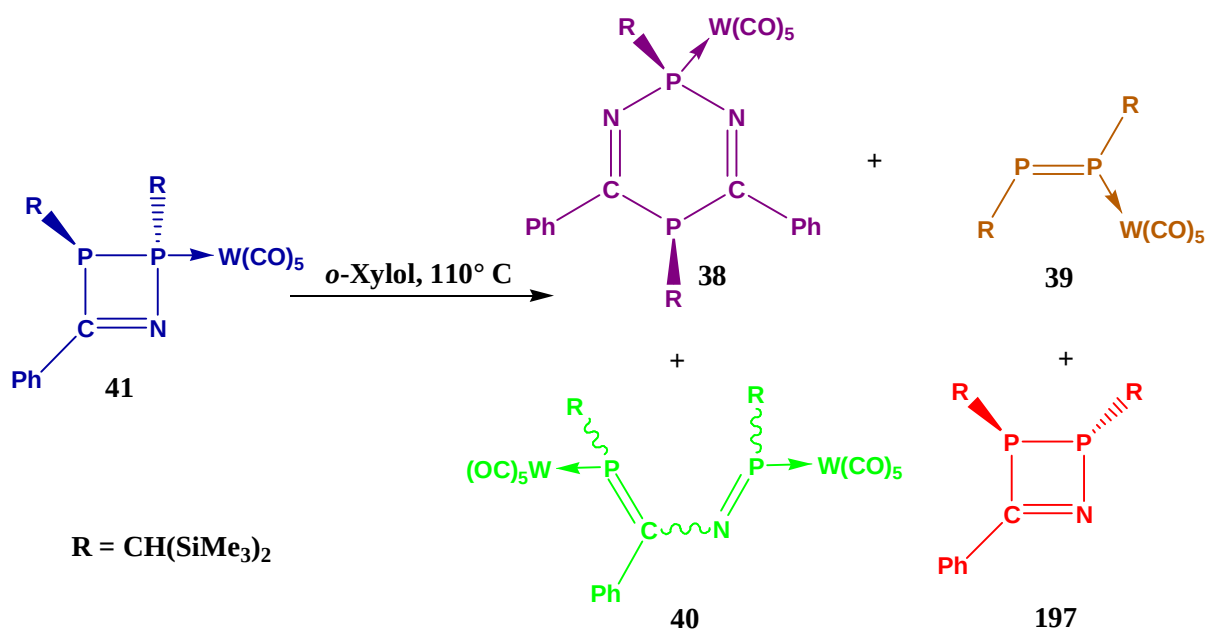


Abbildung 25. Reduzierte Molekülstruktur von **196** im Kristall (Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; alle H-Atome und die Substituenten an C(6), C(13), C(27) und C(38) wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: P(1)-N(1) 1.722(2), P(2)-C(20) 1.853(3), C(20)-N(1) 1.294(3), P(1)-Si(5) 2.3414(10), P(2)-Si(5) 2.2578(9), P(1)-C(6) 1.847(2), P(2)-C(13) 1.863(2), P(1)-W 2.5940(7); P(1)-Si(5)-P(2) 86.57(3), Si(5)-P(2)-C(20) 92.32(8), C(20)-N(1)-P(1) 122.37(18), P(2)-C(20)-N(1) 120.02(18), N(1)-P(1)-Si(5) 94.76(7), P(2)-C(20)-N(1)-P(1) 8.2(3), N(1)-P(1)-Si(5)-N(3) 94.04(11), $\Sigma\angle P(1)$ 301.34, $\Sigma\angle P(2)$ 328.95.

3.3.4.4 Untersuchungen zur Thermolyse von **41** in Abwesenheit von anderen Reagenzien

Bei den thermischen Umsetzungen von **41** mit verschiedenen Reagenzien stellte man fest, dass sich jedes Mal **38** und **40** als Nebenprodukte bildeten. Da sich **38** und **40** in Reaktionen von **41**, die bei Raumtemperatur durchgeführt werden, *nicht* bildeten, sollte geprüft werden, ob **38** und **40** Folgeprodukte von Zersetzungen von **41** sind. Erste Untersuchungen hierzu ergaben, dass sich **41** bei 70 °C nicht zersetzt (auch nach 24 Stunden thermischer Belastung konnte keine Änderung festgestellt werden). Das ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung der Thermolyse von **41** bei 110 °C in *o*-Xylol zeigte nach 3 Stunden wie erwartet die Bildung von **38** und **40** (Schema 86). Überraschenderweise wurden jedoch auch der Diphosphenkomplex **39**¹²⁶ und eine neue Verbindung (**197**) mit einem AB-Spinsystem bei 71.2 und 30.8 ppm ($^{1+3}J_{\text{P,P}} = 90.2$ Hz) detektiert (Schema 86).



Schema 86. Produkte der Thermolyse von **41** in *o*-Xylol bei 110 °C.

Obwohl die Verbindung **197** nicht isoliert werden konnte, verweisen die ^{31}P -NMR-Daten auf die Struktur des freien 2,3-Dihydro-1,2,3-azadiphosphets (Schema 86). Besonders interessant ist auch der Verlauf der Thermolyse, da nach den ersten 45 Minuten in der Reaktionslösung nur der 2,3-

¹²⁶ H. Lang, G. Huttner, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 291,293.

Dihydro-1,2,3-azadiphosphetkomplex **41** und der 2-Aza-1,4-diphosphabutadienkomplex **40** detektiert wurden (Abbildung 26).

Nach 120 Minuten wurde dann die Bildung der Verbindungen **38**, **39** und **197** beobachtet, wobei dann nach 240 Minuten der 2,3-Dihydro-1,2,3-Azadiphosphetkomplex **41** nur noch einen Produktanteil von 5% aufwies und das Hauptprodukt der 2-Aza-1,4-diphosphabutadienkomplex **40** war. Leider scheiterten alle Versuche, **40** säulenchromatographisch zu isolieren, da sich **40** während der Chromatographie zersetzte.

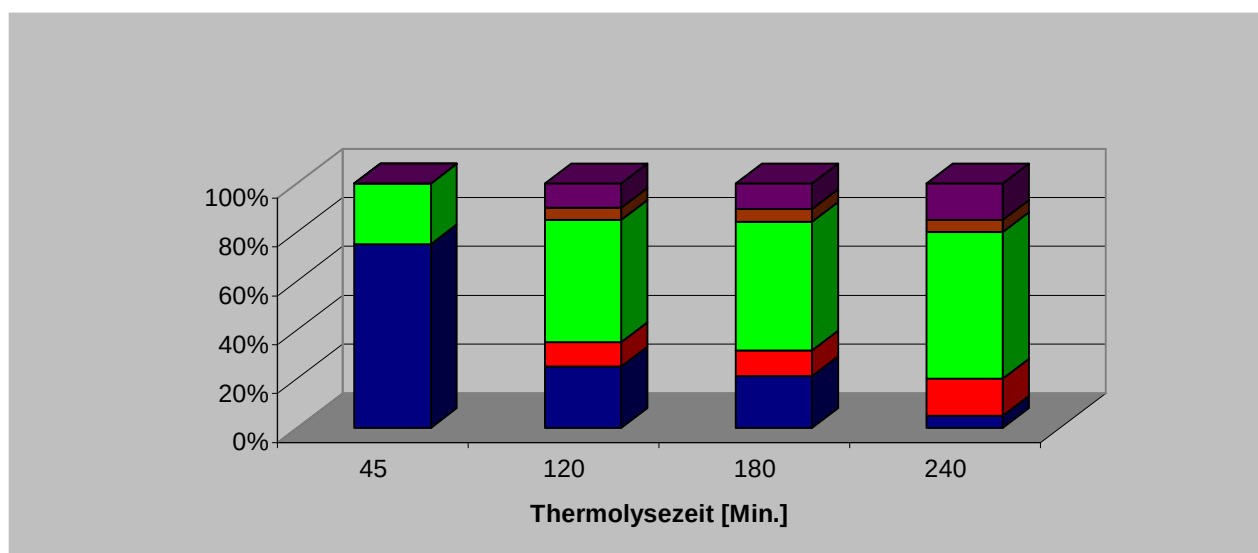
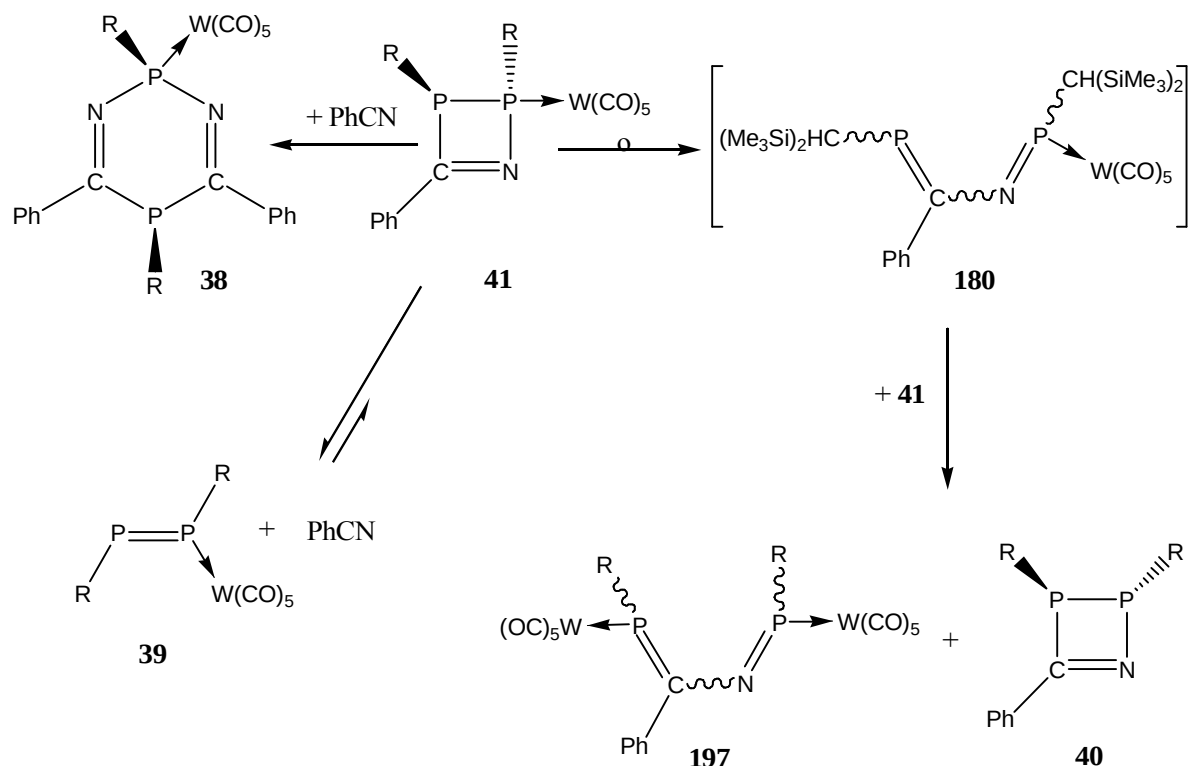


Abbildung 26. ^{31}P -NMR-Reaktionsverfolgung der Thermolyse einer 0.06 mmol/mL Lösung von **41** (zur Farbkodierung siehe Schema 86).

Diese Befunde ermöglichen erste Annahmen über die thermische Zersetzung von **41**. Formal liefert die Bildung des freien 2,3-Dihydro-1,2,3-azadiphosphetes **197** die Erklärung dafür, dass der 2-Aza-1,4-diphosphabutadienkomplex **40**, ein zweikerniger Komplex, gebildet werden kann – fungiert also als „ $\text{W}(\text{CO})_5$ -Quelle“). Dies könnte so ablaufen, dass im ersten Schritt der 2,3-Dihydro-1,2,3-azadiphosphetkomplex **41** zu **180** umlagert, so dass dann weiterhin **180** mit einem Äquivalent **41** zu **40** und **197** reagiert (Schema 87). Allerdings ist nicht klar, wieso **40** in den ersten 45 Minuten entsteht, in diesem Zeitraum **197** jedoch noch nicht detektiert werden konnte. Es konnte auch festgestellt werden, dass **41** unter diesen Bedingungen Benzonitril abspaltet, d.h. auch **39** bildet. Das abgespaltene Benzonitril würde somit für eine Insertionsreaktion in die P-P-

Bindung von **41** zur Verfügung stehen, so dass auch die Bildung von **38** verstehbar wäre (Schema 87, siehe Kapitel 3.3.4.1).



Schema 87. Vorschläge für Zersetzungswege von **41** unter thermischen Bedingungen.

Nachdem diese oben genannten Messungen durchgeführt wurden, stellte sich die Frage, ob **39** mit Benzonitril eine [2+2]-Cycloaddition unter Bildung von **41** eingehen kann. Die Reaktion von **39** mit Benzonitril wurde unter denselben thermischen Bedingungen durchgeführt und ³¹P-NMR-spektroskopisch beobachtet. Nach 24 Stunden wurde jedoch ein sehr geringer Anteil an **41** in der Reaktionslösung (unter 5%, ³¹P-NMR-Integration) festgestellt. Wahrscheinlich gibt es also unter diesen Bedingungen ein Gleichgewicht, das auf der Seite der Edukte, d.h. bei **39** und Benzonitril, liegt.

3.4 Untersuchungen zur Reaktivität von 2*H*-Azaphosphirenkomplex **15** gegenüber Isonitrilen

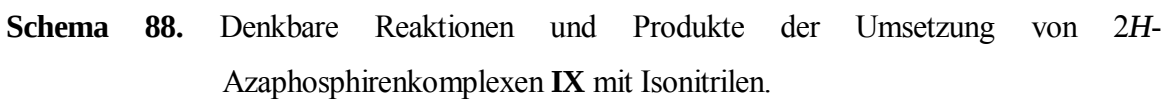
3.4.1 Einleitung

3.4.1.1 Problemstellung

Wie in Kapitel 1.2 vorgestellt wurde, stellen 2*H*-Azaphosphirenkomplexe wichtige Synthesebausteine für phosphorhaltige Heterocyclenkomplexe dar. Die zwei reaktiven Spezies, die bei der Thermolyse bzw. Photolyse von 2*H*-Azaphosphirenkomplexen entstehen (die terminalen elektrophilen Phosphinidenkomplexe **IIb** und die Nitriliumphosphanylidkomplexe **XII**, Schema 15), können mit π -Systemen in Cycloadditionsreaktionen abgefangen werden (siehe Kapitel 1.1 und 1.2).

Die Frage, die im Rahmen dieser Arbeit auch untersucht werden sollte, ist, wie sich 2*H*-Azaphosphirenkomplexe gegenüber Verbindungen, die formal Elektronensextett-Spezies mit freiem Elektronenpaar sind, d.h. also Singulettcarbenen verwandt sind, verhalten. Die Untersuchungen zu dieser Frage wurden ausschließlich an dem 2*H*-Azaphosphirenkomplex **15** durchgeführt. Als Reaktionspartner wurden zunächst Isonitrile ausgewählt (*tert*-Butyl- und Cyclohexylisonitril) und später dann ein Silylen (siehe nächstes Kapitel) ausgewählt.

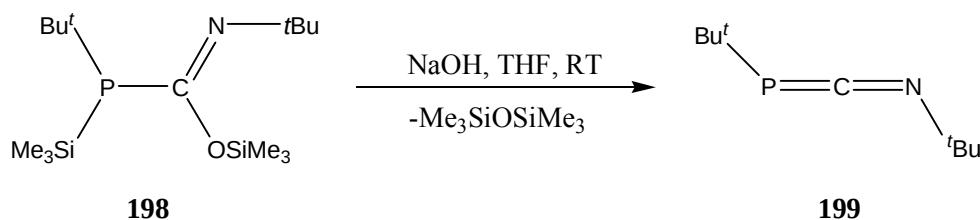
Bei der Umsetzung von **IX** mit Isonitrilen gibt es mehrere denkbare Reaktionskanäle (Schema 88). Erstens könnten die *in situ* erzeugten Phosphinidenkomplexe **IIb** eine 1,1-Addition mit den Isonitrilen unter Bildung der entsprechenden 1,3-Azaphosphaalenkomplexe **XXXIX** eingehen (Schema 88). Die zweite Möglichkeit wäre eine [3+1]-Cycloaddition der *in situ* erzeugten Nitriliumphosphanylidkomplexe **XII** mit einem Isonitril unter Bildung von **XL** (Schema 88). Die dritte Reaktion wäre eine formale Insertion einer Isonitrileinheit in die P-N-Bindung von **IX**, wobei jedoch nicht klar wäre, ob hierbei ein Lewis-Säure/Base-Addukt (**XLI**) unter anschließender Umlagerung zu **XLII** durchlaufen würde (Schema 88). Schließlich könnte das Isonitril als Dekomplexierungsmittel unter Bildung der freien 2*H*-Azaphosphirene **XLIII** fungieren (Schema 88).



3.4.1.2 Kurze Einführung in die Chemie der 1,3-Azaphosphaallene und 1,3-Azaphosphaallenkomplexe

1982 berichtete Kolodiazhnyi über die Synthese des ersten stabilen 1,3-Azaphosphaallens.¹²⁷ Seitdem stellte die Synthese von Allenen und Kumulenen der allgemeinen Formel $E=C=E'$ ($E = P, As, Si, Ge, Sn$; $E' = C, N, P, As, O, S$) eine präparative Herausforderung für Chemiker dar.¹²⁸

Die Synthese stabiler 1,3-Azaphosphaallene wurde durch den Einsatz sterisch anspruchsvoller Substituenten an den P- und N-Atomen ermöglicht. Meistens wurden die 1,3-Azaphosphaallene durch base-induzierte Eliminierungsreaktionen dargestellt, wie z. B. die Synthese des 1,3-Bis(*tert*-butyl)-1-aza-3-phosphaallens **199**.¹²⁷ (Schema 89)



Schema 89. Synthese des ersten stabilen 1,3-Azaphosphaallens, **199**.¹²⁷

IR-, NMR- und röntgenographische Untersuchungen stützen die Modellvorstellung, dass zur Beschreibung der 1,3-Azaphosphaallene den dipolaren Resonanzstrukturen **XXXIX'** und **XXXIX''** große Anteile zugewiesen werden müssen (Abbildung 27). Im ^{31}P -NMR-Spektrum zeigen 1,3-Azaphosphaallene Resonanzen mit chemischen Verschiebungen zwischen -65 und -135 ppm.¹²⁸ IR-Spektren von 1,3-Azaphosphaallen zeigen eine sehr intensive breite Bande zwischen 1830 und 1915 cm^{-1} , die auch auf die Beteiligung der zwei dipolaren Resonanzstrukturen **XXXIX'** und **XXXIX''** hinweist (Abbildung 27). Diese Befunde sind auch im Einklang mit den röntgenographischen Befunden einer nicht exakt linearen $\text{P}=\text{C}=\text{N}$ -Einheit (z. B. $\angle \text{PCN } 171.2^\circ$ in $\text{Mes}^*\text{-P}=\text{C}=\text{N-Ph}$ ¹²⁹), einer leichten Verlängerung der $\text{P}=\text{C}$ -Doppelbindung (1.651 Å, im Vergleich zu 1.635 bzw. 1.630 Å in $\text{Mes}^*\text{-P}=\text{C}=\text{P-Mes}^*$ ¹³⁰) und einer Verkürzung

¹²⁷ a) O. I. Kolodiazhnyi, *Tetrahedron Lett.* **1982**, 23, 4933; b) *ibid.*, *Zh. Obshch. Khim.* **1982**, 52, 2361.

¹²⁸ a) J. Escudie, H. Ranaivonjatovo, L. Rigon, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 3639; b) B. Eichler, R. West, *Adv. Organomet. Chem.* **2001**, 46, 1; c) J. Escudie, H. Ranaivonjatovo, M. Bouslikhane, Y. El Harouch, L. Baiget, G. Cretiu Nemes, *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2004**, 53, 1020.

¹²⁹ M. Yoshifuji, T. Niitsu, K. Toyota, N. Inamoto, K. Hirotsu, Y. Odagaki, T. Higuchi, S. Nagase, *Polyhedron* **1988**, 7, 2213.

¹³⁰ H. H. Karsch, H.-U. Reisacher, G. Müller, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 619; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 618.

der C=N-Bindung (1.209 Å ; zum Vergleich: der C-N-Abstand in Carbodiimiden¹³¹ reicht von 1.213 bis 1.223 Å).¹²⁸

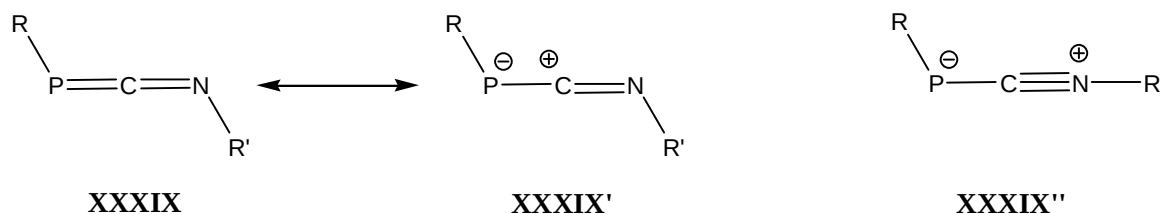
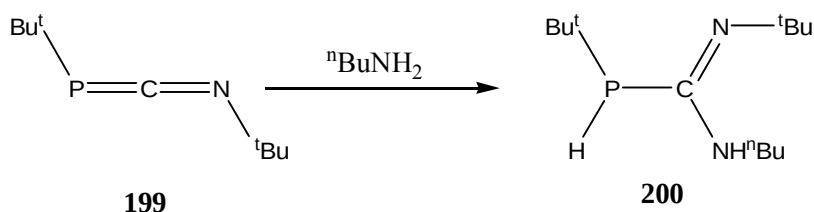


Abbildung 27. Resonanzstrukturen von 1,3-Azaphosphaallen.¹²⁸

Es wurden auch Struktur/Reaktivitäts-Beziehungen herausgearbeitet. So finden z. B. Reaktionen von 1,3-Azaphosphaallen mit protischen Reagenzien unter Protonierung des Phosphoratomes und nukleophilem Angriff am Kohlenstoffzentrum statt (Schema 90), was einen deutlichen Unterschied zu „normal“ polarisierten Phosphaalkenen bzw. zu Phospha- und Diphosphaallen markiert.¹²⁸ Theoretisch ist diese Reaktivität der 1,3-Azaphosphaallene gegenüber protischen Reagenzien auf die Tatsache zurückzuführen, dass das HOMO die größten Anteile am Phosphor, und das LUMO große Anteile am Kohlenstoff aufweisen.¹²⁸



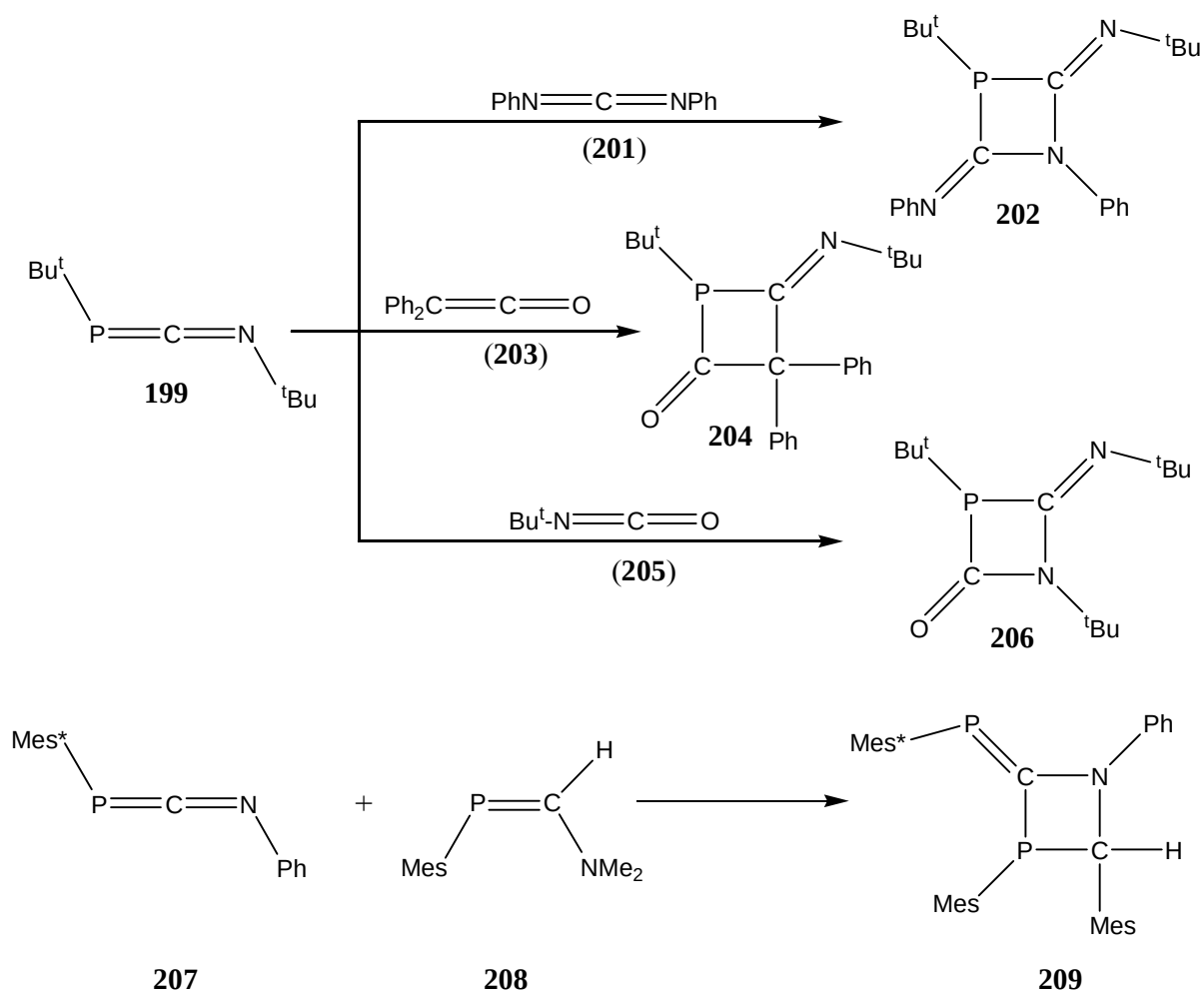
Schema 90. Reaktion von Bis(*tert*-butyl)-1,3-azaphosphaallen **199** mit einem Amin zu **200**.¹³²

1,3-Azaphosphaallene gehen auch [2+2]-Cycloadditionen an der P=C-Doppelbindung mit verschiedenen 2 π -Systemen ein, wie z. B. mit Carbodiimiden, Ketenen und Isocyanaten (Schema 91). Mit Phosphaalkenen reagieren sie an der C=N-Doppelbindung und bilden so 1,3-Azaphosphetane, wie z. B. **209** (Schema 91).^{49a, 133}

¹³¹ a) H. Imgartinger, H.-U. Jäger, *Acta Crystallogr., Sect. B* **1978**, 34, 3362; b) A. T. Vincent, P. J. Weattley, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1972**, 2, 687.

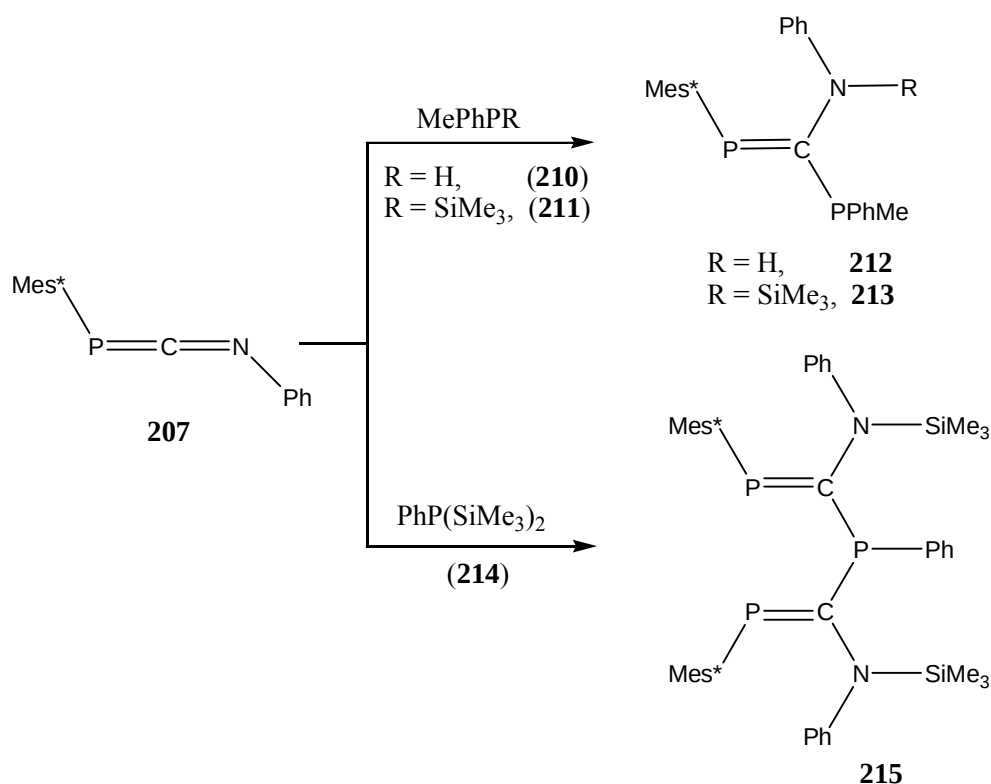
¹³² a) O. I. Kolodiaznyi, *Phosphorus Sulfur* **1983**, 18, 39; b) O. I. Kolodiaznyi, *Zh. Obshch. Khim.* **1983**, 53, 1226.

¹³³ M. Poppe, *Dissertation*, Universität Bonn **1988**.



Schema 91. Beispiele für [2+2]-Cycloadditionen von 1,3-Azaphosphaallen. ^{49a, 128, 133}

Silyl-substituierte und sekundäre Phosphane gehen Additionsreaktionen an der C=N-Bindung von 1,3-Azaphosphaallen ein, wobei die Bildung von N-Si-Bindungen als Triebkraft der Reaktion angesehen wird (Schema 92).¹²⁸

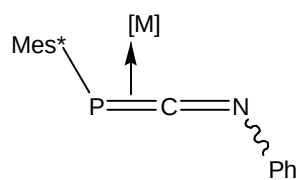


Schema 92. Reaktionen von 1,3-Azaphosphaallen **207** mit *P*-H- und *P*-Silyl-substituierten Phosphanen.¹²⁸

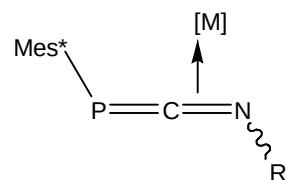
Während die 1,3-Azaphosphaallene intensiv untersucht wurden, ist sehr wenig über deren Komplexe bekannt. Bislang waren nur η^2 -(P,C)-¹³⁴ **XLIV** (Abbildung 28) und η^2 -(N,C)-1,3-Azaphosphaallenkomplexe^{134,135} **XLVa,b** (Abbildung 28) bekannt, die in der Regel durch Komplexierung von 1,3-Azaphosphaallen synthetisiert wurden. 2003 berichteten Mindiola *et al.* über die formale Insertion eines Isonitrils in die Ti-P-Bindung eines nukleophilen terminalen Phosphiniden-Titankomplexes, die zur Bildung eines η^2 -(N,C)-1,3-Azaphosphaallenkomplexes **XLVb** führt (Abbildung 28).¹³⁵ η^1 -1,3-Azaphosphaallenkomplexe waren nicht bekannt.

¹³⁴ a) M. A. David, J. B. Alexander, D. S. Glueck, G. P. A. Yap, L. M. Liable-Sands, A. I. Rheingold, *Organometallics* **1997**, *16*, 378; b) M. A. David, J. B. Alexander, D. S. Glueck, G. P. A. Yap, A. I. Rheingold, *Organometallics* **1995**, *14*, 3603.

¹³⁵ F. Basuli, F. A. Watson, J. C. Huffmann, D. J. Mindiola, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2003**, 4228.



XLIV



XLVa,b

[M] = PtR₂, R = PPh₃, P(*c*-C₆H₁₁)₃ (**XLIV**);

[M] = (C₅H₄SiMe₃)₂NbCl, R = Ph (**XLVa**);

[M] = Ti (nacnac)(^tBuNC)(^tBuCH₂C=N^tBu), R = ^tBu (**XLVb**);

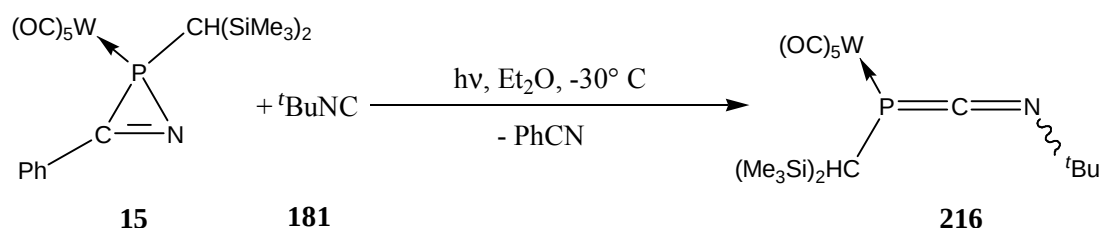
nacnac = ArNC(Me)CHC(Me)NAr;

Ar = 2,6-*i*-Pr₂C₆H₃.

Abbildung 28. Beispiele von bekannten η²-1,3-Azaphosphaallenkomplexen.^{134,135}

3.4.2 Reaktion von 2*H*-Azaphosphirenkomplex **15** mit *tert*-Butylisonitril unter photochemischen und thermischen Bedingungen

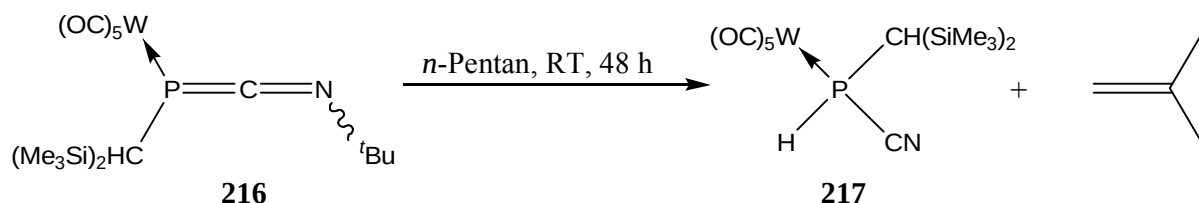
Die photolytische Umsetzung des 2*H*-Azaphosphirenkomplexes **15** mit *tert*-Butylisonitril in Diethylether bei -30 °C ergab die selektive Bildung des η^1 -1,3-Azaphosphaallenkomplexes **216** (Schema 93), des ersten Vertreters dieser Verbindungsklasse.¹³⁶



Schema 93. Synthese des η^1 -1,3-Azaphosphaallenkomplexes **216**.¹³⁶

Die Bildung von **216** (Schema 93) kann formal als eine 1,1-Addition von *tert*-Butylisonitril **181** mit dem *in situ* erzeugten elektrophilen terminalen Phosphinidenkomplex **11** angesehen werden. Der Komplex **216** wurde isoliert und durch NMR- und IR-Spektroskopie eindeutig charakterisiert.

Überraschenderweise wurde festgestellt, dass der η^1 -1,3-Azaphosphaallenkomplex **216** in Lösung nicht stabil ist;¹³⁷ in *n*-Pentan zersetzte er sich innerhalb von 48 Stunden zum sekundären Cyanophosphankomplex **217** und Isobuten (Schema 94); letzteres konnte mittels ¹H-NMR nachgewiesen werden.

