

**Synthese und computerchemische Untersuchung  
neuer Phosphete und Phosphetidine  
sowie  
exemplarischer Übergangsmetallkomplexe  
beider Substanzklassen**

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades der  
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von

**Claudia Casel**

Düsseldorf 2004

Gedruckt mit Genehmigung der  
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der  
Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Referent: Prof. Dr. W. Frank

Korreferent: Prof. Dr. C. Ganter

Tag der mündlichen Prüfung: 20.12.2004

Die experimentellen Untersuchungen zu der vorliegenden Arbeit wurden in der Zeit von Oktober 2000 bis Oktober 2004 am Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie II der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf unter Leitung von Prof. Dr. W. Frank durchgeführt.

Ich danke Herrn Prof. Dr. W. Frank für die interessante Aufgabenstellung und den mir gewährten Freiraum bei der Erstellung dieser Arbeit.

## INHALTSVERZEICHNIS

<b>1 EINLEITUNG .....</b>	<b>1</b>
1.1 VIERGLIEDRIGE PHOSPHORHETEROCYCLEN.....	1
1.1.1 $\lambda^3$ -Phosphorheterocyclen .....	1
1.1.2 $\lambda^5$ -Phosphorheterocyclen .....	2
1.1.3 $1\lambda^5,3\lambda^5$ -Tetraphosphete .....	3
1.2 QUANTENCHEMISCHE BERECHNUNGEN.....	9
1.2.1 Verwendete Methoden und Basissätze .....	9
1.2.2 Elektronenlokalisierungsfunktion.....	9
<b>2 PROBLEMSTELLUNG .....</b>	<b>11</b>
<b>3 ERGEBNISSE .....</b>	<b>12</b>
3.1 WOLFRAMPENTACARBONYLKOMPLEXE VIERGLIEDRIGER PHOSPHORHETEROCYCLEN .....	12
3.1.1 Ein Wolframpentacarbonylkomplex des Diazaphosphetidins <b>15</b> .....	12
3.1.1.1 Reaktionsverlauf und spektroskopische Daten.....	12
3.1.1.2 Thermisches Verhalten .....	19
3.1.1.3 Molekülstruktur .....	20
3.1.2 Ein Wolframpentacarbonylkomplex des $1\lambda^5,3\lambda^5$ -Tetrakis(amino)tetraphosphets <b>9</b> .....	24
3.1.2.1 Reaktionsverlauf und spektroskopische Daten.....	24
3.1.2.2 Molekülstruktur .....	30
3.1.2.3 Quantenchemische Betrachtung .....	41
3.1.3 Ein Bis(wolframpentacarbonyl)komplex des $1\lambda^5,3\lambda^5$ -Tetrakis(amino)tetraphosphets <b>9</b> .....	49
3.1.3.1 Reaktionsverlauf und spektroskopische Daten.....	49
3.1.3.2 Molekülstruktur .....	50
3.1.4 Orientierende Untersuchungen zum Bildungsmechanismus des Tetraphosphets <b>9</b> .....	58
3.1.4.1 Umsetzung des Pentacarbonyl(diazaphosphetidin)wolfram-Komplexes <b>23</b> mit Lithium.....	58

3.1.4.2 Umsetzung des Pentacarbonyl(diazaphosphetidin)wolfram-Komplexes <b>23</b> mit Tris(trimethylsilyl)phosphan.....	60
3.2 CYCLODIPHOSHAZANE .....	67
3.2.1 Thermolyse des Tetrakis(amino)diphosphans <b>16</b> .....	67
3.2.1.1 Reaktionsverlauf .....	67
3.2.1.2 Molekülstruktur .....	68
3.2.2 Hydrolyse des Tetrakis(amino)diphosphans <b>16</b> .....	72
3.2.2.1 Reaktionsverlauf und spektroskopische Daten .....	72
3.2.2.2 Molekülstruktur .....	73
3.2.3 Weiterführende Untersuchungen zur Synthese neuartiger Diazaphosphetidine .....	81
3.2.3.1 Reaktionsmechanismus.....	82
3.2.3.2 Molekülstruktur .....	83
3.2.3.3 Spektroskopische Daten und thermische Eigenschaften .....	88
3.2.3.4 Quantenchemische Betrachtung .....	89
<b>4 EXPERIMENTELLER TEIL.....</b>	<b>95</b>
4.1 ARBEITSMETHODEN UND ANALYSEVERFAHREN .....	95
4.1.1 Ausgangsverbindungen.....	95
4.1.2 Allgemeine Arbeitstechniken .....	95
4.1.3 NMR-Spektroskopie .....	95
4.1.4 Massenspektrometrie .....	96
4.1.5 Elementaranalyse .....	96
4.1.6 IR- / Raman-Spektroskopie .....	96
4.1.7 Thermoanalyse (DSC) .....	97
4.1.8 Thermoanalyse mit Massenkopplung (DSC/TG) .....	97
4.1.9 Röntgenfluoreszenzanalyse .....	97
4.1.10 Kristallstrukturanalyse .....	97
4.2 VERSUCHSBESCHREIBUNGEN .....	98
4.2.1 Umsetzung von 2-Chlor-1,3-di- <i>tert</i> -butyl-4,4,-dimethyl-1,3,2,4-diazaphosphasiletidin <b>15</b> mit Pentacarbonyl(tetrahydrofuran)wolfram.....	98

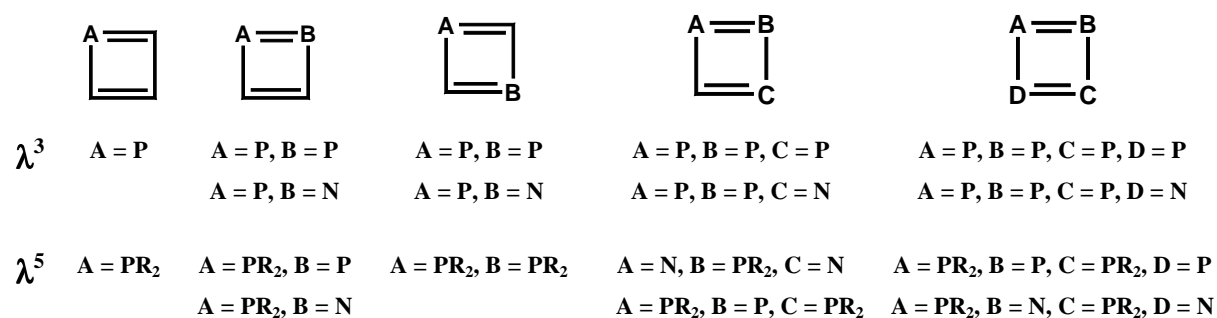
4.2.2 Umsetzung des $1\lambda^5,3\lambda^5$ -Tetrakis(amino)tetraphosphets <b>9</b> mit Pentacarbonyl(tetrahydrofuran)wolfram im Verhältnis 1:1 .....	101
4.2.3 Umsetzung des $1\lambda^5,3\lambda^5$ -Tetrakis(amino)tetraphosphets <b>9</b> mit Pentacarbonyl(tetrahydrofuran)wolfram im Verhältnis 2:1 .....	103
4.2.4 Umsetzung des Pentacarbonyl(diazaphosphetid)wolfram-Komplexes <b>23</b> mit Lithium .....	105
4.2.5 Umsetzung von Pentacarbonyl(tetrahydrofuran)wolfram mit Tris(trimethylsilyl)phosphan .....	106
4.2.6 Umsetzung des Pentacarbonyl(diazaphosphetid)wolfram-Komplexes <b>23</b> mit Tris(trimethylsilyl)phosphan .....	107
4.2.7 Thermolyse des Tetrakis(amino)diphosphans <b>16</b> .....	109
4.2.8 Hydrolyse des Tetrakis(amino)diphosphans <b>16</b> .....	110
4.2.9 Umsetzung von Di( <i>iso</i> -propylamino)dimethylsilan <b>51</b> mit Phosphortrichlorid.....	111
<b>5 ZUSAMMENFASSUNG .....</b>	<b>114</b>
<b>6 LITERATURVERZEICHNIS .....</b>	<b>119</b>
<b>7 ANHANG</b>	

# 1 Einleitung

## 1.1 Viergliedrige Phosphorheterocyclen

Die Verbindungsklasse der phosphorhaltigen Vierring-Heterocyclen ist ein seit Jahren mit großem Interesse untersuchtes Gebiet in der anorganischen und organischen Chemie. Vor allem in der Funktion als Liganden in metallorganischen Komplexen in der Katalyse gewinnen solche Verbindungen zunehmend an Bedeutung.

Prinzipiell besteht die Möglichkeit diese Verbindungen in die Klasse der Phosphete, die im Ring  $\pi$ -Bindungen aufweisen, und die der Phosphetidine, ohne  $\pi$ -Bindungen im Ring, aufzuteilen. In Abb. 1 ist die Klasse der Phosphete schematisch in der „Phosphacyclobutadien“-Schreibweise dargestellt.<sup>[1,2]</sup> Zusätzlich unterscheidet man die  $\lambda^3$ -Phosphorheterocyclen, mit ausschließlich dreibindigen Phosphoratomen im Ring, von den  $\lambda^5$ -Phosphorheterocyclen, mit mindestens einem fünfbindigen Phosphoratom im Ring. Die  $\lambda^3$ -Phosphete sind meist nur wenig stabil und kommen hauptsächlich als reaktive Zwischenstufen oder als Liganden in Übergangsmetallkomplexen vor.

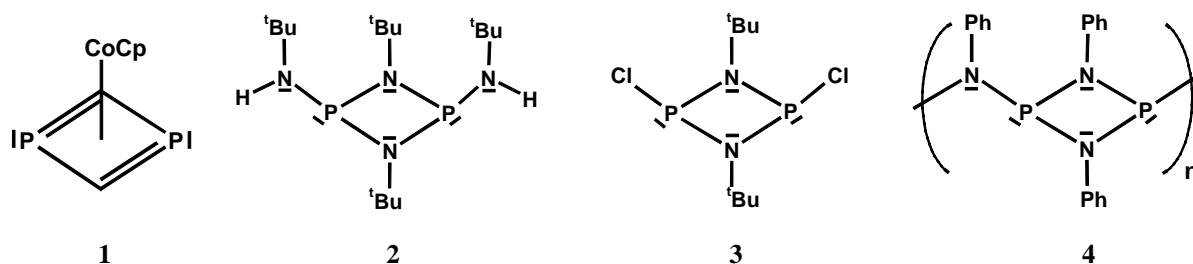


**Abb. 1:** Schematische Darstellung literaturbekannter Phosphete

### 1.1.1 $\lambda^3$ -Phosphorheterocyclen

In Abb. 2 sind einige der in der Literatur beschriebenen  $\lambda^3$ -Phosphorheterocyclen angegeben. Aufgrund der geringen Stabilität der  $\lambda^3$ -Phosphete sei hier nur ein Beispiel gegeben (**1**), in dem eine solche Verbindung als Ligand charakterisiert ist.<sup>[3]</sup> Dagegen findet sich eine große Zahl an bekannten  $\lambda^3$ -Phosphetidinen, sehr häufig in Verbindung mit Stickstoffatomen im Ringsystem. Zu den bekanntesten Vertretern dieser Klasse gehören die Diazadiphosphetidine (Cyclodiphosphazane).<sup>[4-7]</sup> Typische Beispiele hierfür sind die in Abb. 2 angegebenen

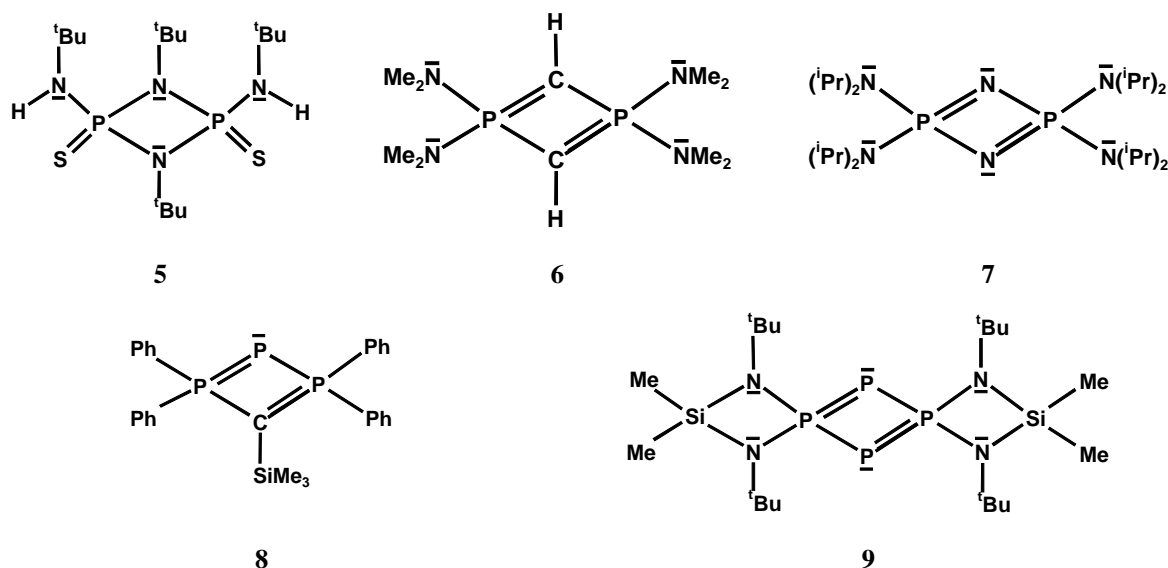
Verbindungen **2**<sup>[8]</sup> und **3**<sup>[9]</sup>. Außerdem können bestimmte Cyclodiphosphazane Oligomere bzw. Polymere entsprechend der Verbindung **4**<sup>[10]</sup> bilden.



**Abb. 2:** Literaturbekannte viergliedrige  $\lambda^3$ -Phosphorheterocyklen

### 1.1.2 $\lambda^5$ -Phosphorheterocyklen

Oxidiert man die Phosphoratome der oben beschriebenen  $\lambda^3$ -Phosphetidine, so erhält man cyclische  $\lambda^5$ -Phosphorane. Die Erhöhung der Oxidationszahl wird meist durch die Ausbildung einer Doppelbindung zu den Elementen Sauerstoff, Schwefel oder Selen realisiert. Ein Beispiel hierfür ist die Oxidation der Verbindung **2** zu der in Abb. 3 dargestellten Verbindung **5**.<sup>[11]</sup>



**Abb. 3:** Literaturbekannte viergliedrige  $\lambda^5$ -Phosphorheterocyklen

Zu den bekanntesten Vertretern der  $\lambda^5$ -Phosphete gehören die Diphosphate,<sup>[12-15]</sup> wie z. B. Verbindung **6**,<sup>[16]</sup> und die Diazadiphosphate,<sup>[17-19]</sup> wie z. B. Verbindung **7**<sup>[17]</sup>. Neben diesen Verbindungen mit jeweils zwei Phosphoratomen im Ring ist auch ein gemischtvalentes

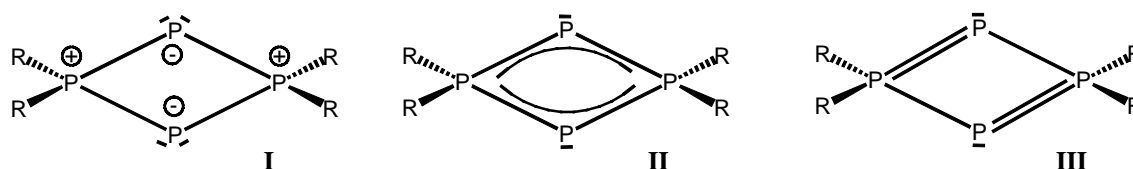


Triphosphet **8**<sup>[20]</sup> und ein gemischtvalentes Tetraphosphet **9**<sup>[21]</sup> bekannt. Beide Verbindungen sind die bis heute einzigen Beispiele für diese Verbindungstypen.

### 1.1.3 $1\lambda^5,3\lambda^5$ -Tetraphosphete

#### Strukturelle Eigenschaften

Phosphorhaltige Vierring-Heterocyclen mit vier  $\pi$ -Elektronen lassen sich formal als „Phosphacyclobutadiene“ entsprechend Abb. 1 ansehen. Während  $\lambda^3$ -Phosphete ähnliche Eigenschaften wie Cyclobutadiene besitzen, weisen die strukturellen und chemischen Eigenschaften der  $\lambda^5$ -Phosphete einen anderen Charakter auf.<sup>[1,2]</sup> Anhand des Tetraphosphets **9** soll nun diese Problematik stellvertretend für die  $\lambda^5$ -Phosphete erläutert werden. Die P-P-Bindungslängen sind nach einer Kristallstrukturbestimmung nicht signifikant unterschiedlich und liegen in ihrer Größenordnung zwischen den typischen Werten der Einfach- und Doppelbindung. Die Bindungsverhältnisse im zentralen Vierring lassen sich durch verschiedene Formelschreibweisen veranschaulichen (Abb. 4). Es ergibt sich die Darstellung als bis-ylidisches System **I**, als ein System mit zwei delokalisierten Doppelbindungen **II** oder mit zwei lokalisierten Doppelbindungen **III**. Da experimentell in diesem Ringsystem keine Bindungslängenalternanz zu beobachten ist, kommt der Formel des Typs **III** keine praktische Bedeutung zu. Vielmehr ist der zentrale Vierring rautenförmig verzerrt.



**Abb. 4:** Alternative Beschreibungsmöglichkeiten der Bindungsverhältnisse des  $1\lambda^5,3\lambda^5$ -Tetraphosphets

Entgegen dem perspektivisch bedingten Eindruck liegt eine Stauchung des Vierrings entlang der  $R_2P-PR_2$ -Achse vor. Im Detail ergab die röntgenographische Kristallstrukturanalyse des Tetraphosphets **9** eine mittlere P-P-Bindungslänge von 2.141 Å und einen  $R_2P-P-PR_2$ -Bindungswinkel von 79,4°. Die P-P-Abstände der sich im Ring gegenüberliegenden Phosphoratome sind mit 3,290 Å und 2,736 Å zu groß, um Wechselwirkungen zwischen diesen anzunehmen. Der zentrale Ring der dispirocyclischen Verbindung ist planar. Im Festkörper besitzt **9**  $C_i$ - und in Lösung nach  $^1H$ - und  $^{13}C$ -NMR-spektroskopischem Befund  $D_{2h}$ -Symmetrie. Das  $^{31}P$ -NMR-Spektrum weist mit einem  $A_2B_2$ -Spinsystem auf eine Anordnung mit je zwei äquivalenten Phosphoratomen hin.

Das Reaktionsverhalten der  $\lambda^5$ -Phosphete lässt auf einen ylidischen Charakter des Ringsystems schließen. So reagiert das Tetraphosphet **9** mit Acetyldicarbonsäuredimethylester zu dem Tetraphosphinin **10** (Abb. 5).<sup>[21e]</sup> Dabei schiebt sich das elektronenarme Alkin in die ylidische P-P-Bindung ein und bildet so einen  $6\pi$ -Elektronen-Sechsring-Heterocyclus. Ein analoges Reaktionsverhalten beobachtet man auch bei der Umsetzung des Diazaphosphets **11** mit Acetyldicarbonsäuredimethylester zu dem Phosphinin **12**.<sup>[22]</sup>

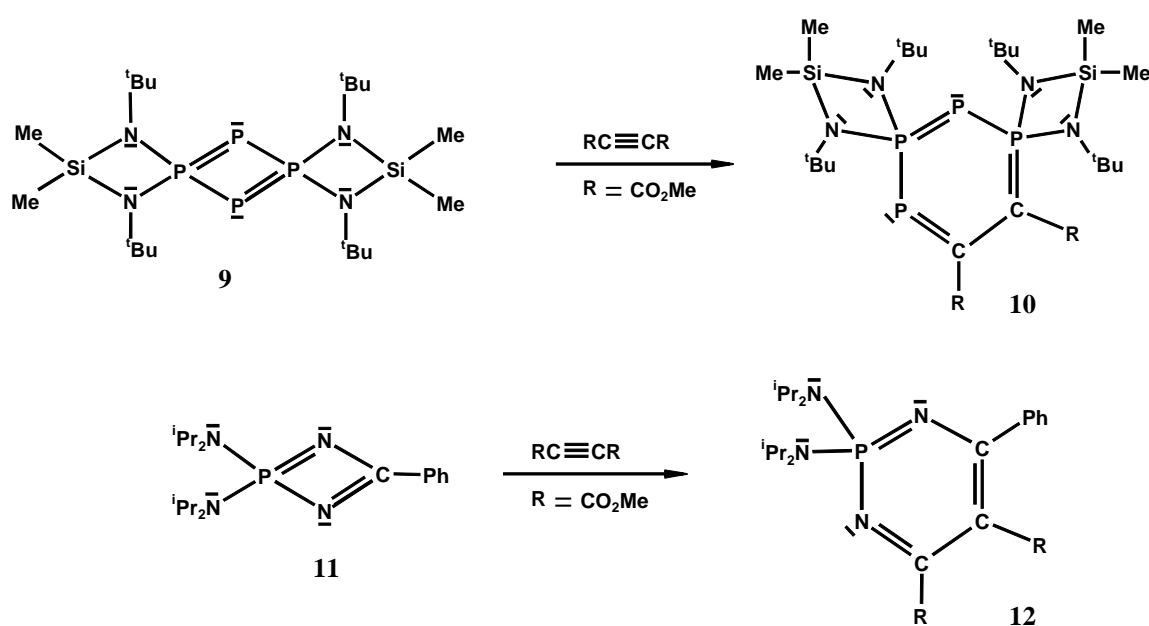


Abb. 5: Insertionsreaktionen von  $\lambda^5$ -Phospheten

Komplexiert man  $\lambda^5$ -Phosphete mit Übergangsmetallcarbonylen, so zeigt sich auch hier der ausgeprägte Ylid-Charakter dieser Verbindungen. Während man sonst bei elektronenreichen Ringsystemen sehr häufig eine Koordination über das  $\pi$ -Elektronensystem beobachtet, kommt es bei  $\lambda^5$ -Phospheten ausschließlich zu einer  $\eta^1$ -Koordination. Beispiele hierfür sind der Wolframpentacarbonylkomplex eines Azaphosphets **13**<sup>[23]</sup> und eines Diphosphets **14**<sup>[24]</sup>.

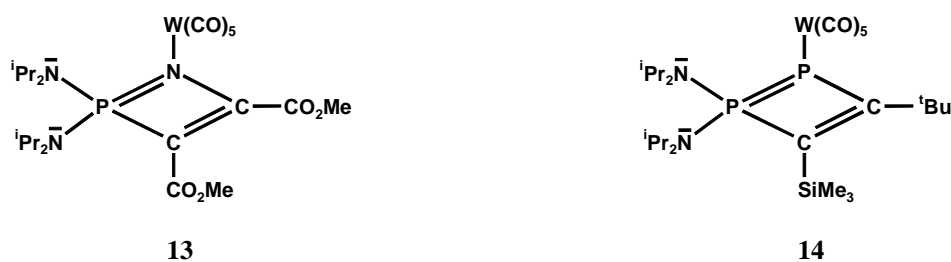


Abb. 6:  $\eta^1$ -Koordination bei  $\lambda^5$ -Phospheten

Zur Frage der Bindungsverhältnisse in Tetraphosphet-Vierringen wurden auch quantenchemische Rechnungen durchgeführt.<sup>[21b,c,f]</sup> Die bei diesen Rechnungen erhaltenen Strukturparameter stimmen sehr gut mit den experimentell bestimmten Werten des Tetraphosphets **9** überein. Die Betrachtung der  $\pi$ -Molekülorbitale von verschiedenen Modellsystemen zeigte dabei, dass in spirocyclischen Systemen der  $\pi$ -Bindungsanteil im  $P_4$ -Ring größer ist als in Tetraphospheten ohne Klammerung an den  $\lambda^5$ -Phosphoratomen. Eine Berechnung der Elektronenlokalisierungsfunktion und die Visualisierung der Lokalisierungsbereiche der einsamen Elektronenpaare konnten diese Beobachtung bestätigen. Sowohl Elektronenlokalisierungsfunktion als auch die Molekülorbital-Betrachtung zeigen, dass die Bindungsverhältnisse in allen Modellsystemen als überwiegend ylidisch zu verstehen sind. Berechnungen der Bindungsordnungen der P-P-Bindungen im Ring weisen ebenfalls auf einen hohen ylidischen Anteil hin, favorisieren jedoch das  $\pi$ -Bindungsmodell.

Vergleicht man die Ergebnisse dieser Rechnungen mit denen zu den homologen Diazadiphospheten,<sup>[19]</sup> so zeigt sich, dass diese nur geringe Unterschiede in ihren elektronischen Verhältnissen aufweisen. Betrachtungen der Elektronenlokalisierungsfunktion und der Molekülorbitale zeigen, dass die Bindungsverhältnisse in den Diazadiphospheten nur schwach ylidisch sind. In diesen Verbindungen ist der  $\pi$ -Bindungsanteil größer als bei Tetraphospheten.

Weiterhin wurden die Einflüsse verschiedener Substituenten auf die Geometrie und die Bindungsverhältnisse im Tetraphosphet theoretisch untersucht.<sup>[21c]</sup> Es zeigte sich, dass Alkylaminoreste und Fluoratome eine Stärkung der Ringbindung bewirken. Bei Aminosubstituenten spielt auch deren Ausrichtung eine entscheidende Rolle. Eine Winkelverengung des exocyclischen N-P-N-Winkels bringt eine Stärkung der P-P-Ringbindungen mit sich. Diese Stärkung ist am größten, wenn die einsamen Elektronenpaare am Stickstoff parallel zur  $P_4$ -Ringebene ausgerichtet sind. Demzufolge enthält das Tetraphosphet **9** Substituenten, welche die Ringbindung stärken, in idealer Ausrichtung.

### **Bildungsmechanismus**

Die Synthese des  $1\lambda^5,3\lambda^5$ -Tetraphosphets **9** wurde zunächst durch die Umsetzung des cyclischen Diazaphosphetidins **15** mit Lithium realisiert.<sup>[21a]</sup> Der postulierte Bildungsmechanismus ist in Abb. 7 dargestellt. Nach Zugabe von Lithium zu **15** soll sich zunächst das Tetrakis(amino)diphosphan **16** bilden. Dieses reagiert weiter mit Lithium zu

dem Nebenprodukt **17** und dem als Zwischenstufe postulierten Phosphanylphosphiniden **18a** bzw. Phosphidophosphan **18b**. Neben diesen beiden Deutungen des Bindungscharakters könnte auch der Strukturformel **18c** im Sinne eines polaren Phosphoniumphosphenids eine erhöhte Bedeutung zur Beschreibung der Bindungsverhältnisse zukommen,<sup>[21f]</sup> da die Zwischenstufe **18** schließlich zum Tetraphosphet **9** „Kopf-Schwanz-dimerisieren“ soll. Neuere Untersuchungen zeigten allerdings, dass sich entgegen den Erwartungen, die aus dieser Reaktionsfolge resultieren, die Ausbeute an Tetraphosphet **9** durch Verwendung äquimolarer Mengen Lithium maximieren lässt.<sup>[21d]</sup> Außerdem verläuft diese Synthese nachweislich über die Bildung eines wenig stabilen Isotetraphosphans **21**.

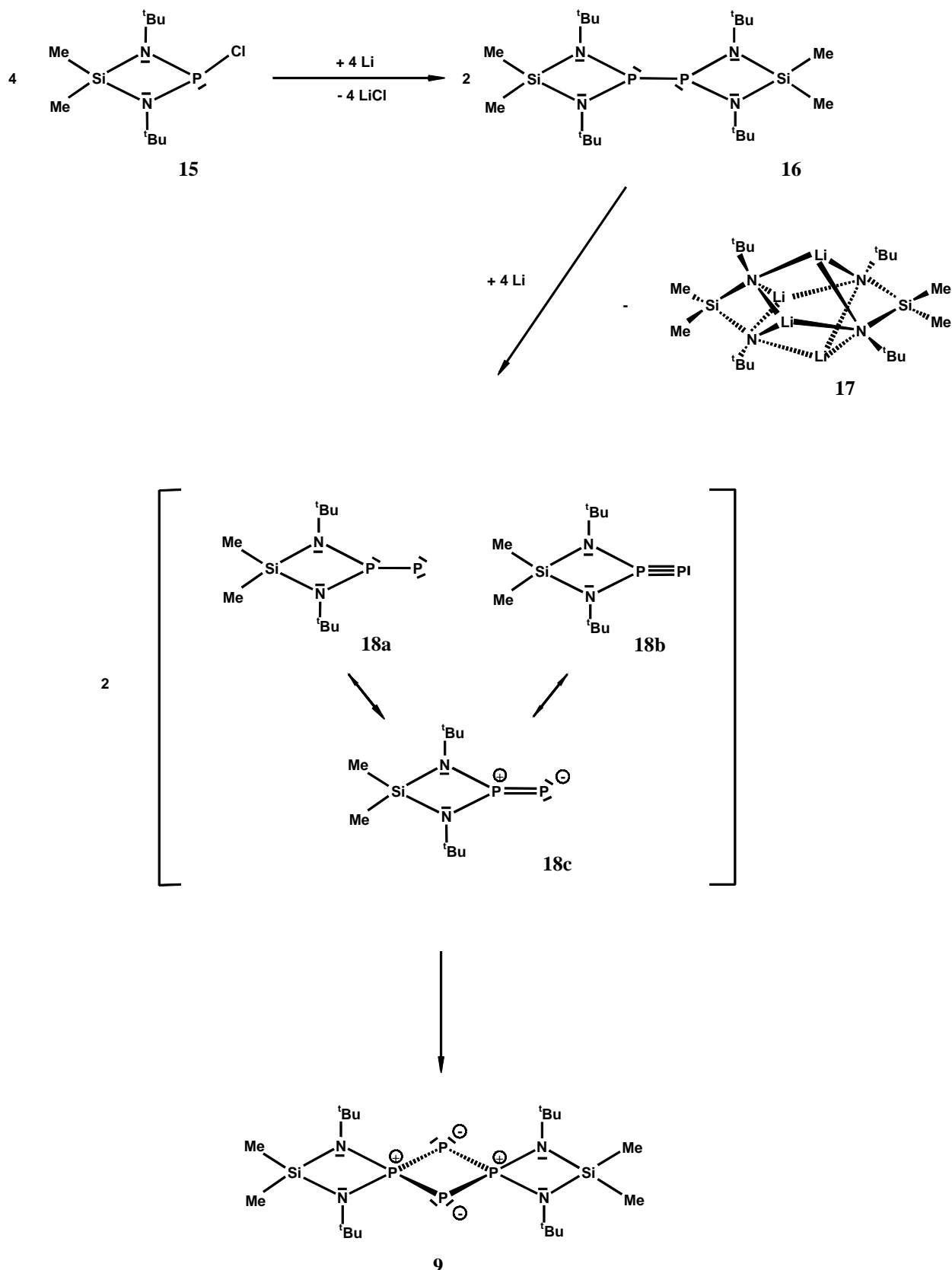


Abb. 7: Erster postulierter Bildungsmechanismus des Tetraphosphets **9**

Ausgehend von diesen Erkenntnissen wurde schließlich eine effektivere Synthese von **9** entwickelt.<sup>[21e]</sup> Danach setzt man **15** mit Tris(trimethylsilyl)phosphan bzw.

Lithiumbis(trimethylsilyl)phosphanid um und gelangt zu dem Tetraphosphet **9** und dem Diphosphan **16** (Abb. 8). Die Ausbeute ließ sich so von 18 % bezüglich **15** beim ersten Syntheseweg auf 76 % bezüglich des hier eingesetzten Tris(trimethylsilyl)phosphan steigern.