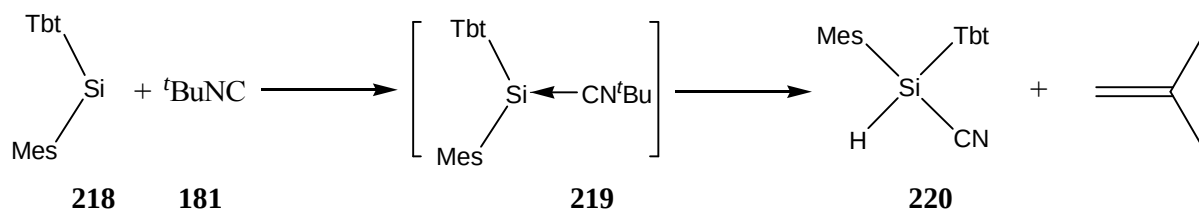


Schema 94. Zersetzung des η^1 -1,3-Azaphosphaallenkomplexes **216** in *n*-Pentan bei Raumtemperatur.

¹³⁶ E. Ionescu, G. von Frantzius, P. G. Jones, R. Streubel, *Organometallics* **2005**, 2237.

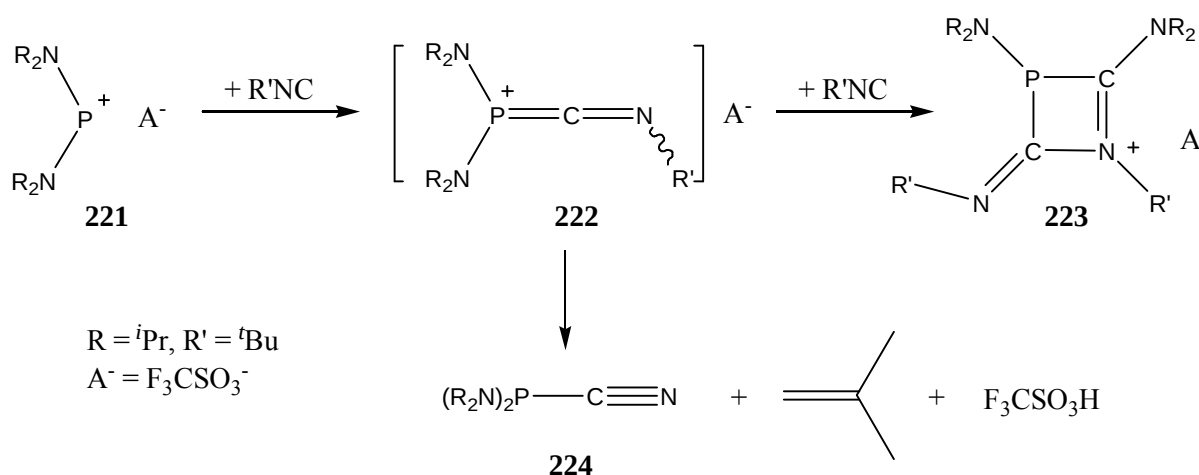
¹³⁷ Anmerkung: Das 1,3-Azaphosphaallen **201**¹³² (Schema 91), wird mittels Destillation gereinigt, ohne sich zu zersetzen.

Eine entsprechende Feststellung machten Tokitoh *et al.* bei ihren Versuchen ein 1,3-Silaazaallen, ausgehend von Silylen **218** und *tert*-Butylisonitril **181**, zu synthetisieren (Schema 95).¹³⁸ Das 1,3-Silaazaallen **219**, was in dem Fall besser als Silylen-Isonitril-Addukt zu beschreiben ist,¹³⁸ ist ebenfalls nicht stabil und zersetzt sich zum Cyanosilan **220** Isobuten.



Schema 95. Reaktion von Silylen **218** mit *tert*-Butylisonitril.¹³⁸

Bereits 1989 berichteten Majoral und Mitarbeiter über Reaktionen von Phospheniumsalzen mit *tert*-Butylisonitril (Schema 96),¹³⁹ wobei postuliert wurde, dass im ersten Schritt eine 1,1-Additionsreaktion des Phospheniumsalzes **221** mit dem Isonitril (Schema 96) unter Bildung des Iminomethylenphosphoranyliums **222** stattfindet, welches zu **223** umlagert; in einer Konkurrenzreaktion bildet sich unter Abspaltung von Isobuten und Trifluormethansulfonsäure jedoch Cyanophosphan **224** (Schema 96).¹³⁹



Schema 96. Reaktionen von Phospheniumsalz **221** mit *tert*-Butylisonitril.¹³⁹

¹³⁸ a) N. Takeda, T. Kajiwara, H. Suzuki, R. Okazaki, N. Tokitoh, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 3530; b) N. Takeda, H. Suzuki, N. Tokitoh, R. Okazaki, S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 1456.

¹³⁹ C. Roques, M. R. Matieres, J. P. Majoral, M. Sanchez, *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 5535.

Die Zersetzung von **216** (Schema 94), **219** (Schema 95) und **222** (Schema 96) zeigt, dass in allen diesen Fällen eine ω -H-Aktivierung durch das niederkoordinierte Heteroatom stattfindet; in **216** und **219** wird das ω -H-Atom unter Isobutenabspaltung auf das niederkoordinierte Heteroatom übertragen, wohingegen es im Falle von **222** durch das Anion gebunden wird.

Führt man, statt einer photochemischen, eine thermische Reaktion des 2H-Azaphosphirenkomplexes **15** mit *tert*-Butylisocyanid durch, so wird der Cyanophosphankomplex **217** erhalten. Der Cyanophosphankomplex **217** wurde in guter Ausbeute als weiß-gelber, luftstabiler Feststoff rein isoliert und vollständig charakterisiert.

Der η^1 -1,3-Azaphosphaallenkomplex **216** weist im ^{31}P -NMR-Spektrum eine Resonanz bei -136.6 ppm ($^1J_{\text{W,P}} = 194.5$ Hz) auf, was durch eine erhöhte negative Ladungsdichte am Phosphor erklärt werden kann; vgl. hierzu die Resonanzstrukturen in Abbildung 29.

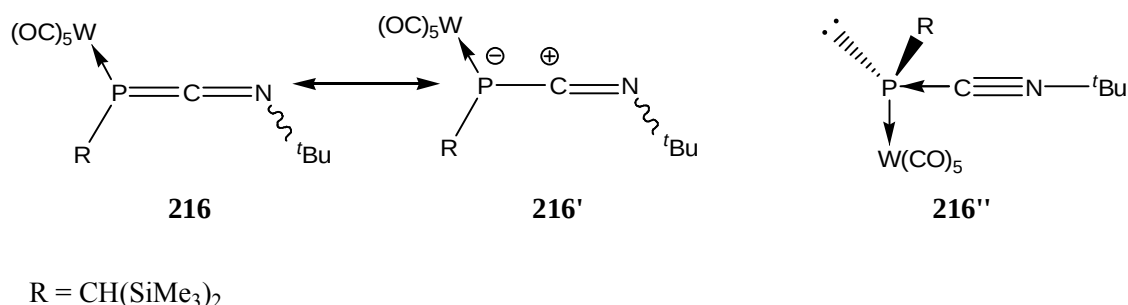


Abbildung 29. Resonanzstrukturen des 1,3-Azaphosphaallenkomplexes **216**, **216'** sowie das Addukt **216''** des Phosphinidenkomplexes **11** mit *tert*-Butylisocyanid.

Es war z. B. durch Untersuchungen von Mathey und Mitarbeitern schon bekannt gewesen, dass eine große negative Ladungsdichte an einem Phosphorzentrum signifikante und typische Einflüsse auf dessen ^{31}P -NMR-Parameter hat.¹⁴⁰ So stellen z. B. der Phosphan-Wolframpentacarbonylkomplex $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{PH}_3)]$ ($\delta = -183$ ppm, $^1J_{\text{W,P}} = 216$ Hz) und sein Lithiumphosphanidkomplex $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{P}(\text{Li})\text{H}_2)]$ ($\delta = -273$ ppm, $^1J_{\text{W,P}} = 68$ Hz) ein sehr gutes Beispiel hierfür dar.¹⁴⁰ Die negative Ladung am Phosphorzentrum im Lithiumphosphanidkomplex bewirkt eine deutliche Hochfeldverschiebung der Resonanz ($\Delta\delta = 90$ ppm) und eine bemerkenswerte Abnahme der $^1J_{\text{W,P}}$ -Kopplungskonstante ($\Delta^1J_{\text{W,P}} = 148$ Hz). Somit deutet der

¹⁴⁰ F. Nief, F. Mercier, F. Mathey, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 328, 349.

$^1J_{W,P}$ -Kopplungskonstantenbetrag in **216** zweifellos auf einen η^1 -Koordinationsmodus eines deutlich negativen Phosphorzentrums hin.

Es ist ebenfalls literaturbekannt, dass in Phosphaalken-Platinkomplexen der $^1J_{P,Pt}$ -Kopplungskonstantenbetrag eine direkte Abhängigkeit vom Koordinationsmodus zeigt: In η^2 -koordinierten Phosphaalken-Platinkomplexen ist der Betrag der $^1J_{P,Pt}$ -Kopplungskonstante signifikant kleiner (ca. eine Größenordnung) als in η^1 -Phosphaalken-Platinkomplexen.¹⁴¹ Obwohl es schon einige η^1 - und η^2 -Phosphaalken-Wolframkomplexe gibt,¹⁴² konnte, aufgrund der in der Literatur leider fehlenden NMR-Daten kein direkter Vergleich der $^1J_{W,P}$ -Kopplungskonstanten gemacht werden.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt der η^1 -1,3-Azaphosphaallenkomplex **216** eine Resonanz bei 195.5 ppm, die durch DEPT-Experimente dem Allenkohlenstoffatom zugeordnet wurde, sowie eine bemerkenswert kleine $^1J_{P,C}$ -Kopplungskonstante von 3.9 Hz.

Die η^1 -Koordination in **216** wird durch die IR-Daten weiter untermauert, da das IR-Spektrum eine sehr intensive und breite Bande bei 1942 cm^{-1} und eine starke Bande bei 849 cm^{-1} zeigt (Tabelle 15). Die Bande bei 1942 cm^{-1} ist sehr charakteristisch für die asymmetrische Streck-Schwingung der P=C=N-Einheit;^{127a} die Bande bei 849 cm^{-1} wurde der $\nu(P=C)$ -Schwingung zugeordnet.¹⁴³ Freie 1,3-Azaphosphaallene zeigen in IR-Spektren eine sehr intensive, typische Bande für die P=C=N-Einheit zwischen 1830 und 1915 cm^{-1} .^{127a} Diese Bande ist in η^2 -1,3-Azaphosphaallenkomplexen nicht vorhanden. Stattdessen weist der Komplex h^2 -(P,C)-[Mes*P=C=NPh]-Pt(Ph₂P(CH₂)₂PPh₂) **225**^{134a} eine Bande bei 1577 cm^{-1} ($\nu(C=N)$) und der Komplex h^2 -(CN)-[Mes*P=C=NPh]-Nb(Cl)(C₅H₄SiMe₃)₂ **226**^{134b} eine Bande bei 1505 cm^{-1} ($\nu(P=C)$) auf (Tabelle 15). Eine Bande in diesem Bereich wurde im IR-Spektrum von **216** nicht beobachtet. Diese Befunde sprechen somit zweifelsfrei für eine η^1 -Koordination in **216**.

¹⁴¹ a) Van der Knaap, Th. A., F. Bickelhaupt, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1756; b) H. W. Kroto, S. I. Klein, M. F. Meideine, J. F. Nixon, R. K. Harris, K. J. Packer, P. J. Reams, *Organometallics* **1985**, *280*, 281.

¹⁴² S. Holand, C. Charrier, F. Mathey, J. Fischer, A. Mitschler, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 826.

¹⁴³ Theoretische Rechnungen (siehe Literatur [76a]) ergaben eine Frequenz bei 2020 cm^{-1} für die Streck-Schwingung der P=C=N-Einheit und bei 895 cm^{-1} für die $\nu(P=C)$ -Schwingung, Daten die in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Untersuchungen stehen.

Tabelle 15. Ausgewählte IR- und ^{31}P -NMR-Daten einiger 1,3-Azaphosphaallene und 1,3-Azaphosphaallenkomplexe.

Verbindung	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1})	δ (ppm)
207 ¹²⁹	1895	-64.5
216 ¹³⁶	1942	-136.6
225 ^{134a}	1577	14.3
226 ^{134b}	1505	-146.5

Die gerechnete Struktur von **216** (Abbildung 30) (B3LYP/6-311g(d,p) an C,H,N,P,O,Si, LanL2DZ an W)^{76a} zeigt – wie vermutet – eine fast lineare Anordnung der P=C=N-Einheit ($\angle\text{PCN} = 171.5^\circ$) und einen leicht pyramidalisierten Phosphor ($\Sigma\angle\text{P} = 347^\circ$); der PCN-Winkel stützt auch die η^1 -Koordination in **216**, was der folgende Vergleich sehr schön illustriert. Während der Winkel in dem freien Mes*-P=C=N-Ph 171.2° beträgt (ähnlicher Wert wie in **216**), zeigen η^2 -1,3-Azaphosphaallenkomplexe sehr viel kleinere PCN-Winkel (z. B. in **XLVa**: $\angle\text{PCN} = 156.2^\circ$,^{134b} in **XLVb**: $\angle\text{PCN} = 158.1^\circ$)¹³⁵ (Abbildung 30).

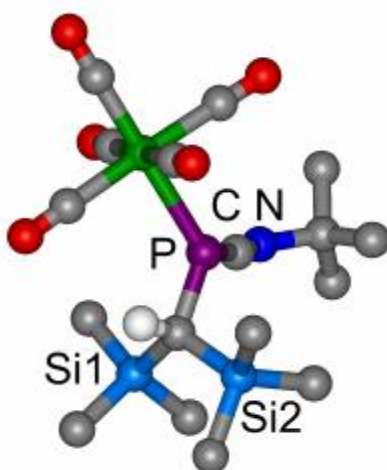
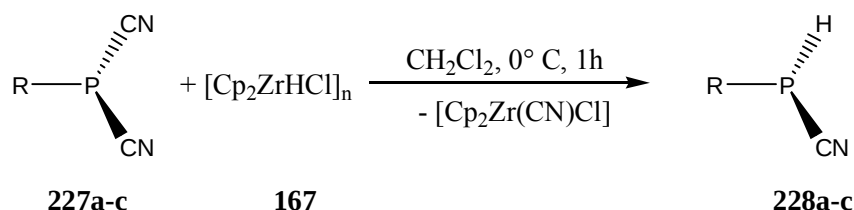


Abbildung 30. Gerechnete Struktur von **216**.^{76a} Ausgewählte Bindungslängen [$\text{\AA}$] und -winkel [$^\circ$]: W-P 2.611; P-C(N) 1.690; P-C(H) 1.878; C(N)-N 1.197; N-C(P)

1.197; N-C-P 171.88; C(N)-N-C 137.59; C(N)-P-W 114.48; C(H)-P-W 125.08; C(H)-P-C(N) 107.48.

Der Cyanophosphankomplex **217**, der der erste, auch strukturell charakterisierte Vertreter dieser Substanzklasse ist, weist im ^{31}P -NMR-Spektrum eine Resonanz bei -69.9 ppm ($^1J_{\text{W,P}} = 242.9$, $^1J_{\text{P,H}} = 358.3$ Hz) und im ^1H -NMR-Spektrum eine Resonanz bei 6.2 ppm für das *P*-gebundene Wasserstoffatom auf. Das Kohlenstoffatom der Cyanogruppe zeigt im ^{13}C -NMR-Spektrum eine chemische Verschiebung bei 116.8 ppm sowie eine (ebenfalls) sehr kleine $^1J_{\text{P,C}}$ -Kopplungskonstante von 1.9 Hz.

Es gibt bislang nur sehr wenige Beispiele für R-P(H)X Verbindungen, wobei X ein Halogen oder Pseudohalogen ist. Der Grund dafür ist die Tendenz dieser Verbindungen sich unter Bildung von HX und oligomeren Cyclophosphanen zu zersetzen.^{144,145} Durch die Einführung sehr sperriger (z. B. Mes*, N(SiMe₃)₂)¹⁴⁶ oder stark elektronegativer (wie CF₃)¹⁴⁷ Substituenten am Phosphoratom konnten jedoch einige R-P(H)X-Verbindungen (X = Cl, Br, I) synthetisiert werden. Majoral *et al.* gelang es aus Organyldicyanophosphanen mit dem Schwartz-Reagenz die ersten sekundären Cyanophosphane zu synthetisieren (Schema 97).¹⁴⁸



R = Me (**a**), ^tBu (**b**), Mes* (**c**)

Schema 97. Synthese der sekundären Organylcyanophosphane **228a-c** nach Majoral und Mitarbeitern.¹⁴⁸

¹⁴⁴ a) G. Huttner, H. D. Müller, A. Frank, H. Lorenz, *Angew. Chem.* **1975**, 87, 597; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, 14, 572; b) J. Escudie, C. Couret, H. J. Ranaivonjatovo, J. Satge, J. Jaud, *Phosphorus, Sulfur Relat. Elem.* **1983**, 17, 221; c) A. H. Cowley, J. E. Kilduff, J. G. Lasch, N. C. Norman, M. Pakulski, F. Ando, T. C. Wright, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 7751; d) A. H. Cowley, J. E. Kilduff, N. C. Norman, M. Pakulski, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 1801; e) A. Özbolet, R. Streubel, Manuskript in Vorbereitung.

¹⁴⁵ Es gibt einige sekundären Halogenphosphane als Metallkomplexe : a) A. Marinetti, F. Mathey, *Organometallics* **1982**, 1, 1488, und zitierte Literatur; siehe auch Literatur [19]

¹⁴⁶ R. C. Dobbie, P. D. Gosling, B. P. Straughan, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 2368.

¹⁴⁷ A. Maraval, B. Donnadieu, A. Igau, J. P. Majoral, *Organometallics* **1999**, 18, 3183.

¹⁴⁸ A. Maraval, A. Igau, C. Lepetit, A. Chrostowska, J. M. Sotiropoulos, G. Pfister-Guillouzo, B. Donnadieu, J. P. Majoral, *Organometallics* **2001**, 20, 33.

Die sekundären Cyanophosphane **228a-c** weisen ähnliche NMR-Daten wie die von **217** auf. Wie der Tabelle 16 zu entnehmen ist, unterscheidet sich der Cyanophosphankomplex **217** eindeutig von **228a-c** durch den sehr kleinen $^1J_{P,C}$ -Kopplungskonstantenbetrag.

Tabelle 16. Ausgewählte NMR-Daten von **217** und **228a-c**; a) P-H; b) PCN; c) keine Angaben.

Verbindung	$\delta^{31}\text{P}$ (ppm)	$\delta^1\text{H}$ (ppm) ^a / $^1J_{P,H}$ (Hz)	$\delta^{13}\text{C}$ (ppm) ^b / $^1J_{P,C}$ (Hz)
217 ¹³⁶	-69.9	6.2 / 358.3	116.8 / 1.9
228a ¹⁴⁸	-119.9	4.15 / 227.5	- ^c
228b ¹⁴⁸	-59.8	3.98 / 213.0	121.4 / 41.0
228c ¹⁴⁸	-101.6	5.95 / 249.7	121.2 / 74.4

Die Struktur von **217** konnte durch röntgenographische Untersuchung an einem Einkristall bestätigt werden (Abbildung 31).

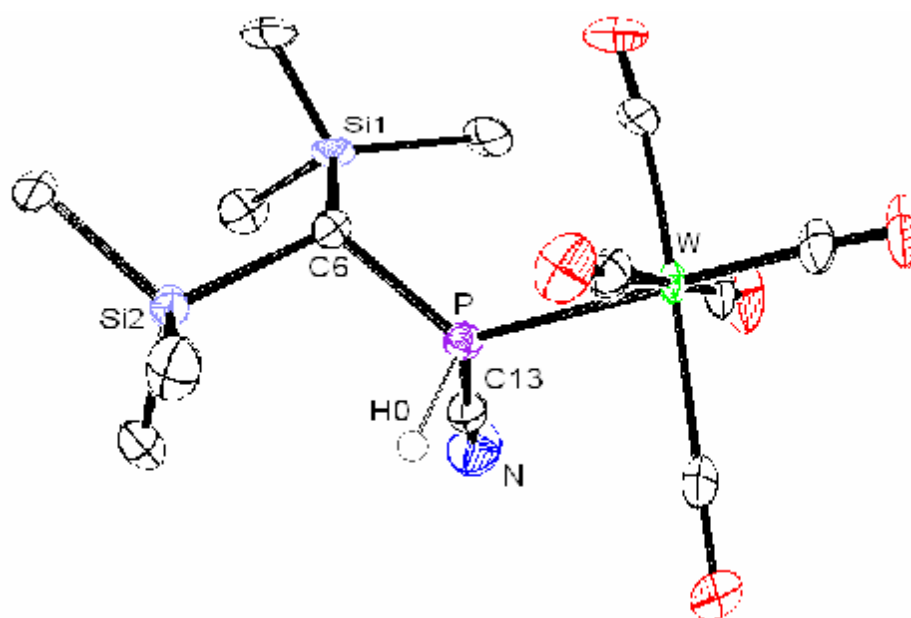
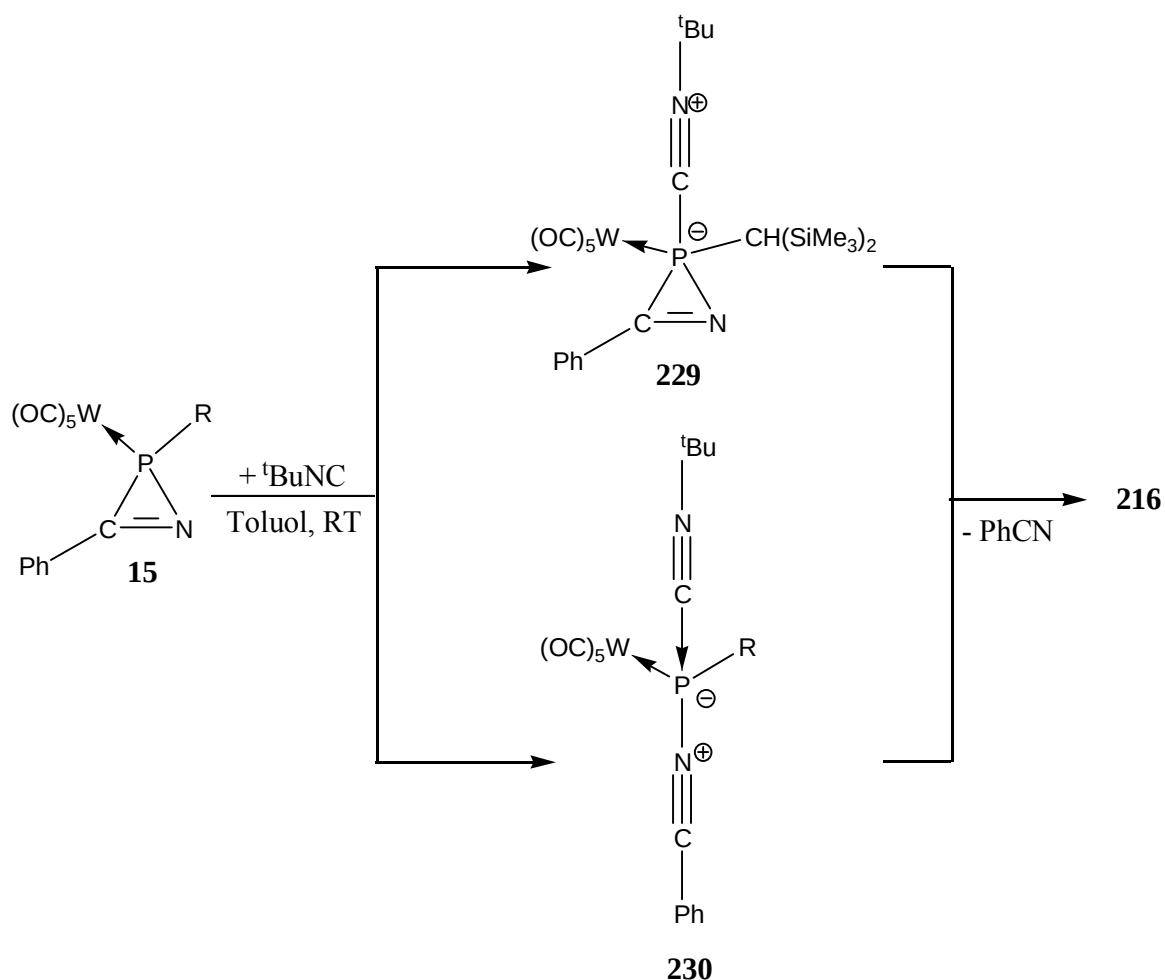


Abbildung 31. Molekülstruktur von **217** im Kristall. (Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; alle H-Atome wurden bis auf das P-H-Atom aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: W-P 2.4753(5); P-C(13) 1.816(2); P-C(6) 1.8129(18); N-C(13)

1.127(3); N-C(13)-P 176.91(19); C(13)-P-W 114.40(6); C(6)-P-W 123.84(6); C(6)-P-C(13) 102.82(8).

Die Struktur von **217** weist einen pyramidalen Phosphor und eine lineare Anordnung der PCN-Einheit ($\angle \text{PCN} = 176.9^\circ$) auf. Die P-C(13)-Bindung (1.816 Å) ist ca. 6% länger als die P=C-Bindung in **216**, bzw. die C(13)-N-Bindung (1.127 Å) in **217** ist kürzer als die entsprechende C-N-Bindung in **216**.

Wurde die Reaktion des 2*H*-Azaphosphirenkomplexes **15** mit *tert*-Butylisonitril bei Raumtemperatur durchgeführt, so zeigte die ^{31}P -NMR-Verfolgung die intermediäre Bildung des η^1 -1,3-Azaphosphaallenkomplexes **216**. Diese Beobachtung würde für eine „Phosphiniden-freie“ Bildung von **216** sprechen. Im ersten Schritt könnte ein Addukt des 2*H*-Azaphosphirenkomplexes **15** oder alternativ des Nitriliumphosphanylidkomplexes **156** mit dem Isonitril entstehen (**229** bzw. **230**), welche beide unter Abspaltung von Benzonitril zum Endprodukt **216** führen würden (Schema 98).



Schema 98. Mögliche „Phosphiniden-freie“ Reaktionsverläufe der Umsetzung von **15** mit *tert*-Butylisonitril.

Hierzu ist jedoch noch anzumerken, dass Berechnungen von Schoeller *et al.* zum Mechanismus der Reaktion von Nitriliumphosphanylidkomplexen mit Nitrilen *kein* lokales Minimum für ein zu **230** analoges Addukt ergeben hatten.²¹ Dies legt die Vermutung nahe, dass die Reaktion nach einem S_N2-artigen Mechanismus verlaufen sollte. Da jedoch zur Reaktion von **15** mit Isonitrilen keine theoretischen Untersuchungen angestellt wurden, kann der hier gemachter Vorschlag weder theoretisch bestätigt noch widerlegt werden.

Wie bereits oben erwähnt, zersetzte sich **216** zum sekundären Cyanophosphankomplex **217** und Isobuten, sowie zu zwei weiteren Produkten (Gesamtproduktanteil $\leq 10\%$), die Resonanzen bei -41.7 ppm (**231**: $^1J_{W,P} = 216.6$, $^1J_{P,H} = 326.8$ Hz) und -104.7 ppm (**232**: $^1J_{P,H} = 228.4$ Hz) aufwiesen. Abbildung 32 zeigt die zeitabhängige Produktverteilung der Zersetzung von η^1 -Azaphosphaallenkomplex **216**.

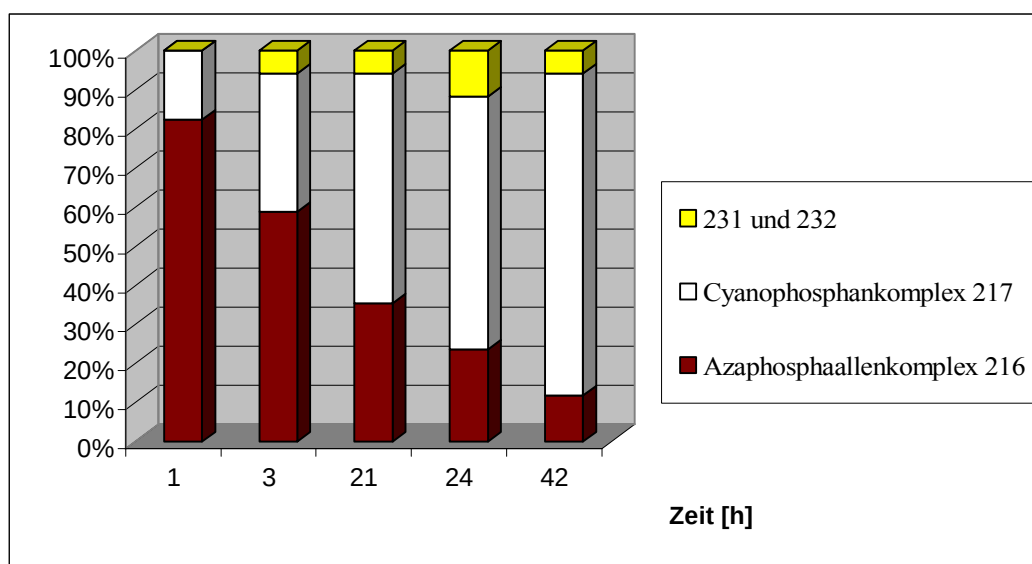


Abbildung 32. Verlauf der Zersetzung von **216** zu **217** in *n*-Pentan bei Raumtemperatur in Abhängigkeit der Zeit (Produktanteile mittels ^{31}P -NMR-Integration bestimmt).

Nach den bisherigen Befunden erscheint der folgende Verlauf der Zersetzung von **216** zum sekundären Cyanophosphankomplex **217** als plausibel. Wie dargestellt, wird hierbei eine

intramolekulare H-Wanderung von einer Methylgruppe zum nukleophilen Phosphorzentrum, unter Abspaltung von Isobuten, vermutet.

Die Energetik dieser Zersetzung von **216** wurde theoretisch untersucht.^{76a} Die Bildung von **217** und Abspaltung von Isobuten verläuft gemäß den Rechnungen (B3LYP/6-311g(d,p) an C, H, N, P, O, Si, LanL2DZ am W) mit 15 kJ/mol exotherm und mit 60 kJ/mol exergonisch (Abbildung 33).^{76a}

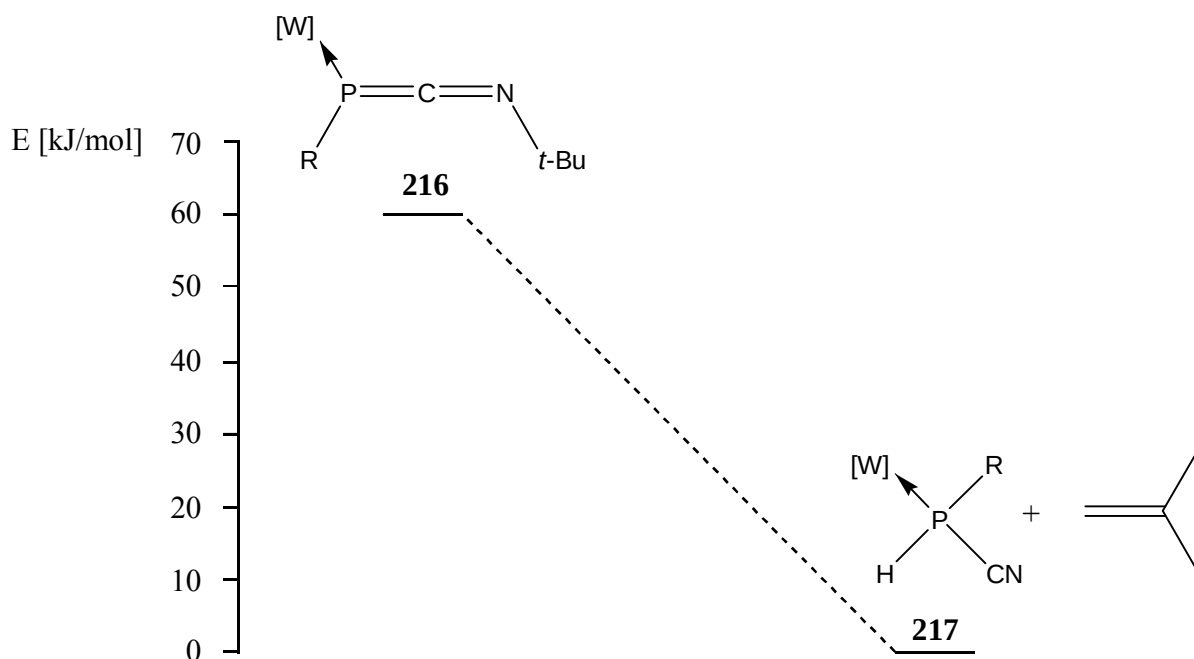
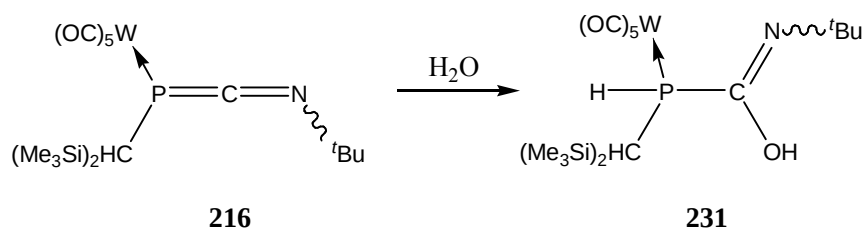


Abbildung 33. ΔG der Zersetzung von **216** zu **217** und Isobuten.^{76a}

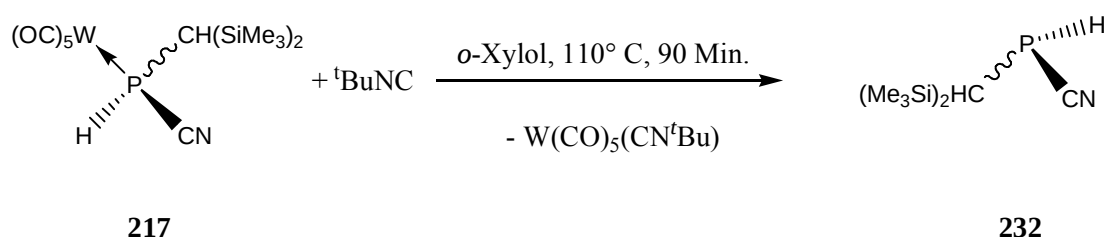
Komplex **231** (siehe Abbildung 32) entzog sich leider der Isolierung. Die NMR-Daten von **231** sprechen aber für das Hydrolyseprodukt des η^1 -1,3-Azaphosphaallenkomplexes **216** (Schema 99).



Schema 199. Vorgeschlagene Hydrolyse von **216** zur Erklärung der Bildung von **231**.

Yoshifuji *et al.* beobachteten ebenfalls eine Hydrolyse, im Falle sterisch geschützter 1,3-Azaphosphaallene, die unter anderem zur Bildung von mit **231** ähnlichen Verbindungen führte.¹⁴⁹

Die Verbindung **232** (Abbildung 32) konnte zuvor nicht von den anderen Produkten dieser Reaktion getrennt werden, es gelang jedoch, sie auf einem anderen Weg zu synthetisieren und zu isolieren. Wurde der sekundäre Cyanophosphankomplex **217** mit *tert*-Butylisocyanid thermisch zur Reaktion gebracht (*o*-Xylol, 110 °C), so erhielt man nach 90 Minuten das freie sekundäre Cyanophosphan **232** (Schema 100).



Schema 100. Synthese des freien sekundären Cyanophosphans **232**.

Die Konstitution des Cyanophosphans **232** wurde durch NMR-Untersuchungen und durch Vergleich der NMR-Daten mit denen der schon bekannten Cyanophosphane **228a-c** gestützt. **232** weist im ¹H-NMR-Spektrum eine Resonanz bei 3.7 ppm (¹J_{P,H} = 228.4 Hz) und im ¹³C-NMR-Spektrum eine Resonanz bei 121.0 ppm (¹J_{P,C} = 77.6 Hz) auf. Diese Daten sind sehr ähnlich zu den Daten von **228a-c** (siehe Tabelle 17).

Tabelle 17. Ausgewählte NMR-Daten von sekundären Organylanophosphanen (a - CDCl₃; b - CD₂Cl₂).

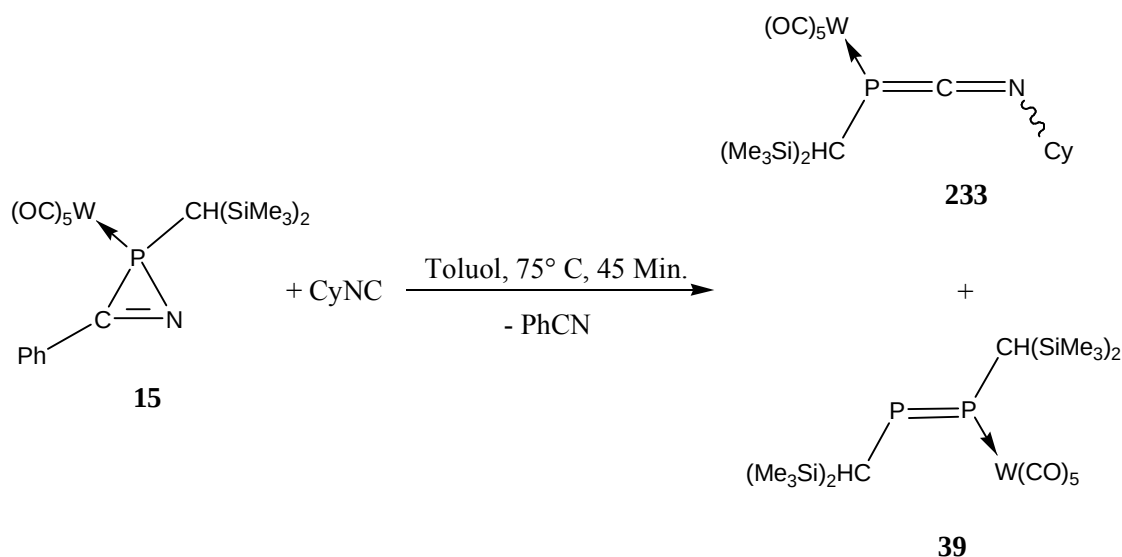
Verbindung	³¹ P{ ¹ H}-NMR (ppm)	¹ H-NMR / ¹ J _{P,H} (ppm / Hz)	¹³ C{ ¹ H}-NMR / ¹ J _{P,C} (ppm / Hz)
232	-104.7 ^a	3.7 / 228.4 ^a	121.0 / 77.6 ^a
228a ¹⁴⁸	-119.9 ^b	4.2 / 227.5 ^b	119.6 / 70.9 ^b
228b ¹⁴⁸	-59.8 ^b	4.0 / 213.0 ^b	121.4 / 41.0 ^b

¹⁴⁹ T. Niitsu, N. Imamoto, K. Toyota, M. Yoshifuji, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, 63, 2736.

228c ¹⁴⁸	-101.6 ^b	6.0 / 249.7 ^b	121.2 / 74.4 ^b
---------------------	---------------------	--------------------------	---------------------------

3.4.3 Reaktion von Komplex **15** mit Cyclohexylisonitril

Wie im vorangegangenen Kapitel (3.4.2) gezeigt wurde, bildet sich der η^1 -1-Aza-3-phosphaallenkomplex **216**, zersetzt sich jedoch in Lösung bei Raumtemperatur rasch zum sekundären Cyanophosphankomplex **217** und Isobuten. Um den Verlauf dieser ungewöhnlichen ω -H-Aktivierung durch ein niederkoordiniertes Phosphorzentrum etwas näher zu beleuchten und so auch die Hypothese zum Verlauf der Zersetzung zu hinterfragen, wurde Cyclohexylisonitril als Reaktionspartner für **15** ausgewählt. Die Umsetzung von **15** mit Cyclohexylisonitril in Toluol bei 75 °C erbrachte ebenfalls den η^1 -1,3-Azaphosphaallenkomplex **233** (Schema 101). Außer dem η^1 -1,3-Azaphosphaallenkomplex **233** (ca. 80%) bildete sich jedoch auch der Diphosphenkomplex **39**¹²⁶ (ca. 20%), was sehr überraschend ist, da bekannt ist, dass der Phosphinidenkomplex **11**, der aus **15** *in situ* erzeugt wird, nicht dimerisiert, sondern zum η^1 -Phosphaalkenkomplex **32** umlagert.



Schema 101. Reaktion von **15** mit Cyclohexylisonitril.

Die ³¹P-NMR-Reaktionsverfolgung über längere Zeiten zeigte jedoch, dass der Diphosphenkomplex **39** vermutlich *kein* Folgeprodukt von **233** ist, da keine Umwandlung von **233** zu Gunsten von **39** stattfand, so dass die Bildung von **39** zu diesem Zeitpunkt ein wenig rätselhaft erscheint.

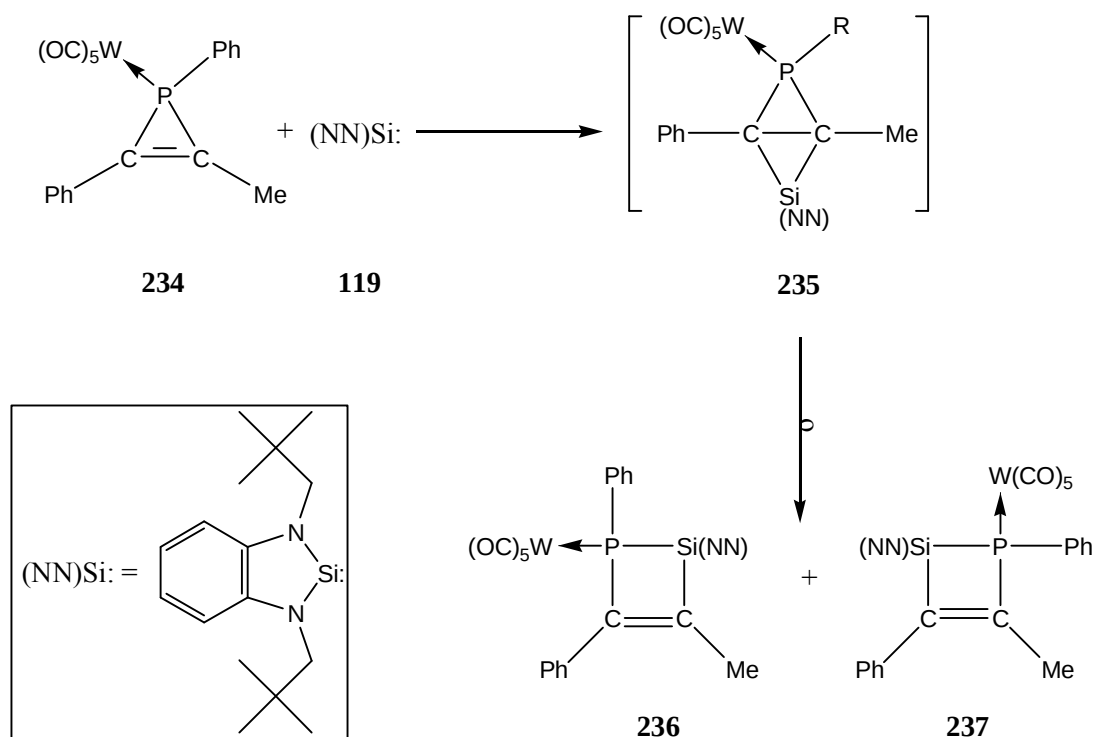
Besonders wichtig war jedoch der Befund, dass der η^1 -1,3-Azaphosphaallenkomplex **233** auch im Unterschied zu **216** hinsichtlich einer *H*-Transferreaktion stabil war. Seine Konstitution konnte eindeutig anhand der NMR- und MS-Daten ermittelt werden. Die NMR-Daten zeigen die erwartete Ähnlichkeit zu **216**, wobei **233** im ^{31}P -NMR-Spektrum eine Resonanz bei -141.4 ppm ($^1J_{\text{W,P}} = 192.0$ Hz) aufweist. Im ^{13}C -NMR-Spektrum wurde die Resonanz bei 195.4 ppm dem Azaphosphaallenkohlenstoffatom zugeordnet; auch in diesem Fall wurde eine (sehr) kleine $^1J_{\text{P,C}}$ -Kopplungskonstante von 8.7 Hz beobachtet.

3.5 Untersuchungen zur Reaktivität von **15** gegenüber einem stabilen Silylen

3.5.1 Einleitung

In Kapitel 3.4 wurden thermische und photochemische Reaktionen von **15** mit Isonitrilen vorgestellt und diskutiert. Hieraus ergab sich die Frage, in wieweit Elektronensextett-Verbindungen, wie z. B. Silylene, vergleichbare Reaktionen mit **15** eingehen könnten. Nachfolgend wird über Untersuchungen zur Reaktion von **15** mit dem kinetisch stabilen Silylen **119** ((NN)Si:) berichtet.

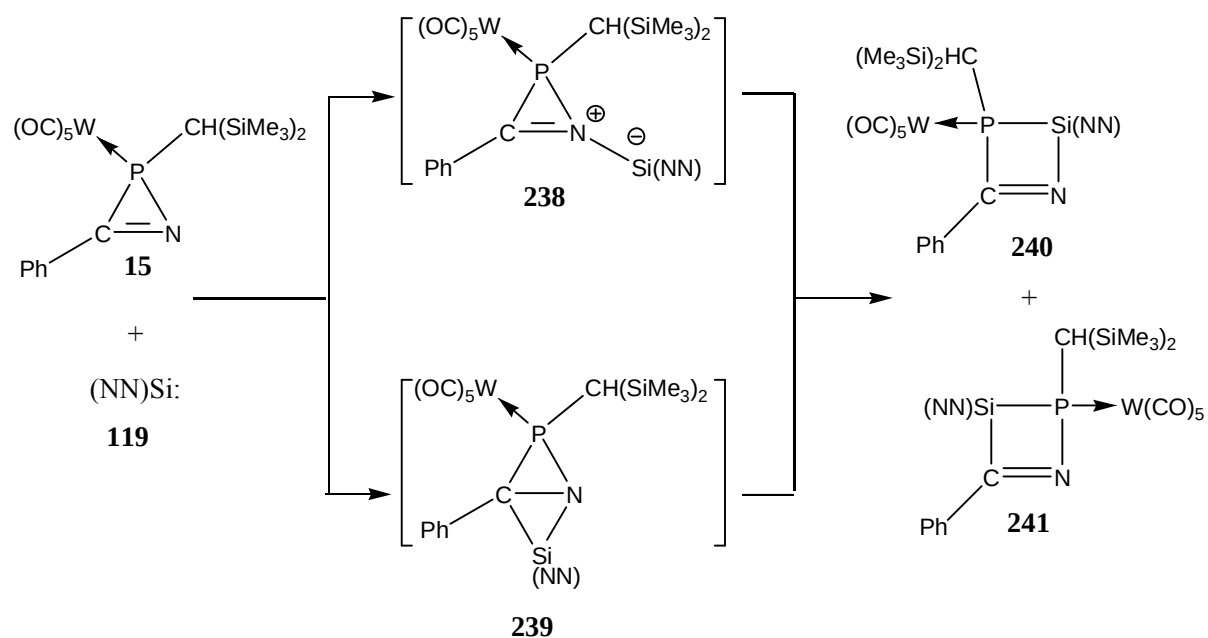
In der Literatur war vorher nur eine vergleichbare Reaktion von **119** beschrieben worden, d. h. die mit den 1*H*-Phosphirenkomplexen. So beschrieben Lammertsma und Gehrhus die Reaktion von 1*H*-Phosphirenkomplex **234** mit dem Silylen **119**¹⁵⁰ (Schema 102) unter der Bildung der zwei 1,2-Dihydrosilaphosphetkomplexe **236** und **237**. Als Intermediat wurde der Silaphosphabicyclo-[1.1.0]butankomplex **235** vorgeschlagen.



Schema 102. Reaktion eines 1*H*-Phosphirenkomplexes (**234**) mit dem Silylen **119**.¹⁵⁵

¹⁵⁰ J. C. Slootweg, F. J. J. de Kanter, M. Schakel, A. W. Ehlers, B. Gehrhus, M. Lutz, A. M. Mills, A. L. Spek, K. Lammertsma, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3556; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3474.

Nach den bisherigen eigenen Untersuchungen zur Bildung des 2,3-Dihydro-1,2,3-azadiphosphetkomplexes **41**¹¹⁴ (vgl. Kapitel 3.3.2 und 3.3.3) erschien hier jedoch das Lewis-Säure/Base-Addukt **238** als Konkurrenzintermediat zu **239** in diesem Fall auch gleichermaßen plausibel (Schema 103).

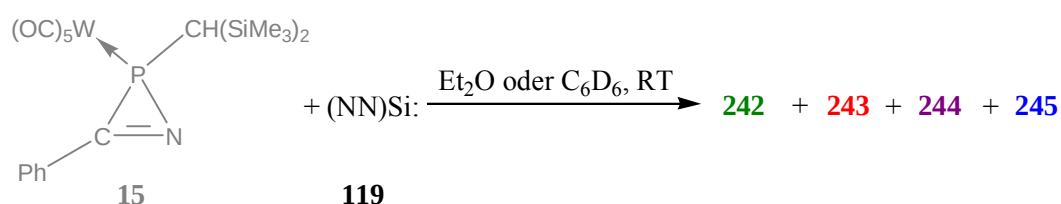


Schema 103. Hypothesiertes Reaktionsverhalten von **15** gegenüber **119** bei Raumtemperatur.

Im ersten Schritt könnte sich das 2*H*-Azaphosphiren-Si(NN)-Addukt **238** bilden, das dann zu **240** oder **241** umlagern könnte. Beide Produkte könnten als formale Insertionsprodukte des Silylens in die P-N- (**240**) oder P-C-Bindung (**241**) des 2*H*-Azaphosphirenkomplexes **15** angesehen werden.

3.5.2 Umsetzung von 2*H*-Azaphosphirenkomplex **15** mit dem Silylen **119**

Die Reaktion des 2*H*-Azaphosphirenkomplexes **15** mit dem Silylen **119** wurde zunächst bei Raumtemperatur in unterschiedlichen Lösungsmitteln (Diethylether, Benzol und C₆D₆) durchgeführt und nach 12, 30, 40 und 90 Stunden mittels ³¹P-NMR-Spektroskopie untersucht. In allen Fällen stellte man die Bildung von vier Verbindungen fest (Schema 104); in Tabelle 18 sind die ³¹P-NMR-Daten der vier Produkte aufgelistet.



Schema 104. Umsetzung von **15** mit dem Silylen **119** bei Raumtemperatur.

Tabelle 18. ³¹P-NMR-Daten der Produkte der Umsetzung von **15** mit **119**.

Verbindung	d (ppm)	¹ J _{W,P} (Hz)	² J _{P,H} (Hz)
242	191.4	270.8	17.8
243	173.8	372.1	19.1
244	49.7	185.6	10.2
245	42.3	195.4	16.5

Hierbei waren die Produktanteile der vier Verbindungen abhängig vom Lösungsmittel und veränderten sich zeitabhängig. Das Diagramm der Abbildung 34 zeigt die prozentuale Produktverteilung der Reaktion in Diethylether in Abhängigkeit von der Reaktionszeit.

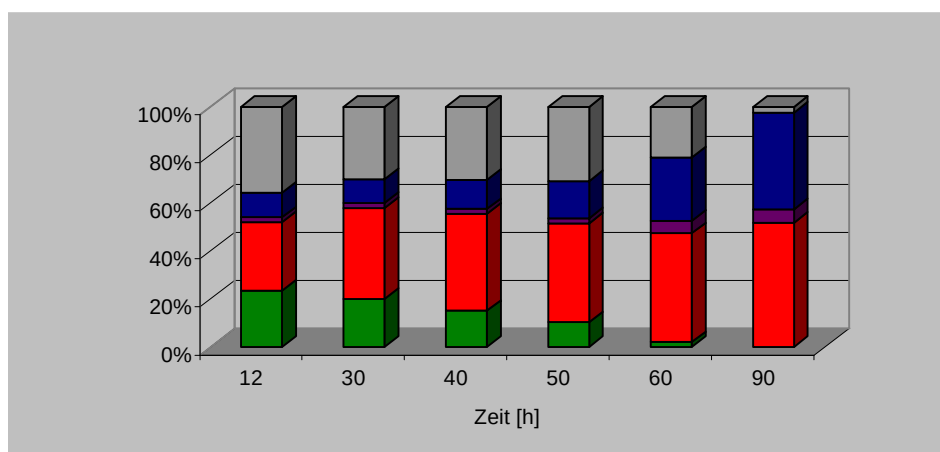


Abbildung 34. ^{31}P -NMR-spektroskopische Reaktionsverfolgung der Umsetzung von **15** mit **119** in Diethylether (zur Farbkodierung siehe Schema 104).

Am Anfang der Reaktion bildete sich zuerst **242**, wobei jedoch der prozentuale Produktanteil dann wieder abnahm, so dass **242** nach 90 Stunden in der Reaktionslösung nicht mehr detektierbar war. Stattdessen wurden **243** und **245** als Hauptprodukte detektiert. Leider scheiterten Versuche, die zwei Verbindungen zu isolieren, da sich **243** und **245** während der Säulenchromatographie zersetzten.

In C_6D_6 wurde **244** nach 40 Stunden als Hauptprodukt gebildet (Abbildung 35). Auch hier scheiterten die Versuche **244** zu isolieren.

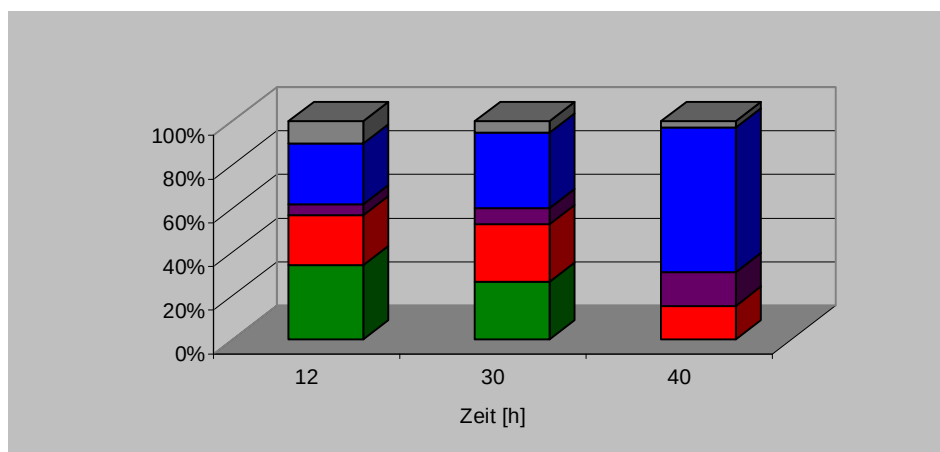
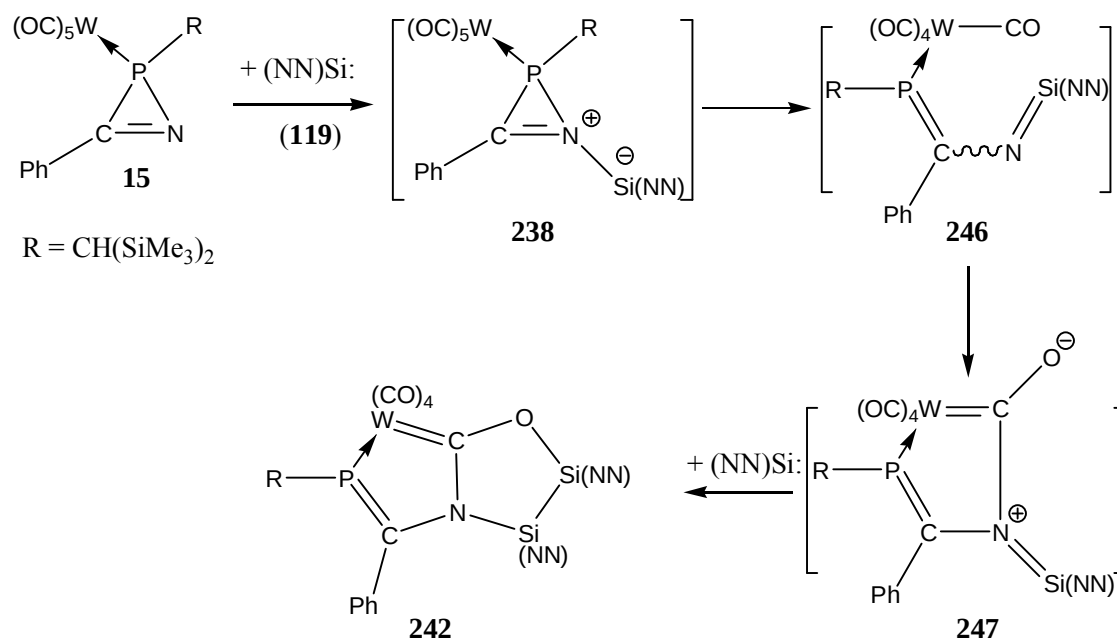


Abbildung 35. ^{31}P -NMR-spektroskopische Reaktionsverfolgung bei der Umsetzung von **15** mit **119** in C_6D_6 bei Raumtemperatur (zur Farbkodierung siehe Schema 104).

Wie der Bildungsmechanismus von **242** im Einzelnen aussieht, konnte nicht geklärt werden. Da jedoch die Produktanteile von **243**, **244** und **245** in der Reaktionslösung zu Ungunsten von **242** zunehmen, kann man behaupten, dass diese drei Verbindungen Folgeprodukte von **242** sind.



Schema 106. Vorschlag zur Bildung von Komplex **242**.

Der Komplex **242** weist im ^{31}P -NMR-Spektrum eine Resonanz bei 191.4 ppm ($^1J_{\text{W,P}} = 270.8$ Hz) auf, die im erwarteten Bereich für Phosphaalkenkomplexe liegt. Im ^{13}C -NMR-Spektrum wurde nur eine Resonanz für die zwei Trimethylsilylgruppen beobachtet (δ 1.3 ppm), was sich auch im ^{29}Si -NMR-Spektrum entsprechend bestätigte (δ 3.6 ppm, $^2J_{\text{P,Si}} = 5.9$ Hz). Zwei weitere Resonanzen im Hochfeldbereich des ^{29}Si -NMR-Spektrums wurden den zwei Ring-Siliziumatomen (δ -30.7 ppm, $^3J_{\text{P,Si}} = 8.8$ Hz, CNSi und -35.3 ppm COSi) zugeordnet. Das Carbenkohlenstoffatom zeigte im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum eine Resonanz bei 256.7 ppm mit einem $^{2+3}J_{\text{P,C}}$ -Kopplungskonstantenbetrag von 9.0 Hz. Ein breites Signal bei 205.7 ppm wurde den Carbonylgruppen zugeordnet.

Die Molekülstruktur von **242** wurde durch röntgenographische Untersuchungen an einem Einkristall bestätigt (Abbildung 36).

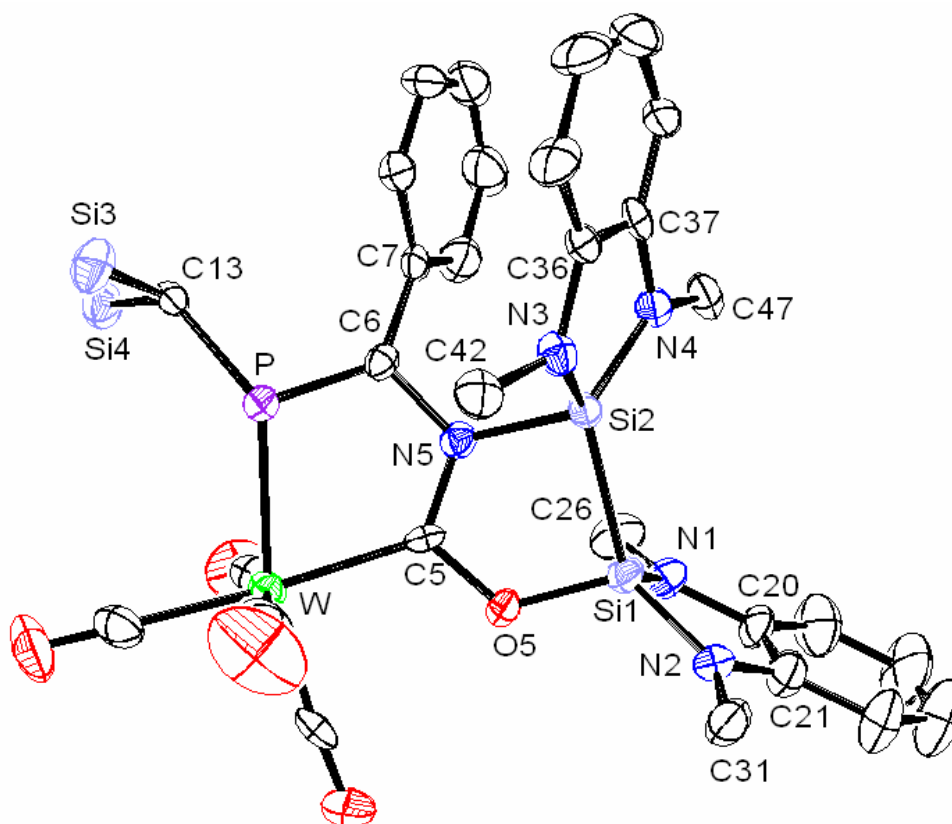


Abbildung 36. Reduzierte Molekülstruktur von **242** im Kristall. (Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; alle H-Atome und die Substituenten an Si(3), Si(4), C(26), C(31), C(42) und C(47) wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: W-C(5) 2.169(6), P-C(6) 1.689(6), W-P 2.4392(16), O(5)-C(5) 1.381(6), N(5)-C(5) 1.366(7), Si(2)-N(5) 1.843(5), Si(1)-Si(2) 2.344(2), C(5)-W-P 74.00(14), O(5)-Si(1)-Si(2) 89.36(15), N(5)-Si(2)-Si(1) 84.18(15), C(5)-O(5)-Si(1) 123.8(4), P-C(6)-N(5)-Si(2) -141.9, $\Sigma\angle P$ 358.01.

Die Struktur von **242** zeigt zwei entlang der C(5)-N(5)-Achse verknüpfte fünfgliedrige Ringe. Der N(5)-C(5)-O(5)-Si(1)-Si(2)-Ring zeigt eine Briefumschlag-Konformation, wobei das Si(2)-Atom aus der N(5)C(5)O(5)Si(1)-Ebene hervortritt (N(5)-C(5)-O(5)-Si(1)-Torsionswinkel 2.9°). Der zweite fünfgliedrige Ring zeigt ebenfalls eine Briefumschlag-Konformation mit dem Phosphoratom außerhalb der W-C(5)-N(5)-C(6)-Ebene (W-C(5)-N(5)-C(6)-Torsionswinkel -1.8°). Erwähnenswert ist auch die planare Anordnung der W-, C(5)-, O(5)- und Si(1)-Atome (Torsionswinkel 179.2°, Abbildung 36).

Der W-C(5)-Bindungsabstand zeigt mit 2.169 Å den Wert einer typischen M=C-Bindung von Fischer-Carbenkomplexen.¹⁵¹ Als Vergleichsverbindungen können hier die Wolframcarbenkomplexe **248**¹⁵² und **249**¹⁵³ (Abbildung 37) betrachtet werden, die M=C-Bindungslängen von 2.131 (**248**) und 2.206 (**249**) Å aufweisen.

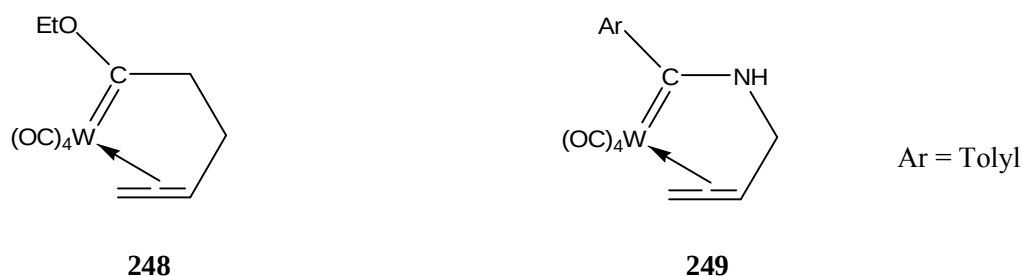


Abbildung 37. Beispiele von intra-chelatisierten Wolframcarbenkomplexen.^{152,153}

Letztlich sei auch die fast koplanare Anordnung der C-Phenylgruppe mit dem Phenylring einer Silyleneinheit von Si(2) erwähnt (Abbildung 36).

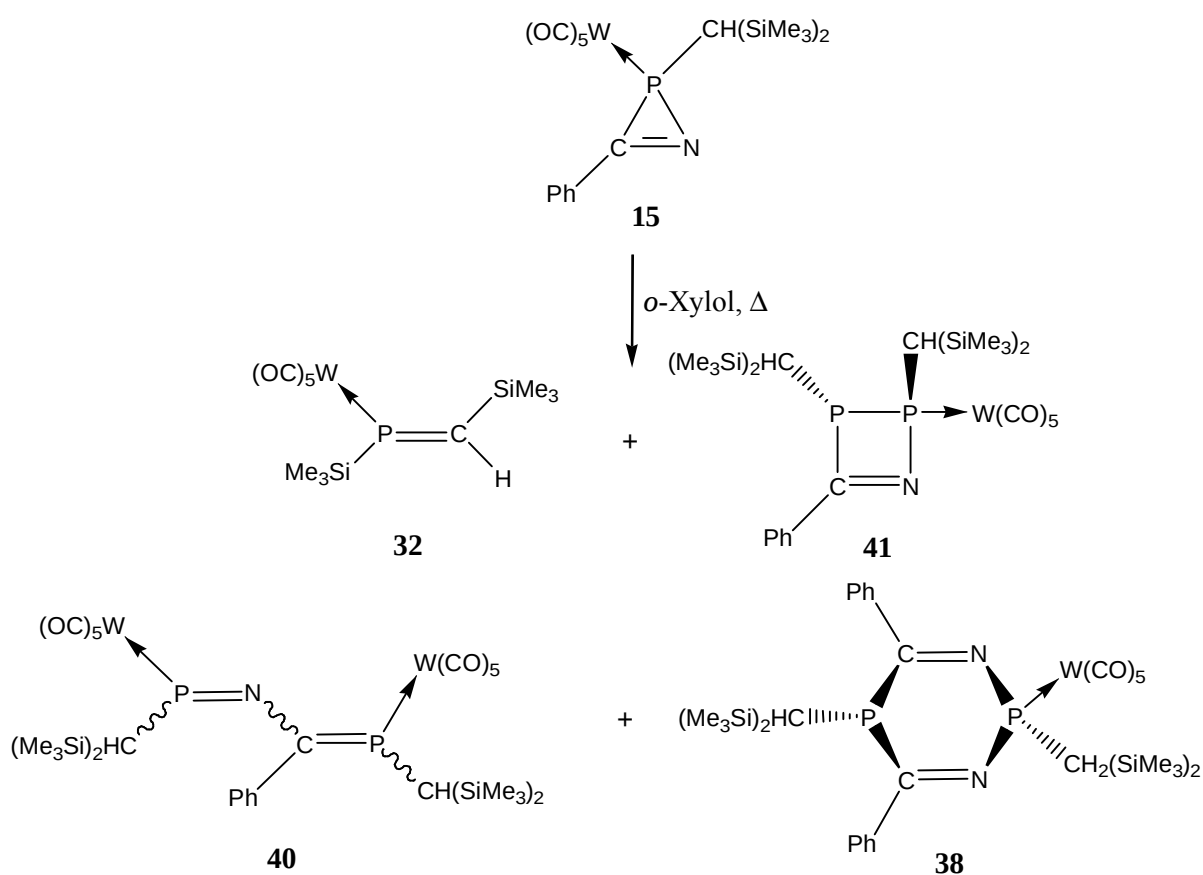
¹⁵¹ K. H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreissl, U. Schubert, K. Weiss, *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim, Deerfield, Basel, 1983.

¹⁵² C. A. Toledano, J. Levisalles, M. Rudler, H. Rudler, J.-C. Daran, Y. Jeannin, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 228, C7.

¹⁵³ C. P. Casey, A. J. Shusterman, N. W. Vollendorf, K. J. Haller, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 2417.

4. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden im ersten Teil (siehe Kapitel 3.1) systematische Untersuchungen zur thermischen Belastung von Lösungen des 2*H*-Azaphosphirenkomplexes **15** in Abwesenheit von Abfangreagenzien durchgeführt. Es zeigte sich, dass sich in allen Fällen der *P*-silylierte η^1 -Phosphaalkenkomplex **32**, der 2,3-Dihydro-1,2,3-azadiphosphetkomplex **41**, der 2,5-Dihydro-1,3,2,5-diazadiphosphininkomplex **38** und der dinukleare 2-Aza-1,4-diphosphabutadienkomplex **40** bildeten (Schema 107) (siehe Kapitel 3.1.2).

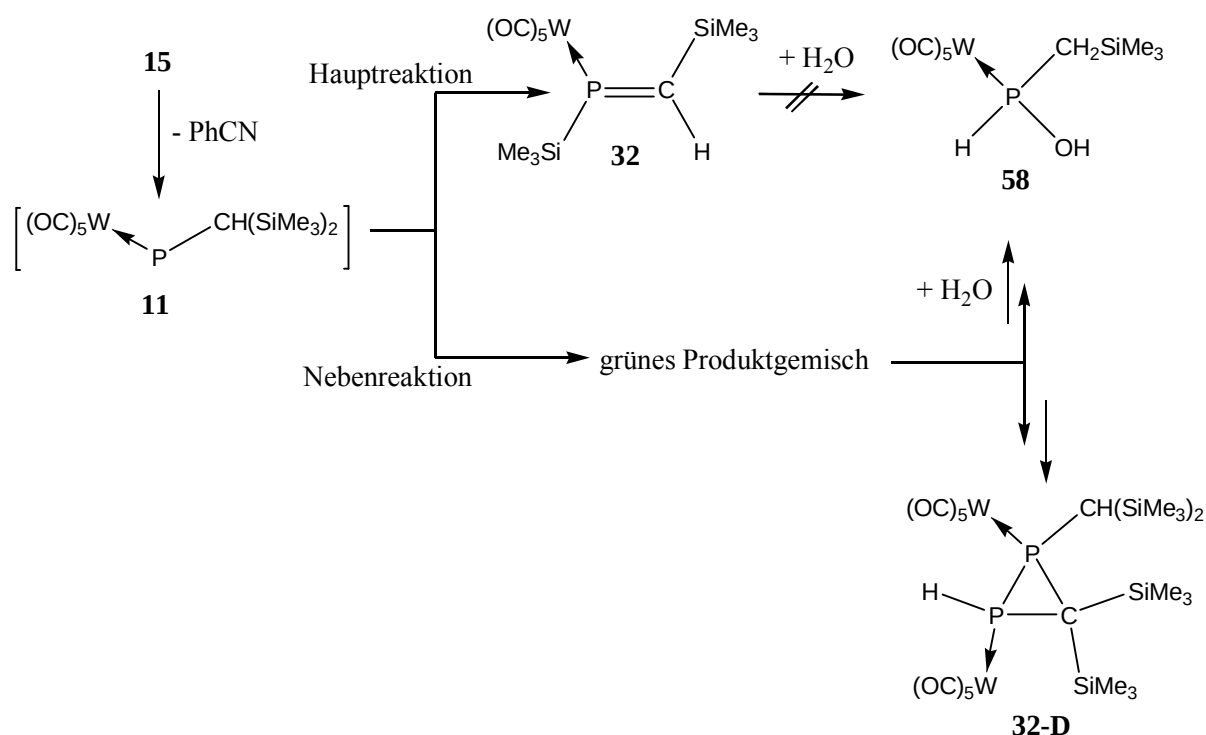


Schema 107. Produkte der Thermolyse von **15** in Abwesenheit von Abfangreagenzien.

Hierbei konnte jede der Verbindungen, mit Ausnahme von **40**, durch gezielte Einstellung der Thermolysebedingungen als jeweiliges Hauptprodukt dargestellt und isoliert werden. So war z. B. **32** nur in sehr verdünnten Lösungen von **15**, hohen Temperaturen und kurzen Reaktionszeiten,

anzureichern. Im Unterschied dazu konnten konzentrierte Lösungen von **15**, niedrigere Temperaturen und längere Reaktionszeiten für die gezielte Bildung von **38** und **41** genutzt werden.