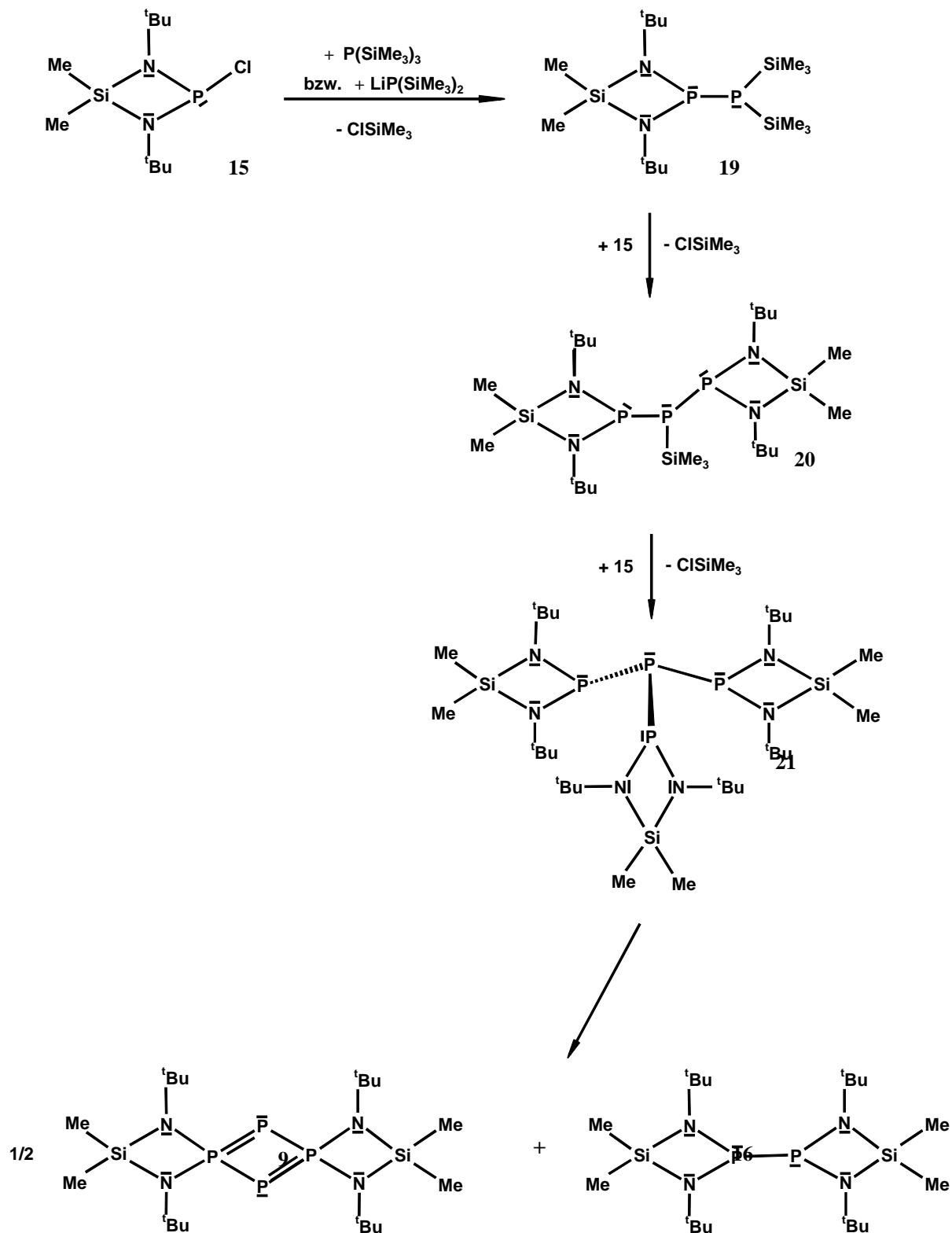


Abb. 8: Optimierter Syntheseweg für das Tetraphosphet **9**

## 1.2 Quantenchemische Berechnungen

Die in dieser Arbeit durchgeführten quantenchemischen Rechnungen wurden mit dem Programm *Gaussian 98*<sup>[25]</sup> durchgeführt. Dieses stützt sich auf die in Lehrbüchern und in der Literatur dargelegten Grundlagen der Quantenchemie.<sup>[26-29]</sup> Darauf soll an dieser Stelle nicht im Detail eingegangen werden. In diesem Kapitel soll lediglich dargelegt werden, welche Methoden und Basissätze bei den Rechnungen verwendet wurden. Des Weiteren wird die Elektronenlokalisierungsfunktion vorgestellt, die basierend auf den Ergebnissen dieser Rechnungen eine Methode zur weiterführenden Untersuchung der elektronischen Verhältnisse in Verbindungen darstellt.

### 1.2.1 Verwendete Methoden und Basissätze

Um mit Computerprogrammen SCF-Energien und Geometrien zu berechnen, gibt es verschiedene Methoden. In dieser Arbeit wurde die Hartree-Fock- (ab initio) und die DFT-Methode mit der sogenannten "Becke's drei Parameter Hybrid Methode unter Verwendung des LYP Korrelations-Funktional" (B3LYP)<sup>[30-32]</sup> verwendet. Dazu wurde der Basissatz 6-31+G\* benutzt, wenn an entsprechender Stelle nicht explizit ein anderer Basissatz angegeben ist. Diese gewählte Kombination aus Methode und Basissatz hat sich bereits bei früheren quantenchemischen Untersuchungen an phosphororganischen Verbindungen bewährt.<sup>[33]</sup>

Da nicht für alle Atome 6-31G Basissätze zur Verfügung stehen, ist es in diesen Fällen erforderlich, andere adäquate Basissätze einzusetzen. Dies gilt für die Elemente ab der fünften Periode. Für schwerere Elemente empfiehlt es sich außerdem die inneren Elektronen durch ein Pseudopotenzial zu beschreiben, da sich deren Einfluss hauptsächlich auf die Erzeugung eines Feldes beschränkt, in dem sich die Valenzelektronen bewegen. Die Valenzelektronen, die im Wesentlichen das chemische Verhalten des Atoms bestimmen, können dann durch die angegebenen Basissätze beschrieben werden. In dieser Arbeit wurde dieses Verfahren für das Element Wolfram angewandt. Für die Rumpfelektronen wurde ein CEP-Pseudopotenzial<sup>[34-36]</sup> verwendet. Die Valenzelektronen wurden mit einem CEP-31G Basissatz beschrieben.

### 1.2.2 Elektronenlokalisierungsfunktion

Die Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF) bietet eine interessante und gut verständliche Möglichkeit zur Beschreibung und Illustrierung chemischer Bindungen und einsamer Elektronenpaare.<sup>[37,38]</sup> Dabei entspricht die Topologie der ELF meist in hohem Maße der

chemischen Intuition und unterstützt sogar andere Modelle, wie das VSEPR- oder das Bananenbindungsmodell.

Zunächst betrachtet man die Wahrscheinlichkeit, an einem bestimmten Referenzpunkt mit einem Referenzelektron, innerhalb eines bestimmten Bereiches ein Elektron mit gleichem Spin zu finden. Das Referenzelektron ist stark lokalisiert, wenn diese Wahrscheinlichkeit klein ist. Becke und Edgecomb untersuchten zur Bestimmung der Paardichte ( $P$ ) die Potenzreihenentwicklung,<sup>[39]</sup> die mit  $s = |\vec{r} - \vec{r}'|$  und der Annahme, dass für Elektronen gleichen Spins erst die zweite Ableitung eine Rolle spielt, folgende Form hat:

$$P(\vec{r}, s) = \frac{1}{2} s^2 C(\vec{r}) + \dots \quad (19)$$

Man kann somit die Betrachtung auf die von  $\vec{r}$  abhängige Größe  $C$  beschränken, welche gegeben ist durch:

$$C(\vec{r}) = \frac{1}{2} \sum_i n_i |\nabla \varphi_i|^2 - \frac{1}{8} \frac{|\nabla \rho|^2}{\rho} \quad (20)$$

$$\rho = \sum_i n_i |\varphi_i|^2 \quad (21)$$

Zur Skalierung schlugen Becke und Edgecomb das homogene Elektronengas als Referenzsystem vor, so dass  $C$  nur noch von der Elektronendichte abhängig ist (Gl. 22).

$$C(\vec{r}) \rightarrow C_h(\vec{r}) \propto \rho^{5/3} \quad (22)$$

Anschließend führten sie eine Größe ein, die zwischen null und eins definiert ist und nannten die so erhaltene Funktion Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF) (Gl. 23).

$$ELF = \left\{ 1 + \left[ \frac{C(\vec{r})}{C_h(\rho(\vec{r}))} \right]^2 \right\}^{-1} \quad (23)$$

Liegt  $\vec{r}$  innerhalb des Paarbereiches, so ist die ELF groß, d. h. nahe 1, umgekehrt ist die ELF klein (nahe 0), wenn  $\vec{r}$  in der Nähe der Grenze zweier Paarbereiche liegt.

Im Rahmen der Skalierung wird die Werteskala der ELF willkürlich auf 0-1 festgelegt. Bei der graphischen Darstellung der Werte verwendet man im zweidimensionalen Fall üblicherweise eine Farbskala und im dreidimensionalen Fall Isoflächen. Als sinnvolle Standardisierung für klassische Valenzverbindungen hat sich ein Isowert von 0,8 erwiesen, der auch in dieser Arbeit, wenn nicht anders angegeben, verwendet wird.

Die Elektronenlokalisierungsfunktionen wurden aus den berechneten Wellenfunktionen mit dem Programm RhoAn<sup>[40]</sup> erzeugt.



## 2 Problemstellung

Hauptziel dieser Arbeit ist die Synthese und Untersuchung von Metallcarbonylkomplexen der Edukte und Produkte der Bildungsreaktion des  $1\lambda^5,3\lambda^5$ -Tetraphosphets **9**. Entsprechend dem in Abbildung 8 gezeigten Syntheseweg sind hierfür als Edukte das cyclische Diazaphosphetidin **15** und das Tris(trimethylsilyl)phosphan und als Produkte das Tetraphosphet **9** und das Diphosphan **16** zu nennen. Da dieses in der Tetraphosphetsynthese als Nebenprodukt anfallende Diphosphan **16** bislang weitgehend unerforscht ist, soll auch die Hydrolyse und die Thermolyse dieser Verbindung untersucht werden. Die Synthese der Komplexe dient als Grundlage für weiterführende Untersuchungen, bei denen die Zwischenprodukte der Bildungsreaktion ausgehend von dem komplexierten Edukt als Metallcarbonylkomplexe abgefangen werden sollen. Außerdem soll die Synthese und die quantenchemische Untersuchung eines Tetraphosphet-Komplexes neue Erkenntnisse zu den Bindungsverhältnissen im  $P_4$ -Ring liefern.

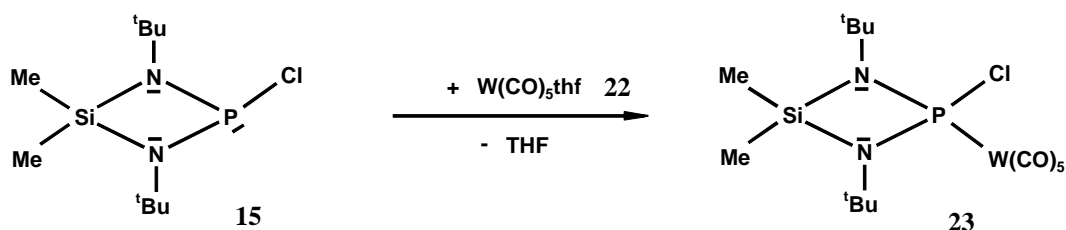
### 3 Ergebnisse

#### 3.1 Wolframpentacarbonylkomplexe viergliedriger Phosphorheterocyclen

##### 3.1.1 Ein Wolframpentacarbonylkomplex des Diazaphosphetidins **15**

###### 3.1.1.1 Reaktionsverlauf und spektroskopische Daten

Das in Kapitel 1.1.3 als Edukt zur Synthese des  $1\lambda^5,3\lambda^5$ -Tetraphosphets **9** erwähnte 1,3-Di-*tert*-butyl-2-chlor-4,4-dimethyl-1,3,2,4-diazaphosphasiletidin **15** lässt sich direkt durch Umsetzung mit Pentacarbonyl(tetrahydrofuran)wolfram **22** zu dem Pentacarbonyl(diazaphosphetidin)wolfram-Komplex **23** umsetzen (Abb. 9). Der Komplex **23** lässt sich durch Sublimation als gelber kristalliner Feststoff isolieren.



**Abb. 9:** Synthese des Pentacarbonyl(diazaphosphetidin)wolfram-Komplexes **23**

Die Identifizierung der Verbindung **23** erfolgte mittels Elementaranalyse, Massenspektrometrie, NMR- und IR-Spektroskopie und einer Einkristallstrukturanalyse.

#### NMR-Spektroskopie:

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **23** zeigt analog zu Verbindung **15** zwei Signale für die Methylgruppen am Silicium, bei  $\delta_{\text{H}} = 0,24$  und  $\delta_{\text{H}} = 0,27$ . Die *tert*-Butylgruppen geben im Spektrum ein Signal bei  $\delta = 1,35$ . Dieses zeigt eine sehr kleine Dubeltttaufspaltung von 1 Hz, die von einer Kopplung der Wasserstoffkerne mit dem Phosphorkern herrührt. Eine solche Kopplung beobachtet man auch bei der unkomplexierten Verbindung **15**.<sup>[41]</sup> Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt somit, dass die  $C_s$ -Symmetrie der Verbindung **15** durch die Komplexierung mit Wolframpentacarbonyl erhalten bleibt. Das Signal der *tert*-Butylgruppe der komplexierten Verbindung ist gegenüber dem der unkomplexierten Verbindung um  $\Delta\delta_{\text{H}} = 0,17$  tieffeldverschoben.

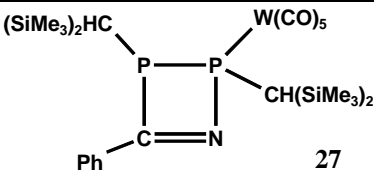
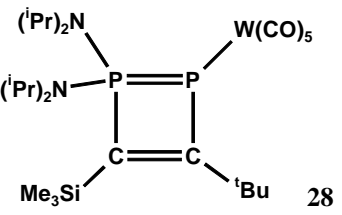
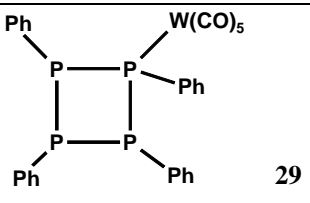
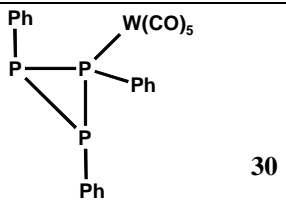
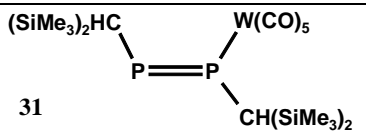
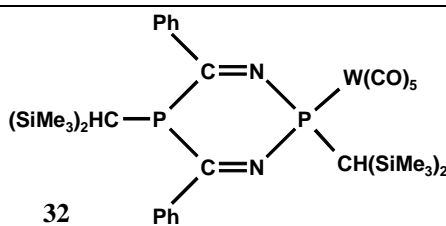
Ein ähnliches Bild ergibt sich bei der Betrachtung des  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums. Auch hier finden sich zwei Signale für die Methylgruppen bei  $\delta_{\text{C}} = 5,0$  und  $\delta_{\text{C}} = 7,4$ . Die primären Kohlenstoffatome der *tert*-Butylgruppen geben ein Signal bei  $\delta_{\text{C}} = 31,9$ . Dieses Signal weist eine Aufspaltung von 6,1 Hz auf, die von einer Kopplung der  $^{13}\text{C}$ -Kerne mit dem  $^{31}\text{P}$ -Kern herrührt. Für die tertiären C-Atome der *tert*-Butylgruppen findet man ein Signal bei  $\delta_{\text{C}} = 54,8$ . Nur sehr schwach zu erkennen sind die Signale der Carbonylgruppen, die bei  $\delta_{\text{C}} = 191,1$ , 197,8 und 197,9 liegen.

Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum hat die Verbindung **23** ein Signal bei  $\delta_{\text{P}} = 134,3$ . Dieses weist zwei Satelliten durch Kopplung mit einem  $^{183}\text{W}$ -Kern mit einer Kopplungskonstante von  $^1J_{\text{PW}} = 357$  Hz auf. Diese Kopplung liegt im oberen Bereich für  $\eta^1$ -koordinierende  $\lambda^3$ -Phosphoratome in Wolframpentacarbonylkomplexen. Diese liegt in solchen Verbindungen üblicherweise in einem Bereich von 180-400 Hz.<sup>[42-45]</sup> Es sind jedoch durchaus auch kleinere Kopplungen bekannt, die bei Phosphoratomen auftreten, deren Bindungen als teilweise ylidisch beschrieben werden.<sup>[24]</sup>

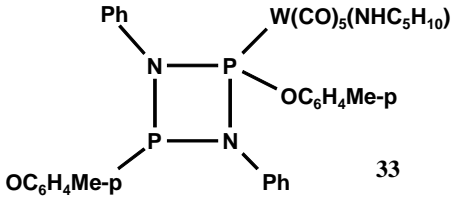
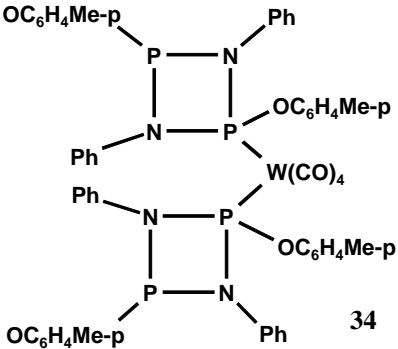
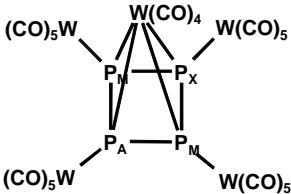
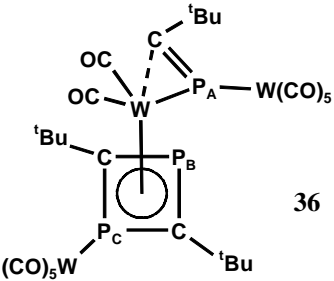
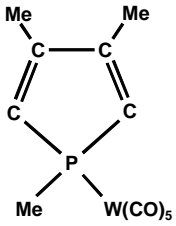
Das Signal ist gegenüber dem der unkomplexierten Verbindung um  $\Delta\delta_{\text{P}} = 71,2$  hochfeldverschoben. Die Verschiebung der Signale von Phosphorheterocyclen durch Komplexierung mit Übergangsmetallcarbonylen folgt keinem generellen Trend. Sie kann je nach Verbindung, Art der Koordination und Übergangsmetall zu hohem Feld oder tiefem Feld gehen. Für die Klasse der Diazadiphosphetidine, die dem hier betrachteten Diazaphosphetidin recht nahe kommt, beobachtet man bei einer  $\eta^1$ -Koordination zu Wolframpentacarbonyl typischerweise eine Hochfeldverschiebung.<sup>[45]</sup>

In Tabelle 1 sind die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten einiger Vergleichsverbindungen mit ihrer chemischen Verschiebung und ihrer Wolfram-Phosphor-Kopplung jeweils im unkoordinierten und im koordinierten Zustand angegeben.

**Tabelle 1:**  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten einiger Vergleichsverbindungen zu **23**

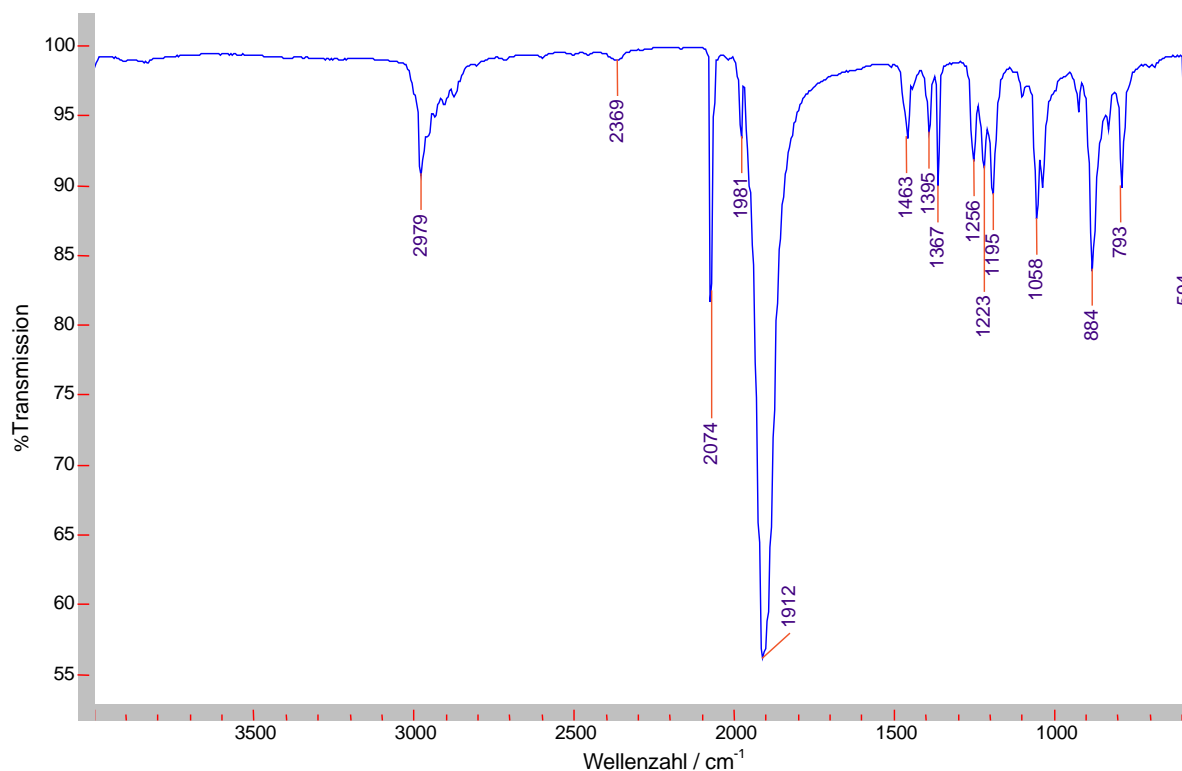
Verbindung	$\delta_{\text{P}}$		$^1J_{\text{PW}} / \text{Hz}$	Literatur
	koordiniert	unkoordiniert		
$\text{W}(\text{CO})_5\text{P}^t\text{Bu}_3$ <b>24</b>	-98,7	-62,7	228,5	Schumann et al. 1971 [46]
$\text{W}(\text{CO})_5\text{PD}_3$ <b>25</b>	-185,9		215,2	Frenking, Grobe et al. 2002 [47]
$\text{W}(\text{CO})_5\text{PF}_3$ <b>26</b>	12,6	97,0 <sup>[48]</sup>	496,3	
 <b>27</b>	78,7 79,8 (PW)		251,1	Streubel et al. 2002 [42]
 <b>28</b>	58,4 (PR <sub>2</sub> ) 49,2 (PW)	57,4 41,7	115,3	Regitz, Bertrand et al. 1995 [24]
 <b>29</b>	-70,6 -21,9 (2P) 0,06 (PW)			Mathey et al. 1997 [49]
 <b>30</b>	-126,8 -133,2 -94,1 (PW)			
 <b>31</b>	443,1 391,3 (PW)		230,8	Streubel et al. 2000 [50]
 <b>32</b>	-0,6 79,9 (PW)		266,1	

**Tabelle 1** (Fortsetzung):  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten einiger Vergleichsverbindungen zu **23**

Verbindung	$\delta_{\text{P}}$		$^1J_{\text{PW}} / \text{Hz}$	Literatur
	koordiniert	unkoordiniert		
 <p>33</p>	122,0 132,3 (PW)		372	Reddy et al. 1992 [51]
 <p>34</p>	127,6 125,3 (PW)	137,1(cis) 189,0(trans)	369	
 <p>35</p>	-86,3 ( $\text{P}_{\text{A}}$ ) -3,4 ( $\text{P}_{\text{M}}$ ) 230,2 ( $\text{P}_{\text{X}}$ )		222 ( $\text{P}_{\text{A}}$ ) 202 ( $\text{P}_{\text{M}}$ ) 249 ( $\text{P}_{\text{X}}$ )	Dahl et al. 1991 [44]
 <p>36</p>	318,9 ( $\text{P}_{\text{A}}$ ) 13,1 ( $\text{P}_{\text{B}}$ ) 14,0 ( $\text{P}_{\text{C}}$ )		232 ( $\text{P}_{\text{A}}$ ) 61 ( $\text{P}_{\text{A}}$ ) 235 ( $\text{P}_{\text{C}}$ )	Scheer et al. 2000 [43]
 <p>37</p>	-8,4	-17,6	207,5	Mathey et al. 1986 [52,53]

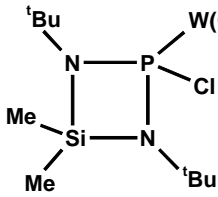
### IR-Spektroskopie:

Im IR-Spektrum (Abb. 10) interessieren bei solchen Komplexen vor allem die Banden der Valenzschwingungen der Carbonylgruppen. Nimmt man für das Wolframpentacarbonylfragment eine lokale  $C_{4v}$ -Symmetrie an, so erwartet man IR-aktive Schwingungen der Rassen  $A_1(1)$ , E und  $A_1(2)$ . Bei Verbindung **23** erhält man diese bei  $2074\text{ cm}^{-1}$  (s),  $1981\text{ cm}^{-1}$  (w) und  $1912\text{ cm}^{-1}$  (vs). Da keine weiteren Banden in diesem Bereich gemessen werden, kann man davon ausgehen, dass kein Symmetriebruch durch die Komplexierung stattfindet. Die beiden letztgenannten Banden sind den äquatorialen Carbonylschwingungen zuzuordnen. Die Carbonylbande mit der höchsten Wellenzahl stammt von der axialen Carbonylgruppe. Hier wird die Verschiebung zu großen Wellenzahlen von dem *trans*-ständigen Phosphanliganden verursacht. Phosphanliganden sind mit ihrem einsamen Elektronenpaar in Metallkomplexen gute  $\sigma$ -Donoren und mit den unbesetzten d-Orbitalen gute  $\pi$ -Akzeptoren. Dabei wirkt sich vor allem die Akzeptorfähigkeit des jeweiligen Liganden auch auf die Lage der Carbonylbanden, insbesondere auf die der *trans*-ständigen Carbonylgruppe aus. Die hier angegebenen Bandenlagen wurden am Festkörper mit Hilfe der ATR-Technik gemessen. In Tabelle 2 sind die IR-Daten einiger Vergleichsverbindungen zu **23** angegeben. Die hier gemessenen Frequenzen der Carbonylschwingungen liegen in dem Bereich der angegebenen Literaturbeispiele.



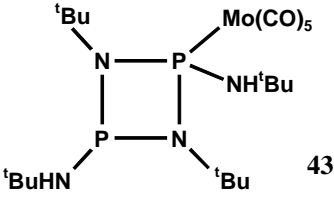
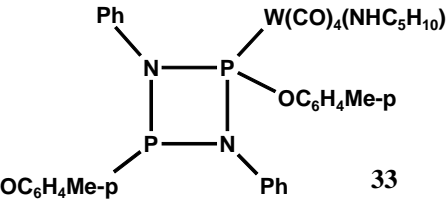
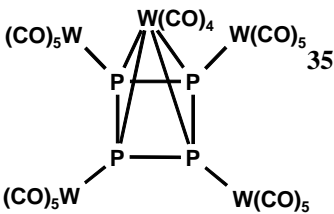
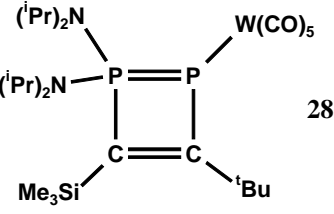
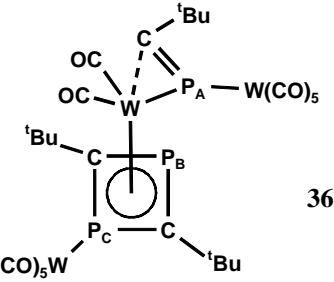
**Abb. 10:** Am Festkörper gemessenes IR-Spektrum der Verbindung **23**

**Tabelle 2:** IR-Daten einiger Vergleichsverbindungen zu **23**

Verbindung	$\nu_{\text{CO}} / \text{cm}^{-1}$		Literatur
	Festkörper	Lösung	
 <b>23</b>	2074 (s) 1981 (w) 1912 (vs)	2076 (m) 1975 (w) 1943 (vs)	eigene Messung
$\text{W}(\text{CO})_6$ <b>38</b>	1894 (vs, br) 1955 (vw) 1996 (vw)	1974 (vs)	
$\text{W}(\text{CO})_5\text{thf}$ <b>22</b>		2074 (vw) 1928 (vs) 1889 (w)	
$\text{W}(\text{CO})_5\text{PF}_3$ <b>26</b>		2101 (w) 2005 (sh) 1975 (s)	Strauss et al. 1984 [54]
$\text{W}(\text{CO})_5\text{PH}_3$ <b>39</b>		2083 (s) 1984 (w) 1953 (vs) 1921 (w)	Fischer et al. 1969 [55]
$\text{W}(\text{CO})_5\text{PMe}_3$ <b>40</b>		2073 1952 1942	Cotton et al. 1981 [56]
$\text{W}(\text{CO})_5\text{P}^t\text{Bu}_3$ <b>24</b>		2071 (m) 1936 (s) 1902 (m)	Schumann et al. 1971 [46]
$\text{W}(\text{CO})_5\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ <b>41</b>		2074 1981 1943	Cotton et al. 1962 [57]
$[\text{W}(\text{CO})_5\text{P}(\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2)]^-$ <b>42</b>		2060(m) 1975 (m) 1925 (vs) 1885 (s)	Weber et al. 1982 [58]

(w = weak, m = middle, s = strong, sh = shoulder, vw = very weak, vs = very strong, br = broad)