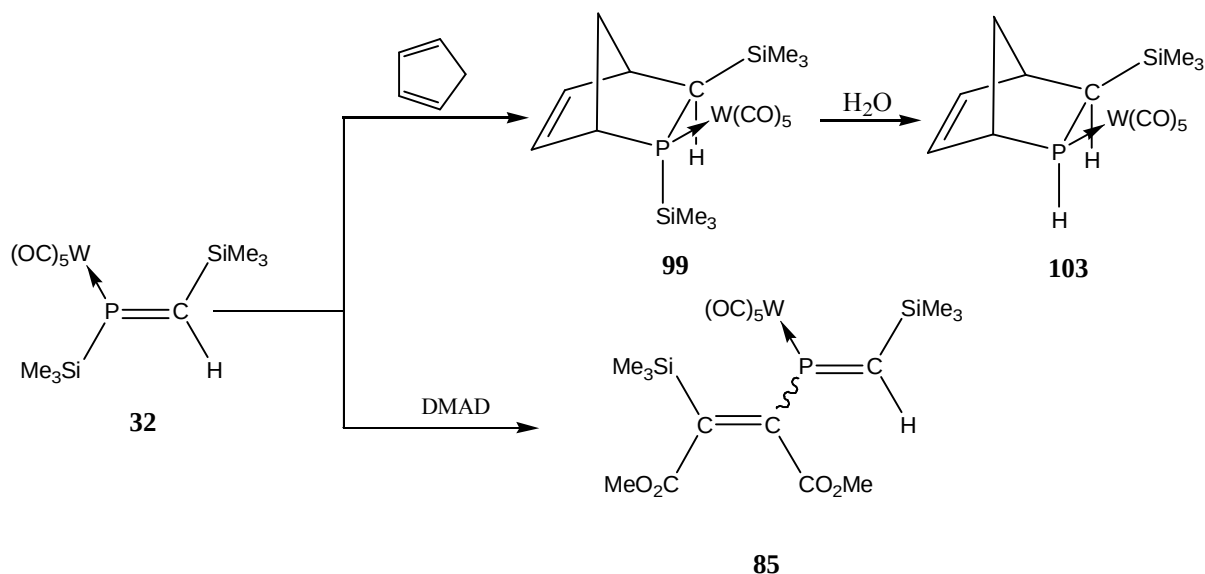
Mit der Isolierung des *P*-silylierten η^1 -Phosphaalkenkomplexes **32** gelang es eine in der Phosphororganischen Chemie präzedenzlose Umlagerung, die formale 1,2-Silylwanderung zu einem elektronen-defizitären, niederkoordinierten Phosphorzentrum nachzuweisen (Schema 108). Bei der Aufarbeitung von **32** wurde zusätzlich ein Produktgemisch mit auffallend grüner Farbe erhalten, dessen Zusammensetzung jedoch durch analytische Untersuchungen leider nicht vollständig ermittelt werden konnte. Der dinukleare Diphosphirankomplex **32-D** konnte mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie als eine Hauptkomponente dieses Gemisches plausibel gemacht werden. Weiterhin konnte durch Hydrolyse des grünen Produktgemisches der Trimethylsilylmethyl-(hydroxy)phosphankomplex **58** isoliert werden.



Schema 108. Reaktionsverlauf der thermischen Zersetzung von Komplex **15** in verdünnter Lösung.

Komplex **32** zeigte gegenüber Cyclopentadien das typische Reaktionsverhalten für Phosphaalkene, d.h. es erfolgte eine stereoselektive [4+2]-Cycloaddition unter Bildung des 2-Phosphanorbornenkomplexes **99** (Schema 109). Dieser ist sehr Hydrolyse-empfindlich und

reagierte während der Chromatographie zur korrespondierenden *P*-H-substituierten Verbindung **103**; Komplexe **99** und **103** wurden rein isoliert durch die gängigen Methoden charakterisiert.



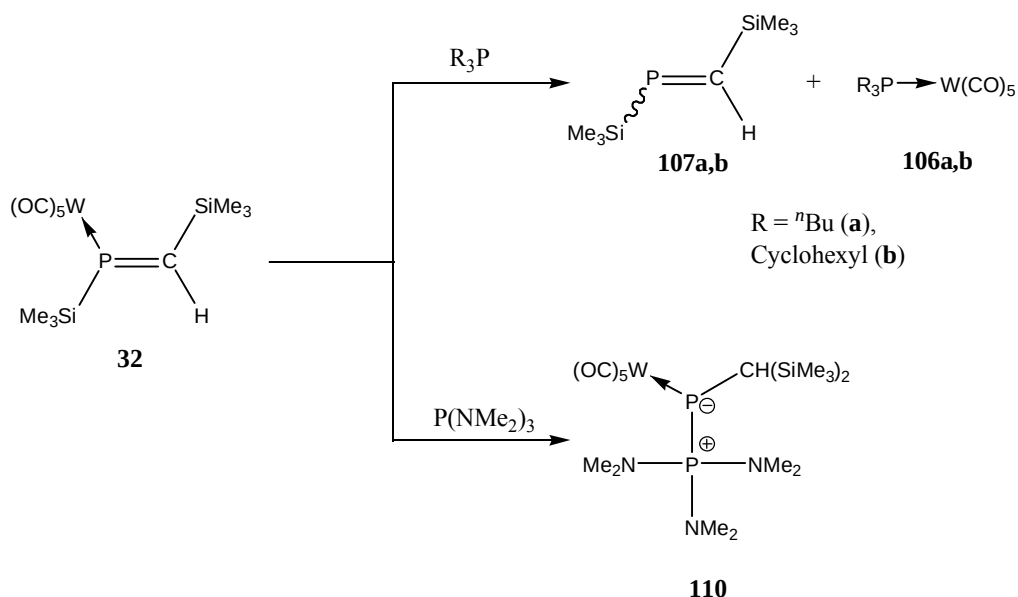
Schema 109. Reaktivität von **32** gegenüber Cyclopentadien und DMAD.

Die Reaktion von **32** mit DMAD verlief unter milden Bedingungen ebenfalls selektiv, d. h. also unter formaler Insertion von DMAD in die P-Si-Bindung von **32** zum 2-Phosphabutadienkomplex **85** (Schema 109). Komplex **85** wurde konstitutionell abgesichert, wenngleich die Stereochemie nicht vollständig geklärt wurde.

Da die Untersuchungen der Thermolyse von **15** erste Hinweise geliefert hatten, dass die Komplexe **38** und **41** Folgeprodukte des *P*-silylierten η^1 -Phosphaalkenkomplexes **32** sein könnten, d. h. Folgeprodukte einer vorangegangenen Donor-induzierten 1,2-(P→C)-Silylwanderung in **32**, wurde entschieden, die Reaktivität von **32** gegenüber anderen Donoren, wie z. B. tertiären Phosphanen, zu untersuchen (Schema 110).

Überraschenderweise wurden hierbei konkurrierende Reaktionspfade beobachtet. Während Trialkyl- und Triarylphosphane als Dekomplexierungsreagenzien gegenüber **32** fungierten, d. h. die entsprechenden Phosphankomplexe **106a,b** und vermutlich die freien Phosphaalkene **107a,b** gebildet wurden, nahm die Reaktion von **32** mit Tris(dimethylamino)phosphan einen völlig anderen Verlauf. Hier kommt es vermutlich primär zu einem nukleophilen Angriff des basischen Phosphans am Phosphorzentrum von **32** unter Bildung eines zwitterionischen Intermediates,

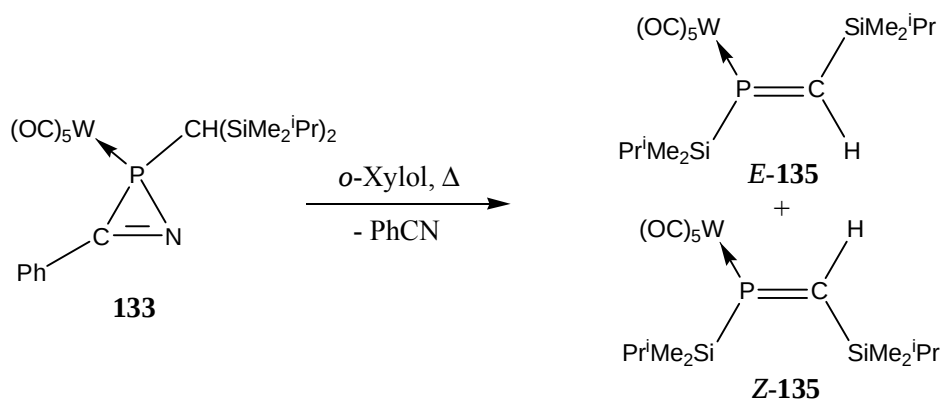
welches *via* 1,2-(P→C)-Silatropie in den Phosphoranylidenphosphankomplex **110** umlagert. Dieser konnte anhand seiner charakteristischen ^{31}P -NMR-Daten und durch Datenvergleich mit bekannten Verbindungen dieses Typs in Lösung identifiziert, jedoch nicht mittels Chromatographie isoliert werden.



Schema 110. Reaktivität von **32** gegenüber unterschiedlichen Phosphanen.

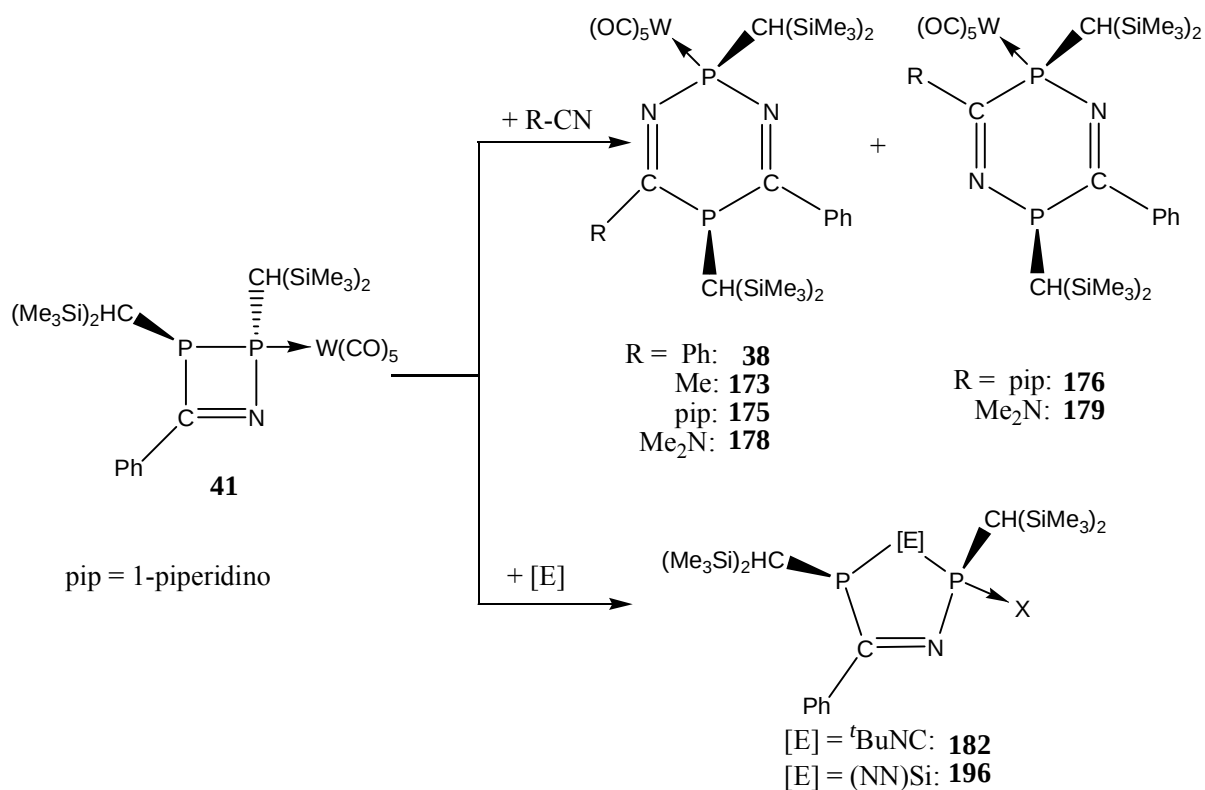
Weiterhin zeigten Untersuchungen zur Reaktivität von **32** gegenüber dem Silylen **119**, dass der η^1 -*E*-Phosphaalkenkomplex **32** auch eine [2+1]-Cycloaddition eingehen kann. Es wurden auch erste Hinweise auf die Bildung des Silaphosphenkomplexes **121** erhalten (siehe Kapitel 3.2.4.6.2, Schema 58).

Da die Ursache der begünstigten Bildung des *E*-Isomers des Phosphaalkenliganden in **32** nicht ermittelt werden konnte, wurden weitere Untersuchungen an einem sterisch modifizierten Edukt, d.h. dem *P*-Bis(dimethylisopropylsilyl)methyl-substituierten 2*H*-Azaphosphirenkomplex **133**, durchgeführt. Dieser wurde hierzu erstmalig synthetisiert und unter den gleichen Reaktionsbedingungen in Lösung thermolysiert. Überraschenderweise wurde in diesem Fall die Bildung der beiden isomeren Phosphaalkenkomplexe *E*-**135** und *Z*-**135** festgestellt (Schema 111).



Schema 111. Thermolyse von **133** in verdünnter Lösung und in Abwesenheit von Abfangreagenzien.

Da in dieser Arbeit auch erstmalig der 2,3-Dihydro-1,2,3-azadiphosphetkomplex **41** charakterisiert werden konnte, wurden auch an **41** erste Reaktivitätsstudien durchgeführt. Hierbei konzentrierten sich die Untersuchungen auf Reaktionen mit Nitrilen, Isonitrilen und Silylenen, da bevorzugt Ringerweiterungsreaktionen von Interesse waren. (Schema 112).



Schema 112. Reaktionen von **41** mit verschiedenen π -Systemen.

Mit Carbonitrilen wie Benzo- und Acetonitril reagierte der 2,3-Dihydro-1,2,3-azadiphosphetkomplex **41** glatt zu den 2,5-Dihydro-1,3,2,5-diazadiphosphinikkomplexen **38** und **173** (Schema 112). Wurde jedoch **41** mit aminosubstituierten Nitrilen (wie 1-Piperidinonitril oder Dimethylcyanamid) umgesetzt, so bildeten sich neben den Komplexen **175** und **178** auch die entsprechenden Regioisomere **176** und **179** (Schema 112). Eine Erklärung für diese Abnahme der Selektivität in diesen Fällen wurde nicht gefunden.

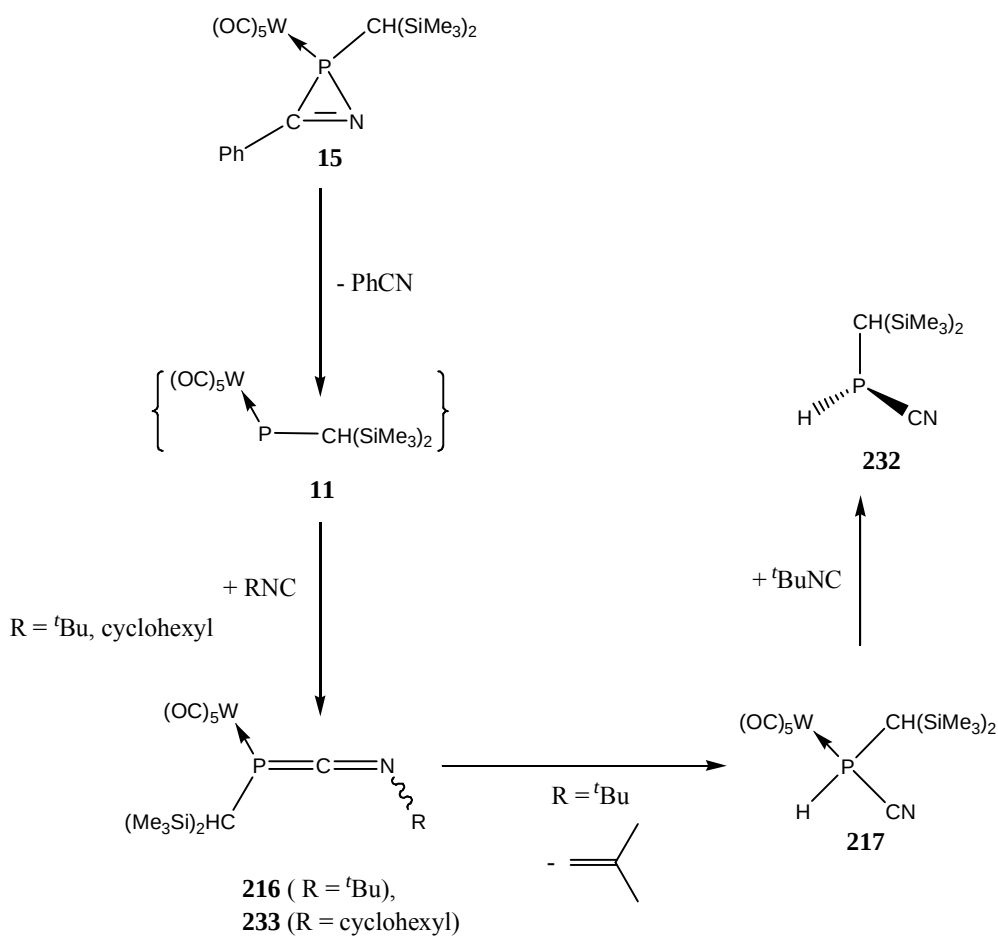
tert-Butylisonitril und das Silylen **119** gehen ebenfalls Insertion in die P-P-Bindung von **41** ein, wodurch in diesem Fall die neuartigen fünfgliedrigen Heterocyclenkomplexe **182** und **196** gewonnen und strukturell abgesichert werden konnten (Schema 112).

Diese Ergebnisse lassen bereits jetzt vermuten, dass der 2,3-Dihydro-1,2,3-azadiphosphet-Komplex **41** ein wichtiger Synthesebaustein in der heterocyclischen Phosphororganischen Chemie werden könnte.

Im dritten Teil der Arbeit wurde exemplarisch die Reaktion von Komplex **15** mit Isonitrilen und dem Silylen **119** in Lösung untersucht.

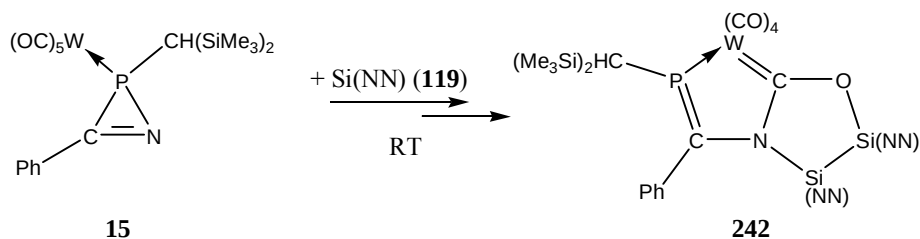
Die photochemische und auch thermische Reaktion von Komplex **15** mit Isonitrilen ergab die ersten η^1 -1,3-Azaphosphaallenkomplexe **216** und **233** (Schema 113). Der *N-tert*-butyl-substituierte η^1 -1,3-Azaphosphaallenkomplex **216** war jedoch in Lösung nicht stabil und zersetzte sich unter Abspaltung von Isobuten zu dem sekundären Cyanophosphankomplex **217**. Dieser Reaktionsverlauf wurde auch dann beobachtet, wenn man Komplex **15** mit *tert*-Butylisonitril bei Raumtemperatur (!) umsetzte, was besondere Beachtung findet. Während dieser ungewöhnliche ω -H-Transfer keine Präzedenz in der 1,3-Azaphosphaallen-Chemie besitzt, wurde eine verwandte Reaktion kürzlich im Falle eines Silylen-Isonitril-Adduktes beobachtet.¹⁴² Die weitere thermische Umsetzung von **217** mit *tert*-Butylisonitril führte zu dem sekundären Cyanophosphan **232** (Schema 113).

Zwar war der η^1 -1,3-Azaphosphaallenkomplex **233** im Unterschied zu **216** im Hinblick auf dem H-Transfer stabil, jedoch wurde hier die Bildung des Diphosphenkomplexes **39** (Kapitel 3.4.3, Schema 101) als Nebenprodukt der Reaktion beobachtet.



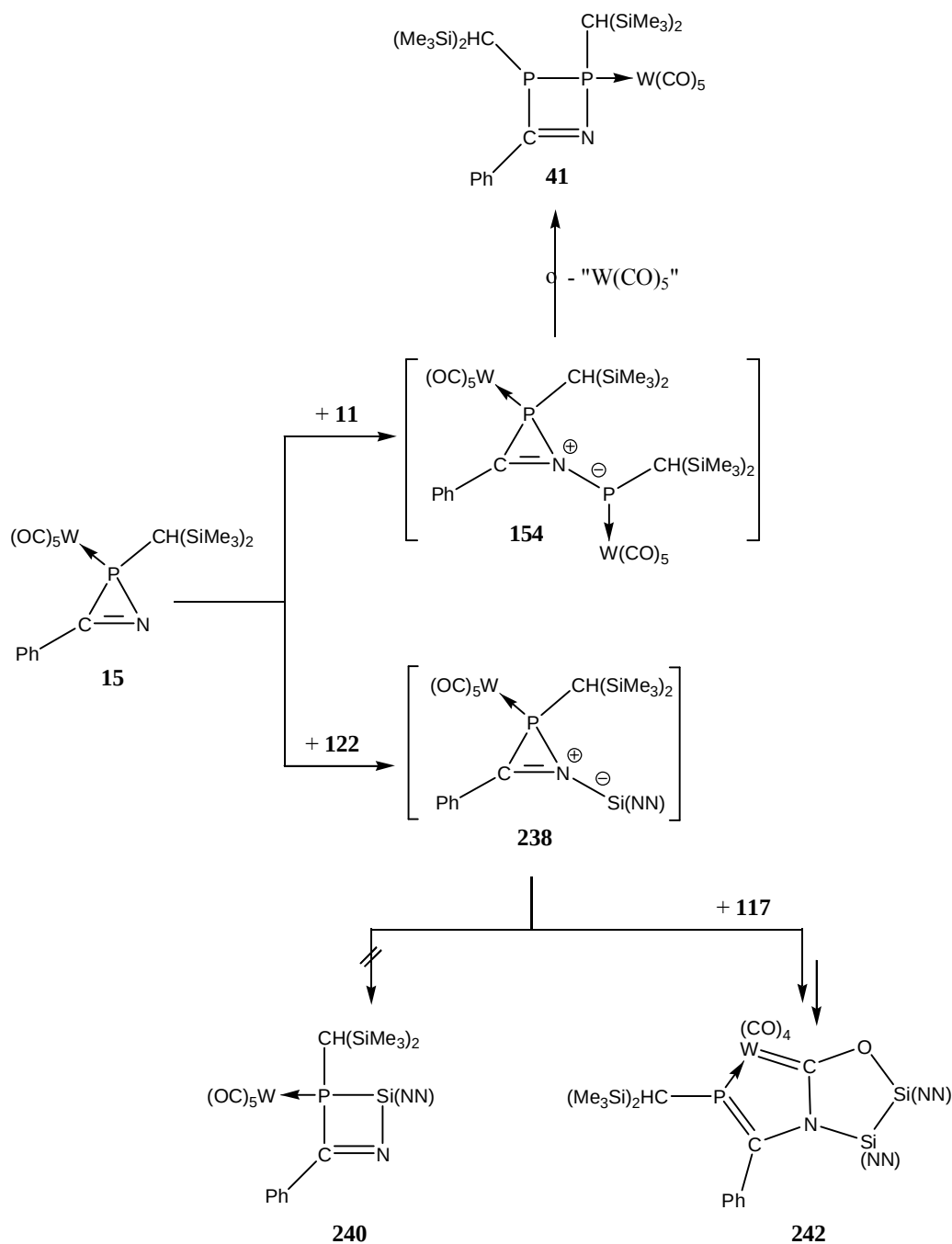
Schema 113. Reaktivität von **15** gegenüber Isonitrilen.

Der Komplex **15** zeigte ein stark solvens-abhängiges Reaktionsverhalten gegenüber dem Silylen **119**. In apolaren Lösungsmitteln und bei Raumtemperatur ergab die Umsetzung den neuartigen bicyclischen Carben-Metallkomplex **242** auf einem nicht geklärten Weg (Schema 114).



Schema 114. Reaktivität von **15** gegenüber dem Silylen **119** bei Raumtemperatur.

Hierzu wurde ein Erklärungsmodell entwickelt, welches sich auf die primäre Bildung eines Lewis Säure/Base-Adduktes des Silylens **119** mit dem 2*H*-Azaphosphirenkomplex **15** gründet (**238**, Kapitel 3.5.2, Schema 115). Während **238** eine mehrstufige komplizierte Folgereaktion zum Endprodukt **242** zeigt, findet im Falle von **154** eine Ringerweiterung zum **41**. Die Konstitution beider Endprodukte konnten röntgenstrukturanalytisch abgesichert werden (Schema 115).



Schema 115. Gegenüberstellung der postulierten Intermediate (**154** und **238**) der Reaktionen von Komplex **15** mit dem *in situ* erzeugten Phosphinidenkomplex **11** bzw. mit dem kinetisch stabilen Silylen **119** und die nachfolgende Produktbildung.

5. Experimenteller Teil

5.1 Allgemeine Arbeitsbedingungen

5.1.1 Arbeitstechniken

Die im Folgenden beschriebenen Synthesen wurden in DURAN-Glasapparaturen unter weitgehendem Sauerstoff- und Feuchtigkeitsausschluss (Schlenktechnik) durchgeführt. Bei allen Umsetzungen wurde nachgereinigtes Argon (bzw. Stickstoff) verwendet (beheizter BTS-Katalysator, 100-130 °C, BASF AG; anschließende Trocknung mit Phosphorpentoxid und Silicagel). Alle Glasapparaturen wurden vor dem Gebrauch evakuiert, ausgeheizt (Heißluftgebläse) und mit dem Inertgas befüllt. Alle verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden getrocknet¹⁵⁴ und über Natriumdraht oder Calciumhydrid in Braunglasflaschen unter Inertgasatmosphäre gelagert.

Reaktionsverfolgung wurde mittels dünnschichtchromatographischen Methoden und ³¹P-NMR-Spektroskopie durchgeführt.

Die Produkttrennung erfolgte meistens durch Tieftemperatur-Säulenchromatographie an neutralem Kieselgel (*Merck* 60-200 bzw. *Merck* 60-200 silanisiert im Falle von **32**) oder neutralem Aluminiumoxid. Die meistens notwendige Kühlung der Säule wurde durch einen Kühlmantel, der an einen Kryostaten angeschlossen wurde, erreicht. Als Kühlmittel wurde technisches Ethanol verwendet. In den folgenden Versuchsvorschriften sind die stationäre Phase (Material, Volumen in Länge (cm) x Durchmesser (cm)), die Temperatur und das verwendete Eluens (Zusammensetzung, verwendetes Volumen) angegeben.

¹⁵⁴ a) Autorenkollektiv, *Organikum*, 16. Auflage, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1986; b) D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, D. R. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, Pergamon Press, Oxford, 1988.

5.12 Mess- und Analysemethoden

5.121 Schmelzpunktbestimmungen

Die Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte wurden mit einer Schmelzpunktbestimmungsapparatur *Büchi* 530 bestimmt. Die Messungen erfolgten in abgeschmolzenen Kapillaren; die ermittelten Werte sind unkorrigiert.

5.122 Elementaranalysen

Die CHN-Elementaranalysen sind im Analysenlabor des Institutes für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Braunschweig und des Institutes für Organische Chemie der Universität Bonn durchgeführt worden. Als Geräte wurden Gaschromatographen der Firma *Carlo Erba* (Modell 1106) oder der Firma *Elementa* (Typ VarioEL) eingesetzt worden. Angegeben wird der Mittelwert von zwei oder drei unabhängigen Messungen; hierbei beträgt die Abweichung zwischen den Messwerten immer weniger als 3%.

5.123 IR-Spektroskopie

Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte an einem FT-IR 165 der Firma *Biorad* (Institut für Anorganische und Analytische Chemie, TU Braunschweig) und an einem FT-IR 1600 der Firma *Perkin-Elmer* (Institut für Organische Chemie, Universität Bonn). Feststoffe wurden als KBr-Presslinge und Öle als Filme oder Lösungen vermessen.

5.124 Massenspektrometrie

Die Massenspektren wurden mit einem Spektrometer des Typs Finnigan MAT 8430 (Institut für Anorganische und Analytische Chemie, TU Braunschweig) und einem Spektrometer des Typs Kratos MS 50 (Zentralanalytik der Chemischen Institute, Universität Bonn) aufgenommen. Als Ionisierungsmethoden wurden meistens Elektronenstoßionisation (EI, 70 eV) und Chemische

Ionisation (Cl, NH₃) eingesetzt. Für die FAB-massenspektrometrischen Bestimmungen wurde *m*-Nitrobenzylalkohol (*m*NBA) als Matrix und Xenon als Stoßgas benutzt.

Bei Verbindungen, die nicht nur Reinelemente enthalten, bezieht sich die angegebene Massenzahl immer auf die Summe der Kombination der Isotope der Elemente mit der jeweils größten relativen Häufigkeit. Die detektierten Ionen werden an Hand des Masse-Ladungs-Quotienten m/z , die relative Intensität (Prozente) sowie durch einen Konstitutionsvorschlag (oder Summenformel) beschrieben. Der Konstitutionsvorschlag basiert in vielen Fällen auf dem Isotopenmuster und Plausibilitätsüberlegungen. Es werden ausschließlich die Molekül- und Basisionen sowie die Fragmentionen der Hauptfragmentierungswege angegeben.

5.1.25 Kristallstrukturanalyse

Die kristallographischen Untersuchungen wurden mit einem Vierkreisdiffraktometer Siemens P4 (mit einem LT-2 Tieftemperaturaufsatz) oder mit einem Stoe STADI-4 (Institut für Anorganische und Analytische Chemie, TU Braunschweig) und mit einem Nonius KappaCCD-Diffraktometer oder einem Nonius MACH3-Diffraktometer durchgeführt (Institut für Anorganische Chemie, Universität Bonn). Die Datenauswertung erfolgte mittels der Programme SHELXS-86 oder SHLEXL-94.

5.1.26 NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektren wurden auf einem Spektrometer AC 200 der Firma Bruker (³¹P 81.0 MHz, ¹³C 50.3 MHz und ¹H 200.1 MHz) (Institut für Anorganische und Analytische Chemie, TU Braunschweig) und auf einem AX 300 der Firma *Bruker* (³¹P 121.5 MHz, ¹³C 75.0 MHz und ¹H 300.1 MHz) (Zentralanalytik der Chemischen Institute, Universität Bonn) aufgenommen. Die NMR-Spektren von **242** wurden auf einen AMX-500 (¹H 500 MHz, ¹³C 125.76 MHz, ²⁹Si 99.3 MHz) und auf einen 300-DPX Gerät (³¹P 121.51 MHz) aufgenommen. Soweit nicht Anderes vermerkt, wurden die Spektren bei Raumtemperatur aufgenommen. Chemische Verschiebungen (δ) sind in ppm und Kopplungskonstanten (J) in Hertz (Hz) angegeben. Nur Kopplungskonstantenbeträge sind angegeben. Als deuterierte Lösungsmittel sind C₆D₆, C₆D₅CD₃ (Toluol-d₈), CDCl₃, CD₂Cl₂, CD₃CN und C₄H₈O (THF-d₈) benutzt worden. Die

Restprotonensignale dienten als interne Standards, die entweder auf Tetramethylsilan (^1H , ^{13}C , ^{29}Si) oder 85% H_3PO_4 (^{31}P) umgerechnet wurden.

Bei der Angabe der Datensätze im folgenden Kapitel werden folgende Abkürzungen verwendet: s (Singulett), s_{sat} (Singulett mit Satelliten), br (breit), d (Dublett), d_{sat} (Dublett mit Satelliten), t (Triplett), q (Quartett), pd (Pseudodublett), pt (Pseudotriplett) und m_c (zentriertes Multiplett). Hierbei sollen s_{sat} und d_{sat} die Multiplizität eines durch Überlagerung von Resonanzsignalen der Isotopomere einer chemischen Verbindung entstandenen Gesamtsignals beschreiben.

5.13. Verwendete(käufliche) Chemikalien

- Methyllithium, 1.6 M Hexanlösung, Aldrich
- *n*-Butyllithium, 1.6 M Hexanlösung, Aldrich
- *tert*-Butyllithium, 1.5 M Pentanlösung, Aldrich
- Brombenzol, Aldrich
- Wolframhexacarbonyl, Aldrich
- Bortrifluoridetherat, Acros
- Tris(*n*-butyl)phosphan, Acros
- Tricyclohexylphosphan, Acros
- Triphenylphosphan, Acros
- Tris(dimethylamino)phosphan, Aldrich
- Natriumhydrid, Merck
- Chlortrimethylsilan, Aldrich
- Chlortriphenylsilan, Merck
- Epichlorhydrin, Aldrich
- Ammoniak, PraxAir
- Triethylamin, Aldrich
- Acetylendicarbonsäuredimethylester, Merck
- Cyclopentadien, Acros
- Benzonitril, Merck
- 1-Piperidinonitril, Merck
- Acetonitril, Merck
- *tert*-Butylisocyanid, Merck
- Cyclohexylisocyanid, Merck
- Ethylenbis(diphenylphosphan), Aldrich

5.14 Nach Literaturvorschriften synthetisierte Verbindungen

- Triethyloxoniumtetrafluoroborat¹⁵⁵
- {[Amino(phenyl)carben]pentacarbonyl-wolfram(0)}¹⁵⁶
- [Bis(trimethylsilyl)methylen]chlorphosphan¹⁵⁷
- {Pentacarbonyl[2-bis(trimethylsilyl)-methyl-3-phenyl-2*H*-azaphosphiren-*kP*]wolfram(0)}^{38a}

Das Silylen **119**¹⁰² wurde im Rahmen einer Kooperation von Frau Dr. B. Gehrhus (University of Sussex) zur Verfügung gestellt. Ebenso wurde das Bis(dimethylisopropyl)-methylenchlorphosphan **132**¹⁰⁶ im Rahmen einer Kooperation von Frau D. Bugnariu (TU Braunschweig, Arbeitskreis Prof. Dr. W. W. du Mont) dankenswerterweise zur Verfügung gestellt.

5.15 Entsorgung

Die Entsorgung der Chemikalien wurde nach gültigen Rechtsvorschriften (gemäß der Gefahrstoffverordnung) unter dem Laborabzug und mit entsprechender Schutzkleidung durchgeführt.

Die Lösungsmittel wurden, wenn sie nicht destillativ gereinigt oder getrennt werden konnten, in speziellen Behältern gesammelt und der Entsorgung zugeführt. Schwermetalle wurden in die Oxide bzw. Sulfide überführt und nach Trocknung den Feststoffabfällen zur getrennten Entsorgung zugeführt. Den Schwermetallabfällen wurde auch das verbrauchte Kieselgel und Aluminiumoxid zugeführt. Rückstände von Alkalimetallen wurden mit Isopropanol in die Isopropanolate überführt, die Lösungen neutralisiert, eingeeengt, und die Feststoffe als organische Salze gesammelt und der Entsorgung übergeben.

¹⁵⁵ H. Meerwein, G. Hinz, P. Hofmann, E. Kroning, E. Pfeil, *J. prakt. Chem.* **1937**, 147, 257.

¹⁵⁶ G. M. Bodner, S. B. Kahl, K. Bork, B. N. Storhoff, J. E. Wuller, L. J. Todd, *Inorg. Chem.* **1973**, 12, 1071.

¹⁵⁷ a) R. Appel, A. Westerhaus, *Tetrahedron Lett.* **1981**, 22, 2159;) K. Issleib, M. Schmidt, C. Wirkner, *Z. Chem.* **1981**, 21, 357.