**Tabelle 2** (Fortsetzung): IR-Daten einiger Vergleichsverbindungen zu **23**

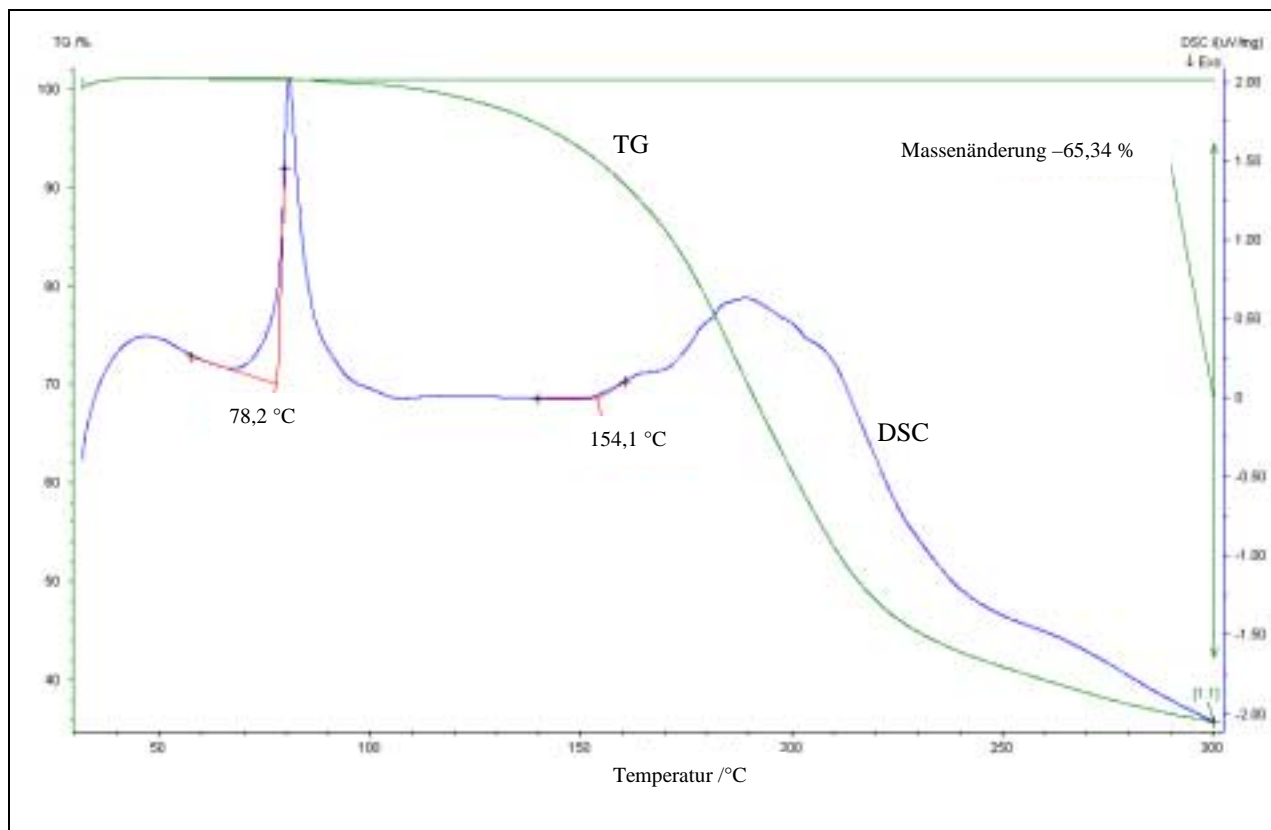
Verbindung	$\nu_{\text{CO}} / \text{cm}^{-1}$		Literatur
	Festkörper	Lösung	
 <p style="text-align: right;">43</p>		2069 (m) 1985 (w) 1942 (s, br)	Maisch 1979 [59]
 <p style="text-align: right;">33</p>		2016 (sh) 1921 (vs) 1898 (vs) 1861 (vs)	Reddy et al. 1992 [51]
 <p style="text-align: right;">35</p>	2100 (vw) 2070 (m) 1940 (vs, br)	2100 (w) 2073 (m) 2065 (m) 2018 (w) 1980 (s) 1960 (s)	Dahl et al. 1991 [44]
 <p style="text-align: right;">28</p>		1930 1975	Regitz, Bertrand et al. 1995 [24]
 <p style="text-align: right;">36</p>		2072 (m) 2018 (w) 1975 (sh) 1954 (vs)	Scheer et al. 2000 [43]

(w = weak, m = middle, s = strong, sh = shoulder, vw = very weak, vs = very strong, br = broad)



### 3.1.1.2 Thermisches Verhalten

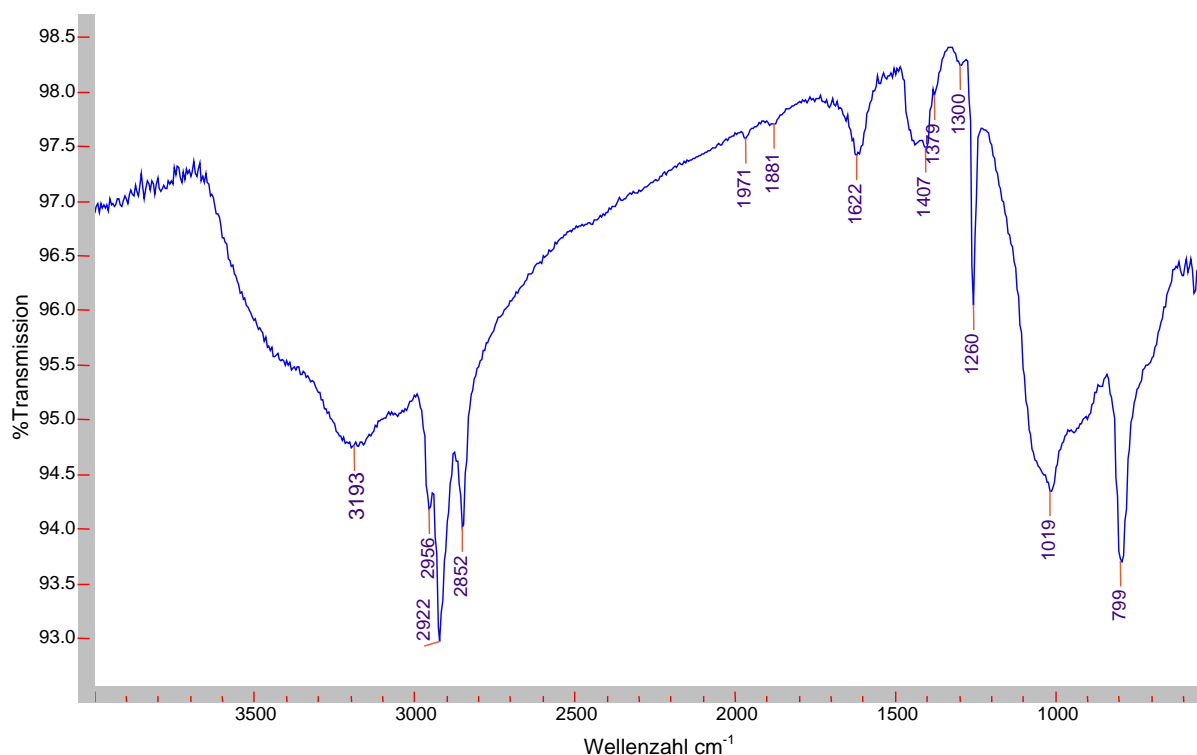
Um den Schmelzpunkt der Verbindung **23** zu bestimmen und die thermische Stabilität zu untersuchen, wurde eine DSC/TG-Messung mit gekoppelter Massenspektrometrie durchgeführt. Hierzu wurde eine Probe der Substanz von 35 °C mit einer Heizgeschwindigkeit von 5 K/min auf 300 °C erhitzt. Dabei wurde kontinuierlich die Temperaturänderung in der Probe (DSC = Differential Scanning Calometry) und der Massenverlust (TG = Thermogravimetrie) der Probe gemessen. An die Probenkammer angeschlossen ist ein Massenspektrometer, welches mögliche Zersetzungsprodukte der Probe in der Gasphase misst. Die bei der Messung aufgenommenen DSC- und TG-Kurven sind in Abb. 11 dargestellt. Die Onset-Temperatur (Schnittpunkt der Basislinie mit der Wendetangente) des ersten Effekts in der DSC-Kurve gibt den Schmelzpunkt der Probe bei 78,2 °C an. Bei dem zweiten Effekt, der ein sehr breites Maximum in der Kurve erzeugt, liegt die Onset-Temperatur bei 154,1 °C. Betrachtet man die TG-Kurve in diesem Bereich, so fällt auf, dass dort ein massiver Massenverlust einsetzt. Der Effekt zeigt somit die Zersetzung der Probe an. Dies wird dadurch bestätigt, dass die Probe nach der Messung die Farbe von gelb nach schwarz gewechselt hat.



**Abb. 11:** DSC/TG-Messung der Verbindung **23**

Das an die Probenkammer angeschlossene Massenspektrometer sollte Aufschluss über die Art der Zersetzung geben. Das Massenspektrum zeigt lediglich einen großen Peak bei  $m/z = 28$ , welcher von der Stickstoffatmosphäre im Probenraum herrührt. Geht man jedoch bei der Zersetzung der Probe von der Abspaltung der Carbonylgruppen aus, so lässt sich das Fehlen weiterer Peaks dadurch erklären, dass CO die selbe Massenzahl hat wie  $N_2$  und daher nicht separat detektiert wird.

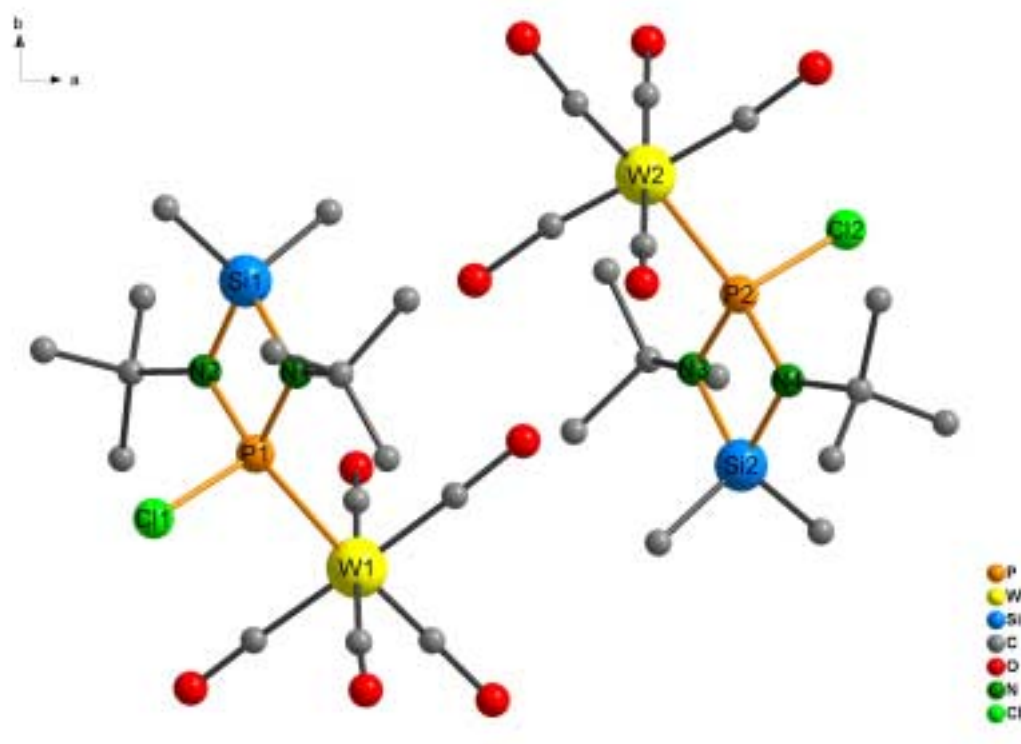
Um die Vermutung zu bestätigen, dass die Zersetzung der Probe durch die Abspaltung von Carbonylgruppen zu erklären ist, wurde von der gemessenen Probe ein IR-Spektrum aufgenommen. Dieses Spektrum ist in Abb. 12 dargestellt. Im Frequenzbereich der Valenzschwingungen der Carbonylgruppen sind lediglich noch zwei sehr schwache Signale bei  $1971\text{ cm}^{-1}$  und  $1881\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen. Demnach sind bei der thermischen Zersetzung die Carbonylgruppen fast vollständig abgetrennt worden.



**Abb. 12:** IR-Spektrum der Verbindung **23** nach der DSC/TG-Messung

### 3.1.1.3 Molekülstruktur

Der Wolframpentacarbonylkomplex **23** kristallisiert in Form von hellgelben Stäbchen in der Raumgruppe  $P 2_1/n$ . Die Daten zur Kristallstrukturbestimmung finden sich in Tabelle 3. In Abb. 13 ist die verfeinerte Molekülstruktur abgebildet, zur besseren Übersicht ohne Wasserstoffatome. Die zugehörigen Geometriedaten sind in Tabelle 4 angegeben.



**Abb. 13:** Struktur der beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle im Festkörper von **23**

Die oben abgebildete asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von **23** zeigt, dass sich zwei kristallographisch unabhängige Komplexe in der Elementarzelle befinden. Die in Tabelle 4 angegebenen Geometrieparameter weichen in den beiden unabhängigen Komplexen jedoch nur geringfügig voneinander ab. Insgesamt zeigen die angegebenen Bindungslängen und Bindungswinkel keine Auffälligkeiten. Die Abstände liegen alle in typischen Bereichen für die jeweiligen Einfachbindungslängen. Die Phosphor-Wolfram-Bindungslängen einiger Vergleichsverbindungen sind in Tabelle 5 im folgenden Kapitel angegeben. Da im Fall des Diazaphosphetidins **15** kein  $\pi$ -System vorhanden ist, kann das Wolframpentacarbonyl lediglich über das einsame Elektronenpaar des Phosphors als  $\eta^1$ -Komplex gebunden werden.

**Tabelle 3:** Kristalldaten und Angaben zur Einkristallstrukturanalyse der Verbindung **23**

Empirische Formel	$C_{30}H_{48}Cl_2N_4O_{10}P_2Si_2W_2$
Molekulargewicht	1181,44 g/mol
Raumgruppe	P 2 <sub>1</sub> /n (14)
Kristallsystem	monoklin
Gitterkonstanten	a = 15,4651(13) Å b = 20,0867(14) Å c = 16,4890(13) Å β = 115,527(9)°
Volumen der Elementarzelle	4622,2(6) Å <sup>3</sup>
Zahl der Formeleinheiten	4
Berechnete Dichte	1,698 g/cm <sup>3</sup>
Kristallform	Stäbchen (0,25 x 0,1 x 0,08 mm)
Kristallfarbe	hellgelb
F(000)	2304
Messgerät	Stoe IPDS
Strahlung und Wellenlänge	MoK <sub>α</sub> (λ = 0,7093 Å)
Messtemperatur	293(2) K
Bereich von hkl	-18 < h < 18; -23 < k < 23; -19 < l < 19
Messbereich	2,39 < θ < 25,00
Anzahl der gemessenen Reflexe	59717
Anzahl der unabhängigen Reflexe	8096
Anzahl der beobachteten Reflexe	2416
Anzahl der verfeinerten Reflexe	8096
Parameter	384
Restraints	0
R <sub>1</sub> -Wert [F <sub>0</sub> <sup>2</sup> < 2σF <sub>0</sub> <sup>2</sup> ] <sup>a</sup>	0,0513
wR <sub>2</sub> -Wert (alle Daten) <sup>b</sup>	0,0869

$$^a R_1 = \frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{\sum |F_0|}$$

$$^b wR_2 = [\frac{\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2]}{\sum [wF_0^2]}]^{1/2}$$

**Tabelle 4:** Ausgewählte Geometrieparameter der Verbindung **23**

Bindungslängen / Å	
W1 – P1	2,476(6)
W2 – P2	2,496(5)
P1 – N2	1,637(13)
P1 – N1	1,595(13)
P1 – Cl1	2,102(8)
Si1 – N2	1,697(13)
Si1 – N1	1,746(13)
P2 – N4	1,639(13)
P2 – N3	1,673(13)
P2 – Cl2	2,118(8)
Si2 – N4	1,752(14)
Si2 – N3	1,745(13)
Bindungswinkel / °	
N2 – P1 – N1	84,15(62)
N2 – P1 – Cl1	106,26(55)
N1 – P1 – Cl1	104,82(56)
N2 – P1 – W1	124,01(54)
N1 – P1 – W1	123,13(50)
Cl1 – P1 – W1	110,67(24)
N2 – Si1 – N1	77,95(60)
P1 – N1 – Si1	97,09(66)
P1 – N2 – Si1	100,75(69)
N4 – P2 – N3	87,63(61)
N4 – P2 – Cl2	104,81(53)
N3 – P2 – Cl2	105,49(53)
N4 – P2 – W2	124,42(50)
N3 – P2 – W2	122,20(47)
Cl2 – P2 – W2	109,21(26)
N4 – Si2 – N3	81,96(59)
P2 – N3 – Si2	94,72(63)
P2 – N4 – Si2	95,67(64)

### 3.1.2 Ein Wolframpentacarbonylkomplex des

#### $1\lambda^5,3\lambda^5$ -Tetrakis(amino)tetraphosphets **9**

##### 3.1.2.1 Reaktionsverlauf und spektroskopische Daten

Das Tetraphosphet **9** wird in Benzol gelöst und mit einer  $W(CO)_5$ thf-Lösung umgesetzt. Dabei kommt es zum Austausch des nur labil an das Wolfram gebundenen Liganden Tetrahydrofuran gegen das Tetraphosphet **9**. Der Syntheseweg ist in Abb. 14 dargestellt. In der Kälte fallen in der Reaktionslösung orangefarbene Kristalle der Komplexverbindung **44** aus, die sich zur Kristallstrukturanalyse eignen.

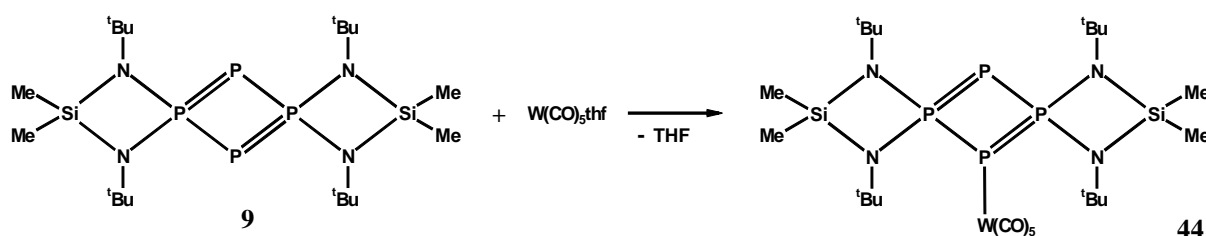


Abb. 14: Synthese der Verbindung **44**

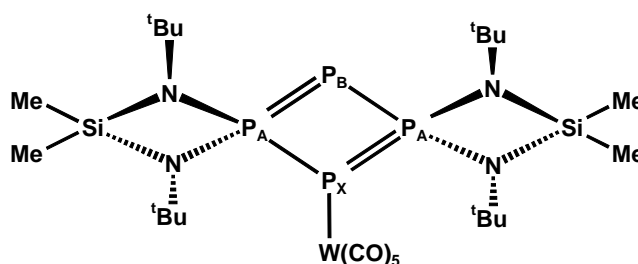
#### NMR-Spektroskopie:

Zur Aufnahme der NMR-Spektren wurden Kristalle der Verbindung **44** in  $CDCl_3$  gelöst und die Lösung bei Raumtemperatur vermessen. Im  $^1H$ -NMR-Spektrum zeigt sich ein Signal bei  $\delta_H = 1,65$  für alle vier *tert*-Butylgruppen. Die Signale der Methylgruppen liegen bei  $\delta_H = 0,53$  und  $0,52$ . Die Methylgruppen liegen alle, ebenso wie das Wolfram, in der vom  $P_4$ -Ring aufgespannten Ebene. Dadurch ist jeweils eine Methylgruppe eines Siliciums näher an der Wolframpentacarbonylgruppe. Dies führt zu einer geringfügigen Veränderung der elektronischen Umgebung und somit zu der genannten Aufspaltung. Dass diese jedoch mit  $\Delta\delta_H = 0,01$  sehr gering ist und die *tert*-Butylgruppen alle die gleiche chemische Verschiebung aufweisen, zeigt, dass die  $D_{2h}$ -Symmetrie des Tetraphosphets durch die Komplexbildung näherungsweise erhalten bleibt. Die Lage der Signale der Methylgruppen in der komplexierten Verbindung **44** ist gegenüber der Lage der Signale der unkomplexierten Verbindung **9** leicht tieffeldverschoben, die der *tert*-Butylgruppen leicht hochfeldverschoben (Tetraphosphet **9**:  $\delta_H = 0,25$  (Me);  $\delta_H = 1,81$  (*t*Bu) in  $C_6D_6$ )<sup>[21a]</sup>.

Neben den diskutierten Signalen erhält man im Spektrum noch ein Signal bei  $\delta_H = 7,35$ . Dieses lässt sich dem Benzol zuordnen, das als Kokristallisat in der Verbindung **44** enthalten ist (siehe Kapitel 3.1.2.2).

Wegen der geringen Löslichkeit von Verbindung **44** in allen gängigen Lösungsmitteln konnte kein hinreichend gutes  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum erhalten werden. Lediglich das Signal der primären Kohlenstoffatome der *tert*-Butylgruppen konnten bestimmt werden. Dieses weist eine chemische Verschiebung von  $\delta_{\text{C}} = 29,9$  auf.

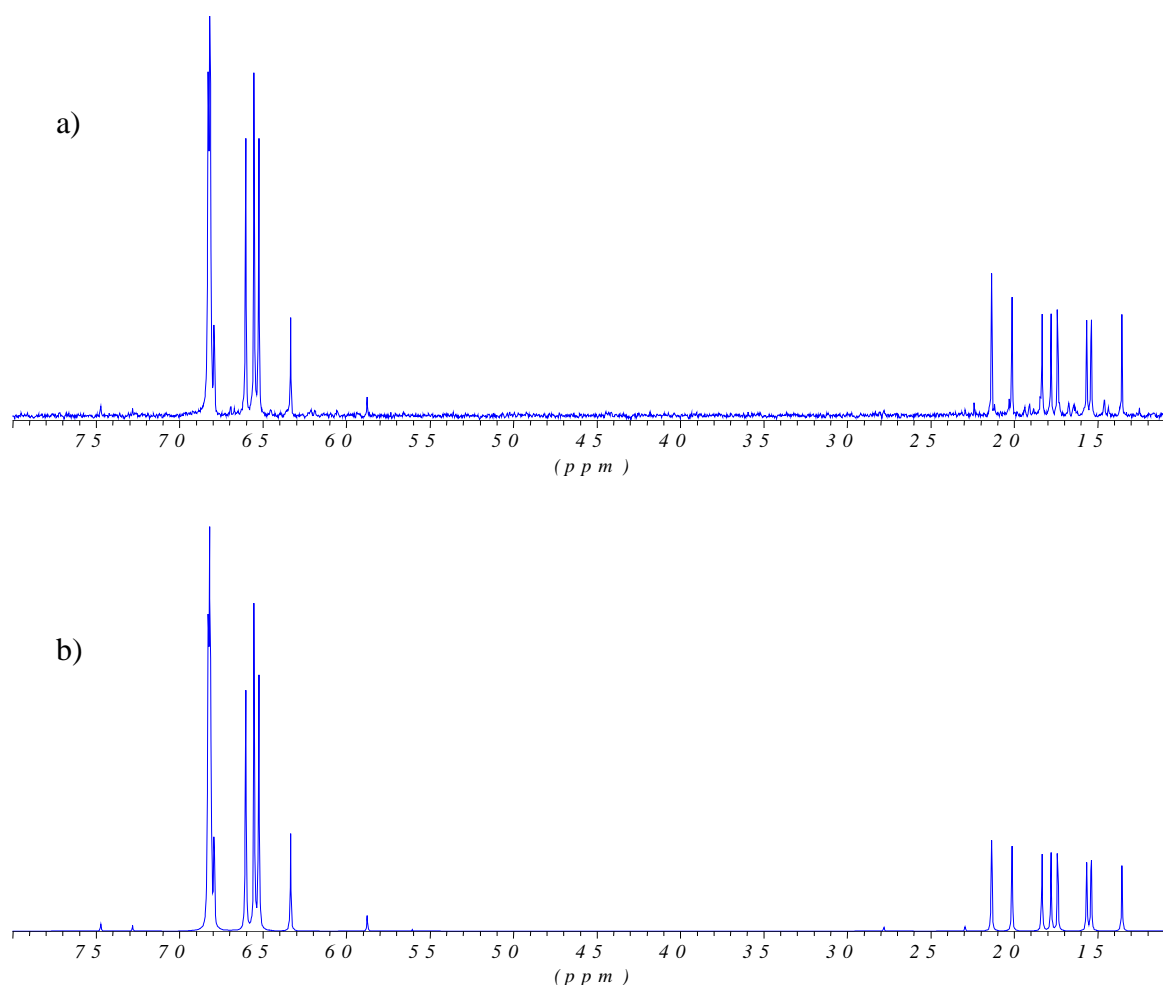
Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **44** bedarf einer eingehenderen Betrachtung, da es sich hierbei um ein Spektrum höherer Ordnung handelt. Zur besseren Diskussion ist in Abb. 15 die Verbindung **44** in einer perspektivischen Darstellung mit beschrifteten Phosphoratomen abgebildet.



**Abb. 15:** Perspektivische Darstellung der Verbindung **44**

Das zugehörige gemessene Spektrum ist in Abb. 16 a) dargestellt. Um die Art dieses Spektrums zu bestimmen muss man die Zahl der unterschiedlichen Phosphoratome und die ungefähre Lage der Signale zueinander bestimmen. Die  $\lambda^5$ -Phosphoratome  $\text{P}_A$  sind sowohl chemisch als auch magnetisch äquivalent und geben demnach nur ein Signal im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum. Die chemische Verschiebung des Kerns  $\text{P}_B$  sollte nicht wesentlich von der chemischen Verschiebung der  $\text{P}_A$ -Phosphoratome abweichen. Da der Kern  $\text{P}_X$  an das Wolframatom koordiniert ist, erwartet man hier ein zu den Kernen  $\text{P}_A$  und  $\text{P}_B$  deutlich verschobenes Signal. Es handelt sich demnach hier um ein  $\text{A}_2\text{BX}$ -Spinsystem. Die Signalgruppe um  $\delta_{\text{P}} = 66,0$  kann den beiden Phosphoratomen  $\text{P}_A$  zugeordnet werden, die um  $\delta_{\text{P}} = 68,2$  dem Phosphoratom  $\text{P}_B$ . Das an das Wolframpentacarbonylfragment komplexierte Phosphoratom  $\text{P}_X$  ergibt im Spektrum die Signalgruppe um  $\delta_{\text{P}} = 17,4$ . Theoretische Untersuchungen sagen für ein  $\text{A}_2\text{BX}$ -Spinsystem für jede Signalgruppe acht Linien im Spektrum voraus.<sup>[60]</sup> Für X ( $\text{P}_X$ ) trifft diese Vorhersage zu. Anders bei A ( $\text{P}_A$ ) und B ( $\text{P}_B$ ), dort findet man im gemessenen Spektrum deutlich weniger Linien. Dieses Phänomen tritt häufig auf beim Vergleich der Linienzahl von experimentell bestimmten Spektren mit der theoretisch vorhergesagten Linienzahl. Der Grund hierfür liegt zum einen in der Überlappung einzelner Signale und zum anderen in der geringen Intensität einiger Signale in den gemessenen Spektren.

In dem Ringsystem der hier betrachteten Phosphoratome können diese untereinander auch über mehrer Bindungen koppeln. Dadurch kommt es zu dem oben genannten Spektrum höherer Ordnung, bei dem sich die Kopplungskonstanten dem Spektrum nicht mehr direkt entnehmen lassen. Daher wurde ein Spektrum für dieses  $A_2BX$ -Spinsystem simuliert. Die Simulation zeigt Übereinstimmung mit dem gemessenen Spektrum für die Kopplungskonstanten  $^1J_{AB} = 413,5$  Hz,  $^1J_{AX} = 300,6$  Hz und  $^2J_{BX} = 31,9$  Hz. In Abb. 16 b) ist das simulierte  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum dem gemessenen gegenübergestellt.

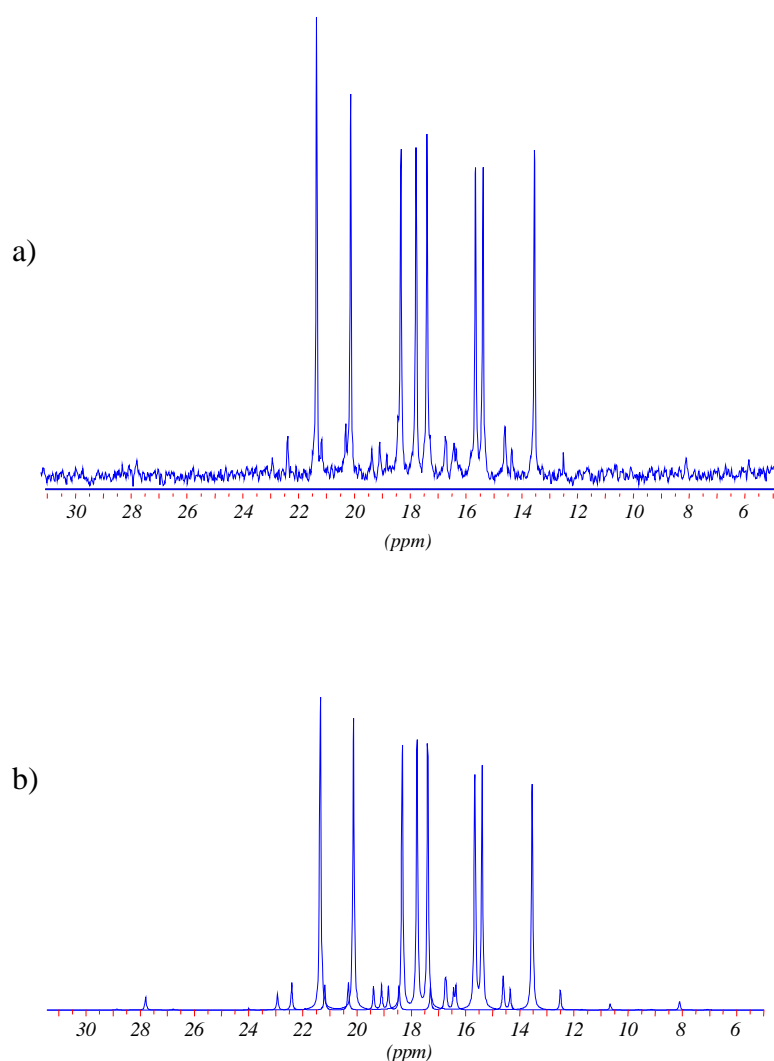


**Abb. 16:** Gemessenes (a) und simuliertes (b)  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von **44** ( $A_2BX$ -System)

Die sehr gute Übereinstimmung des simulierten mit dem gemessenen Spektrum ist in Abb. 16 eindrucksvoll zu sehen. Allerdings erkennt man vor allem in der  $P_X$ -Signalgruppe zwischen  $\delta_P = 14$  und  $\delta_P = 22$  noch einige sehr kleine Signale, die im simulierten Spektrum nicht auftreten. Diese stammen von der Kopplung des Phosphorkerns  $P_X$  mit dem Wolframkern des Wolframpentacarbonylfragments. Die Signale sind recht klein, da der NMR-aktive Wolframkern der Massenzahl 183 nur ein natürliches Vorkommen von 14,31 % hat. Bezieht



man diesen Kern mit in die Betrachtung ein, so ergibt sich für dieses Spektrum ein  $A_2BXY$ -Spinsystem. Hierfür wurde ebenfalls ein Spektrum simuliert mit einer Phosphor-Wolfram-Kopplung von  ${}^1J_{PW} = 170$  Hz. Bezieht man die geringe Häufigkeit von aktiven Wolframatomen ein, so erhält man ein Spektrum, das auch die sehr kleinen Signale der Phosphor-Wolfram-Kopplung sehr gut beschreibt. In Abb. 17 ist der Bereich der  $P_X$ -Signale des gemessenen dem des neu simulierten Spektrums gegenübergestellt.



**Abb. 17:** Gemessenes (a) und simuliertes (b)  ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von **44** ( $A_2BXY$ -System)

In Verbindung **44** sollte es neben der diskutierten  ${}^1J_{PW}$ -Kopplung auch  ${}^2J_{PW}$ - und  ${}^3J_{PW}$ -Kopplungen geben. Die Kopplungskonstanten sind jedoch zu klein, als dass diese beobachtet werden könnten. Auch in der Literatur finden sich nur sehr selten Angaben zu solchen Kopplungen. Eine Ausnahme bildet hier die in Tabelle 1 aufgeführte Verbindung **27**, für die eine  ${}^2J_{PW}$ -Kopplung von 3,0 Hz angegeben wird.<sup>[42]</sup>

Das Tetraphosphat **9** hat im unkoordinierten Zustand eine  $A_2B_2$ -Spinsystem mit einer chemischen Verschiebung von  $\delta_P = 59$  für die beiden  $\lambda^5$ -Phosphoratome und  $\delta_P = 98$  für die beiden  $\lambda^3$ -Phosphoratome mit einer Kopplung von  $^1J_{AB} = 362$  Hz. Die Komplexierung dieser Verbindung führt demnach für die beiden  $\lambda^5$ -Phosphoratome ( $P_A$ ) zu einer geringen Tieffeldverschiebung um  $\Delta\delta_P = 7$  und zu einer Hochfeldverschiebung des nicht koordinierenden  $\lambda^3$ -Phosphoratoms ( $P_B$ ) um  $\Delta\delta_P = 30$ . Das koordinierende Phosphoratom  $P_X$  ist mit  $\Delta\delta_P = 81$  relativ stark hochfeldverschoben. Diese Hochfeldverschiebung weist auf eine  $\eta^1$ -Koordination des Tetraphosphetliganden hin,<sup>[43,45]</sup> der prinzipiell auch in der Lage wäre, über das  $\pi$ -System des  $P_4$ -Rings zu koordinieren. Hierauf wird in der Diskussion zur Molekülstruktur im folgenden Kapitel noch näher eingegangen.

In Tabelle 1 in Kapitel 3.1.1.1 sind die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten einiger Vergleichsverbindungen angegeben.

### Schwingungsspektroskopie:

In Abb. 18 ist das am Festkörper gemessene IR-Spektrum von Verbindung **44** dargestellt. Die Banden der Valenzschwingungen der Carbonylgruppen liegen hier bei  $2064\text{ cm}^{-1}$ ,  $1981\text{ cm}^{-1}$ ,  $1927\text{ cm}^{-1}$  und  $1896\text{ cm}^{-1}$ . Die Aufspaltung der stärksten Bande in die beiden letztgenannten Signale weist auf einen Bruch in der lokalen  $C_{4v}$ -Symmetrie im  $W(\text{CO})_5$ -Fragment hin. In Lösung liegen die Banden bei  $2064\text{ cm}^{-1}$ ,  $1960\text{ cm}^{-1}$  und  $1933\text{ cm}^{-1}$ . Die Bande, die im Feststoff-Spektrum als schwaches Signal bei  $1981\text{ cm}^{-1}$  zu sehen ist, ist in der Lösung nur noch als Schulter zu erkennen.

Um die Symmetrie des Wolframcarbonylfragments besser bestimmen zu können wurde neben dem IR-Spektrum noch ein Raman-Spektrum aufgenommen. Das an Kristallen von **44** gemessene Raman-Spektrum ist in Abb. 19 dargestellt. Die Carbonylbanden liegen hier bei  $2064\text{ cm}^{-1}$ ,  $1970\text{ cm}^{-1}$ ,  $1943\text{ cm}^{-1}$  und  $1882\text{ cm}^{-1}$ . Es zeigt sich, dass die Bande mit der zweitgrößten Wellenzahl im IR-Spektrum nur sehr schwach, im Raman-Spektrum dagegen sehr stark ist. Dies deutet darauf hin, dass es sich hier um die  $B_1$  Schwingung handelt, die bei  $C_{4v}$ -Symmetrie IR-inaktiv und Raman-aktiv ist.<sup>[61]</sup> Durch den leichten Symmetriebruch im Wolframpentacarbonylfragment durch die Komplexierung des Phosphetliganden wird diese Schwingung IR-aktiv, jedoch mit nur schwacher Intensität.<sup>[57]</sup> Da diese Schwingungsbande im IR-Spektrum der Flüssigkeit nicht mehr eindeutig zu bestimmen ist, kann man von einem sehr geringen Symmetriebruch ausgehen. Die Bande bei  $2064\text{ cm}^{-1}$  lässt sich der axialen

Carbonylgruppe mit der Mode der Rasse  $A_1$  zuordnen. Die Banden bei  $1927\text{ cm}^{-1}$  und  $1896\text{ cm}^{-1}$  gehören zu den equatorialen Carbonylgruppen mit den Moden E und  $A_1$ .

Für die Schwingungsdaten einiger Vergleichsverbindungen sei auf Tabelle 2 in Kapitel 3.1.1.1 verwiesen.

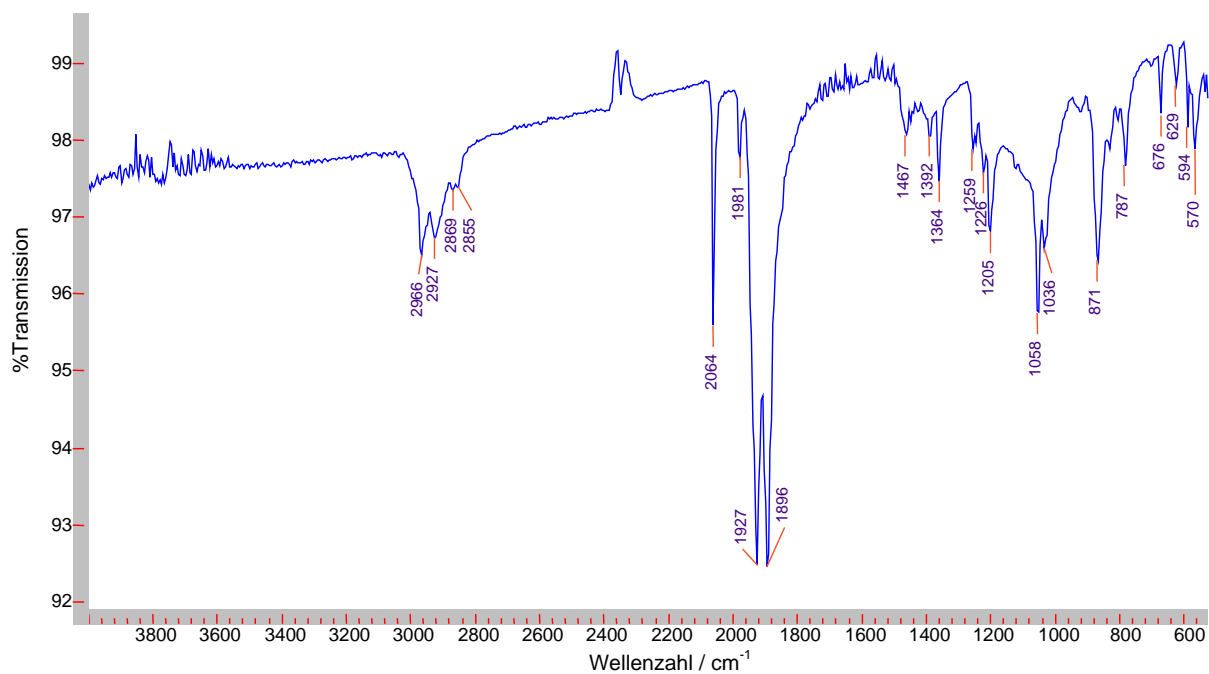


Abb. 18: Am Festkörper gemessenes IR-Spektrum der Verbindung 44

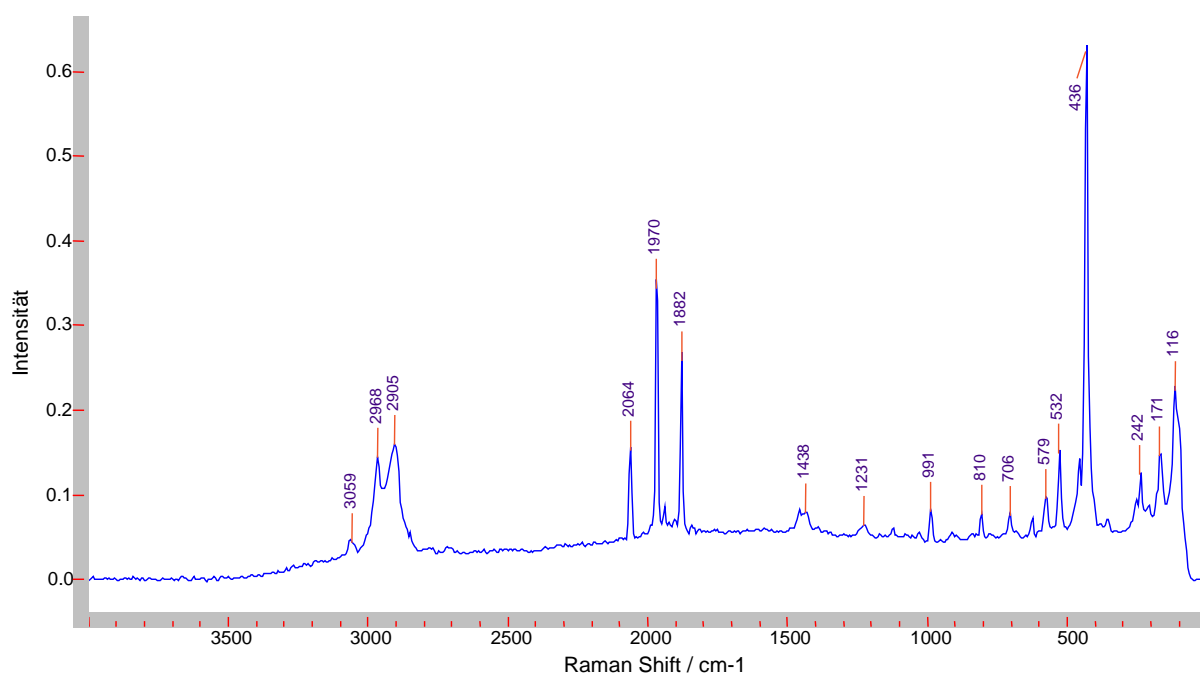
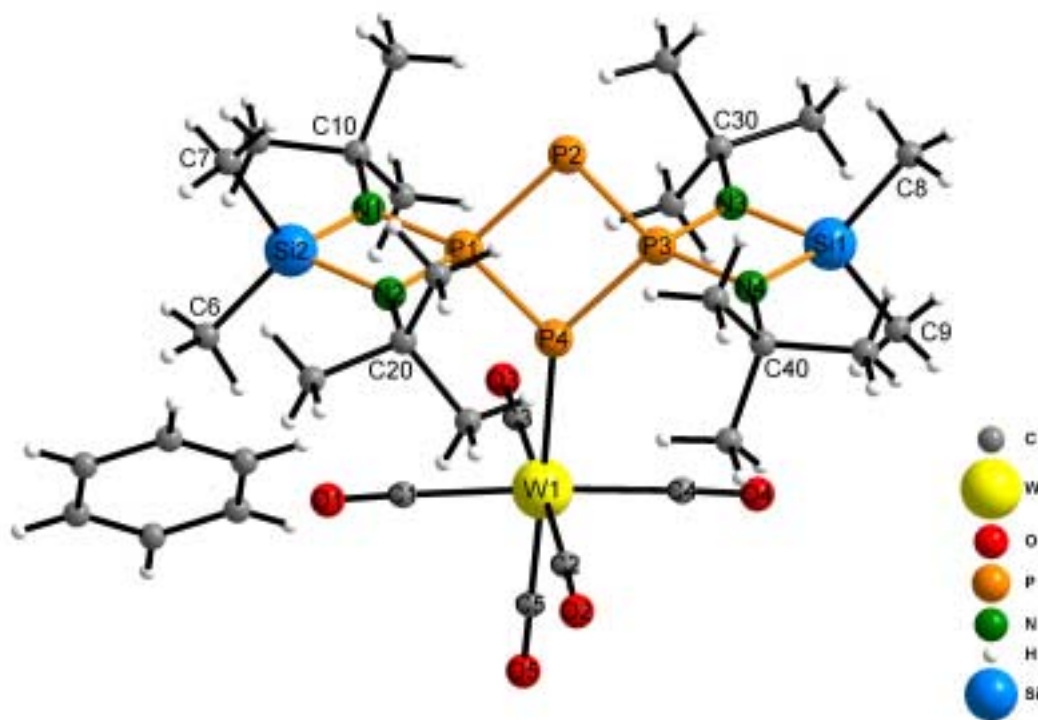


Abb. 19: Am Festkörper gemessenes Raman-Spektrum der Verbindung 44

### 3.1.2.2 Molekülstruktur

Das Pentacarbonyl(tetrakis(amino)tetraphosphet)wolfram **44** („1:1-Komplex“) kristallisiert in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  in Form von orangefarbenen Stäbchen. Die Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung sind in Tabelle 6 angegeben. Die Molekülstruktur im Kristall ist in Abb. 20 dargestellt. Das in der linken unteren Ecke sichtbare, im Kristall enthaltene Benzol ist hier vollständig abgebildet, gehört jedoch nur zur Hälfte zur asymmetrischen Einheit der Kristallstruktur, da es auf einem Inversionszentrum des Kristalls liegt. Die Beschriftung der Atome wurde der Übersichtlichkeit halber auf diejenigen beschränkt, deren Bindungslängen bzw. -winkel in Tabelle 7 und Tabelle 8 angegeben sind. Die Bindungslängen des Tetrakis(amino)tetraphosphets im Komplex unterscheiden sich im Rahmen der Standardabweichungen nicht von denen im unkoordinierten Zustand. Die einzige Ausnahme ist die P4-P3-Bindungslänge, die mit 2,132(2) Å um etwas mehr als das dreifache der Standardabweichung von den 2,139(1) Å des unkoordinierten Tetraphosphets **9** abweicht. Die Winkel im P<sub>4</sub>-Ring ändern sich durch die Komplexbildung um lediglich 3-4°. Dabei werden die  $\lambda^3\text{P}-\lambda^5\text{P}-\lambda^3\text{P}$ -Winkel etwas größer und die  $\lambda^5\text{P}-\lambda^3\text{P}-\lambda^5\text{P}$ -Winkel etwas kleiner und nähern sich dadurch einander an. Die rautenförmige Verzerrung des Rings wird somit etwas geringer. Der Wolfram-Phosphor-Abstand liegt mit 2,53 Å im üblichen Bereich für derartige Wolframpentacarbonylkomplexe (siehe Tabelle 5).

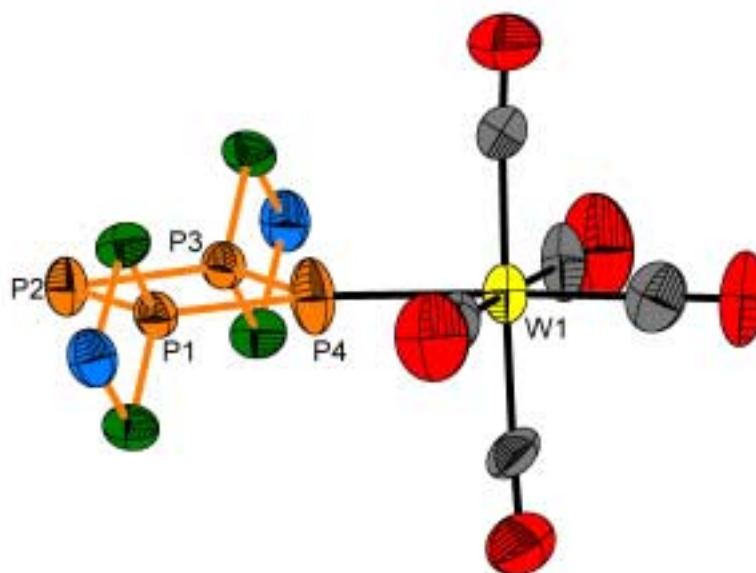


**Abb. 20:** Molekülstruktur des Pentacarbonyl(tetrakis(amino)tetraphosphet)wolfram-Komplexes **44**

Da bei dieser Verbindung insbesondere die Art der Koordination des Phosphetliganden an das Wolframpentacarbonyl und die Änderung der geometrischen Verhältnisse in dem dispirocyclischen System durch die Komplexbildung von Interesse ist, wird der entscheidende Ausschnitt aus dem Molekül unter Berücksichtigung der anisotropen Atomauslenkung noch einmal in Abb. 21 gezeigt.

In den beiden gezeigten Abbildungen ist deutlich zu sehen, dass das Tetraphosphet über eine direkte Koordination des P4-Atoms an das Wolframpentacarbonylfragment gebunden ist. Diese Art der Koordination findet sich bei allen  $\lambda^5$ -Phospheten, die nicht wie viele andere cyclische Verbindungen über das  $\pi$ -System koordinieren. Die P-P-Bindungslängen (Tabelle 7) zeigen, dass es im  $P_4$ -Ring keine lokalisierten Doppelbindungen gibt. Eingehende Untersuchungen an dem unkoordinierten Tetraphosphet haben gezeigt, dass sich der  $P_4$ -Ring sowohl als ylidisches System mit einer negativen Ladung an den  $\lambda^3$ -Phosphoratomen und einer positiven Ladung an den  $\lambda^5$ -Phosphoratomen, als auch als System mit deutlichen  $\pi$ -Bindungsanteilen beschreiben lässt.<sup>[21]</sup>

Eine vergleichbares Beispiel ist der in Tabelle 1 gezeigte Komplex **28**.<sup>[24]</sup> Unter Einbeziehung der Geometrieparameter wird in der angegebenen Originalliteratur der Vierring mit einer lokalisierten C-C-Doppelbindung und einer ylidischen P-P-Bindungen beschrieben.



**Abb. 21:** Darstellung der Ellipsoide der anisotropen Atomauslenkung der Verbindung **44**

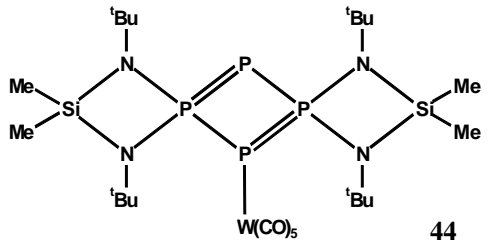
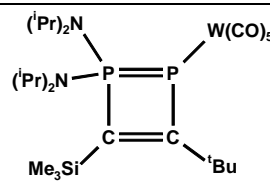
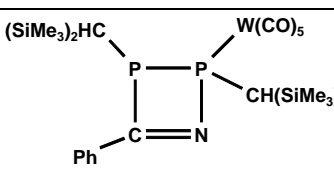
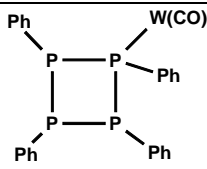
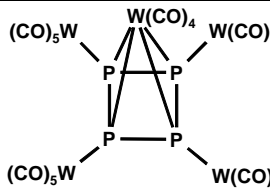
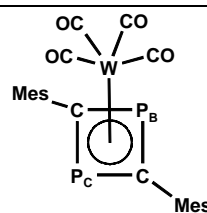
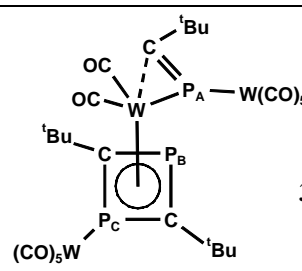
Der zentrale Tetraphosphetring weicht in **44** gemessen an dem Diederwinkel P1-P2-P4-P3 um lediglich  $1,08(9)^\circ$  von der Planarität ab. Im unkoordinierten Zustand ist der  $P_4$ -Ring exakt

planar. Dieser weitgehende Erhalt der Planarität des Rings bei der Komplexierung mit Übergangsmetallcarbonylen ist typisch für derartige Vierringsysteme.<sup>[44]</sup> In Tabelle 5 ist unter anderem der Grad der Ringfaltung einiger Vergleichsverbindungen angegeben.

Ein wichtiger Aspekt, der die Verbindung **44** von vielen Verbindungen dieser Art unterscheidet, ist die Koordinationssphäre des koordinierenden Phosphoratoms. Das P<sub>4</sub>-Atom ist mit einer Winkelsumme von 359,7° im Rahmen der Standardabweichung exakt trigonal planar umgeben. In den meisten Fällen ist die P-W-Bindung gegenüber dem zentralen Ring deutlich abgeknickt. Einige Beispiele hierfür sind in Tabelle 5 angegeben. (Eine Ausnahme bildet ein kurz vor Fertigstellung dieser Arbeit von Zenneck et al. in der Literatur beschriebener binuklearer CuW-Komplex, der ebenfalls eine planare Anordnung eines W(CO)<sub>5</sub>-Fragments bezüglich des koordinierenden Phosphorcyclus aufweist.<sup>[62]</sup>) Die Abweichung von der trigonal planaren Koordination kann über die Winkelsumme des Phosphoratoms definiert werden. Diese ist für die diversen Verbindungen recht unterschiedlich, weicht jedoch meist deutlich von 360° ab. Diese Pyramidalisierung des Phosphoratoms lässt sich einfach über die sterische Aktivität des einsamen Elektronenpaares des Phosphoratoms entsprechend dem VSEPR-Modell erklären. Übernimmt man die oben diskutierte ylidische Schreibweise, so weist man dem an das Wolframpentacarbonylfragment koordinierten Phosphoratom zwei einsame Elektronenpaare zu. Besetzen diese beiden jeweils eine Koordinationsstelle, so ergibt sich eine tetraedrische Koordinationssphäre an diesem Phosphoratom. Dabei werden zwei Koordinationsstellen von den jeweiligen benachbarten Atomen im Ringsystem besetzt, eine Koordinationsstelle von einem einsamen Elektronenpaar und die vierte von dem koordinativ gebundenen Wolframpentacarbonylfragment bzw. ebenfalls von einem einsamen Elektronenpaar in der entsprechenden unkoordinierten Verbindung. Ein schönes Beispiel hierfür ist die bereits erwähnte, als ylidisch beschriebene Verbindung **28**, die eine Winkelsumme von 330,8° am koordinierten Phosphoratom aufweist und damit deutlich von einer planaren Koordinationssphäre abweicht. Durch die Besetzung von drei Koordinationsstellen der tetraedrischen Koordinationssphäre ergibt sich so eine pyramidale Bindungsumgebung. Diese Art der Interpretation der Bindungsverhältnisse im Ringsystem würde bei der Verbindung **44** auf Grund der planaren Koordination des P<sub>4</sub>-Atoms eher gegen ein ylidisches System und für ein delokalisiertes π-System sprechen. Allerdings sollte man sich an dieser Stelle noch einmal verdeutlichen, dass der Begriff „ylidisch“ eine polare Bindung beschreibt. Wie stark diese Polarisierung ist, wird durch diesen Begriff jedoch nicht eindeutig beschrieben. Eine definierte Lokalisation von π-Elektronen an einem einzelnen Atom, wie sie zur Erklärung der pyramidalen Bindungsumgebung des koordinierten

Phosphoratoms in der Verbindung **28** gemacht wurde, ist dabei eher unwahrscheinlich. Es ist demnach wenig sinnvoll von einer rein ylidischen Bindung oder einem reinen System delocalisierter Doppelbindungen zu sprechen. Von Bedeutung ist allerdings welche dieser Beschreibung der Bindungen den elektronischen Verhältnissen im Ring am nächsten kommt und welche das chemische Verhalten, z. B. die diskutierte Komplexierung an ein Metallcarbonyl, besser charakterisiert. Im folgenden Kapitel soll mit Hilfe quantenchemischer Methoden versucht werden, diese Bindungsverhältnisse besser zu verstehen.

**Tabelle 5:** Strukturdaten einiger Vergleichsverbindungen zu **44**

Verbindung	Ringfaltung des zentralen Rings	Winkelsumme am koordi- nierenden P-Atom	d(W-P) / Å	Lit.
 <p style="text-align: right;"><b>44</b></p>	1,1°	359,7°	2,53	
 <p style="text-align: right;"><b>28</b></p>	6°	330,8°	2,62	[24]
 <p style="text-align: right;"><b>27</b></p>	16,4°	322,1°	2,53	[42]
 <p style="text-align: right;"><b>29</b></p>	51,2°	332,4	2,52	[49]
 <p style="text-align: right;"><b>35</b></p>	0°	357,4	2,53 ( $\eta^4$ ) 2,44 ( $\eta^1$ )	[44]
 <p style="text-align: right;"><b>45</b></p>	10,2°	-	2,53	[43]
 <p style="text-align: right;"><b>36</b></p>	12,2°	357,3	2,49 (P <sub>C</sub> , $\eta^1$ ) 2,55 (P <sub>C</sub> , $\eta^4$ )	[43]

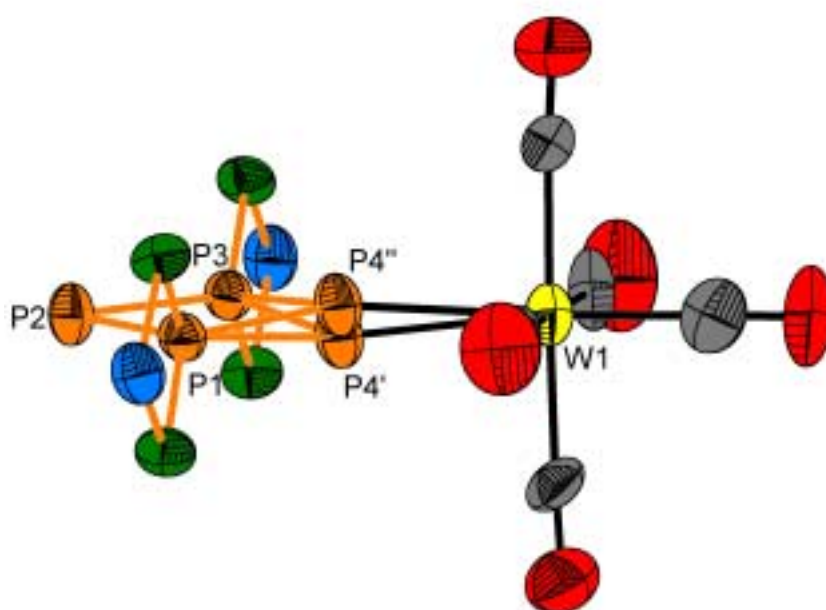


Betrachtet man die man die Ellipsoide der anisotropen Atomauslenkung der Verbindung **44** in Abb. 21 etwas genauer, so fällt die unterschiedliche Größe der Ellipsoide der verschiedenen Atome auf. Die Sauerstoffatome der Carbonylgruppen haben auf Grund ihrer hohen Bewegungsfreiheit sehr große Ellipsoide. Den gegenteiligen Effekt beobachtet man am Wolframatom, welches ein sehr kleines Ellipsoid hat, da dieses durch seiner Größe und die sechsfache Koordination stark in seiner Bewegungsfreiheit eingeschränkt ist. Auffällig bei diesem Komplex ist das senkrecht zur P<sub>4</sub>-Ringebeane gestreckte Ellipsoid des P<sub>4</sub> Atoms. Dieses Atom sollte durch seine Koordination zum Wolframatom eher eine geringere Bewegungsfreiheit als das im Ring gegenüberliegende P<sub>2</sub> Atom haben. Da das Wolframatom stark fixiert ist, kann eine mögliche Beweglichkeit der Wolframpentacarbonylgruppe gegenüber dem Tetraphosphet nicht der Grund für diese Beobachtung sein.

Eine mögliche Erklärung für dieses Phänomen ist eine Fehlordnung des P<sub>4</sub> Atoms. Da das Ellipsoid nur in eine Raumrichtung vergrößert ist, nämlich senkrecht zur Ringebeane, kann man das P<sub>4</sub> Atome in zwei Splitlagen jeweils oberhalb und unterhalb der Ringebeane beschreiben, die jeweils zur Hälfte besetzt sind. Die Ellipsoide der anisotropen Auslenkung mit Besetzung der beiden Splitlagen ist in Abb. 22 dargestellt. Das Atom P<sub>4</sub>' ist hier um 6,2° aus der Ringebeane ausgelenkt, was zu einer Winkelsumme von 355,68° führt. Die Auslenkung des P<sub>4</sub>'' Atoms beträgt 4,1° mit einer Winkelsumme von 358,9°. Die Größe und Form der Ellipsoide dieser Atome entspricht jetzt der des P<sub>2</sub> Atoms. Die Lage des P<sub>4</sub> Atoms scheint demnach auf diese Art besser beschrieben zu sein. Nimmt man allerdings die Gütefaktoren der Kristallstrukturanalyse, die R-Werte, um zu bestimmen, ob eine Struktur „gut“ oder „schlecht“ ist, so zeigt sich kein nennenswerter Unterschied zwischen der gemittelten Struktur und dem Fehlordnungsmodell. Der R<sub>1</sub>-Wert der gesplitteten Struktur ist mit 0,0588 fast identisch zu dem der gemittelten Struktur mit 0,0589. Lediglich der wR<sub>2</sub>-Wert verringert sich durch die Aufspaltung der P<sub>4</sub>-Lage von 0,0807 auf 0,0640, hier zeigt sich also eine leichte Verbesserung der Güte der Struktur. Diese Datenlage und die recht geringe Aufspaltung der beiden P<sub>4</sub>-Lagen um 10,3° macht eine eindeutige Entscheidung für oder gegen eine gesplittete Struktur schwierig. Die bereits diskutierten spektroskopischen Daten geben keine Hinweis auf ein fehlgeordnetes Phosphoratom.

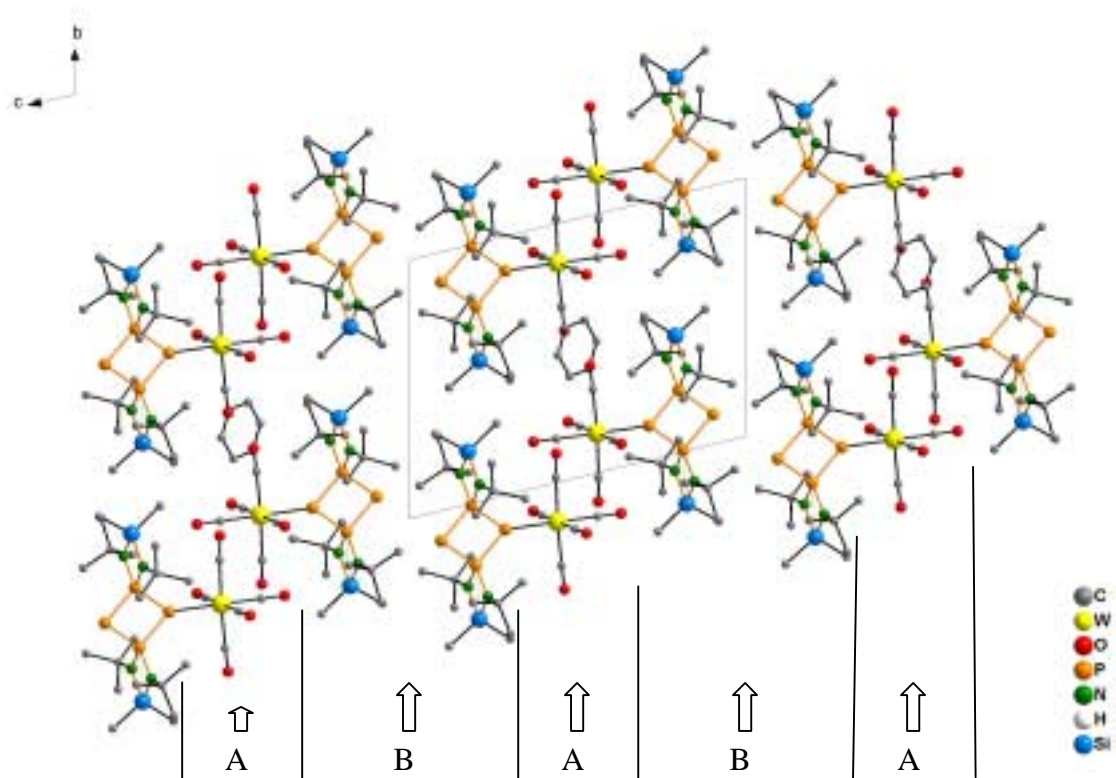
Eine Möglichkeit zur Entscheidung, wie viel Bedeutung zwei unterschiedlichen Modellen der Strukturlösung zukommt, bietet der sogenannte „Hamilton Test“.<sup>[63]</sup> Dieser bezieht neben den R-Werten auch die Zahl der Parameter und die Zahl der gemessenen Reflexe mit in die Betrachtung ein. Mit diesen Werten kann man anhand von Tabellen den Grad der

Signifikanz  $\alpha$  bestimmen.<sup>[64]</sup> Dieser gibt an, welche Bedeutung einem Modell gegenüber einem anderen zukommt. In diesem Fall wird die Signifikanz für das Modell der gemittelten Struktur gegenüber dem Fehlordnungmodell betrachtet. Für  $\alpha$  ergibt die Rechnung unter Einbeziehung der Tabellenwerte den Wert 0,01. Demnach beträgt der Grad der Signifikanz für das gemittelte Strukturmodell 1%. Das Fehlordnungmodell ist nach diesem Test dem gemittelten Strukturmodell vorzuziehen. Dabei bleibt allerdings zu beachten, dass in den hier verwendeten Daten keine systematischen Fehler berücksichtigt werden. Diese könnten den Test negativ beeinflussen, die Größenordnung des Grades der Signifikanz sollte jedoch auch dann noch richtig sein.