52 Beschreibung der Experimente und Analyse der Produkte

5.2.1. η^1 -{*E*-[1,2-Bis(trimethylsilyl)methylenphosphan-*kP*]pentacarbonylwolfram(0)}

(32)

In einem Schlenkrohr wurden 307 mg (0.5 mmol) 2*H*-Azaphosphirenkomplex **15** in 6.1 mL *o*-Xylol gelöst. Die klare hellgelbe Lösung wurde anschließend 10 Minuten bei 110 °C erhitzt, wobei sich die Lösung dunkelgrün färbte. Nach dem Einengen der Reaktionslösung (Hochvakuum, Eisbad!) wurde der dunkelgrüne ölige Rückstand säulenchromatographisch aufgearbeitet (Stationäre Phase: Kieselgel/silanisiertes Kieselgel 1/5; 3 x 15 cm; -50 °C; *n*-Pentan). Hierbei war besonders wichtig, dass am Anfang langsam eluiert wurde (ca. 1 Tropfen/Sekunde). So wurde in der ersten Fraktion (150 mL *n*-Pentan) der Diphosphenkomplex **39**¹²⁶ als Hauptprodukt erhalten und spektroskopisch eindeutig identifiziert. Die zweite und dritte Fraktion wurden durch deutlich rascheres Eluieren erhalten (ca. 3 Tropfen/Sekunde).

Nach dem Einengen der zweiten Fraktion (250 mL *n*-Pentan) wurde der Komplex **32** als blass oranger Feststoff erhalten. Ausbeute 165 mg (max. 66%), Schmelzpunkt ca. 45 °C.

32: ¹H-NMR (C₆D₆, 300.1 MHz): δ -0.01 (d, 9H, ³J_{P,H} = 5.7 Hz, *P*-SiMe₃), 0.15 (s, 9H, SiMe₃), 9.62 (d, 1H, ²J_{P,H} = 31.8 Hz, ³J_{W,H} = 9.5 Hz, PCH).

¹H-NMR (THF-*d*⁸, 300.1 MHz): δ 0.14 (s, 9H, SiMe₃), 0.28 (d, 9H, ³J_{P,H} = 5.7 Hz, *P*-SiMe₃), 9.80 (d, 1H, ²J_{P,H} = 32.0 Hz, PCH).

¹H-NMR (CD₃CN, 300.1 MHz): δ 0.12 (s, 9H, SiMe₃), 0.42 (d, 9H, ³J_{P,H} = 5.7 Hz, *P*-SiMe₃), 9.96 (d, 1H, ²J_{P,H} = 32.0 Hz, PCH).

¹H-NMR (CDCl₃, 300.1 MHz): δ 0.17 (s, 9H, SiMe₃), 0.43 (d, 9H, ³J_{P,H} = 5.7 Hz, *P*-SiMe₃), 9.83 (d, 1H, ²J_{P,H} = 32.0 Hz, PCH).

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 300.1 MHz): δ 0.18 (s, 9H, SiMe₃), 0.43 (d, 9H, ³J_{P,H} = 5.8 Hz, *P*-SiMe₃), 9.85 (d, 1H, ²J_{P,H} = 32.0 Hz, PCH).

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, 75.0 MHz): δ -0.6 (d, ²J_{P,C} = 8.3 Hz, SiMe₃), 0.4 (d, ²J_{P,C} = 5.5 Hz, SiMe₃), 193.3 (d, ¹J_{P,C} = 12.7 Hz, PCH), 196.5 (d, ²J_{P,C} = 8.2 Hz, *cis*-CO), 199.7 (d, ²J_{P,C} = 22.6 Hz, *trans*-CO).

²⁹Si-NMR (C₆D₆, 59.5 MHz): δ 0.3 (d, J_{P,Si} = 9.1 Hz, SiMe₃); 3.0 (d, J_{P,Si} = 8.6 Hz, SiMe₃).

³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆, 121.5 MHz): δ 295.5 (¹J_{W,P} = 217.0 Hz).

MS (Cl, NH₃): $m/z = 515$ [$M^+ + H$, 100].

IR (*n*-Pentan): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2956.7, 2900.7, 2069.6 (CO), 1907.8 (CO), 1446.3, 1251.4, 834.2, 754.9, 594.3, 570.5.

UV (*n*-Pentan): $\lambda_{\max} = 194$ ($\epsilon = 1.233$), 232 (2.055) nm ($c = 0.224$ mg/10 mL).

EA: ber: C 28.03, H 3.72;

exp. C 27.86, H 3.88.

Die dritte Fraktion (450 mL *n*-Pentan) hatte eine dunkelgrüne Farbe; ihre Zusammensetzung war variabel und konnte aufgrund der nicht aussagekräftigen spektroskopischen Daten nicht zweifelsfrei geklärt werden.

32-R: ³¹P{¹H}-NMR: kein Signal (in manchen Fällen); in anderen Fällen wurden die Komplexe **32-D** und **58** in verschiedenen Anteilen erhalten.

ESR: kein Signal bei Raumtemperatur; auch Tieftemperaturuntersuchungen (4 K) ergaben keine weitere Informationen.

IR (*n*-Pentan): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2959.1, 2073.7 (CO?), 1930.9 (vs, CO?), 1255.8, 1100.5, 1017.6, 841.1 (s), 598.0, 376.2 cm⁻¹.

UV-VIS (Petrolether): $\lambda_{\max} = 198$ ($\epsilon = 3.72$), 200 (6.00), 202 (4.98), 219 (3.13), 226 (3.42), 228 (3.92), 230 (4.31), 232 (3.78), 234 (3.59) nm ($c = 0.05$ mg/10 mL).

MS (FAB, mNBA): $m/z = 460$ [?, 12], 307 [?, 100], 289.0 [?, 50], 273.0 [?, 10], 207.0 [?, 5], 165 [?, 18]; **x 5** (fünffache Vergrößerung des Spektrums): 619.0 [?, 26], 563.1 [?, 18], 530.9 [?, 42], 502.9 [?, 16].

EA: exp. C 33.10, H 4.38, N 1.07. Diese Daten würden einer Bruttozusammensetzung **32-R** x PhCN entsprechen (**32-R** x PhCN ber.: C 32.90, H 3.83, N 1.24).

Stehenlassen von **32-R** an der Luft einer C₆D₆ Lösung ergab nach 12h eine gelbe Lösung, die als Hauptprodukt den Komplex **32-D** enthielt; **32-D** entzog sich jedoch der Isolierung.

32-D: ³¹P-NMR (C₆D₆, 121.5 MHz): d -106.7 (ddd_{sat}, ¹J_{P,P} = 136.1, ¹J_{W,P} = 265.7, ²J_{P,H} = 5.1, ²J_{P,H} = 16.5 Hz, (Me₃Si)₂CH-P), -165.9 (dd_{sat}, ¹J_{P,P} = 136.1, ¹J_{W,P} = 246.7, ¹J_{P,H} = 316.6 Hz, H-P).

5.2.2. Synthese von Trimethylsilylmethyl(hydroxy)phosphankomplex **58** durch gezielte Hydrolyse von **32-R**

Zu einer dunkelgrünen Lösung aus **32-R** (75 mg) in 2 mL *n*-Pentan wurden 50 mg (0.5 mmol) feuchtes Benzonitril bei Raumtemperatur zugegeben. Innerhalb einer Minute erhielt man eine hellgelbe Lösung von **58**. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der hellgelbe Rückstand in der Kälte (- 50°C) mit 2 mL *n*-Pentan gewaschen. Hellgelbes Pulver; Ausbeute 37 mg (da die Zusammensetzung von **32-R** nicht bekannt ist, konnte keine prozentuale Ausbeute bestimmt werden).

58: $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300.1 MHz): δ -0.10 (s, 9H, SiMe_3), 0.80 (pt, 2H, CH_2), 6.94 (ddd, 1H, $^1J_{\text{P,H}} = 335.2$, $^3J_{\text{H,H}} = 5.9$, $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$ Hz, P-H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 75.0 MHz): δ -2.0 (d, $^3J_{\text{P,C}} = 2.6$ Hz, SiMe_3), 20.5 (d, $^1J_{\text{P,C}} = 18.1$ Hz, CH_2), 195.3 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 7.8$ Hz, *cis*-CO), 198.1 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 24.2$ Hz, *trans*-CO).

$^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6 , 59.5 MHz): δ 0.7 (d, $^2J_{\text{P,Si}} = 5.5$ Hz, SiMe_3).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 121.5 MHz): δ 99.1 (s_{sat} , $^1J_{\text{W,P}} = 268.3$ Hz).

5.2.3. {[3,4-Bis(methoxycarbonyl)-1,4-bis(trimethylsilyl)-2-phosphabuta-1,3-dien-*kP*]-pentacarbonylwolfram(0)} (**85**)

Zu einer Lösung von 170 mg (0.33 mmol) **32** in 1.5 mL Toluol wurden 46.8 mg (0.33 mmol) DMAD zugegeben. Die Lösung wurde anschließend 30 Minuten bei 60 °C erhitzt. Nach dem Einengen des Lösungsmittels wurde der dunkelbraune ölige Rückstand säulenchromatographisch aufgearbeitet (Stationäre Phase: Kieselgel, 2 x 10 cm, -50 °C). Die erste Fraktion wurde mit *n*-Pentan eluiert (150 mL) und enthielt hauptsächlich den Diphosphenkomplex **39**¹²⁶ und nicht aufgeklärte Hydrolyseprodukte von **32**. Die zweite Fraktion wurde mit einem Gemisch *n*-Pentan: Diethylether 1:1 (200 mL) eluiert und zeigte einen Anteil an **85** von ungefähr 85%. Die Ausbeute wurde mittels NMR geschätzt (ca. 150 mg, 70%). Die NMR-Daten wurden von dem verunreinigten Komplex aufgenommen.

85: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200 MHz): δ 0.12 (s, 9H, SiMe_3), 0.34 (s, 9H, SiMe_3), 3.78 (s, 3H, CO_2Me), 3.80 (s, 3H, CO_2Me), 7.89 (d, 1H, $^2J_{\text{P,H}} = 5.2$ Hz, PCH);

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3 , 50.3 MHz): δ 0.4 (s, SiMe_3), 0.5 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 5.6$ Hz, SiMe_3), 52.2 (s, CO_2CH_3), 53.1 (s, CO_2CH_3), 143.9 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 6.7$ Hz, CCPC), 161.1 (d, $^xJ_{\text{P,C}} = 9.3$ Hz, CO_2CH_3), 163.7 (d, $^xJ_{\text{P,C}} = 7.7$ Hz, CO_2CH_3), 170.2 (d, $^1J_{\text{P,C}} = 16.3$ Hz, CCPC), 171.1 (d, $^1J_{\text{P,C}} = 25.6$ Hz, CCPC), 195.1 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 9.5$ Hz, *cis*-CO), 198.8 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 31.5$ Hz, *trans*-CO).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3 , 81.0 MHz): δ 250.2 ($^1J_{\text{W,P}} = 270.5$ Hz).

5.2.4. Synthese von $\{[1,2\text{-Bis}(\text{trimethylsilyl})\text{-2-phosphanorbornen-}kP]\text{penta-carbonylwolfram-(0)}\}$ (**99**)

Zu einer Lösung von 257 mg (0.5 mmol) **32** in 2 mL *n*-Pentan wurden 33 mg (0.5 mmol) Cyclopentadien zugegeben. Die Lösung wurde anschließend 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt (das Ende der Reaktion wurde mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie ermittelt). Nach dem Einengen des Lösungsmittels blieb der Komplex **99** als gelber Rückstand zurück. Der Feststoff wurde zweimal mit je 1 mL *n*-Pentan bei -20 °C gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. Hellgelber Feststoff, Ausbeute 224.8 mg (77.5%), Schmelzpunkt 112 °C.

99: $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300 MHz): δ 0.05 (d, 9H, $^3J_{\text{P,H}} = 5.4$ Hz, P-SiMe_3), 0.14 (s, 9H, C-SiMe_3), 0.59 (dd, 1H, $^2J_{\text{P,H}} = 11.1$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 1.8$ Hz, PCH), 1.55 (dd, 2H, 10.0 Hz, 5.94 Hz, CH_2), 2.74 (m, 1H, HC=CH-CH), 3.24 (m, 1H, HC=CH-CH), 5.49 (m, 2H, HC=CH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6 , 75.0 MHz): δ -1.7 (d, $^3J_{\text{P,C}} = 2.3$ Hz, C-SiMe_3), -1.2 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 9.1$ Hz, P-SiMe_3), 21.8 (d, $^1J_{\text{P,C}} = 2.3$ Hz, CHSiMe_3), 44.5 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 3.2$ Hz, CHCHSiMe_3), 46.3 (d, $^{2+3}J_{\text{P,C}} = 14.9$ Hz, CH_2), 49.1 (d, $^1J_{\text{P,C}} = 10.0$ Hz, CHPH), 131.2 (d, $^3J_{\text{P,C}} = 11.0$ Hz, CHCHCHP), 134.4 (d, $^3J_{\text{P,C}} = 7.4$ Hz, CHCHCHP), 196.4 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 19.1$ Hz, *trans*-CO), 197.2 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 5.5$ Hz, *cis*-CO).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6 , 59.5 MHz): δ 4.3 ($^2J_{\text{P,Si}} = 10.2$ Hz, C-SiMe_3); 10.7 ($^1J_{\text{P,Si}} = 24.2$ Hz, P-SiMe_3).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 121.5 MHz): δ -69.6 ($^1J_{\text{W,P}} = 204.5$ Hz, $^1J_{\text{P,Si}} = 24.2$ Hz).

MS (EI, 70 eV): $m/z = 579$ [$\text{M}^+ - \text{H}$, 100].

EA: ber: C 35.18, H 4.34;

exp. C 34.98, H 4.85.

5.2.5. {[2-Trimethylsilyl-2-phosphanorbornen-*kP*]pentacarbonylwolfram(0)} (**103**)

Zu einer Lösung von 257 mg (0.5 mmol) **32** in 2 mL Toluol wurden 33 mg (0.5 mmol) Cyclopentadien zugegeben, und die Lösung wird 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt (das Ende der Reaktion wurde mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie ermittelt). Nach dem Einengen des Lösungsmittels wurde der gelbe ölige Rückstand säulenchromatographisch aufgearbeitet (Stationäre Phase: Kieselgel, 1 x 8 cm, -50 °C, *n*-Pentan). Nach dem Einengen der ersten Fraktion (100 mL *n*-Pentan) wurde **103** als gelber Feststoff erhalten. Offensichtlich reagierte **99** auf der Säule mit Restfeuchtigkeit zu **103**. Gelber Feststoff, Ausbeute 163.3 mg (64.3%, bezogen auf **32**).

103: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 50.3 MHz): δ -0.6 (d, $^3J_{\text{P,C}} = 2.4$ Hz, SiMe_3), 20.7 (d, $^1J_{\text{P,C}} = 11.6$ Hz, $\underline{\text{CHSiMe}_3}$), 43.8 (d, $^{2+3}J_{\text{P,C}} = 18.0$ Hz, $\underline{\text{CH}_2}$), 45.2 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 3.2$ Hz, $\underline{\text{CHCHSiMe}_3}$), 46.7 (d, $^1J_{\text{P,C}} = 18.8$ Hz, $\underline{\text{CHPH}}$), 133.8 (d, $^3J_{\text{P,C}} = 11.9$ Hz, $\text{CH}\underline{\text{CH}}\text{CHP}$), 135.6 (d, $^3J_{\text{P,C}} = 7.6$ Hz, $\underline{\text{CHCHCHP}}$), 197.0 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 6.6$ Hz, *cis*-CO), 198.7 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 22.0$ Hz, *trans*-CO).

^{31}P -NMR (CDCl_3 , 81.0 MHz): δ -42.8 ($^1J_{\text{W,P}} = 217.1$ Hz, $^1J_{\text{P,H}} = 328.4$ Hz).

5.2.6. Dekomplexierung von **32** mit Tris(*n*-butyl)phosphan: Synthese von {[Tris(*n*-butyl)phosphan]pentacarbonylwolfram(0)} (**106a**)

Zu einer Lösung von 150 mg (0.29 mmol) **32** in 2 mL Toluol wurden 58.6 mg (0.29 mmol) Tris(*n*-butyl)phosphan zugegeben. Die Lösung wurde anschließend 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Im ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung wurden eine Resonanz bei -4.8 ppm (**106a**) und zwei weitere Resonanzen bei 282.1 und 278.2 ppm detektiert, die versuchsweise den freien Phosphaalkenen **107a,b** zugeordnet wurden.

Nach dem Einengen des Lösungsmittels wurde der Rückstand säulenchromatographisch aufgearbeitet (Stationäre Phase: Kieselgel, 1 x 8 cm, -50 °C, *n*-Pentan). Nach dem Einengen der ersten Fraktion (100 mL *n*-Pentan) wurde **106a** als blassgelber Feststoff erhalten. Die zwei Phosphaalken-Isomere **107a,b** entzogen sich der Isolierung.

106a: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 50.3 MHz): δ 14.1 (s, CH_3), 24.2 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 13.0$ Hz, $\gamma\text{-CH}_2$), 26.1 (s, $\beta\text{-CH}_2$), 29.2 (d, $^1J_{\text{P,C}} = 34.9$ Hz, $\alpha\text{-CH}_2$), 197.4 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 7.2$ Hz, *cis*-CO), 199.5 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 24.9$ Hz, *trans*-CO).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 81.0 MHz): δ -4.8 (S_{sat} , $^1J_{\text{W,P}} = 231.1$ Hz).

Diese Daten, sowohl auch weitere analytische Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.⁹⁴

5.2.7. Reaktion von **32** mit Tricyclohexylphosphan: Synthese von {[Tricyclohexylphosphan]pentacarbonylwolfram(0)} (**106b**)

Zu einer Lösung von 50 mg (0.1 mmol) **32** in 1 mL C_6D_6 wurden 28.0 mg (0.1 mmol) Tricyclohexylphosphan zugegeben. Die Lösung wurde anschließend 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Im ^{31}P -NMR -Spektrum der Reaktionslösung wurden eine Resonanz bei 32.2 ppm (**106b**)⁹⁶ und zwei andere Resonanzen bei 280.6 und 278.8 ppm detektiert (geringe Produktanteile im Vergleich zu **106b**), die versuchsweise den Phosphaalkenen **107a,b** zugeordnet

wurden. Aufgrund des kleinen Ansatzes und der sehr geringen Produktanteile von **107a,b** wurde auf eine Aufarbeitung der Reaktionslösung verzichtet.

106b: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 121.5 MHz): δ 32.2 (s_{sat} , $^1J_{\text{W,P}} = 256.0$ Hz).⁹⁷

5.2.8. Reaktion von **32** mit Tris(dimethylamino)phosphan: Versuchte Synthese von $\{[\text{Tris(dimethylamino)phosphoranylidene-bis(trimethylsilyl)methylphosphan-}kP]\text{-pentacarbonylwolfram(0)}\}$ (**110**)

Zu einer Lösung von 50 mg (0.1 mmol) **32** in 1 mL Toluol wurden 16.3 mg (0.1 mmol) Tris(dimethylaminophosphan)phosphan zugegeben. Die Lösung wurde anschließend 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Das ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte die Bildung von **110** und **112**. Nach dem Einengen des Lösungsmittels wurde der Rückstand säulenchromatographisch aufgearbeitet (Stationäre Phase: silanisierter Kieselgel, 0.5 x 5 cm, -50 °C, *n*-Pentan). Die Produkte **110** und **112** entzogen sich aber der Isolierung.

110: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 81.0 MHz): δ 99.8 (d, $^1J_{\text{P,P}} = 508.5$ Hz, $\sigma^4\text{P}$), -139.0 (d, $^1J_{\text{P,P}} = 508.5$ Hz, $^1J_{\text{W,P}} = 109.4$ Hz, $\sigma^3\text{P}$).

112: ^{31}P -NMR (C_6D_6 , 81.0 MHz): δ -107.1 (d_{sat} , $^1J_{\text{W,PW}} = 259.4$ Hz, $^1J_{\text{P,P}} = 135.7$, $^xJ_{\text{P,H}} = 17.8$, $^xJ_{\text{P,H}} = 5.1$ Hz), -168.7 (d_{sat} , $^1J_{\text{W,P}} = 246.0$ Hz, $^1J_{\text{P,P}} = 135.7$, $^1J_{\text{P,H}} = 317.9$ Hz).

5.2.9. Reaktion von **32** mit dem Silylen **119**: Versuchte Synthese von {[1-Bis(trimethylsilyl)methyl-2-(N,N'-bis(neopentyl)-1,2-phenyldiamino)-phosphasilen-*kP*]pentacarbonylwolfram(0)} (**121**)

Eine Lösung von 41 mg (0.15 mmol) Silylen **119** in 1 mL Diethylether wurde zu einer Lösung von 80 mg (0.15 mmol) **32** in 1 mL Diethylether zugegeben. Die Lösung wurde anschließend 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte die Bildung von 4 Produkten, **121**, **122a,b** und **127**. Nach dem Einengen des Lösungsmittels wurde der Rückstand säulenchromatographisch aufgearbeitet (Stationäre Phase: silanisiertes Kieselgel, 1 x 15 cm, -50 °C, *n*-Pentan). In der ersten Fraktion befand sich der Komplex **121** zusammen mit dem Phosphankomplex **131**, in einem Verhältnis **121** : **131** von 1:1.5 (^{31}P -NMR-Integration). Aufgrund der Tatsache, dass **121** von **131** nicht getrennt werden konnte, konnten keine weitere analytische Daten von **121** gesammelt werden.

121: ^{31}P -NMR (C_6D_6 , 121.5 MHz): δ 148.9 (s_{sat} , $^1J_{\text{W,P}} = 244.1$ Hz, $^xJ_{\text{P,H}} = 12.7$ Hz).

122a: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 121.5 MHz): δ -211.3 (s_{sat} , $^1J_{\text{W,P}} = 171.7$ Hz).

122b: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 121.5 MHz): δ -224.6 (d_{sat} , $^1J_{\text{W,P}} = 171.7$ Hz).

127: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 121.5 MHz): δ -121.7 (s_{sat} , $^1J_{\text{W,P}} = 174.2$ Hz).

131: ^{31}P -NMR (C_6D_6 , 121.5 MHz): δ -110.3 (d_{sat} , $^1J_{\text{W,P}} = 227.6$ Hz, $^1J_{\text{P,H}} = 326.9$, $^xJ_{\text{P,H}} = 10.2$ Hz).¹⁰⁵

5.2.10. Synthese von {[2-Bis(dimethylisopropylsilyl)methyl-3-phenyl-2*H*-azaphosphiren-*kP*]pentacarbonylwolfram(0)} (**133**)

Zu einer Lösung von 650 mg (1.5 mmol) **33** wurden 650 mg (1.5 mmol) **132** und 7 mL Triethylamin zugegeben. Die Lösung wurde anschließend 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt (das Ende der Reaktion wurde mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie festgestellt). Das entstandene Triethylammoniumchlorid wurde abfiltriert und die Lösung anschließend im Vakuum bis zur Trockne eingengt. Der ölige braune Rückstand wurde säulenchromatographisch gereinigt

(Stationäre Phase: Kieselgel, 2 x 5 cm, -10 °C, Petrolether: Diethylether 97.5: 2.5). Nach dem Einengen des Lösungsmittels in der ersten Fraktion wurde **133** als oranges Öl erhalten, Ausbeute 656 mg (65%).

133: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300.1 MHz): δ -0.03 (s, 3H, SiMe), 0.20 (s, 3H, SiMe), 0.27 (s, 3H, SiMe), 0.55 (s, 3H, SiMe), 7.72-7.75 (m_c , 3H, Ph), 8.12-8.15 (m_c , 2H, Ph). Aufgrund der Überlappung mancher Resonanzen konnten den anderen Protonen nicht eindeutig Resonanzen zugeordnet werden.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 75.0 MHz): δ -4.54 (d, $^3J_{\text{P,C}} = 3.6$ Hz, SiMe), -3.93 (d, $^3J_{\text{P,C}} = 2.3$ Hz, SiMe), -3.85 (d, $^3J_{\text{P,C}} = 3.6$ Hz, SiMe), -2.93 (d, $^3J_{\text{P,C}} = 1.9$ Hz, SiMe), 13.41 (d, $^3J_{\text{P,C}} = 3.6$ Hz, SiCH), 13.60 (d, $^3J_{\text{P,C}} = 3.2$ Hz, SiCH), 16.30 (s, SiCHMe), 16.58 (s, SiCHMe), 16.63 (s, SiCHMe), 16.67 (s, SiCHMe), 19.80 (d, $^1J_{\text{P,C}} = 26.1$ Hz, PCH), 125.5 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 14.9$ Hz, C_{ipso}), 128.7 (s, C_{arom}), 128.80 (s, C_{arom}), 133.19 (s, C_{para}), 191.30 (d, $^{1+2}J_{\text{P,C}} = 1.3$ Hz, PCN), 195.12 (d_{sat} , $^2J_{\text{P,C}} = 8.7$, $^1J_{\text{W,C}} = 126.1$ Hz, *cis*-CO), 196.75 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 36.2$ Hz, *trans*-CO).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 59.5 MHz): δ 6.3 (d, $^2J_{\text{P,Si}} = 9.3$ Hz, SiMe_2^iPr), 9.0 (d, $^2J_{\text{P,Si}} = 8.7$ Hz, SiMe_2^iPr).

$^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3 , 121.5 MHz): δ -112.7 (s_{sat} , $^1J_{\text{W,P}} = 295.0$ Hz).

5.2.11. Synthese von $\{E\text{-}[1,2\text{-Bis}(\text{dimethylisopropylsilyl})\text{-methylenphosphan-}k\text{P}]\text{-pentacarbonylwolfram}(0)\}$ (**E-135**) und $\{Z\text{-}[1,2\text{-Bis}(\text{dimethylisopropylsilyl})\text{-methylen-phosphan-}k\text{P}]\text{pentacarbonylwolfram}(0)\}$ (**Z-135**)

Eine Lösung von 450 mg (0.67 mmol) **133** in 8 mL *o*-Xylol wurde 10 Minuten bei 110 °C gerührt. Nach dem Einengen des Lösungsmittels wurde der braune Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (Stationäre Phase: silanisierter Kieselgel, 2 x 15 cm, -50 °C, *n*-Pentan). Nach dem Einengen des Lösungsmittels in der ersten Fraktion wurden **135** und **135'** als orangene Öl erhalten. Versuche **E-135** und **Z-135** zu trennen scheiterten. Da in dem Gemisch *E*-

135 und **Z-135** in einem Verhältnis 3: 1 vorlagen (^{31}P -NMR-Integration), konnten die analytischen Untersuchungen an dem Gemisch durchgeführt werden.

E-135 (Anteil im Gemisch ca. 75%):

^1H -NMR (C_6D_6 , 300.1 MHz): δ 9.80 (d, ^1H , $^2J_{\text{P,H}} = 31.9$ Hz, $^3J_{\text{W,H}} = 9.7$ Hz, PCH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 75.0 MHz): δ -1.5 (d, $J_{\text{P,C}} = 8.7$ Hz, SiMe_2), -0.9 (d, $J_{\text{P,C}} = 4.8$, SiMe_2), 16.9 (d, $J_{\text{P,C}} = 5.8$ Hz, SiCH), 17.6 (d, $J_{\text{P,C}} = 6.5$ Hz, SiCH), 196.6 (d, $^1J_{\text{P,C}} = 3.2$ Hz, PCH), 199.3 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 8.1$, $^1J_{\text{W,C}} = 125.1$ Hz, *cis*-CO), 202.4 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 23.0$ Hz, *trans*-CO).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 121.5 MHz): δ 294.9 (s_{sat} , $^1J_{\text{W,P}} = 217.4$ Hz).

Z-135 (Anteil im Gemisch ca. 25%):

^1H -NMR (C_6D_6 , 300.1 MHz): δ 9.64 (d, 1H, $^2J_{\text{P,H}} = 23.9$ Hz, $^3J_{\text{W,H}} = 5.3$ Hz, PCH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 75.0 MHz): δ -0.2 (d, $J_{\text{P,C}} = 10.0$ Hz, SiMe_2), 0.0 (d, $J_{\text{P,C}} = 4.5$, SiMe_2), 17.3 (d, $J_{\text{P,C}} = 6.5$ Hz, SiCH), 18.1 (d, $J_{\text{P,C}} = 5.8$ Hz, SiCH), 199.9 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 8.4$, $^1J_{\text{W,C}} = 127.0$ Hz, *cis*-CO), 200.8 (d, $^1J_{\text{P,C}} = 3.2$ Hz, PCH), 203.6 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 23.0$ Hz, *trans*-CO).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 121.5 MHz): δ 312.0 (s_{sat} , $^1J_{\text{W,P}} = 206.0$ Hz).

Aufgrund der Tatsache, dass manche Resonanzen überlappten, konnten Resonanzen im ^1H -NMR-Spektrum nicht allen Protonen zugeordnet werden.

5.2.12. Synthese von {[2,3-Bis(bis(trimethylsilyl)methyl)-4-phenyl-2,3-dihydro-1,2,3-azadiphosphet-*kP*²]pentacarbonylwolfram(0)} (**41**)

Eine Lösung von 730 mg (1.18 mmol) **15** in 2 mL *o*-Xylol wurde 30 Minuten bei 100 °C erhitzt. Nach dem Einengen des Lösungsmittels wurde der dunkelbraune ölige Rückstand säulenchromatographisch aufgearbeitet (Stationäre Phase: Kieselgel, 3 x 15 cm, -50 °C, Petrolether). Die erste Fraktion wurde mit 300 mL Petrolether eluiert und enthielt Neben- und Zersetzungsprodukte. Nach dem Einengen der zweiten Fraktion (200 mL Petrolether: Diethylether 98 : 2) wurde ein hellorangener Feststoff erhalten. Der Feststoff wurde mit *n*-Pentan (zweimal je 2 mL) in der Kälte gewaschen (-30 °C) und im Vakuum getrocknet; somit wurde **41** als hellgelbes Pulver erhalten, Ausbeute 210 mg (44.1%), Schmelzpunkt 130 °C.

41: ¹H-NMR (CDCl₃, 300.1 MHz): δ -0.3 (s, 9H, SiMe₃), 0.16 (s, 9H, SiMe₃), 0.34 (s, 18H, SiMe₃), 1.66 (d, 1H, ²J_{P,H} = 18.7 Hz, CH(SiMe₃)₂), 1.87 (d, 1H, ²J_{P,H} = 5.6 Hz, CH(SiMe₃)₂), 7.66 (mc, 3H, H-Ph), 7.69 (mc, 2H, H-Ph)

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 75.0 MHz): δ 2.0 (s br, SiMe₃), 2.5 (s br, SiMe₃), 3.3 (d, ³J_{P,C} = 2.1 Hz, SiMe₃), 14.7 (dd, ¹J_{P,C} = 64.0, ²J_{P,C} = 17.8 Hz, CH(SiMe₃)₂), 32.6 (dd, ¹J_{P,C} = 11.5, ²J_{P,C} = 6.6 Hz, CH(SiMe₃)₂), 127.2 (d, J_{P,C} = 2.8 Hz, C-Ph), 128.2 (d, J_{P,C} = 3.5 Hz, C-Ph), 128.5 (s, C-Ph), 128.7 (s, C-Ph), 132.2 (s, C-Ph), 138.1 (dd, J_{P,C} = 24.9, J_{P,C} = 20.9 Hz, C-Ph), 195.9 (dd, J_{P,C} = 33.6 Hz, J_{P,C} = 12.6 Hz, PCNP), 197.8 (dd, ²J_{P,C} = 8.6, ³J_{P,C} = 2.2 Hz, *cis*-CO), 199.6 (d, ²J_{P,C} = 24.6 Hz, *trans*-CO).

³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃, 121.5 MHz): δ 78.7 (d, ¹⁺³J_{P,P} = 91.3, ²J_{W,P} = 3.0 Hz, σ³-P), 79.7 (d, ¹⁺³J_{P,P} = 91.3, ¹J_{W,P} = 251.7 Hz, σ⁴-P).

MS (EI, 70 eV) *m/z* = 807 [M⁺, 3], 779 [(M-CO)⁺, 10], 723 [(M-3CO)⁺, 6], 667 [(M-5CO)⁺, 17], 564 [(M-5CO-PhCN)⁺, 12], 380 [(M-W(CO)₅-PhCN)⁺, 8], 103 [PhCN⁺, 33], 73[SiMe₃⁺, 100].

IR (Pentan): $\tilde{\nu}$ (CO-Bereich) 2067.1, 1976.4, 1946.3, 1910.0 (s) cm⁻¹.

UV (Pentan): λ_{max} = 236 (ε = 0.800), 316 (1.00) nm (c = 0.152 mg/10 mL).

EA:	ber:	C	38.66,	H	5.37,	N	1.73;
	exp.	C	38.48,	H	5.44,	N	1.71.

5.2.13. Synthese von {[2,5-Bis(bis(trimethylsilyl)methyl)-4,6-diphenyl-2,5-dihydro-1,3-diaza-2,5-diphosphinin- kP^2]pentacarbonylwolfram(0)} (**38**)

Zu einer Lösung von 80 mg (0.1 mmol) **41** in 2 mL Diethylether wurden 0.1 mL Benzonitril (Überschuss) zugegeben. Die Reaktionslösung wurde 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt (das Ende der Reaktion mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie ermittelt). Nach dem Einengen des Lösungsmittels wurde der Rückstand in Vakuum getrocknet. Hellgelber Feststoff, Ausbeute 86 mg (95%).

38: ^{31}P -NMR (-50 °C, Toluol- d^8 , 121.5 MHz): δ = -0.5 (d, $^3J_{\text{P,P}}$ = 15.3 Hz, $\sigma^3\text{-P}$), 79.9 (d_{sat} , $^3J_{\text{P,P}}$ = 15.3 Hz, $^1J_{\text{W,P}}$ = 266.1 Hz).

Diese, sowie auch weitere analytische Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.⁴²

5.2.14. Synthese von {[2,5-Bis(bis(trimethylsilyl)methyl)-4-methyl-6-phenyl-2,5-dihydro-1,3-diaza-2,5-diphosphinin- kP^2]pentacarbonylwolfram(0)} (**173**)

Zu einer Lösung aus 70 mg (0.086 mmol) **41** in 2 mL Diethylether wurden 0.1 mL (Überschuss) Acetonitril zugegeben. Die Reaktionslösung wurde für 100 Stunden bei Raumtemperatur gerührt (das Ende der Reaktion wurde mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie ermittelt). Nach dem Einengen des Lösungsmittels wurde der Rückstand zweimal mit je 2 mL *n*-Pentan bei -30 °C gewaschen und im Vakuum getrocknet. Hellgelber Feststoff, Ausbeute 62 mg (86.7%), Schmelzpunkt 142 °C.

173: ^1H -NMR (-50 °C, Toluol- d^8 , 300 MHz): δ -0.27(s, 9H, SiMe₃), 0.25 (s, 9H, SiMe₃), 0.45 (s, 9H, SiMe₃), 0.50 (s, 9H, SiMe₃), 0.98 (d, 1H, $^2J_{\text{P,H}}$ = 10.9 Hz, $\underline{\text{CH}}$ (SiMe₃)₂), 2.01 (d, 1H, $^2J_{\text{P,H}}$ =

3.4 Hz, $\underline{\text{CH}}(\text{SiMe}_3)_2$), 2.24 (d br, 3H, $^3J_{\text{P,H}} = 3.7$ Hz, $\underline{\text{CH}}_3$), 7.05 (m_c, 3H, *H*-Ph), 7.45 (m_c, 2H, *H*-Ph).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (-50 °C, Toluol- d^8 , 75.0 MHz): δ -0.6 (s, SiMe₃), -0.5 (s, SiMe₃), 0.3 (s, SiMe₃), 1.8 (d, $^3J_{\text{P,C}} = 4.2$ Hz, SiMe₃), 26.7 (dd, $^1J_{\text{P,C}} = 59.2$, $^4J_{\text{P,C}} = 2.3$ Hz, $\underline{\text{CH}}(\text{SiMe}_3)_2$), 28.3 ($^2J_{\text{P,C}} = 26.2$ Hz, $\underline{\text{CH}}(\text{SiMe}_3)_2$), 64.7 (s, CH₃), 126.6 (s, C-Ph), 126.8 (s, C-Ph), 127.5 (s, C-Ph), 127.7 (s, C-Ph), 128.5 (s, C-Ph), 136.3 (s, *ipso*-C-Ph), 182.4 (m_c br, PNC), 197.0 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 8.4$ Hz, *cis*-CO), 198.4 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 23.3$ Hz, *trans*-CO).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (-50 °C, Toluol- d^8 , 121.5 MHz): δ 0.5 (d, $^3J_{\text{P,P}} = 33.1$ Hz, σ^3 -P), 78.4 (d_{sat}, $^3J_{\text{P,P}} = 33.1$, $^1J_{\text{W,P}} = 256.9$ Hz, σ^4 -P).