**Abb. 22:** Ellipsoide der anisotropen Atomauslenkung und Phosphorsplittlage der Verbindung **44**

Ein weiterer interessanter Aspekt dieser Verbindung ist die Anordnung der einzelnen Komplexmoleküle im Kristall. Wie in Abb. 23 zu sehen ist, bilden jeweils die Wolframpentacarbonylfragmente zweier benachbarter Komplexe eine Schicht A und die Tetraphosphetfragmente zweier benachbarter Komplexe die nächste Schicht B. Das Benzol befindet sich in den Wolframpentacarbonylschichten. Die  $P_4$ -Ringe liegen dabei exakt in der b-c-Ebene und entlang der a-Achse genau übereinander. Der kürzeste intermolekulare P-P-Abstand findet sich bei den unkomplexierten  $\lambda^3$ -Phosphoratomen zweier benachbarter Moleküle in der Schicht B. Mit 3,76 Å ist dieser Abstand jedoch zu groß, um merkliche Wechselwirkungen zwischen diesen Phosphoratomen anzunehmen.



**Abb. 23:** Anordnung der Moleküle von **44** im Kristall

**Tabelle 6:** Kristalldaten und Angaben zur Einkristallstrukturanalyse der Verbindung **44**

Empirische Formel	$C_{28}H_{51}N_4O_5P_4Si_2W$
Molekulargewicht	887,64 g/mol
Raumgruppe	$P\bar{1}(2)$
Kristallsystem	triklin
Gitterkonstanten	$a = 10,9990(11) \text{ \AA}$ $b = 12,7115(16) \text{ \AA}$ $c = 15,9061(7) \text{ \AA}$ $\alpha = 99,897(10)^\circ$ $\beta = 97,407(9)^\circ$ $\gamma = 111,635(11)^\circ$
Volumen der Elementarzelle	$1991,1(4) \text{ \AA}^3$
Zahl der Formeleinheiten	2
Berechnete Dichte	$1,481 \text{ g/cm}^3$
Kristallform	Stäbchen (0,3 x 0,1 x 0,1 mm)
Kristallfarbe	orange
F(000)	898
Messgerät	Stoe CCD
Strahlung und Wellenlänge	MoK $_{\alpha}$ ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ )
Messtemperatur	293(2) K
Bereich von hkl	$-15 < h < 13$ ; $-17 < k < 17$ ; $-21 < l < 22$
Messbereich	$3,12 < \theta < 30$
Anzahl der gemessenen Reflexe	29762
Anzahl der unabhängigen Reflexe	11131
Anzahl der beobachteten Reflexe	4931
Anzahl der verfeinerten Reflexe	11131
Parameter	398
Restraints	6
R <sub>1</sub> -Wert [ $F_0^2 < 2\sigma F_0^2$ ] <sup>a</sup>	0,0589
wR <sub>2</sub> -Wert (alle Daten) <sup>b</sup>	0,0807

$$^a R_1 = \frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{\sum |F_0|}$$

$$^b wR_2 = \left[ \frac{\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2]}{\sum [wF_0^2]^2} \right]^{1/2}$$

**Tabelle 7:** Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung **44**

Bindungslängen / Å	
W1 – C5	1,983(7)
W1 – C3	2,016(7)
W1 – C2	2,038(7)
W1 – C1	2,063(7)
W1 – C4	2,068(7)
W1 – P4	2,5347(15)
P1 – N2	1,698(4)
P1 – N1	1,707(4)
P1 – P4	2,138(2)
P1 – P2	2,142(2)
P2 – P3	2,140(2)
P3 – N3	1,690(4)
P3 – N4	1,690(4)
P3 – P4	2,132(2)
Si1 – N3	1,738(4)
Si1 – N4	1,741(5)
Si1 – C9	1,849(6)
S1 – C8	1,860(6)
Si2 – N1	1,740(5)
Si2 – N2	1,740(4)
Si2 – C6	1,853(6)
Si2 – C7	1,860(6)
N1 – C10	1,471(7)
N2 – C20	1,461(7)
N3 – C30	1,481(7)
N4 – C40	1,476(7)
nichtbindende Abstände / Å	
P1 – Si2	2,543(18)
P3 – Si1	2,541(18)
P1 – P3	2,833(20)
P2 – P4	3,202(14)

**Tabelle 8:** Ausgewählte Bindungswinkel der Verbindung **44**

Bindungswinkel / °	
C5 – W1 – P4	177,9(2)
C3 – W1 – P4	88,99(17)
C2 – W1 – P4	92,88(17)
C1 – W1 – P4	90,98(16)
C4 – W1 – P4	92,19(16)
N2 – P1 – N1	85,9(2)
N2 – P1 – P4	119,52(17)
N1 – P1 – P4	117,93(17)
N2 – P1 – P2	119,20(16)
N1 – P1 – P2	119,60(16)
P4 – P1 – P2	96,87(8)
P3 – P2 – P1	82,84(7)
N3 – P3 – N4	85,9(2)
N3 – P3 – P4	117,77(16)
N4 – P3 – P4	119,80(16)
N3 – P3 – P2	119,47(17)
N4 – P3 – P2	118,86(16)
P4 – P3 – P2	97,14(8)
P3 – P4 – P1	83,13(7)
P3 – P4 – W1	139,08(8)
P1 – P4 – W1	137,48(8)
N3 – Si1 – N4	82,9(2)
C9 – Si1 – C8	108,8(3)
N1 – Si2 – N2	83,6(2)
C6 – Si2 – C7	108,0(3)
P1 – N1 – Si2	95,1(2)
P1 – N2 – Si2	95,4(2)
P3 – N3 – Si1	95,7(2)
P3 – N4 – Si1	95,6(2)

### 3.1.2.3 Quantenchemische Betrachtung

Da der Komplex **44** eine für Rechnungen sehr aufwendige Verbindung darstellt, wurden zunächst zwei Modellverbindungen quantenchemisch untersucht. Die Rechnungen wurden mit der DFT-Methode auf B3LYP-Niveau durchgeführt. Hierbei wurde für die Rumpfelektronen des Wolframatoms das CEP-Pseudopotenzial und für die Valenzelektronen der CEP-31G Basissatz verwendet. Alle übrigen Atome wurden mit einem 6-31+G\* Basissatz beschrieben. Die beiden Modellverbindungen unterscheiden sich nur durch die Substituenten an den Stickstoff- und Siliciumatomen. In Modellverbindung **44a** sind alle Substituenten Wasserstoffatome und in Modellverbindung **44b** Methylgruppen (Abb. 24).

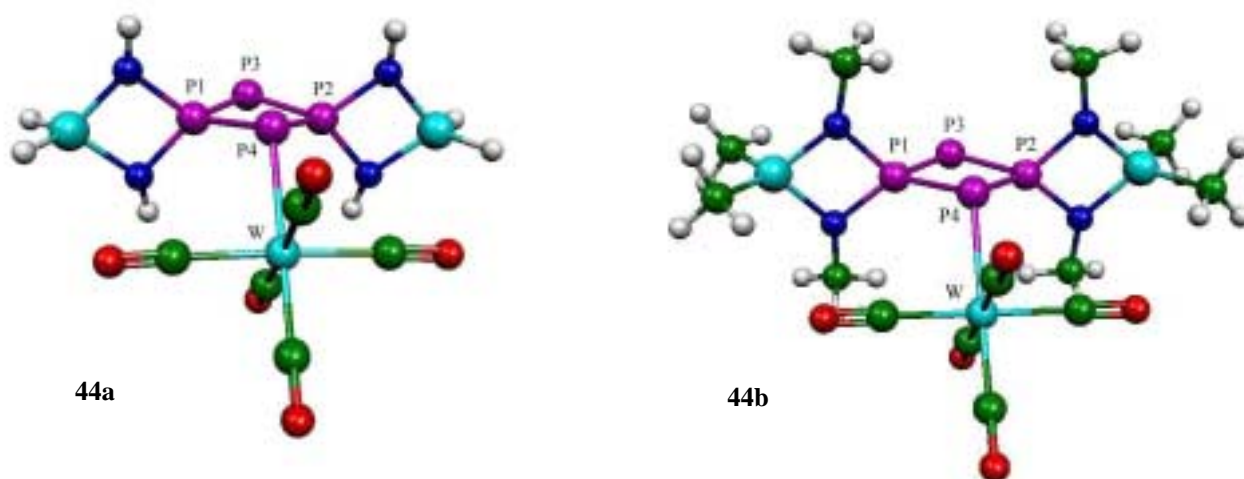


Abb. 24: Modellverbindungen zu **44**

Die Modellverbindungen wurden zunächst in  $C_S$ -Symmetrie berechnet. Bei den zugehörigen Frequenzrechnungen zeigte das Auftreten von Normalmoden mit imaginärer Frequenz, dass es sich bei den optimierten Geometrien nicht um die jeweilige Minimumgeometrie handelt. Bei Modellverbindung **44a** handelt es sich um einen Übergangszustand erster Ordnung und bei Modellverbindung **44b** um einen Übergangszustand zweiter Ordnung. (Berechnet man diese Verbindung ohne das komplexgebundene Wolframpentacarbonyl, so erhält man eine Minimumgeometrie in  $C_S$ -Symmetrie.) Daher wurden beide Verbindungen zusätzlich in  $C_1$ -Symmetrie berechnet. Die zugehörigen Frequenzrechnungen zeigen, dass die so optimierten Strukturen der Minimumgeometrie entsprechen. Da sich die Geometrieparameter der beiden optimierten Modellstrukturen in der  $C_S$ - und der  $C_1$ -Symmetrie teils gar nicht und teils nur sehr wenig voneinander unterscheiden, werden im Folgenden die der  $C_S$ -Symmetrie

diskutiert, um eine bessere Vergleichbarkeit zu anderen Rechnungen und der Kristallstrukturbestimmung zu gewährleisten.

Einige ausgewählte Geometrieparameter der optimierten Strukturen dieser Modellverbindungen sind in Tabelle 9 den durch die Röntgenstrukturanalyse (RSA) bestimmten Parametern der Verbindung **44** gegenübergestellt.

Betrachtet man zunächst die bindenden P-P-Atomabstände, so zeigt sich, dass diese bei zunehmendem Substitutionsgrad größer werden und in beiden berechneten Strukturen größer sind als die der gemessenen Struktur. Dies lässt sich hauptsächlich auf sterische Gründe zurückführen, da die Alkylsubstituenten durch ihren Platzanspruch den P<sub>4</sub>-Ring vergrößern. Hinzu kommt die Tatsache, dass durch die Röntgenstrukturanalyse bestimmte Atomabstände systematisch zu kurz sind. Dies gilt ebenfalls für den P-W-Abstand, auch dieser ist in den berechneten Strukturen etwas größer als in der gemessenen und wird bei zunehmendem Substitutionsgrad größer. Auffallend ist außerdem, dass die P-P-Bindungslänge des koordinierenden Phosphoratoms bei den Modellverbindungen **44a** und **44b** deutlich länger ist als die des nicht koordinierenden  $\lambda^3$ -Phosphoratoms. Die Bindungslängen des P<sub>4</sub>-Atoms liegen hier im Bereich einer typischen P-P-Einfachbindung. Demzufolge werden diese Bindungen durch die Ausbildung einer zusätzlichen koordinativen Bindung zum Wolfram geschwächt. Bei der röntgenographisch bestimmten Molekülstruktur von **44** ist das nicht der Fall. Dort weichen alle P-P-Bindungslängen nur geringfügig von einander ab. Die P<sub>4</sub>-Bindungslängen sind nicht verlängert.

Die nichtbindenden P-P-Atomabstände ändern sich dahingehend, dass sie, verglichen mit der gemessenen Struktur, zu einer größeren rautenförmigen Verzerrung führen, die mit abnehmendem sterischen Anspruch der Alkylsubstituenten zunimmt. Auch dies ist sehr anschaulich durch die Größe der Substituenten zu erklären, da der kleinere Abstand der Raute, derjenige der  $\lambda^5$ -Phosphoratome (P1-P2) ist. Betrachtet man Abb. 24 so erkennt man leicht, dass größere Substituenten an den Stickstoffatomen zu einer Verlängerung des P1-P2-Atomabstandes führen können.



**Tabelle 9:** Ausgewählte Geometrieparameter der Verbindungen **44a, b** und **44**

C <sub>S</sub> -Symmetrie	<b>11a</b>	<b>11b</b>	<b>11(RSA)</b>
d (P-P) / Å			
bindend:			
P1-P3	2,153	2,159	2,142/2,140
P1-P4	2,209	2,211	2,138/2,132
nicht bindend			
P1-P2	2,754	2,803	2,833
P3-P4	3,361	3,348	3,202
d (P-W) / Å	2,617	2,634	2,535
∠ (P3-P4-W) / °	128,7	132,2	176,7
Σ∠ (P4) / °	306,8	317,3	359,7
Ringfaltung über P3-P4-Achse / °	15,3	7,0	1,7

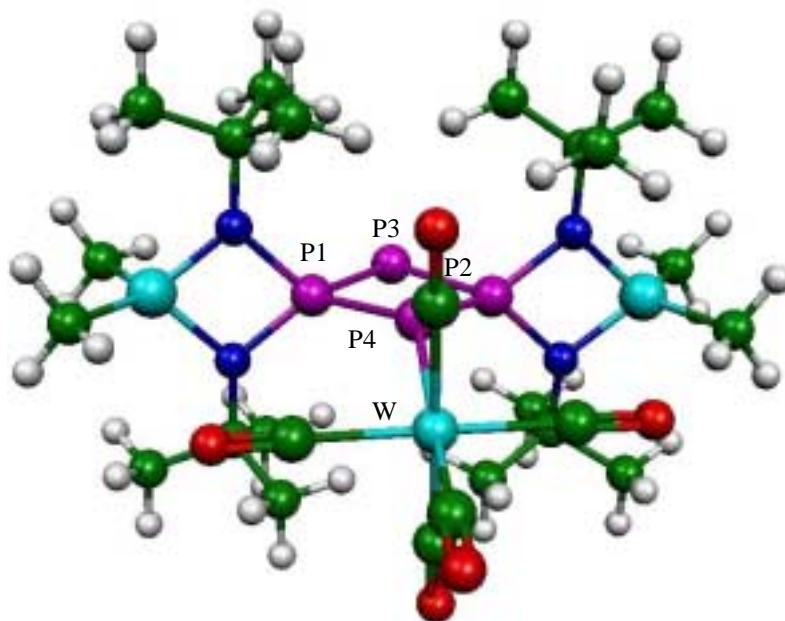
Sehr auffällig bei diesen Modellverbindungen ist die Tatsache, dass das Wolframpentacarbonylfragment gegenüber der P<sub>4</sub>-Ringebene verkippt ist. Dies steht im Widerspruch zu der diskutierten röntgenographisch bestimmten Molekülstruktur. Die Winkelsumme am P<sub>4</sub>-Atom ist für die Modellverbindungen in Tabelle 9 mit 306,8° und 317,3° angegeben, für die gemessene Struktur beträgt diese Winkelsumme 359,7°. Die berechneten Strukturen ähneln somit den oben genannten Vergleichsverbindungen (Tabelle 5), bei denen die Winkelsumme ebenfalls meist deutlich von 360° abweicht. Diese Besonderheit der Molekülstruktur von **44** kann durch die Berechnung dieser Modellverbindungen nicht bestätigt oder erläutert werden. Es liegt nahe, dies durch die kleineren Substituenten an den Silicium- und besonders an den Stickstoffatomen zu erklären. Wahrscheinlich sind die *tert*-Butylgruppen an den Stickstoffatomen in Verbindung **44** sterisch so aufwendig, dass das Wolframpentacarbonylfragment in die „planare“ Anordnung bezüglich der P<sub>4</sub>-Ringebene gezwängt wird.

Um dies zu bestätigen wurde die Verbindung **44** als solche quantenchemisch berechnet. Da die sehr große Anzahl an Atomen eine sehr hohe Rechenzeit beansprucht, wurde diese Rechnung auf einem niedrigeren Niveau durchgeführt. Diese erfasst die geometrischen und elektronischen Effekte gut, beschreibt jedoch möglicherweise die genauen Bindungsverhältnisse schlechter als in den oben diskutierten Modellverbindungen. Diese Rechnung soll lediglich klären, ob die Geometrie der Komplexbindung durch den sterischen Anspruch der *tert*-Butylgruppen zu erklären ist. Abb. 25 zeigt die geometrieoptimierte

Struktur der Verbindung **44**, berechnet mit der HF-Methode und dem LanL2DZ Basissatz in  $C_S$ -Symmetrie. Nach dieser Rechnung beträgt die Winkelsumme am P4 Atom  $350,2^\circ$  und der Winkel P3-P4-W  $160,2^\circ$ , was der planaren Phosphoring-Wolfram Anordnung der Kristallstruktur bedeutend näher ist als bei den Modellverbindungen. Das Auftreten der planaren Anordnung scheint demnach in der Sterik des Moleküls begründet zu sein. Die so erhaltene Geometrie führt nun auch dazu, dass sich die P-P-Bindungslängen im Ring angleichen. Anders als in den Modellverbindungen weicht die P1-P3-Bindungslänge kaum von der P1-P4-Bindungslänge ab. Dies entspricht, ebenso wie die bereits diskutierte Winkelsumme, der Geometrie der Kristallstruktur.

Diese Beobachtung konnte auch anhand anderer Modellrechnungen bestätigt werden. Betrachtet man Modellverbindungen des Tetraphosphets, die an einem  $\lambda^3$ -Phosphoratom protoniert sind, so zeigt sich zunächst, dass diese in der  $C_S$ -Symmetrie, also mit einer bezüglich der  $P_4$ -Ringebeine abgeknickten P-H-Bindung, eine Minimumgeometrie aufweisen und in der planaren Anordnung in  $C_{2v}$ - bzw.  $C_2$ -Symmetrie als Übergangszustand erster Ordnung vorliegen. In den  $C_S$ -symmetrischen Verbindungen weichen die P-P-Bindungslängen des protonierten Phosphoratoms deutlich von denen des nicht protonierten Phosphoratoms ab und nähern sich dem Bereich der P-P-Einfachbindungen an. Zwingt man das Molekül jedoch in eine  $C_{2v}$ - bzw.  $C_2$ -Symmetrie, so gleichen sich diese Bindungslängen wieder an und unterscheiden sich nur minimal von der unprotonierten Verbindung. Die P-P-Bindungslängen im  $P_4$ -Ring sind demnach direkt abhängig von der Geometrie der P-H- bzw. P-W-Bindung. Abhängig von der Anordnung dieser Bindung kann sich das noch verbleibende einsame Elektronenpaar am Phosphor an den Ringbindungen beteiligen oder sich p-artig an diesem Phosphoratom anordnen.

Um zu zeigen, dass die diskutierten Beobachtungen nicht durch die Verwendung des niedrigen Niveaus bei der Berechnung der Verbindung **44** verursacht werden, wurden auch die Modellverbindungen auf diesem Niveau berechnet, was jedoch zu einer nahezu identischen Geometrie führt wie die Rechnungen auf hohem Niveau.

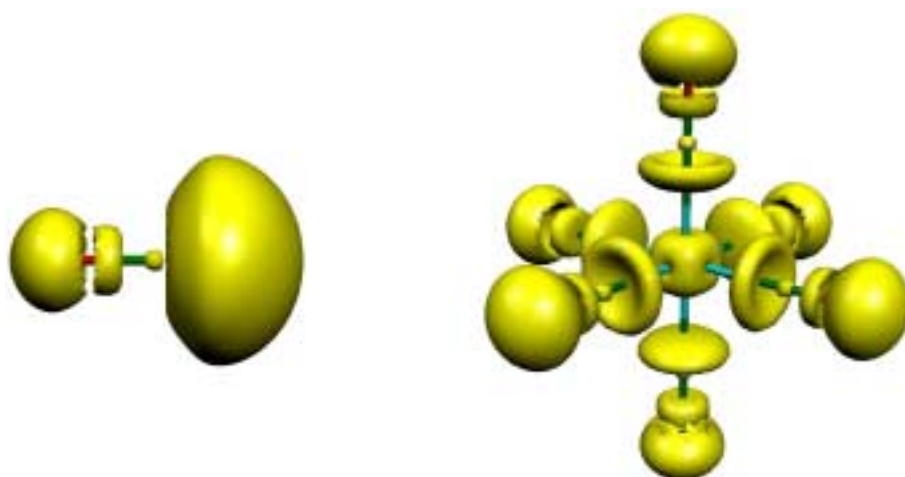


**Abb. 25:** Geometrieoptimierte Struktur der Verbindung **44**

Zum besseren Verständnis der Bindungsgeometrie der Komplexbindung und der übrigen Bindungsverhältnisse, insbesondere im Tetraphosphetring, wurde die Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF) der Modellverbindungen berechnet. Um diese besser interpretieren zu können, werden in Abb. 26 zunächst die Isoflächen der ELF eines freien CO-Moleküls und eines Wolframhexacarbonylkomplexes gezeigt. Die Isofläche der ELF des CO-Moleküls zeigt die Lokalisierungsbereiche, die den einsamen Elektronenpaaren, links denen des Sauerstoffatoms und rechts denen des Kohlenstoffatoms und der Bindung zugeordnet sind. Diese Darstellung unterstützt die allgemeine Vorstellung von einem CO-Molekül mit einer Dreifachbindung und jeweils einem freien Elektronenpaar an den beiden Atomen. Die torusförmige Isofläche der Bindung ist typisch für Dreifachbindungen, ebenso wie die annähernd radialsymmetrische Anordnung der Isoflächen der freien Elektronenpaare. Die Tatsache, dass die räumliche Ausdehnung der Isofläche des Sauerstoffatoms kleiner ist als die des Kohlenstoffatoms, ist durch die Ladungsverteilung innerhalb des Moleküls zu erklären. Die Rechnung ergibt für dieses Molekül ein kleines Dipolmoment von 0,0277 D, dessen Richtung von dem negativen Kohlenstoff zum positiven Sauerstoff geht. (An dieser Stelle sei noch erwähnt, dass die Berechnung des Dipolmoments von Kohlenmonoxid einige Schwierigkeiten birgt. Sowohl der Betrag, als auch die Richtung des Dipolmoments kann je nach verwendeter Methode variieren,<sup>[65]</sup> was jedoch keinen nennenswerten Einfluss auf die Topologie der ELF ausübt.<sup>[66]</sup> Die Richtung des hier berechneten Dipolmoments stimmt jedoch mit der experimentell bestimmten überein.) Das Sauerstoffatom bindet durch seine

positive Teilladung das freie Elektronenpaar stärker an sich, als das negativere Kohlenstoffatom.

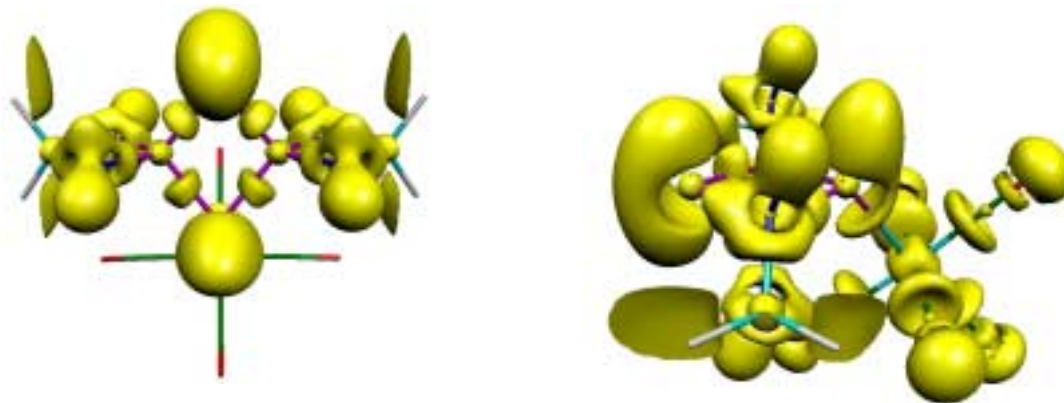
Die Form dieser Isofläche findet sich in dem Wolframhexacarbonylkomplex in den Carbonylliganden in großen Teilen wieder. Der einzige erkennbare Unterschied liegt hier in der Größe der Isofläche des freien Elektronenpaars am Kohlenstoff. Im Einklang mit den einfachen Vorstellungen des VSEPR-Modells<sup>[88,89]</sup> wird diese durch die Komplexierung kleiner und flacher, die Symmetrie der Isofläche bleibt aber unverändert. Die würfelförmige Isofläche am Zentralatom zeigt die Lokalisierungsbereiche der Valenzelektronen des Wolframatoms. Diese scheinen den Elektronen der Liganden auszuweichen und bilden auf Grund der oktaedrischen Umgebung nahezu einen Würfel. Diese Beobachtung entspricht den Erwartungen, die sich auf Grund der Ligandenfeld-Theorie<sup>[67-69]</sup> für einen solchen Komplex ergeben. In dieser Abbildung erkennt man sehr schön, dass die ELF stets ein Bild liefert, das der Gesamtsymmetrie der jeweiligen Gruppe, bzw. des Moleküls entspricht.<sup>[38]</sup>



**Abb. 26:** Isoflächen der ELF von CO und W(CO)<sub>6</sub>

In Abb. 27 ist nun die ELF der Verbindung **44a** in zwei Perspektiven abgebildet. Aus Gründen der Übersicht wurde die Isofläche des W(CO)<sub>5</sub>-Fragments im linken Bild ausgeblendet. Dieses zeigt eine Aufsicht auf den P<sub>4</sub>-Ring des Tetraphosphat-Liganden. Man sieht die Atomrümpfe der  $\lambda^5$ -Phosphoratome, die Bindungslokalisierungsbereiche der P-P-Bindungen und die Lokalisierungsbereiche der freien Elektronenpaare der  $\lambda^3$ -Phosphoratome. In diesem Bild ist kein nennenswerter Unterschied zu Bildern der ELF der entsprechenden unkomplexierten Verbindung zu erkennen.<sup>[21f]</sup> Anders in der zweiten Ansicht. Hier sieht man, dass eines der beiden freien Elektronenpaare an einem Phosphoratom eine

Bindung zum Wolframpentacarbonylfragment eingeht. Wie schon bei dem Carbonylliganden zu sehen war, wird die Isofläche dieses Elektronenpaares durch die Komplexbildung wesentlich kleiner, da es zur Ausbildung einer  $\sigma$ -Hinbindung herangezogen wird.



**Abb. 27:** ELF der Modellverbindung **44a** in zwei Perspektiven

Um die Komplexbindungen noch etwas genauer untersuchen zu können, ist in Abb. 28 mittels einer Farbskala die Isofläche der ELF der Ebene dargestellt, die beide  $\lambda^3$ -Phosphoratome, das Wolframatom und drei Carbonylliganden enthält. Die Perspektive entspricht dabei ungefähr der des rechten Bildes aus Abb. 27. Wie dort ist in diesem Bild sehr gut zu sehen, dass eines der beiden freien Elektronenpaare am Phosphoratome zur Ausbildung der P-W-Bindung herangezogen wird. Diese Bilder der ELF unterstützen die Annahme von ylidischen Bindungsverhältnissen im  $P_4$ -Ring.

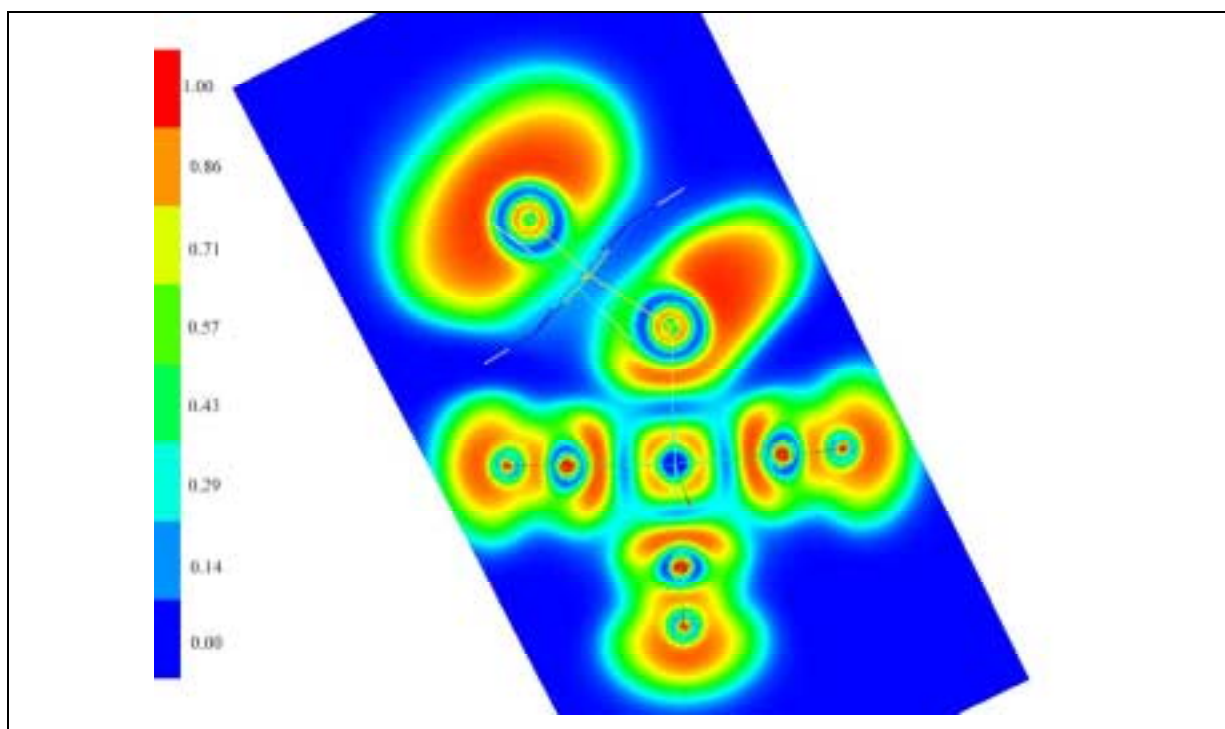


Abb. 28: ELF der P-W-Bindungsebene von **44a**

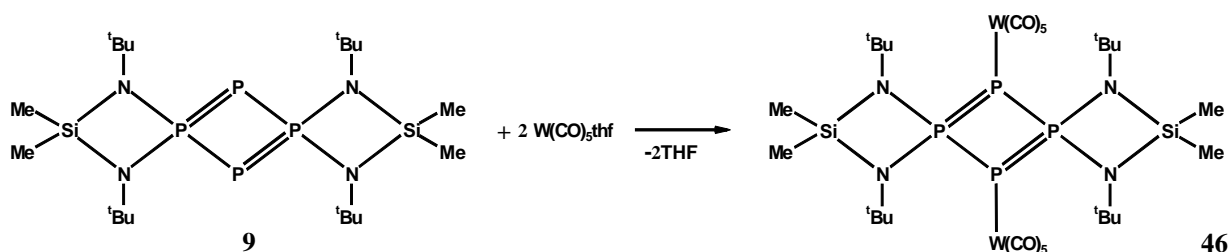
Eine ELF der berechneten Verbindung **44** konnte auf Grund der zu großen Anzahl an primitiven Gauß-Funktionen, bedingt durch die große Zahl an Atomen, nicht berechnet werden. Da dort die berechnete Molekülgeometrie der experimentell bestimmten erheblich näher kommt, ist dort auch ein anderes Bild der ELF im Bereich des komplexierten Phosphoratoms zu erwarten. Quantenchemische Untersuchungen an ähnlichen Modellsystemen haben gezeigt, dass sich das verbleibende einsame Elektronenpaar des koordinierenden Phosphoratoms p-artig um dieses anordnet, wenn der Ligand in die Planarität gezwungen wird. Dabei ändern sich die Bindungsverhältnisse im P<sub>4</sub>-Ring jedoch kaum. Somit kann auf die bereits ausführlich diskutierten quantenchemischen Untersuchungen zu den Bindungsverhältnissen im unkoordinierten Tetraphosphet an anderer Stelle verwiesen werden.<sup>[21f]</sup> Dort wird als ein Ergebnis festgehalten, dass nach der Betrachtung der ELF von Modellverbindungen die Bindungsverhältnisse als eher ylidisch zu betrachten sind. Die Untersuchung der Bindungsordnungen kommt jedoch zu dem Ergebnis, dass die Bindungsverhältnisse besser durch ein delokalisiertes Doppelbindungssystem beschrieben werden. Ein ähnliches Bild ergibt sich bei der hier diskutierten Verbindung **44**. Da sich die ELF im Ring durch die Komplexierung kaum ändert, weist sie auch hier auf ein eher ylidisches System hin. Eine Betrachtung der Bindungsordnung wurde hier nicht durchgeführt. Allerdings spricht die experimentell bestimmte Molekülgeometrie auch eher für ein System mit delokalisierten Doppelbindungen.

### 3.1.3 Ein Bis(wolframpentacarbonyl)komplex des

#### $1\lambda^5,3\lambda^5$ -Tetrakis(amino)tetraphosphats **9**

##### 3.1.3.1 Reaktionsverlauf und spektroskopische Daten

Die im vorigen Abschnitt diskutierte Struktur des Komplexes **44** legt die Vermutung nahe, dass ebenfalls der Komplex, bei dem beide  $\lambda^3$ -Phosphoratome an ein Wolframpentacarbonylfragment gebunden sind, existieren sollte („2:1-Komplex“). Betrachtet man die elektronischen und geometrischen Verhältnisse des nicht komplexierten  $\lambda^3$ -Phosphors in dem 1:1-Komplex **44**, so zeigen unter anderem die quantenchemischen Betrachtungen, dass sich diese durch die Komplexbildung nicht nennenswert ändern. Daher sollte es möglich sein, dieses Phosphoratom ebenfalls durch eine Wolframpentacarbonylgruppe zu komplexieren. Zur Synthese eines solchen 2:1-Komplexes wurden mehrere Versuche mit unterschiedlichen Reaktionsbedingungen unternommen. In den meisten Fällen fielen jedoch lediglich Kristalle der Verbindung **44** aus, die sich auch unter Bestrahlung nicht weiter mit Wolframpentacarbonyl umsetzen ließen. Teilweise erfolgreich war hingegen die Umsetzung des Tetraphosphats **9** mit einem sehr großen Überschuss an Pentacarbonyl(tetrahydrofuran)wolfram. Hierbei konnten einige Kristalle der Verbindung **46** erhalten werden.



**Abb. 29:** Synthese der Verbindung **46**

Die Verbindung **46** konnte mittels Kristallstrukturanalyse, Massenspektrometrie, Elementaranalyse und IR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Auf Grund der schlechten Löslichkeit der Kristalle konnten keine NMR-Spektren aufgenommen werden.

Das am Festkörper gemessene IR-Spektrum zeigt die Banden der Valenzschwingungen der Carbonylgruppen bei  $2060 \text{ cm}^{-1}$  (s),  $1978 \text{ cm}^{-1}$  (w),  $1933 \text{ cm}^{-1}$  (sh),  $1911 \text{ cm}^{-1}$  (vs),  $1888 \text{ cm}^{-1}$  (vs) und  $1858 \text{ cm}^{-1}$  (sh). Prinzipiell entsprechen diese Banden denen des bereits diskutierten IR-Spektrums der Verbindung **44** mit einer Verschiebung um wenige Wellenzahlen. Allerdings zeigen hier die beiden stärksten Banden, die den equatorialen Carbonylgruppen

zuzuordnen sind, jeweils eine schwach ausgeprägte Schulter. Diese sind jedoch bei genauer Betrachtung auch schon andeutungsweise in dem IR-Spektrum der Verbindung **44** zu erkennen (Abb. 18). Solche Schultern können ein Zeichen für einen leichten Bruch der lokalen  $C_{4v}$ -Symmetrie des Wolframpentacarbonylfragments sein. Dieser leichte Symmetriebruch zeigt sich schon in dem Auftreten der schwachen Bande bei  $1978\text{ cm}^{-1}$ . Diese entspricht bei oben genannter Symmetrie der IR-inaktiven Schwingung der Rasse  $B_1$ . Bei der hier diskutierten Verbindung **46** ist der Bruch der lokalen Symmetrie etwas stärker ausgeprägt als bei der Verbindung **44**, was durch das Auftreten der beiden genannten Schultern zum Ausdruck kommt.

### 3.1.3.2 Molekülstruktur

Bei der Analyse der Kristallstruktur von **46** erwies sich die Bestimmung der Kristallsymmetrie als nicht trivial. Die Metrik der Verbindung und eine notorische Neigung der Kristalle zur Verzwilligung suggerieren in Verbindung mit der E-Werte-Statistik eine monokline azentrische Raumgruppe. Verfeinert man die Kristallstruktur zunächst in der monoklinen Raumgruppe  $I\ 2/m$ , bzw. in den maximalen translationengleichen Untergruppen  $I\ 2$  und  $I\ m$ , so führt dies zu relativ schlechten Gütefaktoren  $R_1$  und  $wR_2$  mit Werten zwischen 0,12 und 0,16 bzw. 0,28 und 0,34. In der maximalen translationengleichen Untergruppe  $I\ \bar{1}$  sind dagegen niedrige Gütefaktoren von  $R_1 = 0,0566$  und  $wR_2 = 0,1218$  erreichbar. Bei dieser Raumgruppe handelt es sich um eine unkonventionell aufgestellte Variante der triklinen Raumgruppe  $P\ \bar{1}$ . Eine Verfeinerung unter Berücksichtigung der „Zwillingsmatrix“ (100 001 010) in dieser Raumgruppe unter Annahme der Additivität von Reflexintensitäten ergab ein Volumenverhältnis der Einzelindividuen von 21,4 % zu 78,6 %. Somit ist die Verfeinerung der Kristallstruktur in der triklinen Raumgruppe  $P\ \bar{1}$  unter Berücksichtigung des angegebenen Zwillingsfaktors einer Verfeinerung in einer der monoklinen Raumgruppen vorzuziehen. Die Daten der zugehörigen Messung und Verfeinerung finden sich in Tabelle 10. In Abb. 30 ist die Komplexstruktur von **46** graphisch dargestellt.



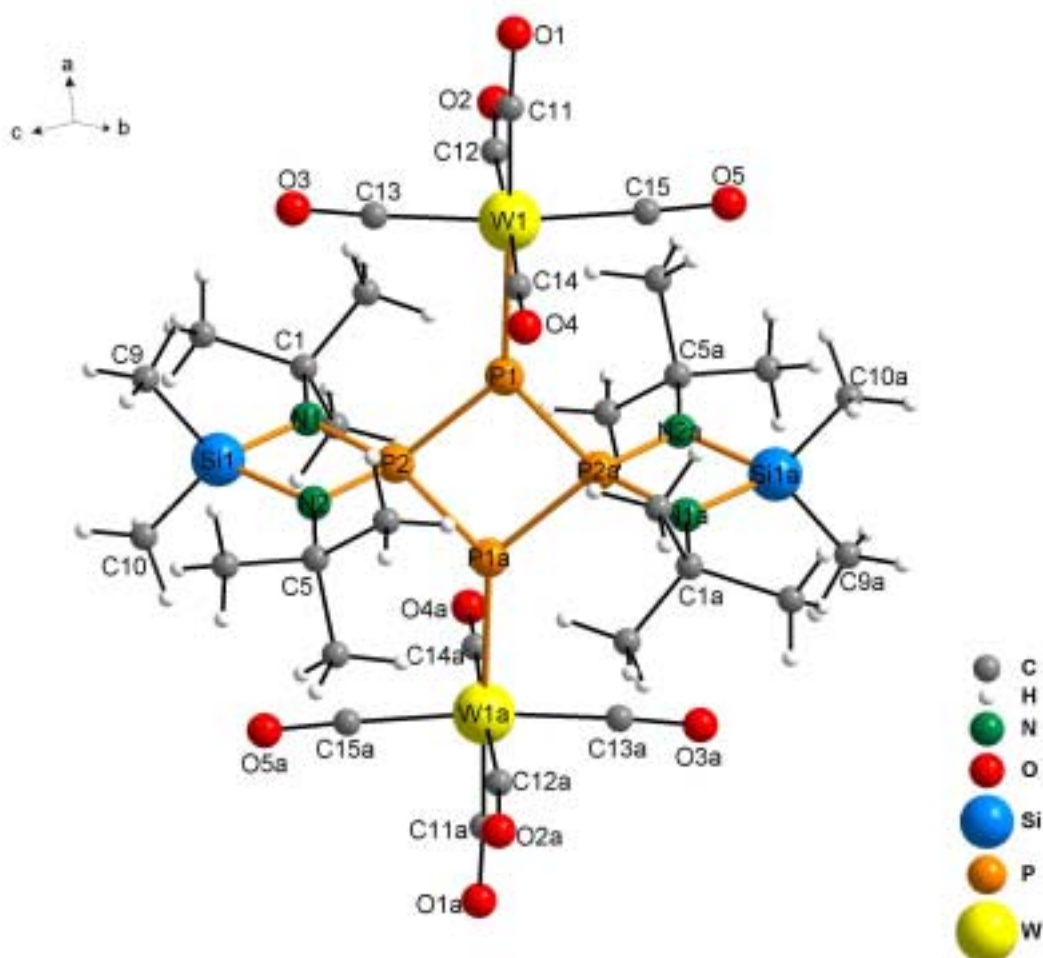


Abb. 30: Molekülstruktur der Verbindung **46**

In Abb. 31 ist das Grundgerüst der Verbindung **46** ohne Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Sauerstoffatome in drei verschiedenen Ansichten dargestellt. Dort sieht man deutlich die Pseudosymmetrieelemente (Spiegelebenen und  $C_2$ -Achse), die letztlich die erwähnte pseudomonokline Kristallstruktur bedingen.

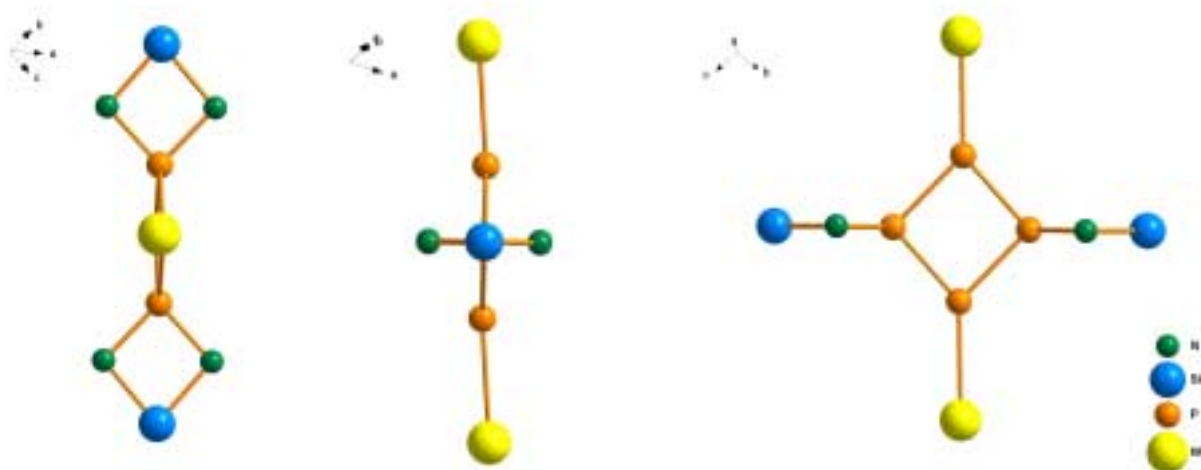
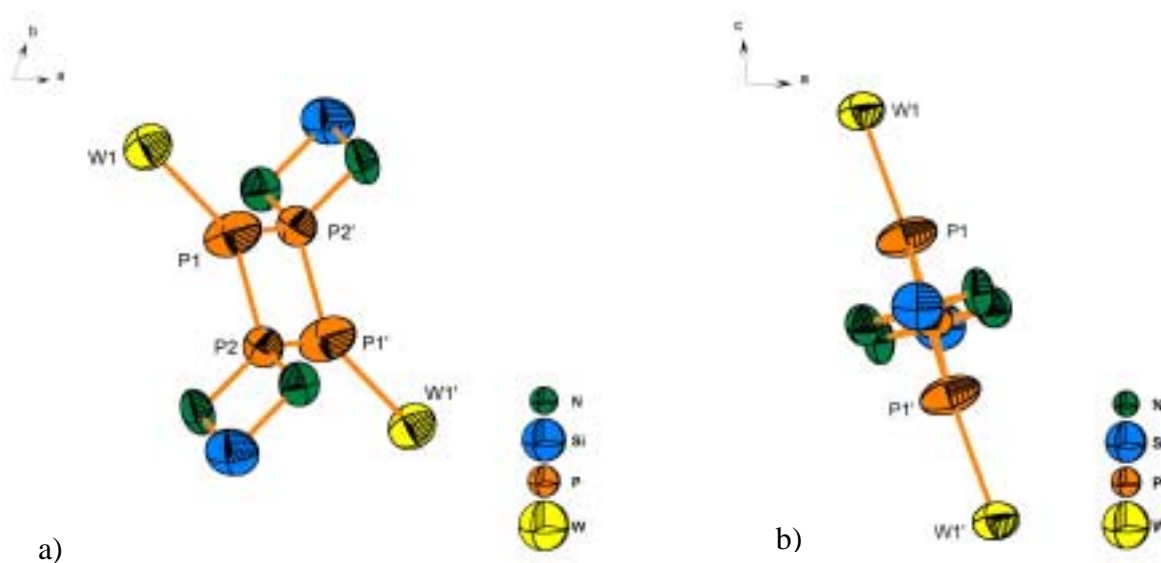


Abb. 31: Verdeutlichung der Symmetrie des Grundgerüsts von **46**

Aufgrund der gegebenen Pseudosymmetrie ist die Verzwilligung der Kristalle bei der Strukturlösung auf den ersten Blick zunächst nur schlecht zu erkennen und erst eine Analyse der anisotropen Atomauslenkungen lässt die Zwillingsproblematik deutlich hervortreten. In Abb. 32 ist das Grundgerüst der Verbindung **46** mit den entsprechenden Ellipsoiden dargestellt. Ohne Berücksichtigung der Verzwilligung ist der Tensor der anisotropen Atomauslenkung dagegen für einige Atome nicht positiv definiert. Das linke Bild (a) zeigt die Ansicht der in der triklinen Raumgruppe aufgestellten Struktur entlang der c-Achse und das rechte Bild (b) die der pseudomonoklinen Struktur entlang der b-Achse. In beiden Darstellungen sieht man deutlich die ausgeprägte Auslenkung der Ellipsoide der an das Wolfram koordinierten Phosphoratome senkrecht zur  $P_4$ -Ringebene. Für diese Phosphoratome existieren zwei mögliche Atomlagen, einmal unterhalb und einmal oberhalb der  $P_4$ -Ringebene, die im Mittel die in den bisherigen Abbildung gezeigte Atomposition ergeben. Die Ellipsoide zeigen hier deutlich die Abweichung von dieser mittleren Position. Das Bild der pseudomonoklinen Struktur (b) erleichtert das Verständnis der Verzwilligung etwas, da hier die Splittlagen senkrecht zu der in Blickrichtung verlaufenden b-Achse liegen. In der triklinen Struktur ist das Verhältnis der Aufspaltung zu den Elementarzellkoordinaten nicht so anschaulich.

Das Phänomen der Splittlagen der am Wolfram koordinierten Phosphoratome wurde bereits bei dem Wolframpentacarbonyl-Tetraphosphet-Komplex **44** diskutiert. Dort wurden die Splitlagen noch als mögliche Beschreibung der Molekülstruktur beschrieben, wohingegen in dem hier betrachteten Komplex **46** laut Kristallstrukturanalyse eindeutig ein Zwilling vorliegt. Diese Erkenntnis legt es nahe, dass auch bei dem Komplex **44** eine Beschreibung als Zwilling den Verhältnissen im Kristall näher kommt, wie es schon der Hamilton Test nahegelegt hat.



**Abb. 32:** Ellipsoide der anisotropen Atomauslenkung der Verbindung **46** in der Raumgruppe a)  $P\bar{1}$  und b)  $I\bar{1}$

Betrachtet man die in Tabelle 11 zusammengestellten Bindungslängen der Verbindung **46**, so fallen zunächst keine signifikanten Unterschiede zu dem entsprechenden 1:1-Komplex **44** und zu dem unkomplexierten Tetraphosphet **9** auf. Die Bindung P1-P2a bzw. P2-P1a ist um 0,02 Å kürzer als im Tetraphosphet. Allerdings ist dieser Unterschied an der Standardabweichung gemessen lediglich an der Grenze zur Signifikanz. Insgesamt sind die P-P-Bindungen im Komplex **46** durchschnittlich um 0,03 Å kürzer als im Komplex **44**. Auffallend ist allerdings, dass sich die nichtbindenden P-P-Atomabstände weiter annähern. Die Verzerrung des P<sub>4</sub>-Rings, die im Tetraphosphet sehr stark ausgeprägt ist und in **44** schon abgeschwächt ist, wird hier noch geringer. Dies spiegelt sich auch in den in Tabelle 12 angegebenen Bindungswinkeln wieder. Die P-P-P-Winkel im Ring nähern sich an und weichen nur noch um 3-4° von den idealen 90° eines unverzerrten Ringes ab.

Der P2-P1-P1a-P2a-Diederwinkel des P<sub>4</sub>-Rings, der in der Verbindung **44** mit 1,7° nur eine minimale Abweichung von der Planarität aufzeigt, weist hier mit 180° auf einen exakt planaren Ring hin.

Ein weiterer interessanter Aspekt zeigt sich bei der Betrachtung der W(CO)<sub>5</sub>-Fragmente. Verglichen mit dem Komplex **44** sind die W-C-Bindungen hier etwas kürzer und die C-O-Bindungen etwas länger. Ein deutlicher Unterschied zeigt sich dabei in der axialen Carbonylgruppe, die am stärksten von der Metall-Ligand-Bindung beeinflusst wird. Hier ist der W-C-Abstand um 0,133 Å kürzer und der C-O-Abstand um 0,126 Å länger. Diese Wolfram-Kohlenstoff-Bindung wird also stärker und die zugehörige Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung schwächer, d. h. die Rückbindung vom Wolfram zur axialen Carbonylgruppe steigt, wenn der Tetraphosphetligand bereits an einem λ<sup>3</sup>-Phosphoratom komplexiert ist. Da *trans*-ständige Liganden in Übergangsmetallkomplexen miteinander um die gleichen Metall-d-Orbitale konkurrieren, bedeutet eine Stärkung der Rückbindung zum Carbonylliganden eine Schwächung der Rückbindung zum Tetraphosphetliganden. Dieser wird also durch eine bereits vorhandene Komplexierung an dem zweiten λ<sup>3</sup>-Phosphoratom zu einem schlechteren π-Akzeptor.

Der Wolfram-Phosphor-Abstand bleibt dagegen im Rahmen der Standardabweichungen gleich. Der Absolutwert ist in dem 2:1-Komplex mit 2,537 Å geringfügig größer als die 2,5347 Å des 1:1-Komplexes, was für eine etwas schwächere Bindung spricht. Auch die IR-aktive Schwingungsbande der Valenzschwingung der axialen Carbonylgruppe unterscheidet sich bei den beiden Komplexen kaum. Diese Bande liegt bei 2060 cm<sup>-1</sup> bei dem 2:1-Komplex

nur um  $4 \text{ cm}^{-1}$  niedriger als bei dem 1:1-Komplex. Generell deutet eine kleinere Wellenzahl der Carbonylschwingung auf einen schlechteren  $\pi$ -Akzeptorliganden hin. Die beiden genannten Größen, W-P-Bindungslänge und Valenzschwingung der axialen Carbonylgruppe, geben demnach nur einen geringen Hinweis auf eine Veränderung der Ligand-Metallcarbonyl-Bindung durch eine weitere Komplexierung des Phosphetliganden. Die Tendenz stimmt zwar mit den Schlussfolgerungen, die aus der Betrachtung der W-C- und C-O-Bindungslängen gezogen wurden überein, sind jedoch nur sehr schwach ausgeprägt und für sich stehend nicht sehr aussagekräftig.

**Tabelle 10:** Kristalldaten und Angaben zur Einkristallstrukturanalyse der Verbindung **46**

Empirische Formel	$C_{30}H_{48}N_4O_{10}P_4Si_2W_2$
Molekulargewicht	1172,48 g/mol
Raumgruppe	$P \bar{1} (2)$
Kristallsystem	triklin
Gitterkonstanten	$a = 10,479(2) \text{ \AA}$ $b = 11,220(2) \text{ \AA}$ $c = 11,309(2) \text{ \AA}$ $\alpha = 78,26(3)^\circ$ $\beta = 65,90(3)^\circ$ $\gamma = 66,12(3)^\circ$
Volumen der Elementarzelle	$1108,7(4) \text{ \AA}^3$
Zahl der Formeleinheiten	1
Berechnete Dichte	$1,756 \text{ g/cm}^3$
Kristallform	Stäbchen (0,25 x 0,8 x 0,8 mm)
Kristallfarbe	orange
F(000)	572
Messgerät	Stoe IPDS
Strahlung und Wellenlänge	MoK $_{\alpha}$ ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ )
Messtemperatur	293(2) K
Bereich von hkl	$-12 < h < 13$ ; $-15 < k < 15$ ; $-15 < l < 15$
Messbereich	$2,48 < \theta < 29,33$
Anzahl der gemessenen Reflexe	12124
Anzahl der unabhängigen Reflexe	5564
Anzahl der beobachteten Reflexe	1705
Anzahl der verfeinerten Reflexe	5564
Parameter	244
Restraints	0
R <sub>1</sub> -Wert [ $F_0^2 < 2\sigma F_0^2$ ] <sup>a</sup>	0,0566
wR <sub>2</sub> -Wert (alle Daten) <sup>b</sup>	0,1218

$$^a R_1 = \frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{\sum |F_0|}$$

$$^b wR_2 = \left[ \frac{\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2]}{\sum [wF_0^2]^2} \right]^{1/2}$$

**Tabelle 11:** Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung **46**

Bindungslängen / Å	
W1 – C12	1,85(2)
W1 – C14	1,94(2)
W1 – C11	1,951(9)
W1 – C13	1,947(19)
W1 – C15	1,97(2)
W1 – P1	2,537(4)
P1 – P2a	2,122(5)
P1 – P2	2,139(5)
P2 – N1	1,652(12)
P2 – N2	1,666(12)
P2 – P1a	2,122(5)
Si1 – N1	1,738(13)
Si1 – C10	1,689(16)
Si1 – N2	1,743(12)
Si1 – C9	1,733(18)
O1 – C11	1,184(18)
O2 – C12	1,27(2)
O3 – C13	1,172(19)
O4 – C14	1,18(2)
O5 – C15	1,187(19)
N1 – C1	1,48(2)
N2 – C5	1,43(2)
nichtbindende Abstände / Å	
P2 – Si1	2,537(5)
P1 – P1a	3,113
P2 – P2a	2,911

**Tabelle 12:** Ausgewählte Bindungswinkel der Verbindung **46**

Bindungswinkel / °	
C12 – W1 – P1	93,9(5)
C14 – W1 – P1	89,1(4)
C11 – W1 – P1	174,8(7)
C13 – W1 – P1	92,9(5)
C15 – W1 – P1	92,6(5)
P2 – P1 – P2a	86,18(18)
P2a – P1 – W1	138,9(2)
P2 – P1 – W1	134,5(2)
N1 – P2 – N2	86,0(5)
N1 – P2 – P1a	119,8(4)
N2 – P2 – P1a	120,0(5)
N1 – P2 – P1	121,0(5)
N2 – P2 – P1	119,2(4)
P1 – P2 – P1	93,82(18)
N1 – P2 – Si1	42,9(5)
N2 – P2 – Si1	43,1(4)
P1 – P2a – Si1a	132,2(2)
P1 – P2 – Si1	133,9(2)
N1 – Si1 – N2	81,1(5)
C10 – Si1 – C9	104,4(9)
N1 – Si1 – P2	40,3(4)
N2 – Si1 – P2	40,8(4)
P2 – N1 – Si1	96,8(7)
P2 – N2 – Si	96,1(7)

### 3.1.4 Orientierende Untersuchungen zum Bildungsmechanismus des Tetraphosphets **9**

Wie in der Problemstellung bereits erwähnt, sollen die in dieser Arbeit beschriebenen Wolframpentacarbonylkomplexe auch zur Aufklärung des genauen Mechanismus der Tetraphosphetbildungsreaktion beitragen. Mit der Verbindung **23** hat man den Wolframpentacarbonylkomplex der Ausgangsverbindung und mit den Verbindungen **44** und **46** die des Produktes. Mit Hilfe dieser charakterisierten Verbindungen kann man nun versuchen, die Zwischenstufen in der Tetraphosphetbildungsreaktion als Wolframpentacarbonylkomplexe nachzuweisen bzw. abzufangen. In ersten orientierenden Untersuchungen wurde die komplexierte Ausgangsverbindung (**23**) mit Lithium, entsprechend dem Syntheseweg in Abb. 7 und mit Tris(trimethylsilyl)phosphan, entsprechend dem Syntheseweg in Abb. 8, umgesetzt. In diesem Kapitel werden erste Ergebnisse und Beobachtungen als Grundlage für weitere Arbeiten zu diesem Thema beschrieben.

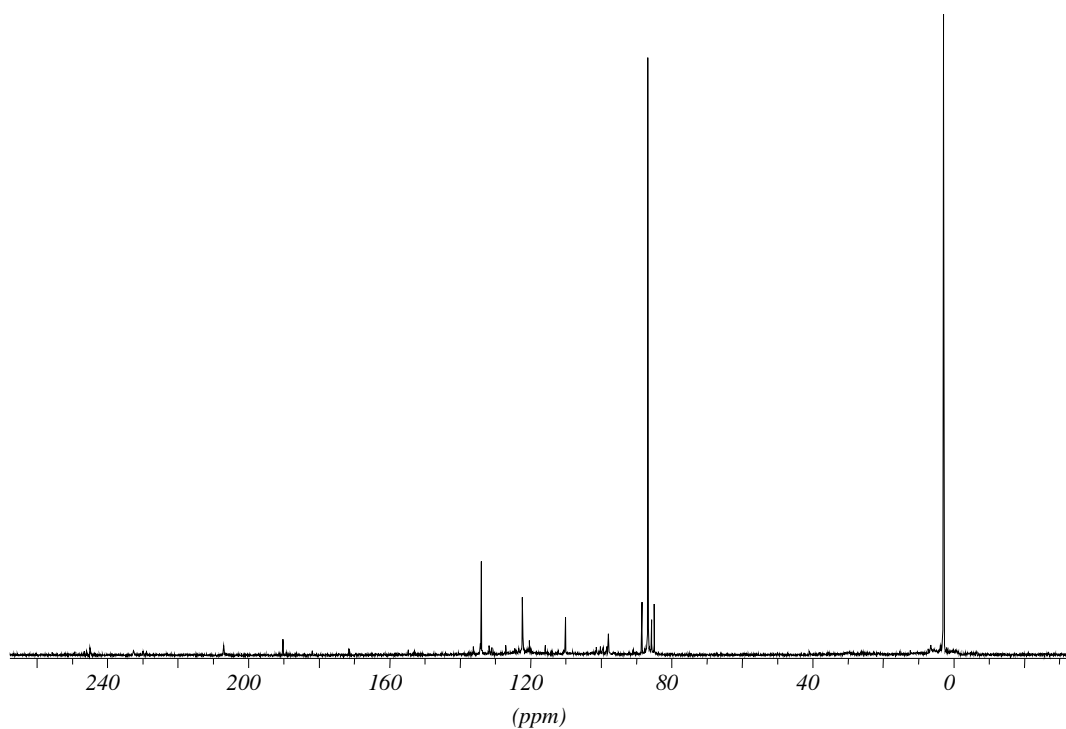
#### 3.1.4.1 Umsetzung des Pentacarbonyl(diazaphosphetidin)wolfram-Komplexes **23** mit Lithium

Zu einer Lösung von **23** in Tetrahydrofuran wurden kleine Stücke elementares Lithium gegeben. Die Reaktionslösung wurde mehrere Stunden bei 50 °C gerührt. Eine weitere Erhöhung der Temperatur führte bei dieser Reaktion zur Zersetzung der Reaktionsprodukte. Zur Reaktionskontrolle wurden  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren aufgenommen. Eine Trennung der gebildeten Verbindungen gelang nicht, da schon beim Entfernen des Lösungsmittels eine Zersetzung der Produkte eintrat. Auch Versuche, die Verbindungen aus konzentrierten Lösungen oder in der Kälte auszukristallisieren, schlugen fehl. Alle Verbindungen zeigten jedoch eine hohe Beständigkeit und gute Löslichkeit in aromatischen und polaren Lösungsmitteln.

Nach Beendigung der Reaktion zeigte die Reaktionslösung das in Abb. 33 dargestellte  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum. Selbst nach mehreren Stunden Reaktionszeit verblieb stets ein kleines Signal bei  $\delta_{\text{P}} = 134$ , das der Ausgangsverbindung **23** zuzuordnen ist. Eine vollständige Umsetzung konnte auch bei weiterer Verlängerung der Reaktionszeit nicht beobachtet werden. Außerdem ist ein kleines Signal bei  $\delta_{\text{P}} = 207$  zu erkennen, welches dem unkomplexierten Diazaphosphetidin **15** zuzuordnen ist. Das größte Signal bei  $\delta_{\text{P}} = 3$  zeigt weder eine Phosphor-Phosphor- noch eine Phosphor-Wolfram-Kopplung und ist nach Erfahrungswerten als Zerfalls- bzw. Oxidationsprodukt der eingesetzten Phosphorverbindung anzusehen. Das



Hauptprodukt der Reaktion zeigt im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ein Signal bei  $\delta_{\text{P}} = 87$  und eine  $^1J_{\text{PW}}$ -Kopplung von 288 Hz. Daneben treten noch einige Signale von Nebenprodukten auf, die allerdings von wesentlich geringerer Intensität sind. Das Signal bei  $\delta_{\text{P}} = 190$  weist ebenfalls Satelliten durch eine Phosphor-Wolfram-Kopplung von 174 Hz auf. Keines der beobachteten Signale zeigt eine Aufspaltung durch eine Phosphor-Phosphor-Kopplung. Es haben sich demnach keine Verbindungen mit direkten Phosphor-Phosphor-Bindungen gebildet, bei denen die Phosphoratome nicht chemisch und magnetisch äquivalent sind. Demzufolge käme ausgehend von dem postulierten Bildungsmechanismus in Abb. 7 nur das Diphosphan **16** als mögliches Produkt der hier betrachteten Umsetzung in Frage. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signal des Diphosphans hat in unkomplexierter Form eine chemische Verschiebung von  $\delta_{\text{P}} = 188$  und ist in dem hier betrachteten Spektrum nicht zu finden. Allerdings könnte es in komplexierter Form einem der Produkte mit Wolframkopplung entsprechen. Ob es sich dabei um das Hauptprodukt handelt konnte aus oben genannten Gründen bislang nicht geklärt werden. Das Tetraphosphet als Endprodukt der angestrebten Synthese ist durch das betrachtete Spektrum weder in unkomplexierter noch in komplexierter Form nachzuweisen.