MS (EI, 70 eV): $m/z = 848.1$ [M^+ , 12], 73 [SiMe_3^+ , 100].

5.2.15. Versuchte Synthese von {[2,5-Bis(bis(trimethylsilyl)methyl-4-(1-piperidino)-6-phenyl-2,5-dihydro-1,3-diaza-2,5-diphosphinin- kP^2]pentacarbonylwolfram(0)} (175)

Zu einer Lösung von 75 mg (0.09 mmol) **41** in 1.5 mL *o*-Xylol wurden 0.2 mL 1-Piperidinonitril (Überschuss) zugegeben. Die Lösung wurde anschließend 10 Minuten bei 105 °C erhitzt. Nach dem Einengen des Lösungsmittels wurde der Rückstand säulenchromatographisch aufgearbeitet (Stationäre Phase: Kieselgel, 2 x 8 cm, -20 °C, Petrolether: Diethylether 9: 1). Die Produkte entzogen sich jedoch der Isolierung. Das ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte die Bildung von **175** und **176**, in einem Verhältnis von 2.5: 1.

175: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 81.0 MHz): δ 76.6 (s br, σ^4 -P), -31.6 (s br, σ^3 -P).

176: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 81.0 MHz): δ 78.5 (d, $^3J_{\text{P,P}} = 54.2$ Hz, σ^4 -P), -57.2 (d, $^3J_{\text{P,P}} = 54.2$ Hz, σ^3 -P).

5.2.16. Synthese von {[2,5-Bis(bis(trimethylsilyl)methyl-4-dimethylamino-6-phenyl-2,5-dihydro-1,3-diaza-2,5-diphosphinin- kP^2)]pentacarbonylwolfram(0)} (**178**) und {[2,5-Bis(bis(trimethylsilyl)methyl-3-dimethylamino-6-phenyl-2,5-dihydro-1,4-diaza-2,5-diphosphinin- kP^2)]pentacarbonylwolfram(0)} (**179**)

Zu einer Lösung von 80 mg (0.1 mmol) **41** in 1 mL Diethylether wurden 7 mg (0.1 mmol) Dimethylcyanamid zugegeben. Die Reaktionslösung wurde anschließend 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt (das Ende der Reaktion wurde mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie ermittelt). Nach dem Einengen des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit 2 mL *n*-Pentan bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ versetzt, wobei ein Feststoff ausgefallen ist. Nach Trennung des Überstands und Trocknung des hellgelben Rückstands wurde ein Gemisch von **178** und **179** als hellgelber Feststoff erhalten. Versuche die zwei Verbindungen säulenchromatographisch zu trennen scheiterten. Aufgrund der Tatsache dass **178** und **179** in einem Verhältnis 2.5 zu 1 in dem Gemisch vorlagen, konnten einige Daten die mit dem Gemisch erhalten wurden, ausgewertet werden. Alle Untersuchungen wurden an dem Gemisch von **178** und **179** durchgeführt.

178: ^1H -NMR (CDCl_3 , 300.1 MHz): δ -0.17 (s, 9H, SiMe_3), 0.10 (s, 9H, SiMe_3), 0.44 (s, 9H, SiMe_3), 0.46 (s, 9H, SiMe_3), 0.89 (d, 1H, $^2J_{\text{P,H}} = 7.2\text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$), 1.70 (d, 1H, $^2J_{\text{P,H}} = 8.4\text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$), 2.95 (s, 6H, NMe_2), 7.03 (m, 3H, *H*-Ph), 7.53 (m, 2H, *H*-Ph).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 121.5 MHz): 78.5 (s_{sat} br, $^1J_{\text{W,P}} = 269.5\text{ Hz}$, $\sigma^4\text{-P}$), -31.6 (s br, $\sigma^3\text{-P}$).

179: ^1H -NMR (CDCl_3 , 300.1 MHz): δ -0.02 (s, 9H, SiMe_3), 0.05 (s, 9H, SiMe_3), 0.20 (s, 9H, SiMe_3), 0.29 (s, 9H, SiMe_3), 0.99 (d, 1H, $^2J_{\text{P,H}} = 11.8\text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$), 1.89 (d, 1H, $^2J_{\text{P,H}} = 4.6\text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$), 3.07 (s, 6H, NMe_2), 6.95 (m, 3H, *H*-Ph), 7.82 (m, 2H, *H*-Ph).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 121.5 MHz): 79.35 (d, $^3J_{\text{P,P}} = 54.57\text{ Hz}$, $\sigma^4\text{-P}$), -61.1 (d, $\sigma^3\text{-P}$).

MS (EI, 70 eV): $m/z = 877\text{ }[\text{M}^+, 37]$, $793\text{ }[(\text{M}-3\text{CO})^+, 8]$, $553[(\text{M}-\text{W}(\text{CO})_5)^+, 42]$, $450[(\text{M}-\text{W}(\text{CO})_5-\text{PhCN})^+, 10]$, $103[(\text{PhCN})^+, 28]$, $73[\text{SiMe}_3^+, 100]$.

EA: ber: C 39.68, H 5.63, N 4.79;

exp. C 39.78, H 5.96, N 4.14.

5.2.17. Synthese von {[2,4-Bis(bis(trimethylsilyl)methyl)-3-*tert*-butylimino-1,2,4-azadiphosphol-5-en-*kP*²]pentacarbonylwolfram(0)} (**182**)

Zu einer Lösung von 80 mg (0.1 mmol) **41** in 2 mL Diethylether wurden 8.4 mg (0.1 mmol) *tert*-Butylisocyanid zugegeben. Die Lösung wurde anschließend 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt (das Ende der Reaktion wurde mittels ³¹P-NMR-Spektroskopie festgestellt). Nach dem Einengen des Lösungsmittels wurde der Rückstand dreimal mit je 0.5 mL *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Hellgelber Feststoff, Ausbeute 80.8 mg (91.3%), Schmelzpunkt 122 °C.

182: ¹H-NMR (CDCl₃, 300.1 MHz): δ -0.13 (s br, 9H, SiMe₃), 0.27 (s br, 9H, SiMe₃), 0.42 (s, 9H, SiMe₃), 0.46 (s, 9H, SiMe₃), 1.03 (d, 1H, ²J_{P,H} = 9.3 Hz, CH(SiMe₃)₂), 1.51 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.92 (d, 1H, ²J_{P,H} = 19.2 Hz, CH(SiMe₃)₂), 7.46 (m_c, 3H, *H*-Ph), 7.83 (m_c, 2H, *H*-Ph).

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 75.0 MHz): δ 1.4 (d, ³J_{P,C} = 10.8 Hz, SiMe₃), 1.5 (d, ³J_{P,C} = 4.5 Hz, SiMe₃), 3.1 (dd, ³J_{P,C} = 1.6 Hz, ⁵J_{P,C} = 0.7 Hz, SiMe₃), 3.5 (s br, SiMe₃), 10.6 (d br, ¹J_{P,C} = 57.8 Hz, CH(SiMe₃)₂), 28.2 (d br, ¹J_{P,C} = 26.8 Hz, CH(SiMe₃)₂), 29.1 (d, ⁴J_{P,C} = 2.9 Hz, C(CH₃)₃), 59.8 (dd, ³J_{P,C} = 18.7, ³J_{P,C} = 4.5 Hz, C(CH₃)₃), 128.0 (d, ^xJ_{P,C} = 8.4 Hz, C-Ph), 128.8 (s, C-Ph), 130.4 (s br, C-Ph), 139.3 (m_c, C-Ph), 196.8 (d_{sat}, ²J_{P,C} = 6.5, ¹J_{W,C} = 126.1 Hz, *cis*-CO), 198.5 (d, ²J_{P,C} = 25.5 Hz, *trans*-CO).

²⁹Si{¹H}-NMR (CDCl₃, 59.5 MHz): δ 0.4 (d, ²J_{P,Si} = 6.5 Hz, SiMe₃).

³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃, 121.5 MHz): 99.5 (s br, σ⁴-P), -9.0 (s br, σ³-P).

³¹P-NMR (-50 °C, CD₂Cl₂, 121.5 MHz): δ 99.4 (d_{sat}, ²⁺³J_{P,P} = 20.3 Hz, ¹J_{W,P} = 250.5 Hz, σ⁴-P), -9.0 (d, ²⁺³J_{P,P} = 20.3 Hz, ²J_{P,H} = 8.9 Hz, σ³-P).

MS (pos. FAB, *m*NBA): *m/z* = 891.0 [M⁺, 12], 807.1 [(M-^tBuNC)⁺, 87], 778.9 [(M-^tBuNC-CO)⁺, 75], 667.0 [(M-^tBuNC-5CO)⁺, 28], 567.1 [(M-W(CO)₅)⁺, 58], 307.0 [?, 100].

EA:	ber:	C	41.79,	H	5.88,	N	3.14;
	exp.	C	41.38,	H	5.99,	N	3.04.

5.2.18. Versuchte Synthese von {[2,4-Bis(bis(trimethylsilyl)methyl)-3-cyclohexylimino-1,2,4-azadiphosphol-5-en-*kP*²]pentacarbonylwolfram(0)} (**192**)

Zu einer Lösung von 50 mg (0.06 mmol) **41** in 1 mL Diethylether wurden 6.6 mg (0.06 mmol) Cyclohexylisontril zugegeben. Anschließend wurde die Lösung 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Aufgrund der Tatsache dass die Verbindungen **192** und **1930** sich einer Trennung entzogen, konnten nur ³¹P-NMR-Daten gesammelt werden. Die zwei Verbindungen lagen in der Reaktionslösung in einem Verhältnis **192**: **193** von 1.5: 1 vor.

192: ³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆, 121.5 MHz): δ 98.4 (s br, σ⁴-P), -6.8 (s br, σ³-P).

193: ³¹P{¹H}-NMR(C₆D₆, 121.5 MHz): δ 117.6 (s br, σ⁴-P), -0.1 (s br, σ³-P).

5.2.19. Synthese von {[2,4-Bis(bis(trimethylsilyl)methyl)-3-(*N,N'*-bis(neopentyl)-1,2-phenylendiamino)-5-phenyl-1,2,4,3-azadiphosphasilol-5-en-*kP*²]pentacarbonyl-wolfram(0)} (**196**)

Eine Lösung von **119** (27 mg, 0.1 mmol) in 1 mL Diethylether wurde zu einer Lösung von 80 mg (0.1 mmol) **41** in 1 mL Diethylether zugegeben. Anschließend wurde die Lösung 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Einengen des Lösungsmittels wurde der Rückstand zweimal mit je 0.5 mL *n*-Pentan bei -30 °C gewaschen und im Vakuum getrocknet. Hellgelber Feststoff, Ausbeute 97.4 mg (90.1%), Schmelzpunkt 112 °C.

196: ¹H-NMR (C₆D₆, 300.1 MHz): δ -0.08 (s, 9H, SiMe₃), -0.03 (s, 9H, SiMe₃), 0.29 (s, 9H, SiMe₃), 0.41 (s, 9H, SiMe₃), 1.15 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.20 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.96 (dd, 1H, ²J_{P,H} = 19.6, ⁴J_{P,H} = 2.1 Hz, CH(SiMe₃)₂), 2.25 (dd, 1H, ²J_{P,H} = 8.6, ⁴J_{P,H} = 1.0 Hz, CH(SiMe₃)₂), 3.14, 3.19, 3.40, 3.45 (AB-System, 2H, CH₂C(CH₃)₃), 3.51, 3.56, 4.16, 4.21 (AB-System, 2H, CH₂C(CH₃)₃), 6.7-6.9 (m_c, 4H, *H*-Ph), 7.0-7.2 (m_c, 5H, *H*-Ph).

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, 75.0 MHz): δ -0.5 (d, ³J_{P,C} = 6.5 Hz, SiMe₃), 1.0 (d, ³J_{P,C} = 4.5 Hz, SiMe₃), 2.5 (s, SiMe₃), 3.2 (d, ³J_{P,C} = 1.3 Hz, SiMe₃)₂, 17.8 (d, ¹J_{P,C} = 17.8 Hz, CH(SiMe₃)₂), 27.9 (d, ¹J_{P,C} = 1.6 Hz, CH(SiMe₃)₂), 28.8 (s, C(CH₃)₃), 28.9 (s, C(CH₃)₃), 33.6 (s, C(CH₃)₃), 34.3 (s,

$\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$, 55.7 (s, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 57.6 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 107.7 (s, C-Ph), 108.9 (s, C-Ph), 110.6 (s, C-Ph), 116.8 (s, C-Ph), 117.5 (s, C-Ph), 118.2 (s, C-Ph), 127.5 (s, C-Ph), 127.9 (s, C-Ph), 128.4 (s, C-Ph), 138.7 (s, C-Ph), 139.5 (s, C-Ph), 140.5 (s, C-Ph), 178.8 (dd, $^{1+4}J_{\text{P,C}} = 47.8$, $^{2+3}J_{\text{P,C}} = 12.0$, PCNPSi), 195.7 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 21.7$ Hz, *trans*-CO), 197.8 (dd_{sat}, $^2J_{\text{P,C}} = 5.8$, $^4J_{\text{P,C}} = 1.9$, $^1J_{\text{W,C}} = 126.4$ Hz, *cis*-CO).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 59.5 MHz): δ -0.8 (d, $^2J_{\text{P,Si}} = 12.0$ Hz, SiMe_3), 0.8 (dd, $^{1+4}J_{\text{P,Si}} = 48.7$, $^{1+4}J_{\text{P,Si}} = 6.2$ Hz, PSiP), 2.6 (pt, $^2J_{\text{P,Si}} = 6.9$ Hz, SiMe_3), 4.1 (d, $^2J_{\text{P,Si}} = 7.4$ Hz, SiMe_3), 4.4 (dd, $^2J_{\text{P,Si}} = 19.4$, $^4J_{\text{P,Si}} = 1.8$ Hz, SiMe_3).

^{31}P -NMR (C_6D_6 , 121.5 MHz): δ 3.1 (d_{sat}, $^{2+3}J_{\text{P,P}} = 211.1$, $^1J_{\text{W,P}} = 225.5$, $^2J_{\text{P,H}} = 18.6$ Hz, $\sigma^4\text{-P}$), -42.7 (d, $^{2+3}J_{\text{P,P}} = 211.1$, $^2J_{\text{P,H}} = 3.8$ Hz).

MS (pos. FAB, *m*NBA): $m/z = 1081.3$ [M^+ , 7], 758.3 [?, 100], 274.2 [$(\text{Si}(\text{NN}))^+$, 80].

5.2.20. Synthese von $\{\eta^1\text{-}[1\text{-}i\text{-tert-Butyl-3-bis(trimethylsilyl)methyl-1,3\text{-azaphosphaallen-}k\text{P}]\text{-pentacarbonylwolfram(0)}\}$ (**216**)

Zu einer Lösung von 617 mg (1 mmol) **15** in 400 mL Diethylether wurden 91 mg (1.1 mmol) *tert*-Butylisocyanid zugegeben. Anschließend wurde die Lösung zwei Stunden bei -30 °C belichtet (Mitteldruck-Quecksilberlampe, $\lambda_{\text{max}} = 254$ nm). Nach dem Einengen des Lösungsmittels wurde der ölige dunkelbraune Rückstand säulenchromatographisch aufgearbeitet (Stationäre Phase: silanisiertes Kieselgel, 2 x 10 cm, -50 °C, *n*-Pentan). In der ersten Fraktion (200 mL *n*-Pentan) befand sich der $\eta^1\text{-1-Aza-3-Phosphaallenkomplex}$ **216** im Gemisch mit **217** (**216**: **217** 4: 1). Einengen des Lösungsmittels ergab ein rot-braunes Öl. Die Analytik wurde an dem verunreinigten Rückstand durchgeführt.

216: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 75.0 MHz): δ -0.8 (d, $^3J_{\text{P,C}} = 4.2$ Hz, SiMe_3), -0.5 (d, $^3J_{\text{P,C}} = 2.9$ Hz, SiMe_3), 27.8 (d, $^1J_{\text{P,C}} = 24.9$ Hz, $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{SiMe}_3)_2$), 61.2 (d, $^3J_{\text{P,C}} = 12.9$ Hz, $\text{PCN}\underline{\text{C}}$), 28.1 (s, $\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 195.3 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 3.2$ Hz, *cis*-CO), 195.5 (d, $^1J_{\text{P,C}} = 3.9$ Hz, PCN), 200.0 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 24.2$ Hz, *trans*-CO).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 121.5 MHz): δ -136.6 (s, $^1J_{\text{W,P}} = 194.5$ Hz).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2069.6 (CO), 1880.0-1942.0 (vs br, CO, C=N), 848.5 (P=C) cm^{-1} .

5.2.21. Synthese von {[Bis(trimethylsilyl)methyl-cyanophosphan-*kP*]pentacarbonyl-wolfram(0)} (**217**)

Zu einer Lösung von 617 mg (1 mmol) **15** in 2 mL *o*-Xylol wurden 91 mg (1.1 mmol) *tert*-Butylisocyanid zugegeben. Die Lösung wurde anschließend 10 Minuten bei 110 °C erhitzt. Nach dem Einengen des Lösungsmittels wurde der Rückstand dreimal mit je 2 mL *n*-Pentan und einmal mit 1 mL Diethylether gewaschen und dann in Vakuum getrocknet. Farbloser, luftstabiler Feststoff, Ausbeute 450 mg (83.2%), Schmelzpunkt 153 °C (Zersetzung).

217: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300.1 MHz): δ 0.28 (s, 9H, SiMe_3), 0.37 (s, 9H, SiMe_3), 0.63 (d, 1H, $^2J_{\text{P,H}} = 2.8$ Hz, $\underline{\text{CH}}(\text{SiMe}_3)_2$), 6.20 (d, 1H, $^1J_{\text{P,H}} = 358.3$ Hz, $\underline{\text{PH}}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 75.0 MHz): δ -0.21 (d, $^3J_{\text{P,C}} = 3.3$ Hz, SiMe_3), 1.04 (d, $^3J_{\text{P,C}} = 4.1$ Hz, SiMe_3), 12.23 (d, $^1J_{\text{P,C}} = 7.3$ Hz, $\underline{\text{CH}}(\text{SiMe}_3)_2$), 116.8 (d, $^1J_{\text{P,C}} = 1.9$ Hz, $\underline{\text{PCN}}$), 193.8 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 5.8$ Hz, $^1J_{\text{W,C}} = 126.1$ Hz, *cis*-CO), 195.9 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 27.2$ Hz, *trans*-CO).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 121.5 MHz): δ -69.9 (s, $^1J_{\text{W,P}} = 242.9$ Hz).

MS (EI, 70 eV): m/z = 541 [M^+ , 26], 513 [$(\text{M-CO})^+$, 10], 485 [$(\text{M-2CO})^+$, 20], 457 [$(\text{M-3CO})^+$, 30], 401 [$(\text{M-5CO})^+$, 28], 73 [SiMe_3^+ , 100].

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2080.6 (CO), 1991.6 (CO), 1900.0 - 1950.0 (br, CO) cm^{-1} .

EA: ber: C 28.85, H 3.72, N 2.59;

exp. C 28.82, H 3.72, N 2.54.

5.2.22. Synthese von Bis(trimethylsilyl)cyanophosphan (**232**)

Variante 1:

Zu einer Lösung von 617 mg (1 mmol) **15** in 2 mL *o*-Xylol wurden 182 mg (2.2 mmol) *tert*-Butylisocyanid zugegeben. Die Lösung wurde anschließend 200 Minuten bei 110 °C erhitzt. Nach dem Einengen des Lösungsmittels wurde der orangefarbene Rückstand säulenchromatographisch aufgearbeitet (Stationäre Phase: Kieselgel, 2 x 10 cm, -30 °C, Petrolether). Die erste Fraktion enthielt außer **232** Reste von **217** und wahrscheinlich Spuren von $(OC)_5W(CN^tBu)$ und anderen Wolframcarbonylkomplexen. Die Ausbeute wurde deswegen nicht bestimmt.

Variante 2:

Zu einer Lösung von 541 mg (1 mmol) **217** in 2 mL *o*-Xylol wurden 91 mg (1.1 mmol) *tert*-Butylisocyanid zugegeben. Anschließend wurde die Lösung 90 Minuten bei 110 °C erhitzt. Nach Einengen des Lösungsmittels wurde der orangefarbene Rückstand mit 3 mL *n*-Pentan versetzt. Die Reste von **217** fielen aus und wurden mittels einer Fritte abfiltriert. Das Filtrat wurde eingedunstet und ergab **232** als gelbes Öl. Die Ausbeute wurde aufgrund der Tatsache, dass **232** nicht in reiner Form erhalten wurde, nicht bestimmt. Die Hauptverunreinigung stellten wahrscheinlich $(OC)_5W(CN^tBu)$ und andere Wolframcarbonylkomplexe dar.

232: 1H -NMR (C_6D_6 , 200.1 MHz): δ -0.02 (d, 9H, $^4J_{P,H} = 1.1$ Hz, SiMe₃), 0.66 (s, 9H, SiMe₃), 1.06 (d, 1H, $^2J_{P,H} = 7.1$ Hz, $CH(SiMe_3)_2$), 3.70 (d, 1H, $^1J_{P,H} = 224.8$ Hz, $P\bar{H}$).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , 50.3 MHz): δ 121.0 (d, $^1J_{P,C} = 77.6$ Hz, $P\bar{C}N$); die anderen Resonanzen konnten nicht zweifelsfrei zugeordnet werden, da in dem Bereich auch andere Verunreinigungsresonanzen vorhanden waren.

^{31}P -NMR (C_6D_6 , 81.0 MHz): δ -104.5 ($^1J_{P,H} = 224.8$ Hz).

5.2.23. Synthese von $\{\eta^1\text{-[1-Cyclohexyl-3-bis(trimethylsilyl)methyl-1,3-azaphospha- allen-}kP\text{]pentacarbonylwolfram(0)}\}$ (**233**)

Zu einer Lösung von 475 mg (0.77 mmol) **15** in 1.2 mL Toluol wurden 84 mg (0.77 mmol) Cyclohexylisonitril zugegeben. Anschließend wurde die Lösung 45 Minuten bei 75 °C erhitzt. Nach Einengen des Lösungsmittels wurde der ölige rotbraune Rückstand säulen- chromatographisch aufgearbeitet (Stationäre Phase: silanisiertes Kieselgel, 2 x 10 cm, -50 °C, *n*- Pentan). In der ersten Fraktion wurde der Diphosphenkomplex **40** isoliert (Ausbeute ca. 20%). Seine analytischen Daten stimmten mit den Literaturdaten überein.¹²⁶ Die zweite Fraktion enthielt **233**. Nach Einengen des Lösungsmittels wurde **233** als rotes Öl erhalten, Ausbeute 285 mg (59.6%).

233: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6 , 75.0 MHz): δ 0.0 (d, $^1J_{\text{P,C}} = 2.9$ Hz, SiMe_3), 1.1 (d, $^1J_{\text{P,C}} = 3.2$ Hz, SiMe_3), 22.9 (s, 2 x $\text{Cy-}\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 24.0 (s, $\text{Cy-}\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 26.5 (d, $^1J_{\text{P,C}} = 24.2$ Hz, $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{SiMe}_3)_2$), 32.0 (s, 2 x $\text{Cy-}\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 60.3 (d, $^3J_{\text{P,C}} = 12.8$ Hz, $\text{N}\underline{\text{C}}\text{H}$), 195.4 (d, $^1J_{\text{P,C}} = 8.7$ Hz, $\text{P}\underline{\text{C}}\text{N}$), 196.5 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 3.2$ Hz, *cis*-CO), 200.1 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 24.9$ Hz, *trans*-CO).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6 , 121.5 MHz): δ -141.4 (s, $^1J_{\text{W,P}} = 192.0$ Hz).

MS (EI, 70 eV): $m/z = 623.1$ [M^+ , 34].

5.2.24. Synthese von $\{[3\text{-(1-Bis(trimethylsilyl)methyl-2-phenyl-phosphaethen-2-yl-}kP\text{)- 4,5-bis}(N,N'\text{-bis(neopentyl)-1,2-phenylendiamino)-4,5-disila-1,3-oxazolidin-2- ylidene}]tetracarbonylwolfram(0)\}$ (**242**)

Zu einer Suspension von 680 mg (1.1 mmol) **15** in 20 mL *n*-Pentan wurde eine Lösung aus 600 mg (2.2 mmol) **115** in 10 mL *n*-Pentan bei 0 °C zugegeben. Anschließend wurde die Lösung eine Stunde bei 0 °C und weitere 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt (das Ende der Reaktion wurde mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie festgestellt), wobei **244** als rotbrauner Feststoff ausfiel. Der Feststoff wurde abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 790 mg (61.9%).

242: $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 500 MHz): δ 0.18 (s, 18H, SiMe_3), 0.86 (s, 18H, $\text{C}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 1.18 (s, 18H, $\text{C}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 2.08 (d, 1H, $^2J_{\text{P,H}} = 18.3$ Hz, $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{SiMe}_3)_2$), 2.78 (d, 1H, $^2J_{\text{H,H}} = 14.5$ Hz, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 3.15 (d, 1H, $^2J_{\text{H,H}} = 14.5$ Hz, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 3.33 (d, 1H, $^2J_{\text{H,H}} = 14.3$ Hz,

$\underline{\text{CH}}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 3.51 (d, 1H, $^2J_{\text{H,H}} = 14.3$ Hz, $\underline{\text{CH}}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 6.30 (m_c, 2H, Ph), 6.57 (m_c, 2H, Ph), 6.71 (m_c, 1H, Ph), 6.78 (m_c, 4H, Ph), 6.85 (m_c, 4H, Ph).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 125.7 MHz): δ 1.32 (s, SiMe_3), 17.7 (d, $^1J_{\text{P,C}} = 37.5$, $\underline{\text{CH}}(\text{SiMe}_3)_2$), 29.2 (s, $\text{C}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 29.5 (s, $\text{C}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 34.5 (s, $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$), 35.0 (s, $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$), 54.0 (s, $\underline{\text{CH}}_2$), 54.4 (s, $\underline{\text{CH}}_2$), 110.0 (s, C_{arom}), 111.9 (s, C_{arom}), 118.3 (s, C_{arom}), 118.7 (s, C_{arom}), 126.8 (s, C_{arom}), 128.3 (s, C_{arom}), 128.8 (s, C_{arom}), 138.0 (s, C_{arom}), 138.8 (s, C_{arom}), 171.0 (d, $^1J_{\text{P,C}} = 41.2$ Hz, $\text{P}=\underline{\text{C}}$), 205.7 (m_c br, CO), 256.8 (d, $^{2+3}J_{\text{P,C}} = 9$ Hz, $\text{W}=\underline{\text{C}}$).

^{29}Si -NMR (C_6D_6 , 99.3 MHz): δ -35.3 (s, COSi), -30.7 (d, $^3J_{\text{P,Si}} = 8.8$ Hz, CNSi), 3.6 (d, $^2J_{\text{P,Si}} = 5.9$ Hz, SiMe_3).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 121.5 MHz): 191.4 (s_{sat} , $^1J_{\text{W,P}} = 270.8$ Hz).

MS (EI, 70 eV): 891 [M^+ -Si(NN), 10], 732 [M^+ -Si(NN)-CH(SiMe₃)₂, 17], 704 [M^+ -Si(NN)-CH(SiMe₃)₂-CO, 20], 274 [Si(NN), 83], 147 [Si(NN)-C(CH₃)₃, 100].

EA: ber: C 52.50, H 6.65, N 6.00;

exp. C 52.40, H 6.65, N 5.89.

6. Anhang

Kristallographische Daten und Messparameter der Strukturanalysen

6.1 {[2,3-Bis(bis(trimethylsilyl)methyl)-4-phenyl-2,3-dihydro-1,2,3-azadiphosphet-*kP*²]pentacarbonylwolfram(0)} (41)

Table 1. Crystal data and structure refinement.

Identification code	loemilo	
Empirical formula	C ₂₆ H ₄₃ NO ₅ P ₂ Si ₄ W	
Formula weight	807.76	
Temperature	133(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/n	
Unit cell dimensions	a = 14.7253(8) Å	α = 90°
	b = 13.0428(8) Å	β = 97.072(4)°
	c = 18.8621(12) Å	γ = 90°
Volume	3595.1(4) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.492 Mg/m ³	
Absorption coefficient	3.468 mm ⁻¹	
F(000)	1624	
Crystal size	0.14 x 0.13 x 0.08 mm ³	
Theta range for data collection	1.66 to 30.03°	
Index ranges	-20 ≤ h ≤ 20, -18 ≤ k ≤ 18, -26 ≤ l ≤ 26	
Reflections collected	73721	
Independent reflections	10522 [R(int) = 0.0490]	
Completeness to theta = 30.00°	99.9 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.8017 and 0.6749	

Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	10522 / 59 / 364
Goodness-of-fit on F ²	0.916
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0217, wR2 = 0.0400
R indices (all data)	R1 = 0.0476, wR2 = 0.0448
Largest diff. peak and hole	0.769 and -0.469 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters

(Å² $\times 10^3$). U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
W	4743.3(1)	2466.8(1)	1056.8(1)	18.9(1)
P(1)	4863.5(4)	3788.7(4)	2042.4(3)	17.1(1)
P(2)	5010.0(4)	3666.2(4)	3245.0(3)	17.0(1)
Si(1)	6033.9(4)	2611.5(5)	4526.5(3)	19.9(1)
Si(2)	4327.8(4)	1371.7(5)	3706.0(3)	19.4(1)
Si(3)	4828.5(4)	6208.8(5)	1866.7(3)	19.9(1)
Si(4)	6717.0(4)	4967.9(5)	2305.4(3)	22.3(1)
N	3778.8(12)	4172.8(13)	2223.2(10)	19.7(4)
O(1)	4405.7(11)	942.2(12)	-245.7(9)	29.3(4)
O(2)	4028.9(13)	4250.7(14)	-19.0(9)	40.3(5)
O(3)	6753.6(13)	2905.2(16)	664.2(10)	46.1(5)
O(4)	5593.0(12)	575.7(13)	1978.1(9)	35.3(4)
O(5)	2667.5(11)	2062.9(15)	1295.9(9)	35.4(4)
C(1)	4540.8(15)	1502.0(18)	230.1(13)	22.6(5)
C(2)	4279.5(16)	3622.7(19)	381.4(12)	26.5(5)
C(3)	6034.7(18)	2754.9(18)	821.0(13)	28.9(6)
C(4)	5271.6(15)	1272.5(19)	1668.2(12)	23.8(5)
C(5)	3420.8(17)	2202.1(18)	1235.9(12)	24.8(5)
C(6)	5261.7(14)	2379.0(15)	3647.2(11)	17.3(4)
C(7)	6369.3(16)	1377.8(18)	4986.9(12)	26.1(5)

C(8)	7112.2(15)	3269.2(18)	4362.5(12)	25.8(5)
C(9)	5452.1(16)	3457.2(18)	5129.1(12)	29.1(6)
C(10)	3418.9(15)	1403.5(17)	2930.8(12)	24.4(5)
C(11)	3774.3(15)	1492.5(18)	4542.5(12)	24.7(5)
C(12)	4886.2(16)	84.8(17)	3668.6(12)	24.7(5)
C(13)	3803.9(14)	3908.6(15)	2892.0(12)	17.7(4)
C(14)	3006.5(15)	4014.4(16)	3285.8(12)	19.8(5)
C(15)	2128.1(15)	3989.9(17)	2912.1(14)	25.7(5)
C(16)	1374.1(17)	4126.7(18)	3273.8(15)	33.4(6)
C(17)	1489.0(19)	4277.4(18)	4003.6(16)	37.6(7)
C(18)	2349.4(19)	4293.6(19)	4380.8(15)	36.8(7)
C(19)	3114.3(17)	4162.8(17)	4022.7(13)	28.1(5)
C(20)	5485.8(13)	4949.2(16)	1848.7(11)	17.3(4)
C(21)	3828.3(15)	6192.7(18)	1158.5(12)	26.9(5)
C(22)	4460.8(16)	6498.6(18)	2758.1(12)	28.0(5)
C(23)	5603.0(16)	7254.4(16)	1630.7(14)	28.5(6)
C(24)	7160.6(15)	3636.5(18)	2490.4(13)	28.1(5)
C(25)	6847.5(16)	5729.2(18)	3154.0(13)	30.9(6)
C(26)	7459.6(16)	5531(2)	1670.9(14)	36.5(7)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°].

W-C(1)	1.997(2)	Si(1)-C(8)	1.864(2)
W-C(4)	2.035(2)	Si(1)-C(7)	1.866(2)
W-C(2)	2.037(2)	Si(1)-C(9)	1.866(2)
W-C(3)	2.041(3)	Si(1)-C(6)	1.916(2)
W-C(5)	2.046(3)	Si(2)-C(10)	1.857(2)
W-P(1)	2.5257(6)	Si(2)-C(11)	1.870(2)
P(1)-N	1.7473(18)	Si(2)-C(12)	1.874(2)
P(1)-C(20)	1.829(2)	Si(2)-C(6)	1.915(2)
P(1)-P(2)	2.2577(8)	Si(3)-C(21)	1.863(2)
P(2)-C(13)	1.846(2)	Si(3)-C(23)	1.866(2)
P(2)-C(6)	1.861(2)	Si(3)-C(22)	1.867(2)

Si(3)-C(20)	1.909(2)	N-P(1)-P(2)	78.51(6)
Si(4)-C(26)	1.868(2)	C(20)-P(1)-P(2)	105.72(7)
Si(4)-C(24)	1.873(2)	N-P(1)-W	110.89(6)
Si(4)-C(25)	1.873(2)	C(20)-P(1)-W	114.16(7)
Si(4)-C(20)	1.909(2)	P(2)-P(1)-W	132.89(3)
N-C(13)	1.304(3)	C(13)-P(2)-C(6)	115.86(9)
O(1)-C(1)	1.155(3)	C(13)-P(2)-P(1)	69.92(7)
O(2)-C(2)	1.144(3)	C(6)-P(2)-P(1)	117.58(7)
O(3)-C(3)	1.150(3)	C(8)-Si(1)-C(7)	106.98(10)
O(4)-C(4)	1.150(3)	C(8)-Si(1)-C(9)	107.07(11)
O(5)-C(5)	1.143(3)	C(7)-Si(1)-C(9)	109.96(11)
C(13)-C(14)	1.471(3)	C(8)-Si(1)-C(6)	110.86(10)
C(14)-C(19)	1.393(3)	C(7)-Si(1)-C(6)	111.18(10)
C(14)-C(15)	1.395(3)	C(9)-Si(1)-C(6)	110.65(10)
C(15)-C(16)	1.384(3)	C(10)-Si(2)-C(11)	108.41(11)
C(16)-C(17)	1.380(4)	C(10)-Si(2)-C(12)	105.51(11)
C(17)-C(18)	1.375(4)	C(11)-Si(2)-C(12)	110.25(10)
C(18)-C(19)	1.393(3)	C(10)-Si(2)-C(6)	113.09(10)
C(1)-W-C(4)	88.28(9)	C(11)-Si(2)-C(6)	112.45(10)
C(1)-W-C(2)	88.38(9)	C(12)-Si(2)-C(6)	106.91(10)
C(4)-W-C(2)	175.21(9)	C(21)-Si(3)-C(23)	106.83(11)
C(1)-W-C(3)	89.97(9)	C(21)-Si(3)-C(22)	110.90(11)
C(4)-W-C(3)	87.88(9)	C(23)-Si(3)-C(22)	108.68(11)
C(2)-W-C(3)	88.69(10)	C(21)-Si(3)-C(20)	109.59(10)
C(1)-W-C(5)	88.22(9)	C(23)-Si(3)-C(20)	107.37(10)
C(4)-W-C(5)	94.73(9)	C(22)-Si(3)-C(20)	113.20(10)
C(2)-W-C(5)	88.60(9)	C(26)-Si(4)-C(24)	105.39(11)
C(3)-W-C(5)	176.78(9)	C(26)-Si(4)-C(25)	109.42(12)
C(1)-W-P(1)	174.22(6)	C(24)-Si(4)-C(25)	109.61(11)
C(4)-W-P(1)	96.79(7)	C(26)-Si(4)-C(20)	108.31(10)
C(2)-W-P(1)	86.72(7)	C(24)-Si(4)-C(20)	111.24(10)
C(3)-W-P(1)	92.98(7)	C(25)-Si(4)-C(20)	112.59(10)
C(5)-W-P(1)	88.60(7)	C(13)-N-P(1)	101.26(14)
N-P(1)-C(20)	107.11(9)	O(1)-C(1)-W	178.6(2)

O(2)-C(2)-W	177.4(2)	C(19)-C(14)-C(13)	121.1(2)
O(3)-C(3)-W	177.6(2)	C(15)-C(14)-C(13)	119.4(2)
O(4)-C(4)-W	175.8(2)	C(16)-C(15)-C(14)	119.9(2)
O(5)-C(5)-W	176.2(2)	C(17)-C(16)-C(15)	120.2(2)
P(2)-C(6)-Si(2)	122.29(11)	C(18)-C(17)-C(16)	120.7(2)
P(2)-C(6)-Si(1)	106.10(10)	C(17)-C(18)-C(19)	119.7(3)
Si(2)-C(6)-Si(1)	114.35(11)	C(14)-C(19)-C(18)	120.1(2)
N-C(13)-C(14)	122.30(19)	P(1)-C(20)-Si(3)	116.17(11)
C(14)-C(13)-P(2)	128.77(17)	P(1)-C(20)-Si(4)	113.05(11)
N-C(13)-P(2)	107.80(15)	Si(3)-C(20)-Si(4)	115.86(11)
C(19)-C(14)-C(15)	119.5(2)		

6.2 {[2,4-Bis(bis(trimethylsilyl)methyl)-4-*tert*-butylimino-5-phenyl-1,3,5-azadiphosphol-5-en-*kP*²]]pentacarbonylwolfram(0)} (**182**)

Table 1. Crystal data and structure refinement.