**Abb. 33:**  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der Umsetzung des Pentacarbonyl(diazaphosphetid)wolfram-Komplexes **23** mit Lithium

### 3.1.4.2 Umsetzung des Pentacarbonyl(diazaphosphetidin)wolfram-Komplexes **23** mit Tris(trimethylsilyl)phosphan

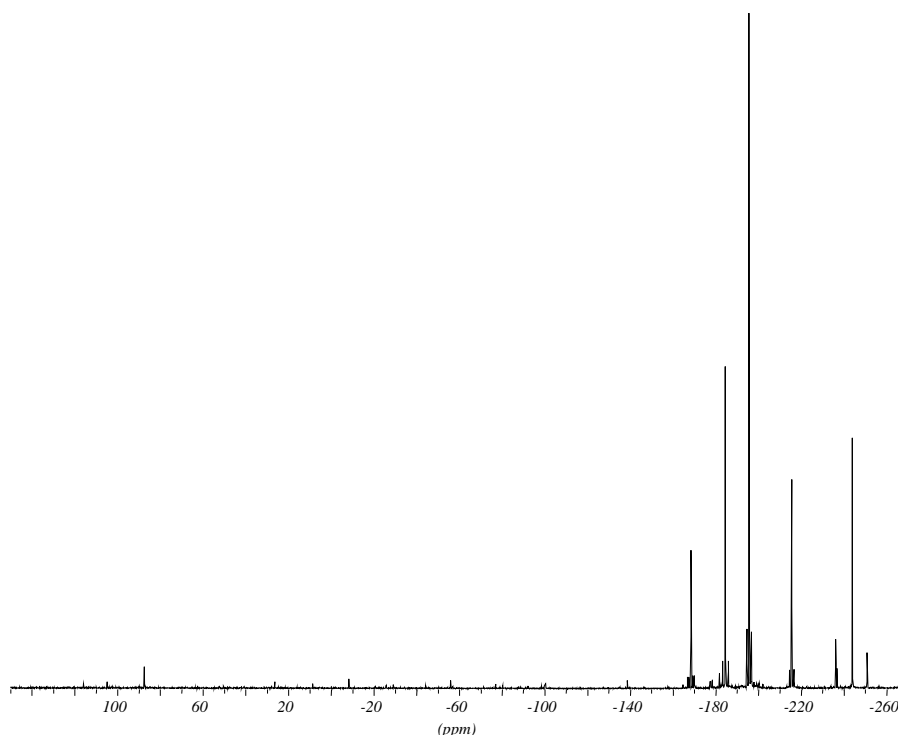
#### Wolframpentacarbonylkomplex des Tris(trimethylsilyl)phosphans

Da neben einer direkten Umsetzung der beiden Edukte, entsprechend des Bildungsmechanismus in Abb. 8, auch ein Austausch des  $W(CO)_5$ -Fragments zwischen **23** und Tris(trimethylsilyl)phosphan ( $PTms_3$ ) denkbar ist, wurde zunächst diese Verbindung allein mit Pentacarbonyl(tetrahydrofuran)wolfram umgesetzt, um den entsprechenden Komplex bei der Untersuchung des Reaktionsmechanismus direkt identifizieren zu können. In der Literatur ist der  $W(CO)_5PTms_3$ -Komplex **47** schon früh beschrieben, allerdings immer mit dem Hinweis, dass das Produkt nicht hinreichend aufgereinigt werden konnte.<sup>[70,71]</sup> In einer etwas jüngeren Publikation wird der Komplex ausgehend von  $W(CO)_5PH_3$  synthetisiert und als vollständig aufgereinigt beschrieben.<sup>[72]</sup> Da die Angaben zu den  $^{31}P$ -NMR-Spektren in der Literatur nicht mit den von mir gemessenen Spektren übereinstimmen, werden der Reaktionsverlauf und die Spektren dieser Umsetzung an dieser Stelle diskutiert.

Das Tris(trimethylsilyl)phosphan wurde zu einer Pentacarbonyl(tetrahydrofuran)wolfram-Lösung gegeben und mehrere Stunden bei 45 °C gerührt. Dabei erfolgte eine Reaktionskontrolle mittels  $^{31}P$ -NMR-Spektroskopie. Eines dieser Spektren ist in Abb. 34 dargestellt. Da keines der Signale eine Phosphor-Phosphor-Kopplung aufweist, sind in der zugehörigen Tabelle 13 lediglich die Phosphor-Wolfram-Kopplungen angegeben.

**Tabelle 13:**  $^{31}P$ -NMR-Daten während der Reaktion von  $PTms_3$  mit  $W(CO)_5thf$

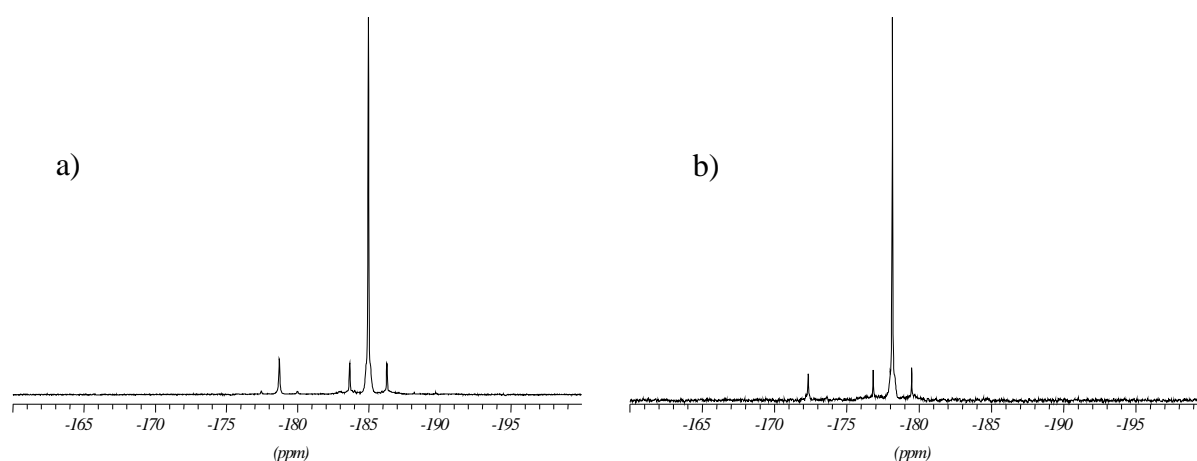
$\delta$	$^1J_{PW}$ [Hz]	Zuordnung
87	400	Zwischenprodukt
-168	158, 246	Zwischenprodukt
-185	211	Hauptprodukt
-196	179	Zwischenprodukt
-216	159	Zwischenprodukt
-236		Zwischenprodukt
-244		Zwischenprodukt
-251		$PTms_3$
-266	146	Zwischenprodukt



**Abb. 34:**  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der Umsetzung von Pentacarbonyl(tetrahydrofuran)wolfram mit Tris(trimethylsilyl)phosphan während der Reaktion

Nachdem keine Änderung des Spektrums mehr zu beobachten war, wurde das Lösungsmittel abgezogen. Als Rückstand verblieb ein brauner nichtkristalliner Feststoff mit einigen Wolframhexacarbonylkristallen. Dieser Feststoff ließ sich nicht weiter aufarbeiten. Abb. 35 zeigt das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der Lösung (a) und des Feststoffes (b) nach Beendigung der Reaktion. Auffallend an diesen Spektren ist die unterschiedliche chemische Verschiebung der Signale. In der Reaktionslösung zeigt das Produkt ein Signal bei  $\delta_{\text{P}} = -185$  mit einer Phosphor-Wolfram-Kopplung von 215 Hz. Daneben ist noch ein kleines Signal bei  $\delta_{\text{P}} = -179$  mit einer  $^1J_{\text{PW}}$ -Kopplung von 206 Hz zu sehen. Im Spektrum des gelösten Feststoffes liegt das Signal des Produkts bei  $\delta_{\text{P}} = -178$ , mit einer  $^1J_{\text{PW}}$ -Kopplung von 215 Hz. Auch hier beobachtet man ein weiteres kleines Signal hin zum tieferen Feld bei  $\delta_{\text{P}} = -172$ . Hier ist das Verhältnis von Signalgröße zu Untergrundrauschen zu klein um eine Phosphor-Wolfram-Kopplung erkennen zu können. Da die beiden Spektren in unterschiedlichen Lösungsmitteln aufgenommen wurden, das Spektrum der Reaktionslösung in Tetrahydrofuran und der Feststoff in Deuteriochloroform, kommt es zu der unterschiedlichen Verschiebung der Signale in den beiden Spektren. Dafür, dass diese Verschiebung durch einen Lösungsmittel-Effekt bedingt ist, spricht auch die gleichbleibende Differenz der chemischen Verschiebungen der

beiden Signale von  $\Delta\delta_P = 6$  in den beiden Spektren und die gleich große  $^1J_{PW}$ -Kopplung des größten Signals. In der Literatur wird für  $W(CO)_5PTms_3$  gemessen in Hexadeuterobenzol eine chemische Verschiebung von  $\delta_P = -252$  und eine  $^1J_{PW}$ -Kopplung von 151 Hz angegeben.<sup>[70]</sup> Bei dieser chemischen Verschiebung findet sich lediglich im Spektrum zur Reaktionskontrolle das Signal für das als Edukt eingesetzte  $PTms_3$ . Dass es sich bei den unterschiedlichen chemischen Verschiebungen nicht um einen Lösungsmittel-Effekt handeln kann, zeigt die deutlich unterschiedliche Phosphor-Wolfram-Kopplung der Signale. Ein Signal mit der in der Literatur angegebenen Phosphor-Wolfram-Kopplung findet sich lediglich bei  $\delta_P = -266$ , jedoch ist auch dieses Signal nach Beendigung der Reaktion im Spektrum nicht mehr vorhanden. Geht man davon aus, dass die  $^{31}P$ -NMR-Daten der Literatur stimmen, so scheint hier eine andere Verbindung entstanden zu sein. Um das zu klären, wurden erste zusätzliche Analysen durchgeführt.



**Abb. 35:**  $^{31}P$ -NMR-Spektrum des Produkts der Umsetzung von  $PTms_3$  mit  $W(CO)_5thf$  in Reaktionslösung (a) und nach Entfernen des Lösungsmittels (b)

Das Massenspektrum des, nach Entfernen des Lösungsmittels, erhaltenen braunen Feststoffes zeigt Peaks für  $W(CO)_6$  und dessen Zerfallsprodukte sowie für Fragmente des  $PTms_3$ . Ein Molekülpeak für  $W(CO)_5PTms_3$  wird nicht beobachtet, ebenso wenig für dessen Zerfallsprodukte. In dem erhaltenen Feststoff konnte diese Verbindung demnach nicht nachgewiesen werden.

Um das Endprodukt der Reaktion genauer charakterisieren zu können wurde ein IR-Spektrum der Reaktionslösung aufgenommen. Das Spektrum zeigt die Banden der CO-Valenzschwingungen für die unter Annahme einer lokalen  $C_{4v}$ -Symmetrie erwarteten Rassen

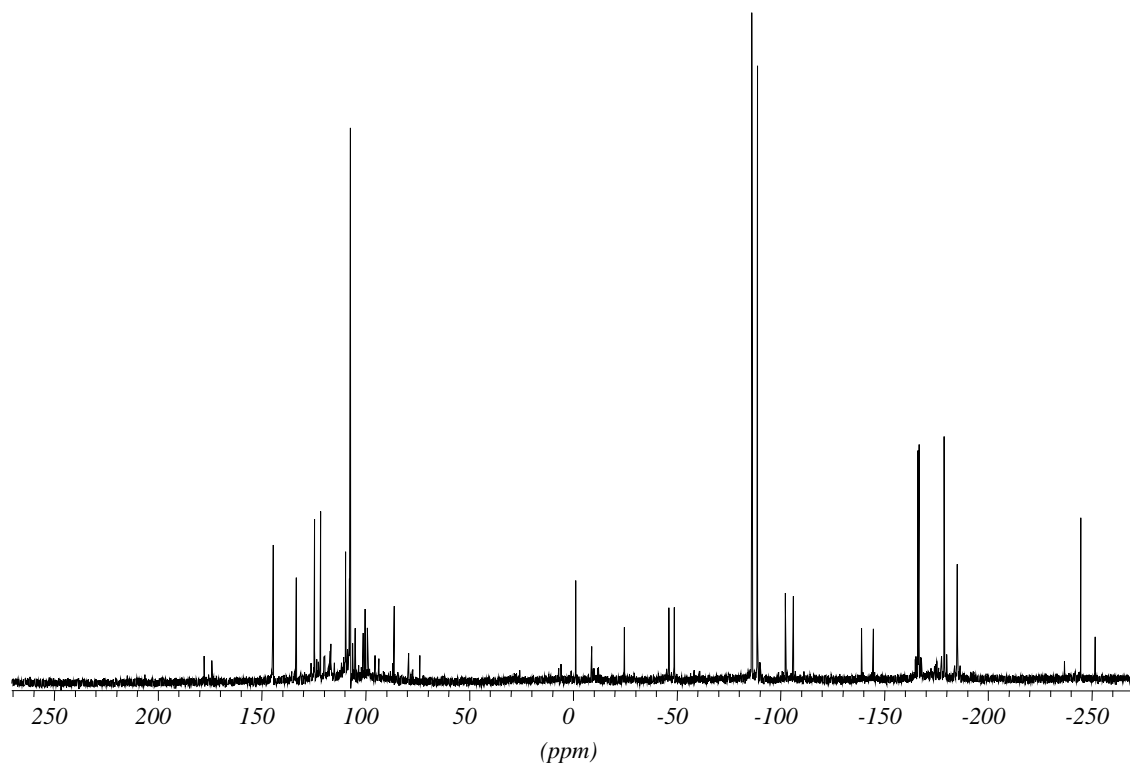
$A_1$ ,  $B_1$  und E bei  $2077\text{ cm}^{-1}$  (w),  $1975\text{ cm}^{-1}$  (s) und  $1942\text{ cm}^{-1}$  (m). Daneben ist bei  $1926\text{ cm}^{-1}$  noch die Bande der bei dieser Symmetrie IR-inaktiven Schwingung der Rasse  $A_1$  für die axiale CO-Gruppe zu sehen. Dies lässt auf ein Bruch der lokalen  $C_{4v}$ -Symmetrie durch die Koordination zum Phosphanliganden schließen. Die hier diskutierten IR-Daten stimmen gut mit denen der Literatur überein.<sup>[73]</sup>

Letztlich konnte der Komplex  $W(CO)_5PTms_3$  mit den hier beschriebenen Messungen nicht identifiziert werden. Die  $^{31}P$ -NMR-spektroskopische Charakterisierung der synthetisierten Verbindung ist jedoch unerlässlich für die folgende Untersuchung zur Umsetzung des Pentacarbonyl(diazaphosphetidin)wolfram-Komplexes **23** mit Tris(trimethylsilyl)phosphan. Unter gleichen Reaktionsbedingungen kann so nachvollzogen werden, ob dabei eine Reaktion des  $W(CO)_5$ -Fragments mit  $PTms_3$  entsprechend der hier beobachteten Reaktion stattfindet.

### Reaktionsverlauf und spektroskopische Daten

Zu einer Lösung des Pentacarbonyl(diazaphosphetidin)wolfram-Komplexes **23** in Tetrahydrofuran wurde Tris(trimethylsilyl)phosphan gegeben. Die Reaktionslösung wurde mehrere Stunden bei  $45\text{ °C}$  gerührt. Der Verlauf der Reaktion wurde mittels  $^{31}P$ -NMR-Spektroskopie verfolgt. Es entstanden diverse Produkte, die jedoch nicht isoliert werden konnten. Beim Entfernen des Lösungsmittels zersetzen sich die Produkte, was sich beim Versuch, die Rückstände zu destillieren und zu sublimieren noch verstärkte. Auch Versuche, aus konzentrierten Lösungen oder in Kälte aus verschiedenen Lösungsmitteln die Produkte auszukristallisieren, schlugen fehl. Daher ist eine genaue Charakterisierung der Produkte nicht möglich. Allerdings zeigen sie alle eine hohe Beständigkeit und sehr gute Löslichkeit in aromatischen und polaren Lösungsmitteln.

In Abb. 36 ist das  $^{31}P$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung der oben genannten Umsetzung, nachdem keine Veränderung in den Reaktionskontrollspektren mehr zu beobachten war, dargestellt. Die Werte der dort auftretenden Signale sind in Tabelle 14 aufgelistet. Anhand der Phosphor-Phosphor-Kopplungen lassen sich einige Signale paarweise zu einer Verbindung zuordnen. Diese werden in der Tabelle 14 als Produkte **A** bis **G** bezeichnet. Ob es sich dabei tatsächlich um unterschiedliche Produkte handelt oder um Fragmente einer Verbindung, die nicht über eine Phosphor-Phosphor-Bindung miteinander verbunden sind, konnte bislang nicht geklärt werden. Gleiches gilt für die als Singulett auftretenden Signale, die hier Nebenprodukten zugeordnet werden.



**Abb. 36:**  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der Umsetzung des Pentacarbonyl(diazaphosphetidin)wolfram-Komplexes **23** mit Tris(trimethylsilyl)phosphan

**Tabelle 14:**  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten der Umsetzung des Pentacarbonyl(diazaphosphetidino)wolfram-Komplexes **23** mit Tris(trimethylsilyl)phosphan

$\delta$	$^1J_{\text{PP}}$ [Hz]	$^1J_{\text{PW}}$ [Hz]	M	Zuordnung
176	315		d	<b>A</b>
144			s	Nebenprodukt
134		355	s	<b>23</b>
123	220		d	<b>B</b>
118	206		d	<b>C</b>
109	142		d	<b>D</b>
107			s	Nebenprodukt
100	167		d	<b>E</b>
100			s	Nebenprodukt
96	142		d	<b>D</b>
86		286	s	Hauptprodukt der Umsetzung von <b>23</b> mit Lithium
77	446		d	<b>F</b>
-1			s	Nebenprodukt
-9			s	Nebenprodukt
-25			s	Nebenprodukt
-47	206		d	<b>C</b>
-87	220		d	<b>B</b>
-104	315	171	d	<b>A</b>
-142	445		d	<b>F</b>
-167	35 ( $^2J$ )	177 / 250	d	<b>G</b>
-179		205	s	Produkte der Umsetzung von $\text{PTms}_3$ mit $\text{W}(\text{CO})_5\text{thf}$
-185		211	s	
-236			s	
-244			s	
-251			s	

Eindeutig zuordnen lassen sich in dem oben gezeigten Spektrum die Signale der beiden Edukte, **23** bei  $\delta_{\text{P}} = 134$  und  $\text{PTms}_3$  bei  $\delta_{\text{P}} = -251$ . Außerdem treten im Bereich von  $\delta_{\text{P}} = -170$  bis  $\delta_{\text{P}} = -250$  Produkte und Zwischenprodukte der oben diskutierten Umsetzung von  $\text{PTms}_3$

mit  $W(CO)_5thf$  auf (vgl. Abb. 34). Demnach reagiert ein Teil des  $W(CO)_5$ -Fragments der Verbindung **23** direkt mit  $PTms_3$ . Das Signal bei  $\delta_P = 86$  ist dem Hauptprodukt der Umsetzung von Verbindung **23** mit Lithium zuzuordnen (vgl. Abb. 33). Der größte Teil der Edukte reagiert jedoch zu den in Tabelle 14 aufgelisteten Nebenprodukten und Produkten **A-G**. Keines dieser Produkte entspricht den Zwischenprodukten oder Produkten, die man bei der Umsetzung des unkomplexierten Diazaphosphetidins **15** mit  $PTms_3$ , entsprechend des in der Einleitung gezeigten Synthesewegs in Abb. 8, beobachtet. Diese Reaktion findet demnach hier nicht statt. Auch die Signale des komplexierten Tetraphosphets **9** finden sich in diesem Spektrum nicht. Welchen Verbindungen die hier erhaltenen Signale zuzuordnen sind, konnte bislang nicht geklärt werden, da es aus oben genannten Gründen bis jetzt noch nicht gelungen ist diese Produkte zu trennen und näher zu analysieren. Weitere Untersuchungen zu dieser Umsetzung stellen eines der Ziele für die zukünftige Arbeit an diesem Themengebiet dar. Das diskutierte Spektrum lässt dafür auf interessante neue Verbindungen und Erkenntnisse zum Reaktionsmechanismus schließen.



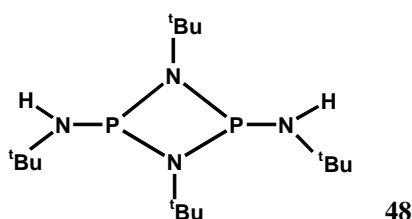
## 3.2 Cyclodiphosphazane

Verbindungen mit einem zentralen  $(\text{PN})_2$ -Vierring werden im Folgenden nach Stahl<sup>[4]</sup> als Cyclodiphosphazane bezeichnet. Nach der in der Einleitung eingeführten Systematik sind solche Verbindungen als Diazadiphosphetidine zu bezeichnen. Der oben genannte Name hat sich jedoch in der Literatur etabliert und wird daher auch in den folgenden Kapiteln verwendet. In diesem Kapitel werden bis(amino)substituierte Cyclodiphosphazane betrachtet. Diese bilden ganz allgemein als Chelatliganden eine gut definierte Koordinationssphäre für Olefin-Polymerisationskatalysatoren.<sup>[74]</sup> Sie haben weitgehend die gleichen Ligandeigenschaften wie die gut untersuchten und in der Hauptgruppenmetallchemie oft eingesetzten isoelektronischen Bis(amino)cyclodisilazane. Diesen gegenüber haben sie den Vorteil, dass sie einfacher und schneller zu synthetisieren sind. Dies ermöglicht eine wesentlich schnellere Untersuchung der entsprechenden Komplexe unter dem Gesichtspunkt der katalytischen Eigenschaften. In diesem Kapitel wird sowohl ein Bis(amino)cyclodiphosphazan (Verbindung **48**) als auch ein entsprechender Komplex (Verbindung **56**) beschrieben.

### 3.2.1 Thermolyse des Tetrakis(amino)diphosphans **16**

#### 3.2.1.1 Reaktionsverlauf

Bei der in Kapitel 1.1.3 beschriebenen Tetraphosphetsynthese fällt als Nebenprodukt das Tetrakis(amino)diphosphan **16** als gelbes Öl an. Bei dem Versuch dieses Öl erst bei 10 mbar und dann bei  $4 \cdot 10^{-3}$  mbar jeweils bei Temperaturen bis zu 130 °C zu destillieren konnte weder ein Anstieg der Temperatur im Destillationskopf noch der Übergang einer flüssigen Phase beobachtet werden. Der verbleibende Destillationssumpf wandelte sich bei den Destillationsversuchen in eine gelbe, wachsartige Substanz um, die in THF gelöst und bei -20 °C aufbewahrt wurde. Nach mehreren Monaten bildeten sich in dieser Lösung farblose Kristalle. Diese ließen sich als das in Abb. 37 dargestellte Cyclodiphosphazan **48** charakterisieren. Der Reaktionsmechanismus ist letztlich nicht geklärt. Es lässt sich aber vermuten, dass es im Verlauf der Destillationsversuche bedingt durch die hohen Temperaturen zu Bindungsbrüchen der zentralen Ringbindungen kommt. Die so erhaltenen Molekülfragmente können sich dann neu zu **48** zusammensetzen.

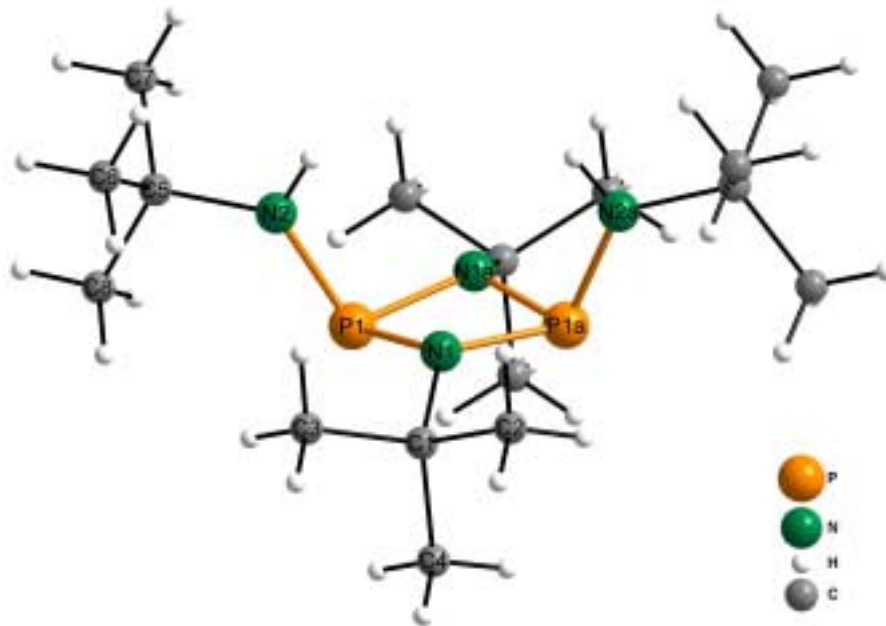


**Abb. 37:** Bis(*tert*-butylamino)cyclodiphosphazan **48**

Die Charakterisierung der Verbindung **48** gelang eindeutig mittels einer Einkristallstrukturanalyse und Massenspektrometrie. Da nur sehr wenige Kristalle isoliert werden konnten, war es nicht möglich weitere analytische Untersuchungen durchzuführen. Es handelt sich bei dieser Verbindung um ein literaturbekanntes Cyclodiphosphazan. Erstmals synthetisiert wurde diese Verbindung 1963 von Holmes und Forster.<sup>[75]</sup> Genauere strukturelle Untersuchungen und Diskussionen diverser Gruppen folgten.<sup>[8,11,74]</sup> Die dort angegebenen Kristallstrukturdaten stimmen weitestgehend mit den hier bestimmten überein. Allerdings konnte bei der hier gemessenen Struktur erstmals eine Fehlordnung bestimmt werden. Aus diesem Grund und weil es sich bei der im folgenden Kapitel 3.2.2 bestimmten Struktur um ein Folgeprodukt dieser Verbindung handelt, werden die Daten der Kristallstrukturbestimmung hier ebenfalls angegeben. Auf eine eingehende Diskussion der Molekülstruktur wird aus benannten Gründen jedoch weitgehend verzichtet.

### 3.2.1.2 Molekülstruktur

Die mit Hilfe der Kristallstrukturanalyse erhaltene Molekülstruktur der Verbindung **48** ist in Abb. 38 dargestellt. Die Kristalldaten und nähere Informationen zur Messung finden sich in Tabelle 15. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 16 angegeben.



**Abb. 38:** Molekülstruktur des Bis(*tert*-butylamino)cyclodiphosphazans **48**

Die Raumgruppe wurde von uns entsprechend der von Stahl<sup>[4]</sup> angegebenen als  $P 2/c$  und nicht wie an anderer Stelle<sup>[8]</sup> als azentrische Raumgruppe  $P c$  ermittelt. Der hier gemessene Kristall weist im Verhältnis 80,6 % zu 19,4 % lagefehlgeordnete Moleküle auf. In Abb. 39 ist die Lage der fehlgeordneten Moleküle zueinander dargestellt. Der Übersichtlichkeit halber ist jeweils nur das zentrale Bis(amino)cyclodiphosphazangerüst abgebildet.



**Abb. 39:** Fehlordnung des Cyclodiphosphazans **1**

**Tabelle 15:** Kristalldaten und Angaben zur Einkristallstrukturanalyse der Verbindung **48**

Empirische Formel	$C_{16}H_{38}N_4P_2$
Molekulargewicht	348,45 g/mol
Raumgruppe	P 2/c (13)
Kristallsystem	monoklin
Gitterkonstanten	a = 9,649(8) Å b = 6,007(4) Å c = 19,108(7) Å $\beta = 101,04(7)^\circ$
Volumen der Elementarzelle	1087,1(14) Å <sup>3</sup>
Zahl der Formeleinheiten	2
Berechnete Dichte	1,064 g/cm <sup>3</sup>
Kristallform	Stäbchen (0,2 × 0,2 × 0,3 mm)
Kristallfarbe	farblos
F(000)	308
Messgerät	Stoe IPDS
Strahlung und Wellenlänge	MoK $_{\alpha}$ ( $\lambda = 0,7093$ Å)
Messtemperatur	293(2) K
Bereich von hkl	-9 < h < 11; -7 < k < 7; -22 < l < 22
Messbereich	2,15 < $\Theta$ < 25,00
Anzahl der gemessenen Reflexe	5569
Anzahl der unabhängigen Reflexe	1925
Anzahl der beobachteten Reflexe	1250
Anzahl der verfeinerten Reflexe	1925
Parameter	205
Restraints	0
R <sub>1</sub> -Wert [ $F_0^2 < 2\sigma F_0^2$ ] <sup>a</sup>	0,0700
wR <sub>2</sub> -Wert (alle Daten) <sup>b</sup>	0,1422

$$^a R_1 = \frac{\sum |F_0| - |F_c|}{\sum |F_0|}$$

$$^b wR_2 = \left[ \frac{\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2]}{\sum [wF_0^2]} \right]^{1/2}$$

**Tabelle 16:** Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel der Verbindung **48**

Bindungslängen / Å	
P1 – N2	1,691(4)
P1 – N1a	1,717(4)
P1 – N1	1,730(4)
P1 – P1a	2,605(3)
N1 – C1	1,509(10)
N1 – P1a	1,717(4)
N2 – C5	1,475(7)
Bindungswinkel / °	
N2 – P1 – N1a	104,7(2)
N2 – P1 – N1	104,6(2)
N1a – P1 – N1	80,4(2)
N2 – P1 – P1a	117,63(15)
N1a – P1 – P1a	41,07(12)
N1 – P1 – P1a	40,72(13)
C1 – N1 – P1a	125,2(4)
C1 – N1 – P1	123,5(3)
P1a – N1 – P1	98,2(2)
C5 – N2 – P1	130,4(4)
N1 – C1 – C4	112,2(7)
N1 – C1 – C3	109,2(6)
N1 – C1 – C2	106,8(5)
C6 – C5 – N2	109,0(5)
N2 – C5 – C8	109,4(5)
N2 – C5 – C7	108,8(6)

### 3.2.2 Hydrolyse des Tetrakis(amino)diphosphans **16**

#### 3.2.2.1 Reaktionsverlauf und spektroskopische Daten

Nachdem eine Destillation des Diphosphans **16**, wie in Kapitel 3.2.1.1 beschrieben, nicht möglich war, wurde ein Sublimationsversuch durchgeführt. Bei einem Druck von  $10^{-3}$  mbar und einer Temperatur von  $140\text{ °C}$  bildeten sich nach einiger Zeit an der Kühlwand der Sublime weiße Kristalle. Da sich diese für eine Röntgenstrukturanalyse nicht eignen, wurde von dieser Substanz zunächst ein  $^1\text{H}$ - und ein  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum aufgenommen. Beide Spektren zeigten, dass es sich hierbei nicht um eine definierte Verbindung handelt. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt mehrere Signale im Bereich von  $\delta_{\text{H}} = 0,1$  bis  $\delta_{\text{H}} = 0,7$ , die wahrscheinlich Methylgruppen zuzuordnen sind. Ebenso finden sich viele Signale in dem typischen Bereich für *tert*-Butylgruppen zwischen  $\delta_{\text{H}} = 1,2$  und  $\delta_{\text{H}} = 1,8$ . Außerdem ist ein schwaches Dublett bei  $\delta = 7,76$  mit einer  $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplung von  $572\text{ Hz}$  zu erkennen, welches sich durch den Vergleich mit Literaturdaten<sup>[77]</sup> ähnlicher Verbindungen der weiter unten diskutierten Bis(amido)phosphonsäure zuordnen lässt. Auch das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zeigt eine Vielzahl von Signalen. Diese liegen hauptsächlich im Bereich von  $\delta_{\text{P}} = -10$  bis  $\delta_{\text{P}} = 30$ , der typisch ist für Aminophosphanoxide. Ein weiteres Signal bei  $\delta_{\text{P}} = 90$  lässt sich dem im vorigen Kapitel diskutierten Cyclodiphosphazan **48** zuordnen.<sup>[81]</sup> Da die weißen Kristalle nach diesem NMR-spektroskopischen Befund aus diversen Verbindungen bestehen, wurden sie aus THF umkristallisiert. Beim Verdampfen des Lösungsmittels unter nun nicht mehr inerten Bedingungen bildeten sich farblose Kristalle. Diese konnten als die in Abb. 40 dargestellte Verbindung **49**, bestehend aus einer Bis(amido)phosphonsäure-Komponente und einer Cyclodiphosphazan-Komponente, charakterisiert werden. Es handelt sich hierbei um ein Hydrolyseprodukt des in Kapitel 3.2.1 untersuchten Cyclodiphosphazans **48**.