Identification code	molo	
Empirical formula	C ₃₁ H ₅₂ N ₂ O ₅ P ₂ Si ₄ W	
Formula weight	890.90	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/n	
Unit cell dimensions	a = 13.0328(10) Å	α = 90°
	b = 19.3003(16) Å	β = 106.349(3)°
	c = 17.2308(14) Å	γ = 90°
Volume	4158.9(6) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.423 Mg/m ³	
Absorption coefficient	3.006 mm ⁻¹	
F(000)	1808	
Crystal size	0.42 x 0.30 x 0.25 mm ³	
Theta range for data collection	1.74 to 30.04°	
Index ranges	-18 ≤ h ≤ 18, -27 ≤ k ≤ 27, -24 ≤ l ≤ 24	
Reflections collected	85972	
Independent reflections	12166 [R(int) = 0.0264]	
Completeness to theta = 30.00°	99.9 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.8622 and 0.6203	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	12166 / 71 / 426	
Goodness-of-fit on F ²	1.037	

Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0199, wR2 = 0.0483
R indices (all data)	R1 = 0.0245, wR2 = 0.0499
Largest diff. peak and hole	1.068 and -0.811 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
W(1)	9289.7(1)	2438.5(1)	7339.6(1)	23.7(1)
P(1)	7911.8(3)	1479.9(2)	7106.2(3)	22.6(1)
P(2)	6267.1(3)	1869.2(2)	7957.9(3)	24.6(1)
Si(1)	7539.9(5)	1000.3(3)	5270.4(4)	40.4(1)
Si(2)	8916.9(6)	53.9(3)	6730.4(5)	55.1(2)
Si(3)	4151.0(5)	1889.7(3)	8498.3(4)	38.0(1)
Si(4)	4858.9(4)	430.9(2)	7864.6(3)	27.0(1)
O(1)	8345.6(14)	3126.6(11)	8665.8(10)	60.5(5)
O(2)	11135.1(13)	3539.0(8)	7779.0(12)	58.1(5)
O(3)	10409.0(14)	1990.2(11)	5999.1(10)	59.7(5)
O(4)	7744.2(13)	3496.8(8)	6144.5(10)	51.9(4)
O(5)	10776.3(12)	1432.6(8)	8649.7(10)	46.1(4)
N(1)	8070.4(11)	1113.8(8)	8036.3(9)	30.4(3)
N(2)	5994.1(11)	1972.9(8)	6229.6(8)	26.8(3)
C(1)	8673.1(15)	2857.3(11)	8196.5(12)	36.2(4)
C(2)	10449.1(15)	3144.8(10)	7615.1(12)	36.2(4)
C(3)	9978.7(15)	2122.9(11)	6473.4(12)	36.9(4)
C(4)	8291.9(15)	3103.1(10)	6549.4(12)	33.4(4)
C(5)	10241.4(14)	1785.0(10)	8178.1(11)	31.4(4)
C(6)	7861.0(14)	764.4(9)	6407.5(12)	32.0(4)
C(7)	6195(2)	614.5(16)	4795.5(17)	67.5(8)
C(8)	7522.2(17)	1939.6(11)	5028.3(12)	40.4(4)
C(9)	8510(3)	637.4(16)	4752.2(19)	74.9(9)
C(10)	10286.3(19)	323.7(15)	6729(2)	66.8(8)

C(11)	8437(3)	-691.4(13)	6025(3)	88.6(11)
C(12)	9063(3)	-271.2(17)	7775(2)	98.4(13)
C(13)	4962.2(15)	2352.0(11)	5956.4(12)	35.1(4)
C(14)	4053.4(16)	1824.6(13)	5678.1(13)	44.9(5)
C(15)	4770.8(17)	2854.3(11)	6580.6(15)	45.0(5)
C(16)	5049.9(18)	2768.8(15)	5214.1(15)	55.0(7)
C(17)	6497.7(12)	1793.3(8)	6940.6(9)	21.3(3)
C(18)	4991.5(13)	1413.1(9)	7915.1(10)	25.2(3)
C(19)	3983(2)	1394.3(13)	9385.7(16)	57.5(6)
C(20)	2800.6(18)	2043.7(13)	7776.1(18)	57.8(7)
C(21)	4731(2)	2759.9(13)	8854.7(17)	57.2(7)
C(22)	5642.4(16)	74.0(10)	7200.5(13)	37.1(4)
C(23)	5260.5(18)	-50.1(12)	8843.3(13)	44.4(5)
C(24)	3404.3(15)	264.2(10)	7378.2(13)	37.9(4)
C(25)	7378.5(13)	1269.0(10)	8410.0(10)	29.7(4)
C(26)	7526.1(16)	1019.4(13)	9253.7(11)	44.3(5)
C(27)	8146(2)	438.2(17)	9528.5(17)	68.1(9)
C(28)	8259(3)	205(2)	10321(2)	98.2(13)
C(29)	7782(3)	530(2)	10817.8(17)	101.8(15)
C(30)	7182(2)	1102(2)	10552.2(14)	84.6(11)
C(31)	7046.9(19)	1354.6(17)	9765.8(12)	57.1(7)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°].

W(1)-C(2)	1.991(2)	Si(3)-C(18)	1.9172(17)
W(1)-C(1)	2.036(2)	Si(4)-C(23)	1.866(2)
W(1)-C(3)	2.039(2)	Si(4)-C(22)	1.8665(19)
W(1)-C(4)	2.0478(19)	Si(4)-C(24)	1.8722(19)
W(1)-C(5)	2.0512(19)	Si(4)-C(18)	1.9034(17)
W(1)-P(1)	2.5304(4)	O(1)-C(1)	1.140(2)
P(1)-N(1)	1.7101(15)	O(2)-C(2)	1.147(2)
P(1)-C(6)	1.8209(18)	O(3)-C(3)	1.143(2)
P(1)-C(17)	1.8836(16)	O(4)-C(4)	1.137(2)
P(2)-C(25)	1.8470(18)	O(5)-C(5)	1.136(2)
P(2)-C(18)	1.8641(16)	N(1)-C(25)	1.282(2)
P(2)-C(17)	1.8658(16)	N(2)-C(17)	1.265(2)
Si(1)-C(8)	1.859(2)	N(2)-C(13)	1.486(2)
Si(1)-C(7)	1.868(2)	C(13)-C(15)	1.520(3)
Si(1)-C(9)	1.877(3)	C(13)-C(14)	1.533(3)
Si(1)-C(6)	1.939(2)	C(13)-C(16)	1.542(3)
Si(2)-C(10)	1.860(3)	C(25)-C(26)	1.492(2)
Si(2)-C(12)	1.864(4)	C(26)-C(31)	1.377(4)
Si(2)-C(11)	1.873(3)	C(26)-C(27)	1.386(4)
Si(2)-C(6)	1.9113(19)	C(27)-C(28)	1.406(4)
Si(3)-C(19)	1.868(2)	C(28)-C(29)	1.346(6)
Si(3)-C(20)	1.871(3)	C(29)-C(30)	1.355(6)
Si(3)-C(21)	1.873(2)	C(30)-C(31)	1.404(3)
C(2)-W(1)-C(1)	89.04(8)	C(4)-W(1)-C(5)	176.71(7)
C(2)-W(1)-C(3)	85.30(8)	C(2)-W(1)-P(1)	174.66(6)
C(1)-W(1)-C(3)	173.73(8)	C(1)-W(1)-P(1)	89.90(6)
C(2)-W(1)-C(4)	91.54(8)	C(3)-W(1)-P(1)	95.98(6)
C(1)-W(1)-C(4)	85.81(8)	C(4)-W(1)-P(1)	93.60(5)
C(3)-W(1)-C(4)	91.64(8)	C(5)-W(1)-P(1)	85.63(5)
C(2)-W(1)-C(5)	89.15(8)	N(1)-P(1)-C(6)	106.18(8)
C(1)-W(1)-C(5)	90.98(8)	N(1)-P(1)-C(17)	97.45(7)
C(3)-W(1)-C(5)	91.63(8)	C(6)-P(1)-C(17)	106.95(8)

N(1)-P(1)-W(1)105.07(5)	O(1)-C(1)-W(1)176.2(2)
C(6)-P(1)-W(1)123.48(6)	O(2)-C(2)-W(1)178.33(18)
C(17)-P(1)-W(1)114.18(5)	O(3)-C(3)-W(1)174.90(19)
C(25)-P(2)-C(18)107.78(8)	O(4)-C(4)-W(1)176.28(18)
C(25)-P(2)-C(17)91.86(8)	O(5)-C(5)-W(1)178.85(18)
C(18)-P(2)-C(17)107.67(7)	P(1)-C(6)-Si(2)117.54(11)
C(8)-Si(1)-C(7)109.86(13)	P(1)-C(6)-Si(1)116.58(10)
C(8)-Si(1)-C(9)102.98(12)	Si(2)-C(6)-Si(1)113.30(9)
C(7)-Si(1)-C(9)108.52(14)	N(2)-C(13)-C(15)113.83(16)
C(8)-Si(1)-C(6)116.19(8)	N(2)-C(13)-C(14)108.83(16)
C(7)-Si(1)-C(6)104.96(11)	C(15)-C(13)-C(14)112.25(18)
C(9)-Si(1)-C(6)114.23(13)	N(2)-C(13)-C(16)104.34(16)
C(10)-Si(2)-C(12)104.97(17)	C(15)-C(13)-C(16)108.63(19)
C(10)-Si(2)-C(11)111.08(13)	C(14)-C(13)-C(16)108.55(18)
C(12)-Si(2)-C(11)107.01(18)	N(2)-C(17)-P(2)135.39(13)
C(10)-Si(2)-C(6)114.28(11)	N(2)-C(17)-P(1)116.97(12)
C(12)-Si(2)-C(6)113.08(11)	P(2)-C(17)-P(1)107.00(8)
C(11)-Si(2)-C(6)106.28(12)	P(2)-C(18)-Si(4)122.72(9)
C(19)-Si(3)-C(20)108.72(13)	P(2)-C(18)-Si(3)112.80(8)
C(19)-Si(3)-C(21)108.67(12)	Si(4)-C(18)-Si(3)116.36(8)
C(20)-Si(3)-C(21)107.03(13)	N(1)-C(25)-C(26)119.87(17)
C(19)-Si(3)-C(18)113.53(10)	N(1)-C(25)-P(2)120.90(12)
C(20)-Si(3)-C(18)107.27(10)	C(26)-C(25)-P(2)118.96(15)
C(21)-Si(3)-C(18)111.39(9)	C(31)-C(26)-C(27)119.2(2)
C(23)-Si(4)-C(22)107.92(11)	C(31)-C(26)-C(25)121.0(2)
C(23)-Si(4)-C(24)108.07(10)	C(27)-C(26)-C(25)119.8(2)
C(22)-Si(4)-C(24)108.78(9)	C(26)-C(27)-C(28)118.9(4)
C(23)-Si(4)-C(18)117.08(9)	C(29)-C(28)-C(27)121.8(4)
C(22)-Si(4)-C(18)109.71(8)	C(28)-C(29)-C(30)119.4(3)
C(24)-Si(4)-C(18)105.02(8)	C(29)-C(30)-C(31)120.8(4)
C(25)-N(1)-P(1)117.23(12)	C(26)-C(31)-C(30)119.9(3)
C(17)-N(2)-C(13)128.19(15)	

Table 4. Torsion angles [°].

C(2)-W(1)-P(1)-N(1)	23.0(7)
C(1)-W(1)-P(1)-N(1)	-55.51(8)
C(3)-W(1)-P(1)-N(1)	126.66(8)
C(4)-W(1)-P(1)-N(1)	-141.31(8)
C(5)-W(1)-P(1)-N(1)	35.48(8)
C(2)-W(1)-P(1)-C(6)	-98.6(7)
C(1)-W(1)-P(1)-C(6)	-177.11(10)
C(3)-W(1)-P(1)-C(6)	5.06(10)
C(4)-W(1)-P(1)-C(6)	97.09(9)
C(5)-W(1)-P(1)-C(6)	-86.12(9)
C(2)-W(1)-P(1)-C(17)	128.5(7)
C(1)-W(1)-P(1)-C(17)	50.04(8)
C(3)-W(1)-P(1)-C(17)	-127.79(8)
C(4)-W(1)-P(1)-C(17)	-35.76(8)
C(5)-W(1)-P(1)-C(17)	141.03(8)
C(6)-P(1)-N(1)-C(25)	-124.35(15)
C(17)-P(1)-N(1)-C(25)	-14.23(15)
W(1)-P(1)-N(1)-C(25)	103.35(13)
C(2)-W(1)-C(1)-O(1)	35(3)
C(3)-W(1)-C(1)-O(1)	9(3)
C(4)-W(1)-C(1)-O(1)	-57(3)
C(5)-W(1)-C(1)-O(1)	124(3)
P(1)-W(1)-C(1)-O(1)	-151(3)
C(1)-W(1)-C(2)-O(2)	119(7)
C(3)-W(1)-C(2)-O(2)	-63(7)
C(4)-W(1)-C(2)-O(2)	-155(7)
C(5)-W(1)-C(2)-O(2)	28(7)
P(1)-W(1)-C(2)-O(2)	41(7)
C(2)-W(1)-C(3)-O(3)	-12(2)
C(1)-W(1)-C(3)-O(3)	14(3)
C(4)-W(1)-C(3)-O(3)	80(2)
C(5)-W(1)-C(3)-O(3)	-101(2)

P(1)-W(1)-C(3)-O(3)	173(2)
C(2)-W(1)-C(4)-O(4)	-57(3)
C(1)-W(1)-C(4)-O(4)	32(3)
C(3)-W(1)-C(4)-O(4)	-143(3)
C(5)-W(1)-C(4)-O(4)	45(3)
P(1)-W(1)-C(4)-O(4)	121(3)
C(2)-W(1)-C(5)-O(5)	29(9)
C(1)-W(1)-C(5)-O(5)	-60(9)
C(3)-W(1)-C(5)-O(5)	114(9)
C(4)-W(1)-C(5)-O(5)	-73(9)
P(1)-W(1)-C(5)-O(5)	-150(9)
N(1)-P(1)-C(6)-Si(2)	-46.57(11)
C(17)-P(1)-C(6)-Si(2)	-149.84(9)
W(1)-P(1)-C(6)-Si(2)	74.52(11)
N(1)-P(1)-C(6)-Si(1)	173.98(9)
C(17)-P(1)-C(6)-Si(1)	70.72(11)
W(1)-P(1)-C(6)-Si(1)	-64.92(11)
C(10)-Si(2)-C(6)-P(1)	-71.39(15)
C(12)-Si(2)-C(6)-P(1)	48.63(19)
C(11)-Si(2)-C(6)-P(1)	165.74(14)
C(10)-Si(2)-C(6)-Si(1)	69.32(15)
C(12)-Si(2)-C(6)-Si(1)	-170.66(16)
C(11)-Si(2)-C(6)-Si(1)	-53.54(15)
C(8)-Si(1)-C(6)-P(1)	8.98(14)
C(7)-Si(1)-C(6)-P(1)	-112.56(14)
C(9)-Si(1)-C(6)-P(1)	128.70(13)
C(8)-Si(1)-C(6)-Si(2)	-132.14(10)
C(7)-Si(1)-C(6)-Si(2)	106.32(14)
C(9)-Si(1)-C(6)-Si(2)	-12.42(15)
C(17)-N(2)-C(13)-C(15)	30.9(3)
C(17)-N(2)-C(13)-C(14)	-95.1(2)
C(17)-N(2)-C(13)-C(16)	149.2(2)
C(13)-N(2)-C(17)-P(2)	1.4(3)
C(13)-N(2)-C(17)-P(1)	-167.99(14)

C(25)-P(2)-C(17)-N(2)	168.91(18)
C(18)-P(2)-C(17)-N(2)	59.58(19)
C(25)-P(2)-C(17)-P(1)	-20.97(8)
C(18)-P(2)-C(17)-P(1)	-130.30(8)
N(1)-P(1)-C(17)-N(2)	-165.44(13)
C(6)-P(1)-C(17)-N(2)	-55.95(15)
W(1)-P(1)-C(17)-N(2)	84.31(13)
N(1)-P(1)-C(17)-P(2)	22.33(9)
C(6)-P(1)-C(17)-P(2)	131.82(8)
W(1)-P(1)-C(17)-P(2)	-87.92(7)
C(25)-P(2)-C(18)-Si(4)	-26.00(13)
C(17)-P(2)-C(18)-Si(4)	71.93(12)
C(25)-P(2)-C(18)-Si(3)	121.41(10)
C(17)-P(2)-C(18)-Si(3)	-140.66(9)
C(23)-Si(4)-C(18)-P(2)	84.86(13)
C(22)-Si(4)-C(18)-P(2)	-38.54(13)
C(24)-Si(4)-C(18)-P(2)	-155.29(11)
C(23)-Si(4)-C(18)-Si(3)	-61.49(13)
C(22)-Si(4)-C(18)-Si(3)	175.12(10)
C(24)-Si(4)-C(18)-Si(3)	58.37(12)
C(19)-Si(3)-C(18)-P(2)	-115.45(12)
C(20)-Si(3)-C(18)-P(2)	124.42(11)
C(21)-Si(3)-C(18)-P(2)	7.61(15)
C(19)-Si(3)-C(18)-Si(4)	34.17(15)
C(20)-Si(3)-C(18)-Si(4)	-85.96(12)
C(21)-Si(3)-C(18)-Si(4)	157.23(13)
P(1)-N(1)-C(25)-C(26)	-174.41(14)
P(1)-N(1)-C(25)-P(2)	-0.5(2)
C(18)-P(2)-C(25)-N(1)	124.12(15)
C(17)-P(2)-C(25)-N(1)	14.90(16)
C(18)-P(2)-C(25)-C(26)	-61.86(16)
C(17)-P(2)-C(25)-C(26)	-171.09(14)
N(1)-C(25)-C(26)-C(31)	157.07(19)
P(2)-C(25)-C(26)-C(31)	-17.0(2)

N(1)-C(25)-C(26)-C(27)	-23.5(3)
P(2)-C(25)-C(26)-C(27)	162.43(17)
C(31)-C(26)-C(27)-C(28)	0.6(4)
C(25)-C(26)-C(27)-C(28)	-178.9(2)
C(26)-C(27)-C(28)-C(29)	0.0(5)
C(27)-C(28)-C(29)-C(30)	-0.5(5)
C(28)-C(29)-C(30)-C(31)	0.5(4)
C(27)-C(26)-C(31)-C(30)	-0.6(3)
C(25)-C(26)-C(31)-C(30)	178.83(19)
C(29)-C(30)-C(31)-C(26)	0.1(4)

6.3 {[2,4-Bis(bis(trimethylsilyl)methyl)-3-(*N,N'*-bis(neopentyl)-1,2-phenylendiamino)-5-phenyl-1,2,4,3-azadiphosphasilol-5-en-*kP*²]pentacarbonyl-wolfram(0)} (**196**)

Table 1. Crystal data and structure refinement for str001.

Identification code	str001_m	
Empirical formula	C ₄₄ H ₇₄ N ₃ O _{5.50} P ₂ Si ₅ W	
	C ₄₂ H ₆₉ N ₃ O ₅ P ₂ Si ₅ W - 0.5 Et ₂ O	
Formula weight	1119.30	
Temperature	123(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system, space group	Monoclinic, P2(1)/n (No.14)	
Unit cell dimensions	a = 11.3153(1) Å	alpha = 90 deg.
	b = 19.0877(2) Å	beta = 93.196(1) deg.
	c = 25.1500(3) Å	gamma = 90 deg.
Volume	5423.53(10) Å ³	
Z, Calculated density	4, 1.371 Mg/m ³	
Absorption coefficient	2.342 mm ⁻¹	
F(000)	2308	
Crystal size	0.30 x 0.20 x 0.15 mm	

Diffractometer	Nonius KappaCCD
Theta range for data collection	2.94 to 27.48 deg.
Limiting indices	$-13 \leq h \leq 14$, $-24 \leq k \leq 23$, $-32 \leq l \leq 30$
Reflections collected / unique	43997 / 12333 [R(int) = 0.0578]
Completeness to theta = 25.00	99.8 %
Absorption correction	Empirical, multi-scans
Max. and min. transmission	0.65097 and 0.55337
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	12333 / 17 / 543
Goodness-of-fit on F^2	0.964
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0275, wR2 = 0.0617
R indices (all data)	R1 = 0.0402, wR2 = 0.0647
Largest diff. peak and hole	1.577 and -1.488 e. $\text{\AA}^{-3}$

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for str001.

U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
W(1)	8312(1)	5126(1)	1390(1)	18(1)
P(1)	7403(1)	6366(1)	1477(1)	17(1)
P(2)	5959(1)	6234(1)	2509(1)	18(1)
Si(1)	9210(1)	7556(1)	1191(1)	24(1)
Si(2)	7348(1)	6897(1)	272(1)	24(1)
Si(3)	3460(1)	6630(1)	3062(1)	22(1)
Si(4)	5626(1)	5842(1)	3667(1)	26(1)
Si(5)	5423(1)	6548(1)	1664(1)	18(1)
O(1)	9569(2)	3673(1)	1281(1)	33(1)
O(2)	10182(2)	5434(1)	526(1)	32(1)
O(3)	6929(2)	4402(1)	2308(1)	38(1)
O(4)	10276(2)	5528(1)	2294(1)	31(1)
O(5)	6439(2)	4553(1)	506(1)	44(1)
N(1)	7969(2)	6712(1)	2070(1)	20(1)
N(2)	4344(2)	6036(1)	1346(1)	19(1)

N(3)	4817(2)	7329(1)	1419(1)	20(1)
C(1)	9101(2)	4200(2)	1331(1)	23(1)
C(2)	9465(2)	5380(2)	824(1)	23(1)
C(3)	7366(2)	4699(2)	1979(1)	26(1)
C(4)	9560(2)	5409(1)	1970(1)	23(1)
C(5)	7089(3)	4787(2)	819(1)	29(1)
C(6)	7757(2)	7068(1)	1006(1)	21(1)
C(7)	9597(3)	8137(2)	627(1)	34(1)
C(8)	10482(2)	6967(2)	1341(1)	32(1)
C(9)	9026(3)	8158(2)	1761(1)	46(1)
C(10)	6013(3)	6326(2)	193(1)	38(1)
C(11)	8545(3)	6513(2)	-121(1)	36(1)
C(12)	6887(3)	7759(2)	-30(1)	38(1)
C(13)	5131(2)	6468(1)	3104(1)	21(1)
C(14)	2804(2)	6841(2)	2389(1)	29(1)
C(15)	3237(2)	7405(2)	3499(1)	31(1)
C(16)	2542(2)	5896(2)	3313(1)	29(1)
C(17)	5072(3)	4938(2)	3540(1)	41(1)
C(18)	7265(3)	5756(2)	3765(1)	43(1)
C(19)	5093(3)	6202(2)	4302(1)	40(1)
C(20)	7380(2)	6714(1)	2496(1)	19(1)
C(21)	7988(2)	7033(1)	2980(1)	20(1)

C(22)	9123(2)	6814(2)	3134(1)	29(1)
C(23)	9697(3)	7074(2)	3594(1)	34(1)
C(24)	9144(3)	7561(2)	3903(1)	33(1)
C(25)	8039(2)	7803(2)	3741(1)	28(1)
C(26)	7454(2)	7541(1)	3284(1)	23(1)
C(27)	4437(2)	5271(1)	1276(1)	21(1)
C(28)	3613(2)	4791(1)	1583(1)	23(1)
C(29)	2310(3)	4904(2)	1417(1)	38(1)
C(30)	3961(3)	4038(2)	1454(1)	35(1)
C(31)	3817(3)	4901(2)	2180(1)	31(1)
C(32)	3666(2)	6451(1)	975(1)	21(1)
C(33)	2871(2)	6210(2)	578(1)	26(1)
C(34)	2349(2)	6687(2)	216(1)	31(1)
C(35)	2614(3)	7386(2)	249(1)	34(1)
C(36)	3411(2)	7636(2)	649(1)	29(1)
C(37)	3930(2)	7169(2)	1014(1)	22(1)
C(38)	5334(2)	8033(1)	1454(1)	23(1)
C(39)	4769(3)	8591(1)	1804(1)	27(1)
C(40)	3434(3)	8666(2)	1699(1)	37(1)
C(41)	5384(3)	9286(2)	1681(1)	42(1)
C(42)	5054(3)	8408(2)	2389(1)	35(1)
C(2E)	11615(10)	5010(8)	4793(7)	125(5)

C(1E)	10531(11)	4635(7)	4939(7)	141(5)
O(1E)	9550(7)	5083(6)	5046(5)	114(3)
C(3E)	8518(9)	4721(6)	5148(6)	115(4)
C(4E)	7506(8)	5216(6)	5293(5)	110(4)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°] for str001.

W(1)-C(1)	1.991(3)	Si(1)-C(6)	1.923(3)
W(1)-C(2)	2.042(3)	Si(2)-C(10)	1.865(3)
W(1)-C(3)	2.045(3)	Si(2)-C(11)	1.871(3)
W(1)-C(5)	2.045(3)	Si(2)-C(12)	1.873(3)
W(1)-C(4)	2.045(3)	Si(2)-C(6)	1.905(2)
W(1)-P(1)	2.5940(7)	Si(3)-C(14)	1.856(3)
P(1)-N(1)	1.722(2)	Si(3)-C(15)	1.867(3)
P(1)-C(6)	1.847(2)	Si(3)-C(16)	1.873(3)
P(1)-Si(5)	2.3414(10)	Si(3)-C(13)	1.913(3)
P(2)-C(20)	1.853(3)	Si(4)-C(17)	1.858(3)
P(2)-C(13)	1.863(2)	Si(4)-C(18)	1.865(3)
P(2)-Si(5)	2.2578(9)	Si(4)-C(19)	1.868(3)
Si(1)-C(8)	1.848(3)	Si(4)-C(13)	1.912(3)
Si(1)-C(9)	1.858(3)	Si(5)-N(2)	1.725(2)
Si(1)-C(7)	1.871(3)	Si(5)-N(3)	1.739(2)

O(1)-C(1)	1.146(3)	C(32)-C(37)	1.405(4)
O(2)-C(2)	1.140(3)	C(33)-C(34)	1.396(4)
O(3)-C(3)	1.139(3)	C(34)-C(35)	1.368(4)
O(4)-C(4)	1.139(3)	C(35)-C(36)	1.399(4)
O(5)-C(5)	1.138(3)	C(36)-C(37)	1.386(4)
N(1)-C(20)	1.294(3)	C(38)-C(39)	1.542(4)
N(2)-C(32)	1.417(3)	C(39)-C(40)	1.526(4)
N(2)-C(27)	1.474(3)	C(39)-C(42)	1.530(3)
N(3)-C(37)	1.423(3)	C(39)-C(41)	1.538(4)
N(3)-C(38)	1.467(3)	C(2E)-C(1E)	1.483(8)
C(20)-C(21)	1.495(3)	C(1E)-O(1E)	1.439(8)
C(21)-C(22)	1.386(4)	O(1E)-C(3E)	1.393(8)
C(21)-C(26)	1.393(3)	C(3E)-C(4E)	1.545(8)
C(22)-C(23)	1.385(4)	C(1)-W(1)-C(2)	81.47(11)
C(23)-C(24)	1.384(4)	C(1)-W(1)-C(3)	87.41(11)
C(24)-C(25)	1.373(4)	C(2)-W(1)-C(3)	168.53(10)
C(25)-C(26)	1.386(3)	C(1)-W(1)-C(5)	87.40(11)
C(27)-C(28)	1.544(4)	C(2)-W(1)-C(5)	91.05(11)
C(28)-C(31)	1.522(4)	C(3)-W(1)-C(5)	91.24(11)
C(28)-C(29)	1.525(4)	C(1)-W(1)-C(4)	89.61(11)
C(28)-C(30)	1.529(4)	C(2)-W(1)-C(4)	89.56(10)
C(32)-C(33)	1.385(3)	C(3)-W(1)-C(4)	87.56(10)

C(5)-W(1)-C(4)	176.82(11)	C(10)-Si(2)-C(12)	105.31(14)
C(1)-W(1)-P(1)	176.73(8)	C(11)-Si(2)-C(12)	108.81(14)
C(2)-W(1)-P(1)	96.56(8)	C(10)-Si(2)-C(6)	110.79(12)
C(3)-W(1)-P(1)	94.42(8)	C(11)-Si(2)-C(6)	115.79(12)
C(5)-W(1)-P(1)	95.26(8)	C(12)-Si(2)-C(6)	106.90(12)
C(4)-W(1)-P(1)	87.77(8)	C(14)-Si(3)-C(15)	107.73(13)
N(1)-P(1)-C(6)	101.16(11)	C(14)-Si(3)-C(16)	105.58(13)
N(1)-P(1)-Si(5)	94.76(7)	C(15)-Si(3)-C(16)	107.45(13)
C(6)-P(1)-Si(5)	105.42(9)	C(14)-Si(3)-C(13)	115.34(11)
N(1)-P(1)-W(1)	106.96(7)	C(15)-Si(3)-C(13)	105.13(12)
C(6)-P(1)-W(1)	120.46(8)	C(16)-Si(3)-C(13)	115.18(12)
Si(5)-P(1)-W(1)	122.72(3)	C(17)-Si(4)-C(18)	105.28(16)
C(20)-P(2)-C(13)	111.79(11)	C(17)-Si(4)-C(19)	111.46(15)
C(20)-P(2)-Si(5)	92.32(8)	C(18)-Si(4)-C(19)	106.56(14)
C(13)-P(2)-Si(5)	124.84(8)	C(17)-Si(4)-C(13)	111.82(13)
C(8)-Si(1)-C(9)	109.76(15)	C(18)-Si(4)-C(13)	113.68(12)
C(8)-Si(1)-C(7)	107.56(14)	C(19)-Si(4)-C(13)	107.96(13)
C(9)-Si(1)-C(7)	105.03(14)	N(2)-Si(5)-N(3)	93.84(10)
C(8)-Si(1)-C(6)	113.58(13)	N(2)-Si(5)-P(2)	115.60(8)
C(9)-Si(1)-C(6)	110.84(13)	N(3)-Si(5)-P(2)	129.82(8)
C(7)-Si(1)-C(6)	109.67(12)	N(2)-Si(5)-P(1)	118.89(8)
C(10)-Si(2)-C(11)	108.71(15)	N(3)-Si(5)-P(1)	114.74(8)

P(2)-Si(5)-P(1)	86.57(3)	C(22)-C(21)-C(26)	118.7(2)
C(20)-N(1)-P(1)	122.37(18)	C(22)-C(21)-C(20)	118.8(2)
C(32)-N(2)-C(27)	120.9(2)	C(26)-C(21)-C(20)	122.5(2)
C(32)-N(2)-Si(5)	109.39(17)	C(23)-C(22)-C(21)	120.6(3)
C(27)-N(2)-Si(5)	124.29(17)	C(24)-C(23)-C(22)	120.3(3)
C(37)-N(3)-C(38)	120.2(2)	C(25)-C(24)-C(23)	119.4(3)
C(37)-N(3)-Si(5)	108.53(17)	C(24)-C(25)-C(26)	120.6(3)
C(38)-N(3)-Si(5)	128.06(17)	C(25)-C(26)-C(21)	120.3(3)
O(1)-C(1)-W(1)	177.6(2)	N(2)-C(27)-C(28)	118.6(2)
O(2)-C(2)-W(1)	170.5(2)	C(31)-C(28)-C(29)	109.9(2)
O(3)-C(3)-W(1)	172.4(2)	C(31)-C(28)-C(30)	108.2(2)
O(4)-C(4)-W(1)	176.1(2)	C(29)-C(28)-C(30)	109.3(2)
O(5)-C(5)-W(1)	175.3(3)	C(31)-C(28)-C(27)	110.5(2)
P(1)-C(6)-Si(2)	116.55(14)	C(29)-C(28)-C(27)	112.4(2)
P(1)-C(6)-Si(1)	114.16(13)	C(30)-C(28)-C(27)	106.4(2)
Si(2)-C(6)-Si(1)	118.38(12)	C(33)-C(32)-C(37)	120.1(2)
P(2)-C(13)-Si(4)	107.77(13)	C(33)-C(32)-N(2)	126.6(2)
P(2)-C(13)-Si(3)	122.33(13)	C(37)-C(32)-N(2)	113.2(2)
Si(4)-C(13)-Si(3)	112.89(13)	C(32)-C(33)-C(34)	119.2(3)
N(1)-C(20)-C(21)	116.2(2)	C(35)-C(34)-C(33)	120.9(3)
N(1)-C(20)-P(2)	120.02(18)	C(34)-C(35)-C(36)	120.5(3)
C(21)-C(20)-P(2)	123.22(17)	C(37)-C(36)-C(35)	119.3(3)

C(36)-C(37)-C(32)	120.0(2)	C(40)-C(39)-C(38)	113.9(2)
C(36)-C(37)-N(3)	126.3(2)	C(42)-C(39)-C(38)	108.6(2)
C(32)-C(37)-N(3)	113.5(2)	C(41)-C(39)-C(38)	105.9(2)
N(3)-C(38)-C(39)	119.3(2)	O(1E)-C(1E)-C(2E)	114.6(9)
C(40)-C(39)-C(42)	109.9(2)	C(3E)-O(1E)-C(1E)	113.8(7)
C(40)-C(39)-C(41)	109.8(2)	O(1E)-C(3E)-C(4E)	112.3(8)
C(42)-C(39)-C(41)	108.4(2)		

Table 4. Torsion angles [°] for str001.

C(1)-W(1)-P(1)-N(1)	-53.1(13)	C(3)-W(1)-P(1)-Si(5)	-36.52(8)
C(2)-W(1)-P(1)-N(1)	-105.79(10)	C(5)-W(1)-P(1)-Si(5)	55.14(9)
C(3)-W(1)-P(1)-N(1)	70.89(11)	C(4)-W(1)-P(1)-Si(5)	-123.89(8)
C(5)-W(1)-P(1)-N(1)	162.54(11)	C(20)-P(2)-Si(5)-N(2)	160.07(11)
C(4)-W(1)-P(1)-N(1)	-16.48(10)	C(13)-P(2)-Si(5)-N(2)	-81.20(14)
C(1)-W(1)-P(1)-C(6)	61.3(13)	C(20)-P(2)-Si(5)-N(3)	-80.19(13)
C(2)-W(1)-P(1)-C(6)	8.68(12)	C(13)-P(2)-Si(5)-N(3)	38.55(15)
C(3)-W(1)-P(1)-C(6)	-174.64(12)	C(20)-P(2)-Si(5)-P(1)	39.54(8)
C(5)-W(1)-P(1)-C(6)	-82.99(12)	C(13)-P(2)-Si(5)-P(1)	158.27(11)
C(4)-W(1)-P(1)-C(6)	97.98(12)	N(1)-P(1)-Si(5)-N(2)	-156.18(11)
C(1)-W(1)-P(1)-Si(5)	-160.5(13)	C(6)-P(1)-Si(5)-N(2)	100.85(12)
C(2)-W(1)-P(1)-Si(5)	146.80(8)	W(1)-P(1)-Si(5)-N(2)	-42.51(9)

N(1)-P(1)-Si(5)-N(3)	94.04(11)	C(3)-W(1)-C(1)-O(1)	164(6)
C(6)-P(1)-Si(5)-N(3)	-8.93(12)	C(5)-W(1)-C(1)-O(1)	73(6)
W(1)-P(1)-Si(5)-N(3)	-152.29(8)	C(4)-W(1)-C(1)-O(1)	-108(6)
N(1)-P(1)-Si(5)-P(2)	-38.71(8)	P(1)-W(1)-C(1)-O(1)	-72(7)
C(6)-P(1)-Si(5)-P(2)	-141.68(9)	C(1)-W(1)-C(2)-O(2)	-12.0(14)
W(1)-P(1)-Si(5)-P(2)	74.96(4)	C(3)-W(1)-C(2)-O(2)	2.2(18)
C(6)-P(1)-N(1)-C(20)	133.0(2)	C(5)-W(1)-C(2)-O(2)	-99.3(14)
Si(5)-P(1)-N(1)-C(20)	26.2(2)	C(4)-W(1)-C(2)-O(2)	77.6(14)
W(1)-P(1)-N(1)-C(20)	-100.1(2)	P(1)-W(1)-C(2)-O(2)	165.3(14)
N(3)-Si(5)-N(2)-C(32)	11.33(17)	C(1)-W(1)-C(3)-O(3)	14.8(19)
P(2)-Si(5)-N(2)-C(32)	149.39(13)	C(2)-W(1)-C(3)-O(3)	1(2)
P(1)-Si(5)-N(2)-C(32)	-109.74(15)	C(5)-W(1)-C(3)-O(3)	102.2(19)
N(3)-Si(5)-N(2)-C(27)	165.30(19)	C(4)-W(1)-C(3)-O(3)	-74.9(19)
P(2)-Si(5)-N(2)-C(27)	-56.6(2)	P(1)-W(1)-C(3)-O(3)	-162.5(19)
P(1)-Si(5)-N(2)-C(27)	44.2(2)	C(1)-W(1)-C(4)-O(4)	-11(3)
N(2)-Si(5)-N(3)-C(37)	-11.36(17)	C(2)-W(1)-C(4)-O(4)	-92(3)
P(2)-Si(5)-N(3)-C(37)	-139.66(13)	C(3)-W(1)-C(4)-O(4)	77(3)
P(1)-Si(5)-N(3)-C(37)	112.97(15)	C(5)-W(1)-C(4)-O(4)	9(5)
N(2)-Si(5)-N(3)-C(38)	-170.7(2)	P(1)-W(1)-C(4)-O(4)	171(3)
P(2)-Si(5)-N(3)-C(38)	61.0(2)	C(1)-W(1)-C(5)-O(5)	13(3)
P(1)-Si(5)-N(3)-C(38)	-46.4(2)	C(2)-W(1)-C(5)-O(5)	94(3)
C(2)-W(1)-C(1)-O(1)	-19(6)	C(3)-W(1)-C(5)-O(5)	-75(3)

C(4)-W(1)-C(5)-O(5)	-7(4)	C(20)-P(2)-C(13)-Si(3)	137.32(15)
P(1)-W(1)-C(5)-O(5)	-169(3)	Si(5)-P(2)-C(13)-Si(3)	28.0(2)
N(1)-P(1)-C(6)-Si(2)	177.29(13)	C(17)-Si(4)-C(13)-P(2)	-70.59(18)
Si(5)-P(1)-C(6)-Si(2)	-84.54(13)	C(18)-Si(4)-C(13)-P(2)	48.46(18)
W(1)-P(1)-C(6)-Si(2)	59.84(16)	C(19)-Si(4)-C(13)-P(2)	166.45(14)
N(1)-P(1)-C(6)-Si(1)	33.52(15)	C(17)-Si(4)-C(13)-Si(3)	67.56(18)
Si(5)-P(1)-C(6)-Si(1)	131.70(11)	C(18)-Si(4)-C(13)-Si(3)	-173.39(15)
W(1)-P(1)-C(6)-Si(1)	-83.93(13)	C(19)-Si(4)-C(13)-Si(3)	-55.40(18)
C(10)-Si(2)-C(6)-P(1)	30.8(2)	C(14)-Si(3)-C(13)-P(2)	-20.1(2)
C(11)-Si(2)-C(6)-P(1)	-93.51(18)	C(15)-Si(3)-C(13)-P(2)	-138.65(16)
C(12)-Si(2)-C(6)-P(1)	145.08(15)	C(16)-Si(3)-C(13)-P(2)	103.29(17)
C(10)-Si(2)-C(6)-Si(1)	173.04(15)	C(14)-Si(3)-C(13)-Si(4)	-151.40(14)
C(11)-Si(2)-C(6)-Si(1)	48.7(2)	C(15)-Si(3)-C(13)-Si(4)	90.10(16)
C(12)-Si(2)-C(6)-Si(1)	-72.73(18)	C(16)-Si(3)-C(13)-Si(4)	-27.96(18)
C(8)-Si(1)-C(6)-P(1)	49.69(17)	P(1)-N(1)-C(20)-C(21)	-179.93(17)
C(9)-Si(1)-C(6)-P(1)	-74.42(18)	P(1)-N(1)-C(20)-P(2)	8.2(3)
C(7)-Si(1)-C(6)-P(1)	170.07(14)	C(13)-P(2)-C(20)-N(1)	-167.9(2)
C(8)-Si(1)-C(6)-Si(2)	-93.36(17)	Si(5)-P(2)-C(20)-N(1)	-38.7(2)
C(9)-Si(1)-C(6)-Si(2)	142.52(16)	C(13)-P(2)-C(20)-C(21)	20.8(2)
C(7)-Si(1)-C(6)-Si(2)	27.01(19)	Si(5)-P(2)-C(20)-C(21)	150.0(2)
C(20)-P(2)-C(13)-Si(4)	-89.35(15)	N(1)-C(20)-C(21)-C(22)	-51.0(3)
Si(5)-P(2)-C(13)-Si(4)	161.30(7)	P(2)-C(20)-C(21)-C(22)	120.7(2)

N(1)-C(20)-C(21)-C(26)	129.3(3)	C(32)-C(33)-C(34)-C(35)	0.2(4)
P(2)-C(20)-C(21)-C(26)	-59.1(3)	C(33)-C(34)-C(35)-C(36)	-0.5(4)
C(26)-C(21)-C(22)-C(23)	2.6(4)	C(34)-C(35)-C(36)-C(37)	0.0(4)
C(20)-C(21)-C(22)-C(23)	-177.1(3)	C(35)-C(36)-C(37)-C(32)	0.9(4)
C(21)-C(22)-C(23)-C(24)	-0.4(5)	C(35)-C(36)-C(37)-N(3)	175.1(2)
C(22)-C(23)-C(24)-C(25)	-2.4(5)	C(33)-C(32)-C(37)-C(36)	-1.2(4)
C(23)-C(24)-C(25)-C(26)	2.9(4)	N(2)-C(32)-C(37)-C(36)	174.7(2)
C(24)-C(25)-C(26)-C(21)	-0.7(4)	C(33)-C(32)-C(37)-N(3)	-176.1(2)
C(22)-C(21)-C(26)-C(25)	-2.1(4)	N(2)-C(32)-C(37)-N(3)	-0.2(3)
C(20)-C(21)-C(26)-C(25)	177.6(2)	C(38)-N(3)-C(37)-C(36)	-4.7(4)
C(32)-N(2)-C(27)-C(28)	-97.3(3)	Si(5)-N(3)-C(37)-C(36)	-166.0(2)
Si(5)-N(2)-C(27)-C(28)	111.5(2)	C(38)-N(3)-C(37)-C(32)	169.8(2)
N(2)-C(27)-C(28)-C(31)	-59.7(3)	Si(5)-N(3)-C(37)-C(32)	8.5(3)
N(2)-C(27)-C(28)-C(29)	63.5(3)	C(37)-N(3)-C(38)-C(39)	90.9(3)
N(2)-C(27)-C(28)-C(30)	-176.9(2)	Si(5)-N(3)-C(38)-C(39)	-111.9(2)
C(27)-N(2)-C(32)-C(33)	12.2(4)	N(3)-C(38)-C(39)-C(40)	-50.2(3)
Si(5)-N(2)-C(32)-C(33)	167.3(2)	N(3)-C(38)-C(39)-C(42)	72.7(3)
C(27)-N(2)-C(32)-C(37)	-163.3(2)	N(3)-C(38)-C(39)-C(41)	-171.0(2)
Si(5)-N(2)-C(32)-C(37)	-8.3(3)	C(2E)-C(1E)-O(1E)-C(3E)	176.1(19)
C(37)-C(32)-C(33)-C(34)	0.7(4)	C(1E)-O(1E)-C(3E)-C(4E)	176.7(10)
N(2)-C(32)-C(33)-C(34)	-174.6(2)		

6.4 {[Bis(trimethylsilyl)methyl-cyanophosphan-*k*P]pentacarbonylwolfram(0)} (217)

Table 1. Crystal data and structure refinement.

Identification code	ch	
Empirical formula	C ₁₃ H ₂₀ NO ₅ PSi ₂ W	
Formula weight	541.30	
Temperature	133(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P -1	
Unit cell dimensions	a = 6.9618(4) Å	α = 73.219(3)°
	b = 9.6073(8) Å	β = 89.975(3)°
	c = 16.1541(9) Å	γ = 81.823(3)°
Volume	1022.98(12) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.757 Mg/m ³	
Absorption coefficient	5.860 mm ⁻¹	
F(000)	524	
Crystal size	0.16 x 0.15 x 0.08 mm ³	
Theta range for data collection	1.32 to 30.03°	
Index ranges	-9 ≤ h ≤ 9, -13 ≤ k ≤ 13, -22 ≤ l ≤ 22	
Reflections collected	19997	
Independent reflections	5954 [R(int) = 0.0234]	
Completeness to theta = 30.00°	99.4 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9281 and 0.7289	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	5954 / 21 / 218	
Goodness-of-fit on F ²	0.998	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0159, wR2 = 0.0341	

R indices (all data)	R1 = 0.0185, wR2 = 0.0346
Largest diff. peak and hole	0.946 and -0.552 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
W	2611.8(1)	7160.8(1)	1168.1(1)	17.0(1)
N	-1900(3)	4336(2)	2421.0(13)	36.7(4)
P	2111.9(6)	4601.4(5)	1898.3(3)	16.5(1)
Si(1)	2750.6(8)	3560.7(6)	3942.0(3)	21.7(1)
Si(2)	4197.3(8)	1478.9(6)	2716.6(3)	20.9(1)
O(1)	283(2)	7002.3(19)	-490.8(10)	38.0(4)
O(2)	-1250(2)	8355.9(19)	1960.6(12)	45.1(4)
O(3)	2884(2)	10467.3(17)	144.5(12)	41.2(4)
O(4)	6480(2)	5928.9(17)	391.9(10)	32.8(3)
O(5)	5215(2)	7204.2(18)	2781.5(10)	34.9(3)
C(1)	1083(3)	7053(2)	116.9(13)	24.4(4)
C(2)	128(3)	7923(2)	1674.6(14)	27.1(4)
C(3)	2853(3)	9260(2)	522.8(14)	27.3(4)
C(4)	5099(3)	6370(2)	670.6(12)	22.1(4)
C(5)	4272(3)	7202(2)	2199.5(13)	23.6(4)
C(6)	3553(2)	3407.0(19)	2835.7(11)	17.4(3)
C(7)	1395(3)	5418(2)	3887.6(14)	31.0(4)
C(8)	5040(3)	3274(3)	4618.1(14)	32.8(5)
C(9)	1132(3)	2172(2)	4449.4(14)	30.7(4)
C(10)	5860(3)	301(2)	3634.4(14)	32.0(5)
C(11)	1942(3)	656(2)	2661.0(15)	32.1(5)
C(12)	5538(3)	1627(3)	1702.0(14)	34.2(5)
C(13)	-360(3)	4402(2)	2216.0(13)	23.5(4)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°].

W-C(3)	2.016(2)	Si(1)-C(9)	1.875(2)
W-C(1)	2.040(2)	Si(1)-C(6)	1.9121(18)
W-C(5)	2.041(2)	Si(2)-C(10)	1.865(2)
W-C(2)	2.045(2)	Si(2)-C(12)	1.865(2)
W-C(4)	2.0491(19)	Si(2)-C(11)	1.869(2)
W-P	2.4753(5)	Si(2)-C(6)	1.9076(18)
N-C(13)	1.127(3)	O(1)-C(1)	1.146(2)
P-C(6)	1.8129(18)	O(2)-C(2)	1.142(2)
P-C(13)	1.816(2)	O(3)-C(3)	1.148(3)
Si(1)-C(8)	1.874(2)	O(4)-C(4)	1.140(2)
Si(1)-C(7)	1.874(2)	O(5)-C(5)	1.148(2)
C(3)-W-C(1)	88.37(8)	C(7)-Si(1)-C(9)	107.19(10)
C(3)-W-C(5)	92.40(8)	C(8)-Si(1)-C(6)	105.90(9)
C(1)-W-C(5)	176.79(7)	C(7)-Si(1)-C(6)	112.79(9)
C(3)-W-C(2)	88.45(8)	C(9)-Si(1)-C(6)	111.69(9)
C(1)-W-C(2)	91.28(8)	C(10)-Si(2)-C(12)	107.43(10)
C(5)-W-C(2)	91.86(8)	C(10)-Si(2)-C(11)	110.91(10)
C(3)-W-C(4)	92.28(8)	C(12)-Si(2)-C(11)	110.08(11)
C(1)-W-C(4)	88.83(7)	C(10)-Si(2)-C(6)	110.10(9)
C(5)-W-C(4)	88.03(7)	C(12)-Si(2)-C(6)	108.03(9)
C(2)-W-C(4)	179.26(8)	C(11)-Si(2)-C(6)	110.21(9)
C(3)-W-P	176.07(6)	O(1)-C(1)-W	177.51(17)
C(1)-W-P	88.08(6)	O(2)-C(2)-W	179.4(2)
C(5)-W-P	91.24(6)	O(3)-C(3)-W	176.26(18)
C(2)-W-P	89.97(6)	O(4)-C(4)-W	179.78(18)
C(4)-W-P	89.30(5)	O(5)-C(5)-W	179.02(17)
C(6)-P-C(13)	102.82(8)	P-C(6)-Si(2)	110.32(9)
C(6)-P-W	123.84(6)	P-C(6)-Si(1)	116.77(9)
C(13)-P-W	114.40(6)	Si(2)-C(6)-Si(1)	117.34(9)
C(8)-Si(1)-C(7)	107.94(10)	N-C(13)-P	176.91(19)
C(8)-Si(1)-C(9)	111.32(10)		

Table 4. Torsion angles [°].

C(3)-W-P-C(6)	-173.4(9)
C(1)-W-P-C(6)	161.68(9)
C(5)-W-P-C(6)	-15.18(9)
C(2)-W-P-C(6)	-107.04(9)
C(4)-W-P-C(6)	72.83(9)
C(3)-W-P-C(13)	-46.7(9)
C(1)-W-P-C(13)	-71.63(9)
C(5)-W-P-C(13)	111.51(9)
C(2)-W-P-C(13)	19.65(9)
C(4)-W-P-C(13)	-160.48(9)
C(13)-P-C(6)-Si(2)	91.28(10)
W-P-C(6)-Si(2)	-137.22(6)
C(13)-P-C(6)-Si(1)	-46.06(12)
W-P-C(6)-Si(1)	85.45(10)
C(10)-Si(2)-C(6)-P	175.00(10)
C(12)-Si(2)-C(6)-P	57.97(12)
C(11)-Si(2)-C(6)-P	-62.33(12)
C(10)-Si(2)-C(6)-Si(1)	-47.93(13)
C(12)-Si(2)-C(6)-Si(1)	-164.96(11)
C(11)-Si(2)-C(6)-Si(1)	74.74(12)
C(8)-Si(1)-C(6)-P	-144.32(11)
C(7)-Si(1)-C(6)-P	-26.47(13)
C(9)-Si(1)-C(6)-P	94.34(12)
C(8)-Si(1)-C(6)-Si(2)	81.36(12)
C(7)-Si(1)-C(6)-Si(2)	-160.79(10)
C(9)-Si(1)-C(6)-Si(2)	-39.98(13)
C(6)-P-C(13)-N	101(4)
W-P-C(13)-N	-36(4)

Table 5. Hydrogen bonds [$\text{\AA}$ and $^\circ$].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	$\angle(\text{DHA})$
P-H(0)...O(1)#1	1.32(2)	2.50(2)	3.6168(16)	140.4(13)
C(12)-H(12C)...O(2)#2	0.98	2.61	3.507(3)	151.9

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 $-x, -y+1, -z$ #2 $x+1, y-1, z$

5.2.25. {[3-(1-Bis(trimethylsilyl)methyl-2-phenyl-phosphaethen-2-yl-*kP*)-4,5-bis(*N,N'*-bis(neopentyl)-1,2-phenyldiamino)-4,5-disila-1,3-oxazolidin-2-yliden]tetracarbonylwolfram(0)} (242)

Table 1. Crystal data and structure refinement.

Identification code	nov2902	
Empirical formula	C ₅₁ H ₇₆ N ₅ O ₅ P Si ₄ W	
Formula weight	1166.35	
Temperature	223(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (No.19)	
Unit cell dimensions	a = 12.9763(2) Å	α = 90°.
	b = 17.5048(3) Å	β = 90°.
	c = 25.6015(4) Å	γ = 90°.
Volume	5815.3(2) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.33 Mg/m ³	
Absorption coefficient	2.14 mm ⁻¹	
F(000)	2408	
Crystal size	0.10 x 0.10 x 0.05 mm ³	
Theta range for data collection	3.71 to 25.04°.	
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 11, -19 ≤ k ≤ 18, -25 ≤ l ≤ 30	
Reflections collected	25183	
Independent reflections	9729 [R(int) = 0.062]	
Reflections with I > 2σ(I)	8427	
Completeness to theta = 25.04°	95.9 %	
Tmax. and Tmin.	0.890 and 0.784	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	9729 / 0 / 604	

Goodness-of-fit on F^2	1.023
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.041$, $wR_2 = 0.071$
R indices (all data)	$R_1 = 0.055$, $wR_2 = 0.076$
Absolute structure parameter	-0.026(6)
Largest diff. peak and hole	0.53 and -0.58 e.Å ⁻³

Data collection KappaCCD , Program package WinGX , Abs correction

MULTISCAN

Refinement using SHELXL-97 , Drawing using ORTEP-3 for Windows (20% ellipsoids)

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

for nov2902. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
W	6238(1)	6359(1)	8481(1)	26(1)
P	6481(1)	5306(1)	9093(1)	25(1)
Si(1)	3023(1)	5321(1)	7995(1)	26(1)
Si(2)	3384(1)	4665(1)	8772(1)	23(1)
Si(3)	7541(2)	5384(1)	10173(1)	43(1)
Si(4)	8709(2)	4658(1)	9163(1)	39(1)
O(1)	5402(4)	7326(3)	7535(2)	53(1)
O(2)	5141(6)	7525(4)	9247(3)	106(3)
O(3)	8223(4)	7362(3)	8686(2)	66(2)
O(4)	7677(4)	5507(3)	7653(2)	63(2)
O(5)	4075(3)	5852(2)	8087(1)	28(1)
N(1)	3105(4)	4793(3)	7433(2)	34(1)
N(2)	1936(4)	5789(3)	7801(2)	32(1)
N(3)	3235(4)	4875(3)	9425(2)	28(1)
N(4)	3025(4)	3734(3)	8854(2)	26(1)
N(5)	4727(4)	4946(3)	8636(2)	25(1)
C(1)	5727(5)	6985(4)	7890(3)	35(2)
C(2)	5499(6)	7074(5)	8974(3)	51(2)
C(3)	7486(6)	7002(4)	8619(3)	40(2)
C(4)	7144(5)	5790(4)	7954(3)	35(2)
C(5)	4896(4)	5631(3)	8396(2)	20(1)
C(6)	5537(4)	4665(4)	8971(2)	23(1)
C(7)	5510(4)	3841(3)	9096(2)	26(2)
C(8)	5533(4)	3581(5)	9616(2)	38(2)
C(9)	5572(6)	2803(5)	9714(3)	50(2)
C(10)	5579(6)	2280(5)	9308(4)	56(2)
C(11)	5551(6)	2531(4)	8805(4)	54(2)
C(12)	5520(5)	3308(4)	8693(3)	40(2)

C(13)	7456(4)	4891(4)	9513(2)	27(1)
C(14)	8581(7)	6105(4)	10186(3)	67(3)
C(15)	6309(8)	5867(6)	10337(3)	84(3)
C(16)	7767(8)	4625(6)	10670(3)	80(3)
C(17)	9363(6)	5501(5)	8871(3)	58(2)
C(18)	9624(6)	4204(5)	9633(3)	57(2)
C(19)	8370(6)	3961(5)	8644(3)	61(2)
C(20)	2162(5)	4840(4)	7151(2)	33(2)
C(21)	1511(5)	5399(4)	7361(3)	40(2)
C(22)	531(6)	5498(5)	7149(3)	60(2)
C(23)	228(8)	5039(7)	6736(4)	85(3)
C(24)	861(7)	4484(6)	6539(4)	84(3)
C(25)	1828(7)	4384(5)	6744(3)	58(2)
C(26)	3953(6)	4307(4)	7260(3)	48(2)
C(27)	4709(6)	4641(5)	6849(3)	46(2)
C(28)	5144(10)	5374(8)	7008(4)	138(6)
C(29)	5540(13)	4075(8)	6790(6)	209(11)
C(30)	4230(9)	4751(11)	6333(4)	168(8)
C(31)	1399(5)	6447(4)	8022(2)	40(2)
C(32)	1659(6)	7232(5)	7799(4)	54(2)
C(33)	2778(8)	7429(5)	7910(5)	111(5)
C(34)	965(8)	7806(5)	8062(5)	108(4)
C(35)	1504(9)	7244(6)	7210(4)	99(4)
C(36)	3136(5)	4190(4)	9717(2)	32(2)
C(37)	3028(4)	3540(4)	9395(2)	32(2)
C(38)	2989(5)	2822(4)	9610(3)	39(2)
C(39)	3031(6)	2752(5)	10151(4)	56(2)
C(40)	3148(6)	3374(5)	10469(3)	60(3)
C(41)	3184(6)	4106(5)	10255(3)	43(2)
C(42)	3565(5)	5573(4)	9686(2)	36(2)
C(43)	2710(6)	6143(4)	9836(3)	44(2)
C(44)	2249(8)	6458(7)	9351(3)	90(4)
C(45)	3210(8)	6773(5)	10157(4)	79(3)
C(46)	1896(7)	5773(6)	10161(4)	82(3)

C(47)	2908(4)	3138(3)	8457(3)	34(2)
C(48)	1783(5)	2925(4)	8298(2)	36(2)
C(49)	1207(6)	3639(5)	8134(2)	53(2)
C(50)	1873(6)	2367(6)	7845(4)	78(3)
C(51)	1201(7)	2540(4)	8739(3)	54(2)

Table 3. Bond lengths [$\text{\AA}$] and angles [$^\circ$] for nov2902.

W-C(1)	1.982(8)	O(1)-C(1)	1.165(8)
W-C(3)	2.005(8)	O(2)-C(2)	1.152(9)
W-C(2)	2.018(9)	O(3)-C(3)	1.158(8)
W-C(4)	2.049(7)	O(4)-C(4)	1.146(8)
W-C(5)	2.169(6)	O(5)-C(5)	1.381(6)
W-P	2.4392(16)	N(1)-C(20)	1.423(8)
P-C(6)	1.689(6)	N(1)-C(26)	1.460(9)
P-C(13)	1.813(6)	N(2)-C(21)	1.427(8)
Si(1)-O(5)	1.668(4)	N(2)-C(31)	1.462(8)
Si(1)-N(2)	1.706(6)	N(3)-C(36)	1.417(8)
Si(1)-N(1)	1.713(5)	N(3)-C(42)	1.457(8)
Si(1)-Si(2)	2.344(2)	N(4)-C(37)	1.427(7)
Si(2)-N(4)	1.709(6)	N(4)-C(47)	1.464(8)
Si(2)-N(3)	1.724(5)	N(5)-C(5)	1.366(7)
Si(2)-N(5)	1.843(5)	N(5)-C(6)	1.443(7)
Si(3)-C(14)	1.848(8)	C(6)-C(7)	1.478(8)
Si(3)-C(15)	1.856(9)	C(7)-C(12)	1.392(9)
Si(3)-C(16)	1.863(9)	C(7)-C(8)	1.406(8)
Si(3)-C(13)	1.901(6)	C(8)-C(9)	1.386(10)
Si(4)-C(19)	1.856(7)	C(9)-C(10)	1.385(11)
Si(4)-C(17)	1.858(8)	C(10)-C(11)	1.362(11)
Si(4)-C(18)	1.870(8)	C(11)-C(12)	1.390(10)
Si(4)-C(13)	1.901(6)	C(20)-C(25)	1.382(10)

C(20)-C(21)	1.400(10)	C(3)-W-C(5)	175.4(2)
C(21)-C(22)	1.394(10)	C(2)-W-C(5)	92.6(3)
C(22)-C(23)	1.385(12)	C(4)-W-C(5)	96.2(2)
C(23)-C(24)	1.368(13)	C(1)-W-P	162.0(2)
C(24)-C(25)	1.371(11)	C(3)-W-P	101.9(2)
C(26)-C(27)	1.552(10)	C(2)-W-P	97.4(2)
C(27)-C(28)	1.459(13)	C(4)-W-P	88.90(18)
C(27)-C(29)	1.472(14)	C(5)-W-P	74.00(14)
C(27)-C(30)	1.474(11)	C(6)-P-C(13)	110.4(3)
C(31)-C(32)	1.526(10)	C(6)-P-W	106.8(2)
C(32)-C(34)	1.508(12)	C(13)-P-W	140.8(2)
C(32)-C(33)	1.520(12)	O(5)-Si(1)-N(2)	116.8(2)
C(32)-C(35)	1.520(13)	O(5)-Si(1)-N(1)	111.7(3)
C(36)-C(41)	1.387(9)	N(2)-Si(1)-N(1)	93.7(3)
C(36)-C(37)	1.412(10)	O(5)-Si(1)-Si(2)	89.36(15)
C(37)-C(38)	1.373(9)	N(2)-Si(1)-Si(2)	130.4(2)
C(38)-C(39)	1.391(11)	N(1)-Si(1)-Si(2)	115.8(2)
C(39)-C(40)	1.367(11)	N(4)-Si(2)-N(3)	93.0(2)
C(40)-C(41)	1.396(11)	N(4)-Si(2)-N(5)	122.3(2)
C(42)-C(43)	1.541(9)	N(3)-Si(2)-N(5)	103.4(2)
C(43)-C(44)	1.483(10)	N(4)-Si(2)-Si(1)	121.16(18)
C(43)-C(46)	1.494(11)	N(3)-Si(2)-Si(1)	134.2(2)
C(43)-C(45)	1.522(10)	N(5)-Si(2)-Si(1)	84.18(15)
C(47)-C(48)	1.561(8)	C(14)-Si(3)-C(15)	108.3(4)
C(48)-C(49)	1.516(10)	C(14)-Si(3)-C(16)	111.1(4)
C(48)-C(51)	1.518(9)	C(15)-Si(3)-C(16)	107.8(5)
C(48)-C(50)	1.520(10)	C(14)-Si(3)-C(13)	111.6(3)
C(1)-W-C(3)	95.4(3)	C(15)-Si(3)-C(13)	111.0(3)
C(1)-W-C(2)	88.6(3)	C(16)-Si(3)-C(13)	107.0(4)
C(3)-W-C(2)	85.7(3)	C(19)-Si(4)-C(17)	110.0(4)
C(1)-W-C(4)	87.6(3)	C(19)-Si(4)-C(18)	109.4(4)
C(3)-W-C(4)	85.7(3)	C(17)-Si(4)-C(18)	107.9(4)
C(2)-W-C(4)	170.3(3)	C(19)-Si(4)-C(13)	106.0(3)
C(1)-W-C(5)	88.8(2)	C(17)-Si(4)-C(13)	114.3(3)

C(18)-Si(4)-C(13)	109.3(3)	C(11)-C(12)-C(7)	120.3(7)
C(5)-O(5)-Si(1)	123.8(4)	P-C(13)-Si(4)	113.7(3)
C(20)-N(1)-C(26)	121.8(5)	P-C(13)-Si(3)	112.7(3)
C(20)-N(1)-Si(1)	110.0(5)	Si(4)-C(13)-Si(3)	117.8(3)
C(26)-N(1)-Si(1)	128.0(4)	C(25)-C(20)-C(21)	120.3(7)
C(21)-N(2)-C(31)	119.9(5)	C(25)-C(20)-N(1)	128.2(7)
C(21)-N(2)-Si(1)	108.7(4)	C(21)-C(20)-N(1)	111.4(6)
C(31)-N(2)-Si(1)	131.3(4)	C(22)-C(21)-C(20)	119.2(7)
C(36)-N(3)-C(42)	119.7(5)	C(22)-C(21)-N(2)	126.9(7)
C(36)-N(3)-Si(2)	110.0(4)	C(20)-C(21)-N(2)	113.8(6)
C(42)-N(3)-Si(2)	126.2(4)	C(23)-C(22)-C(21)	119.0(9)
C(37)-N(4)-C(47)	120.3(5)	C(24)-C(23)-C(22)	121.5(9)
C(37)-N(4)-Si(2)	110.2(4)	C(23)-C(24)-C(25)	119.9(9)
C(47)-N(4)-Si(2)	128.5(4)	C(24)-C(25)-C(20)	120.1(9)
C(5)-N(5)-C(6)	116.7(5)	N(1)-C(26)-C(27)	117.7(6)
C(5)-N(5)-Si(2)	118.1(4)	C(28)-C(27)-C(29)	109.8(11)
C(6)-N(5)-Si(2)	119.1(4)	C(28)-C(27)-C(30)	107.4(10)
O(1)-C(1)-W	177.0(6)	C(29)-C(27)-C(30)	107.7(10)
O(2)-C(2)-W	174.4(7)	C(28)-C(27)-C(26)	112.7(6)
O(3)-C(3)-W	177.8(7)	C(29)-C(27)-C(26)	106.3(7)
O(4)-C(4)-W	176.4(6)	C(30)-C(27)-C(26)	113.0(7)
N(5)-C(5)-O(5)	112.3(5)	N(2)-C(31)-C(32)	117.3(6)
N(5)-C(5)-W	126.8(4)	C(34)-C(32)-C(33)	109.6(9)
O(5)-C(5)-W	120.8(4)	C(34)-C(32)-C(35)	110.8(8)
N(5)-C(6)-C(7)	116.3(5)	C(33)-C(32)-C(35)	108.1(9)
N(5)-C(6)-P	114.3(4)	C(34)-C(32)-C(31)	107.4(7)
C(7)-C(6)-P	128.7(4)	C(33)-C(32)-C(31)	110.2(6)
C(12)-C(7)-C(8)	118.9(6)	C(35)-C(32)-C(31)	110.8(7)
C(12)-C(7)-C(6)	119.6(6)	C(41)-C(36)-C(37)	119.9(7)
C(8)-C(7)-C(6)	121.4(6)	C(41)-C(36)-N(3)	127.5(7)
C(9)-C(8)-C(7)	119.4(7)	C(37)-C(36)-N(3)	112.6(5)
C(10)-C(9)-C(8)	120.9(7)	C(38)-C(37)-C(36)	120.5(6)
C(11)-C(10)-C(9)	119.8(7)	C(38)-C(37)-N(4)	127.4(7)
C(10)-C(11)-C(12)	120.7(8)	C(36)-C(37)-N(4)	112.0(6)

C(37)-C(38)-C(39)	118.6(8)	C(46)-C(43)-C(42)	111.6(6)
C(40)-C(39)-C(38)	121.8(8)	C(45)-C(43)-C(42)	107.2(6)
C(39)-C(40)-C(41)	120.0(7)	N(4)-C(47)-C(48)	116.7(5)
C(36)-C(41)-C(40)	119.1(8)	C(49)-C(48)-C(51)	109.0(6)
N(3)-C(42)-C(43)	116.4(6)	C(49)-C(48)-C(50)	110.9(6)
C(44)-C(43)-C(46)	110.0(8)	C(51)-C(48)-C(50)	108.7(6)
C(44)-C(43)-C(45)	110.9(8)	C(49)-C(48)-C(47)	109.6(6)
C(46)-C(43)-C(45)	108.3(7)	C(51)-C(48)-C(47)	112.2(6)
C(44)-C(43)-C(42)	108.9(6)	C(50)-C(48)-C(47)	106.3(6)

CURRICULUM VITAE

Name	Emanuel Ionescu
Geburtsdatum/-ort	1975, Bukarest Rumänien
Staatsangehörigkeit	rumänisch
Familienstand	ledig
Eltern	Voica und Daniel Ionescu

Ausbildung

1982-1990	allgemein bildende Schule Nr. 150, Bukarest
1990-1994	Gymnasium „Gheorghe Lazar“, Bukarest
10.1994-07.1998	Chemie-Physik Studium an der Universität Bukarest
07.1998	Verteidigung der Diplomarbeit über „Synthese von neuen Komplexen mit tetra- und hexazähligen Schiffschen Basen“, Betreuer von Prof. Dr. Angela Kriza
10.1998-07.2000	Vertiefende Studien (Koordinative Chemie) an der Universität Bukarest
10.1998-08.1999	Aufenthalt am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der TU Braunschweig, im Arbeitskreis von Prof. Dr. Rainer Streubel (im Rahmen eines Sokrates-Austauschprogrammes)

07.2000 Verteidigung der Masterarbeit über „Synthese von 3-*orthophenyl*-substituierten 2*H*-Azaphosphirenkomplexen“,
Betreuer Prof. Dr. Rainer Streubel

11.2000-07.2005 Anfertigung der Dissertation im Arbeitskreis von Prof. Dr.
Rainer Streubel am Institut für Anorganische und
Analytische Chemie der TU Braunschweig (11.2000-
03.2003) und am Institut für Anorganische Chemie der
Universität Bonn (seit 04.2003)

Berufstätigkeiten

09.1995-09.1997 Verlag „Casa Scoalelor“, Bukarest (Redakteur)

09.1997-09.1998 allgemein bildende Schule „Timotheus“, Bukarest
(außerplanmäßiger Chemie- und Physiklehrer, 6. bis 8.
Klasse)

10.1999-03.2000 Londa Cosmetics, Bukarest (deutsch-rumänisch,
rumänisch-deutsch Übersetzer, Dolmetscher)

10.1999-11.2000 Verlag „Ars Docendi“, Bukarest (Redakteur)

11.2000-03.2003 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für
Anorganische und Analytische Chemie der TU
Braunschweig

seit 04.2003 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für
Anorganische Chemie der Universität Bonn