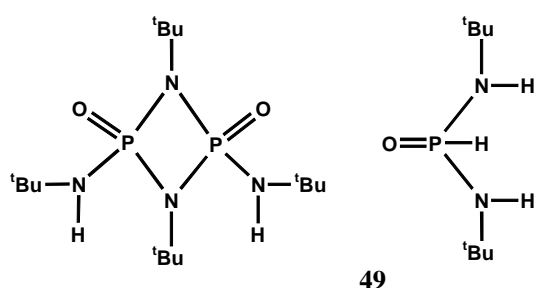


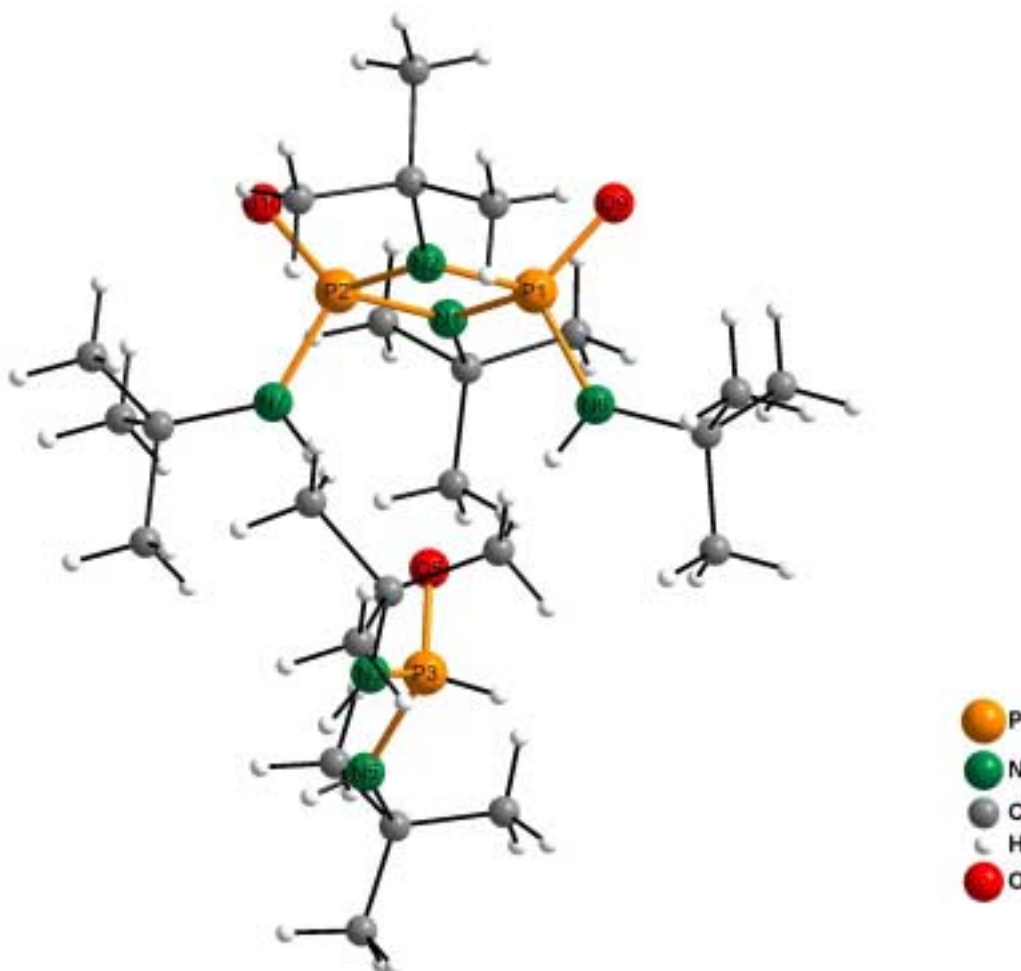
Abb. 40: Einzelkomponenten der Verbindung **49**

Die beiden gezeigten Bestandteile der supramolekularen Verbindung **49** sind im Festkörper über Wasserstoffbrücken miteinander verknüpft. Darauf wird bei der Betrachtung der

Molekülstruktur im nächsten Kapitel näher eingegangen werden. Das Massenspektrum von **49** zeigt eindeutig den Molekülpeak des molekularen Komplexes und die Peaks der beiden Einzelkomponenten als größte Linien im Spektrum.

### 3.2.2.2 Molekülstruktur

Die Verbindung **49** liegt nach dem Umkristallisieren in Form von kleinen farblosen Einkristallen vor, die sich zur Röntgenstrukturanalyse eignen. Die genauen Daten zur Messung sind in Tabelle 17 angegeben. In Abb. 41 ist die Molekülstruktur im Kristall dargestellt. Die wichtigsten Bindungslängen und Bindungswinkel finden sich in Tabelle 18 und Tabelle 19.



**Abb. 41:** Struktur des molekularen Komplexes **49**

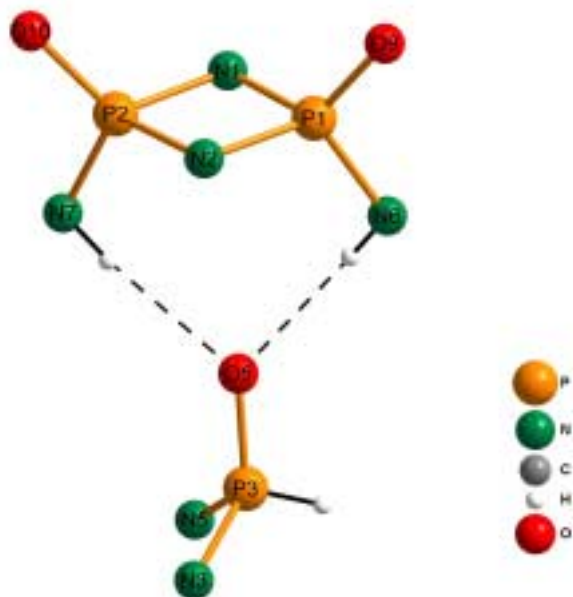
Um die wichtigen Strukturmerkmale dieser Verbindung besser diskutieren zu können, sind in den folgenden Abbildungen die *tert*-Butylgruppen an allen Stickstoffatomen ausgeblendet. In Abb. 42 ist die Anordnung der beiden Bausteine zueinander gezeigt. Die exocyclischen

Stickstoffatome des Bis(*tert*-butylamino)cyclodiphosphazanoxids weisen auf das Sauerstoffatom des Phosphonsäure-Derivats. Diese Anordnung ermöglicht die Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen den beiden Komponenten. Zur Verdeutlichung sind diese als gestrichelte Linien dargestellt. Da die Röntgenstrukturanalyse wenig Aufschluss über die Lage der Wasserstoffatome gibt, wurden diese bei der Verfeinerung der Struktur festgesetzt, mit einem Phosphor-Wasserstoff Abstand von 1,30 Å und einem Stickstoff-Wasserstoff-Abstand von 0,90 Å. Die Wasserstoffbrücken lassen sich demnach nur über die Stickstoff-Sauerstoff-Abstände (N6-O5, N7-O5) und über die Winkel N6-H-O5 bzw. N7-H-O5 diskutieren.

Der Abstand N6-O5 beträgt 2,982 Å und der Abstand N7-O5 3,037 Å. Vergleicht man diese Abstände mit typischen in der Literatur angegebenen wasserstoffverbrückten Stickstoff-Sauerstoff-Abständen, entsprechen sie diesen nahezu exakt. So wurden bei der Verbindung  $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]^+[\text{H}_2\text{PO}_3]^-$  N-H...O Abstände von 3,039 Å, 2,9837 Å, 2,820 Å, 2,8907 Å, 3,005 Å und 2,8714 Å gemessen.<sup>[76]</sup> Bei der in Abb. 44 dargestellten Verbindung  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH})_2\text{P}(\text{O})\text{H}$  **50** werden, je nach Modifikation, die intermolekularen wasserstoffverbrückten Stickstoff-Sauerstoff-Abstände mit 2,929 Å und 2,934 Å, angegeben.<sup>[77]</sup>

Die N-H...O Bindungswinkel der Verbindung **49** liegen mit 143,5° und 163,5° ebenfalls in einem typischen Bereich für Wasserstoffbrücken zwischen Stickstoff- und Sauerstoffatomen.<sup>[76-78]</sup> Der größere der beiden Winkel stimmt außerdem sehr gut mit den Winkeln im oben angeführten Beispiel  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH})_2\text{P}(\text{O})\text{H}$  überein, die je nach Modifikation 161° und 170° bzw. 173° betragen.<sup>[77]</sup> Sowohl die Bindungslängen als auch teilweise die Bindungswinkel der betrachteten Wasserstoffbrücken in Verbindung **49** stimmen sehr gut mit den angegebenen Literaturbeispielen überein.

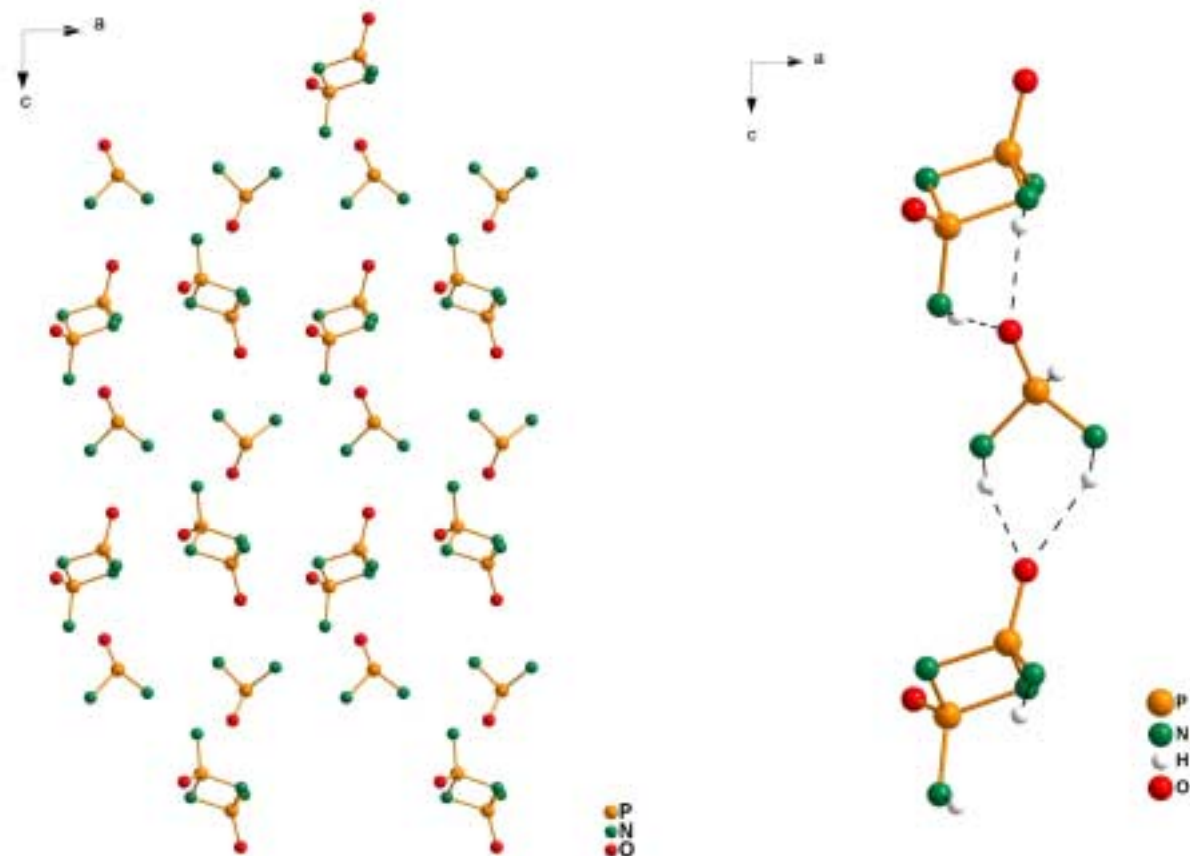




**Abb. 42:** Wasserstoffbrückenbindungen der Verbindung **49**

Betrachtet man die Verbindung **49** in ihrer dreidimensionalen Anordnung im Kristall, so fällt auf, dass neben den diskutierten Wasserstoffbrücken auch Wasserstoffbrücken zu den jeweils nächsten Bausteinen vorhanden sind und so eine Kette von wasserstoffverbrückten Bausteinen entsteht. Im linken Bild der Abb. 43 ist die Anordnung der Verbindung **49** im Kristall mit Blickrichtung entlang der *b*-Achse dargestellt. Die Kohlenstoff- und Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit ausgeblendet. Man erkennt, dass sich Schichten der beiden Bausteine von **49** bilden, die sich entlang der *c*-Achse abwechseln. Im rechten Bild der Abb. 43 ist ein Ausschnitt aus dieser Schichtstruktur vergrößert dargestellt. Hier sind die Wasserstoffatome, die für die Ausbildung der Wasserstoffbrücken relevant sind, mit abgebildet. Die Wasserstoffbrückenbindungen sind als gestrichelte Linien dargestellt. Der obere Teil des Bildes zeigt die bereits diskutierten Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Sauerstoffatom der Bis(amido)phosphonsäure-Komponente und den Wasserstoffatomen der exocyclischen Stickstoffatome der Cyclodiphosphazan-Komponente. Der untere Teil dieses Bildes zeigt die Wasserstoffbrückenbindungen der Wasserstoffatome der Amidogruppen der Phosphonsäure-Komponente zu dem Sauerstoffatom der Cyclodiphosphazan-Komponente des benachbarten molekularen Komplexes. Die Atomabstände der wasserstoffverbrückten Stickstoff- und Sauerstoffatome unterscheiden sich bei diesen beiden beobachteten Formen der Verbrückung kaum. Innerhalb eines molekularen Komplexes betragen die besagten Abstände 2,982 Å und 3,037 Å. Die zum nächsten Komplex sind mit 2,973 Å und 3,022 Å zu diesen im Rahmen der

Standardabweichungen nahezu identisch. Die Kristallstruktur der Verbindung **49** wird demnach nicht aus einzelnen isolierten molekularen Komplexen gebildet, sondern aus Ketten der darin enthaltenen Bausteine, die durch Wasserstoffbrückenbindungen mit einander verknüpft sind. Diese Ketten verlaufen dabei entlang der c-Achse.



**Abb. 43:** Anordnung der Verbindung **49** im Kristall

Ein weiterer interessanter Aspekt dieser Verbindung ist die Lage des Wasserstoffatoms in der Phosphonsäure-Komponente. In den bisher gezeigten Abbildungen der Verbindung **49** ist das Wasserstoffatom der Bis(amido)phosphonsäure an den Phosphor gebunden. Es besteht jedoch die Möglichkeit, dass dieses auch in einer tautomeren Form am Sauerstoffatom gebunden sein kann. In der Literatur sind beide Formen für Diamidophosphonsäuren bekannt. So diskutierten Thomson et al., dass bei der Verbindung Bis(anilino)phosphonsäure **50** prinzipiell die Möglichkeit besteht, in den beiden in Abb. 44 dargestellten Formen zu kristallisieren.<sup>[77]</sup> NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen bei dieser Verbindung eindeutig ein acides an den Phosphor gebundenes Wasserstoffatom. Auch die röntgenographisch ermittelten Bindungslängen und intermolekularen Wasserstoffbrücken zum Sauerstoff belegen, dass diese Substanz entsprechend der Form **II** und nicht entsprechend der Form **I** kristallisiert.

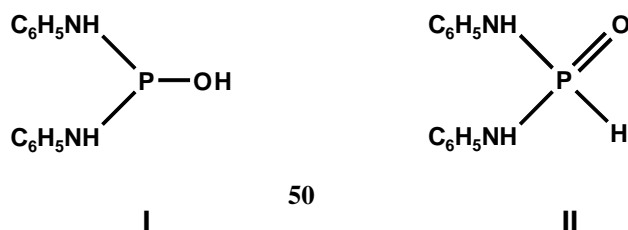


Abb. 44: Tautomere der Bis(anilino)phosphonsäure 50

Auch bei Verbindung **49** trifft man auf das Problem, dass die Röntgenstrukturanalyse wenig Aufschluss über die Lage der Wasserstoffatome gibt. Die Frage, in welcher Form das Phosphonsäure-Derivat vorliegt, wird hauptsächlich über die Phosphor-Sauerstoff Bindungslänge beantwortet. Diese beträgt 1,506(9) Å, was einer üblichen Phosphor-Sauerstoff-Doppelbindung entspricht. Allgemein liegt die Länge solcher Bindungen in einem Bereich von 1,446 Å bis 1,518 Å.<sup>[79]</sup>

Ein ebenso wichtiges Indiz für das Vorliegen des Tautomers **II** der Verbindung **49** im Festkörper ist die Ausbildung der eben diskutierten Wasserstoffbrücken zu dem Sauerstoffatom des Phosphonsäure-Derivats.

Die Cyclodiphosphazan-Komponente der Verbindung **49** stellt die oxidierte Form der in Kapitel 3.2.1 diskutierten Verbindung **48** dar. Die P-N-Bindungslängen im Cyclus sind in der oxidierten Form im Durchschnitt um 0,021 Å kürzer. Dies entspricht den Beobachtungen, die in der Literatur für solche Cyclodiphosphazan-Paare, die durch Oxidation bzw. Reduktion der Phosphoratome ineinander überführbar sind, beschrieben sind.<sup>[7,8,80,81]</sup> Dort wird als Begründung die Tatsache genannt, dass in der oxidierten Form die Delokalisation des einsamen Elektronenpaares am Stickstoff im (PN)<sub>2</sub>-Ring über den Phosphor eine höhere Bedeutung hat.

**Tabelle 17:** Kristalldaten und Angaben zur Einkristallstrukturanalyse der Verbindung **49**

Empirische Formel	$C_{24}H_{59}N_6O_3P_3$
Molekulargewicht	572,68 g/mol
Raumgruppe	$Pn\bar{a}2_1$ (33)
Kristallsystem	orthorhombisch
Gitterkonstanten	$a = 19,652(7) \text{ \AA}$ $b = 17,722(8) \text{ \AA}$ $c = 10,132(8) \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Volumen der Elementarzelle	$3529(3) \text{ \AA}^3$
Zahl der Formeleinheiten	4
Berechnete Dichte	$1,078 \text{ g/cm}^3$
Kristallform	Stäbchen ( $0,3 \times 0,3 \times 0,5 \text{ mm}$ )
Kristallfarbe	farblos
F(000)	1256
Messgerät	Stoe IPDS
Strahlung und Wellenlänge	$MoK_\alpha$ ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ )
Messtemperatur	293(2) K
Bereich von hkl	$-21 < h < 21$ ; $-21 < k < 21$ ; $-12 < l < 12$
Messbereich	$2,30 < \Theta < 25,00$
Anzahl der gemessenen Reflexe	22637
Anzahl der unabhängigen Reflexe	5956
Anzahl der beobachteten Reflexe	2606
Anzahl der verfeinerten Reflexe	5956
Parameter	345
Restraints	6
$R_1$ -Wert [ $F_0^2 < 2\sigma F_0^2$ ] <sup>a</sup>	0,1345
$wR_2$ -Wert (alle Daten) <sup>b</sup>	0,2970

$$^a R_1 = \frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{\sum |F_0|}$$

$$^b wR_2 = \left[ \frac{\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2]}{\sum [wF_0^2]} \right]^{1/2}$$

**Tabelle 18:** Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung **49**

Bindungslängen / Å	
P1 - O9	1,496(9)
P1 - N6	1,667(11)
P1 - N2	1,655(11)
P1 - N1	1,724(11)
P1 - P2	2,507(5)
P2 - O10	1,530(8)
P2 - N7	1,638(12)
P2 - N1	1,718(11)
P2 - N2	1,714(10)
P3 - O5	1,506(9)
P3 - N5	1,626(14)
P3 - N3	1,664(13)
nichtbindende Atomabstände in Wasserstoffbrückenbindungen / Å	
O5 - N6	2,982
O5 - N7	3,037

**Tabelle 19:** Ausgewählte Bindungswinkel der Verbindung **49**

Bindungswinkel / °	
O9 – P1 – N6	110,2(6)
O9 – P1 – N2	115,8(5)
N6 – P1 – N2	115,5(6)
O9 – P1 – N1	120,4(6)
N6 – P1 – N1	107,2(6)
N2 – P1 – N1	86,0(5)
O9 – P1 – P2	130,4(4)
N6 – P1 – P2	119,4(5)
N2 – P1 – P2	42,8(3)
N1 – P1 – P2	43,2(4)
O10 – P2 – N7	111,7(6)
O10 – P2 – N1	118,4(6)
N7 – P2 – N1	108,6(6)
O10 – P2 – N2	119,2(5)
N7 – P2 – N2	111,6(6)
N1 – P2 – N2	84,4(5)
O10 – P2 – P1	131,0(4)
N7 – P2 – P1	117,3(4)
N1 – P2 – P1	43,4(4)
N2 – P2 – P1	41,0(4)
O5 – P3 – N5	117,2(7)
O5 – P3 – N3	117,3(6)
N5 – P3 – N3	102,7(7)
P2 – N1 – P1	93,5(6)
P1 – N2 – P2	96,2(5)

### 3.2.3 Weiterführende Untersuchungen zur Synthese neuartiger

#### Diazaphosphetidine

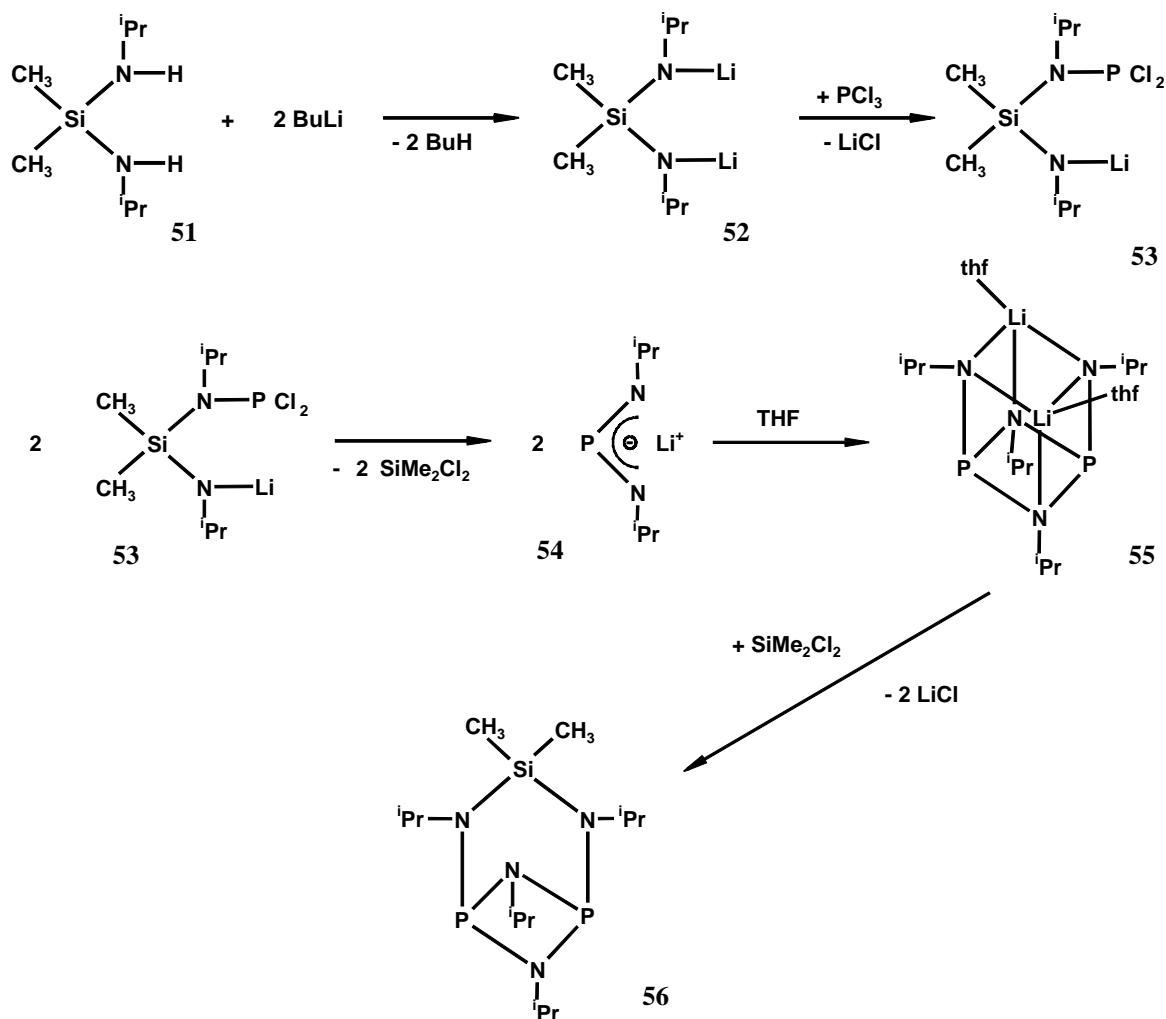
Das in der Einleitung beschriebene Tetraphosphet **9** ist nicht nur das erste synthetisierte gemischtvalente  $1\lambda^5,3\lambda^5$ -Tetraphosphet, sondern auch das bisher einzige. Um weitere  $1\lambda^5,3\lambda^5$ -Tetraphosphete nach dem gleichen Syntheseweg herzustellen, benötigt man zur Verbindung **15** analoge Diazaphosphetidine. Dabei dürfen sich die elektronischen und sterischen Verhältnisse am Phosphor und in dessen Umgebung nicht zu sehr von denen des Diazaphosphetidins **15** unterscheiden, da sonst eine Umsetzung zu einem Tetraphosphet nicht mehr möglich ist.<sup>[21]</sup> Am einfachsten realisiert man dies durch Variation der Substituenten an den Stickstoff- oder Siliciumatomen. Hierbei haben die Substituenten am Stickstoff einen größeren Einfluss auf die Ringphosphoratome als die des Siliciums, so dass die Variation ersterer eine interessantere Veränderung der Eigenschaften des Tetraphosphets erwarten lässt. Ein weiterer interessanter Aspekt bei einer solchen Veränderung des Edukts stellt die prinzipielle Möglichkeit dar, dass neben dem Diphosphan und dem Phosphor-Vierring auch ein Phosphor-Sechsring synthetisiert werden könnte. Um dies zu erreichen, sollten die Stickstoffsubstituenten einen geringeren sterischen Anspruch haben als die bisher verwendeten *tert*-Butylsubstituenten. Es liegt daher nahe, diverse Diazaphosphetidine mit geringerem sterischen Anspruch als das bisher bekannte 1,3-Di-*tert*-butyl-2-chlor-4,4-dimethyl-1,3,2,4-diazaphosphasiletidin **15** zu synthetisieren.

Unter Berücksichtigung der oben genannten Aspekte ist eine naheliegende Synthese die eines 1,3-Di-*iso*-propyl-2-chlor-4,4-dimethyl-1,3,2,4-diazaphosphasiletidins, also der Austausch der *tert*-Butylgruppen am Stickstoff gegen *iso*-Propylgruppen. Hierfür wurde zunächst Dimethyldichlorsilan mit *iso*-Propylamin zu Di(*iso*-propylamino)dimethylsilan (**51**) umgesetzt.<sup>[82]</sup> Die weitere Umsetzung zu dem entsprechenden Diazaphosphetidin sollte analog zur Synthese zu **15** mit  $\text{PCl}_3$  durchgeführt werden.<sup>[83]</sup> Hierzu wurden mehrere Versuche unter Variation der verschiedenen Syntheseparameter durchgeführt, die jedoch alle nicht zum gewünschten Produkt führten. Vielmehr ließen die jeweiligen  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren auf eine große Anzahl unterschiedlicher Produkte schließen. Eine vollständige Trennung und Aufarbeitung der Produkte war nicht möglich. Es gelang jedoch, die Hauptkomponente dieses Produktgemisches durch Sublimation abzutrennen. Sie schied sich in Form von farblosen Kristallen ab und ließ sich als Verbindung  $[(^i\text{PrNP})_2(^i\text{PrN})_2\text{SiMe}_2]$  (**56**) röntgenographisch und spektroskopisch identifizieren. Als weitere Standardanalysemethoden wurden eine

Elementaranalyse durchgeführt und ein Massenspektrum aufgenommen, die beide ebenfalls die angegebene Zusammensetzung bestätigen.

### 3.2.3.1 Reaktionsmechanismus

Während der Synthese wurden keine genaueren Untersuchungen zum Reaktionsmechanismus gemacht. Ein möglicher Syntheseweg ist in Abb. 45 dargestellt.



**Abb. 45:** Möglicher Reaktionsmechanismus zur Bildung der Verbindung **56**

Der vorgeschlagene Mechanismus lässt sich sehr gut dadurch bestätigen, dass bereits ähnliche überbrückte Bis(amino)cyclodiphosphazane nach analogem Schema synthetisiert wurden. So synthetisierten Stahl et al. seit 1999 diverse Verbindungen des Typs **58** aus der Verbindung  $\text{cis}-[(^t\text{BuNP})_2(\text{RNLi}\cdot\text{THF})_2]$  (**57**) durch Reaktion mit ECl<sub>3</sub> (E = P, As, Sb, Bi) (Abb. 46).<sup>[84,85]</sup>



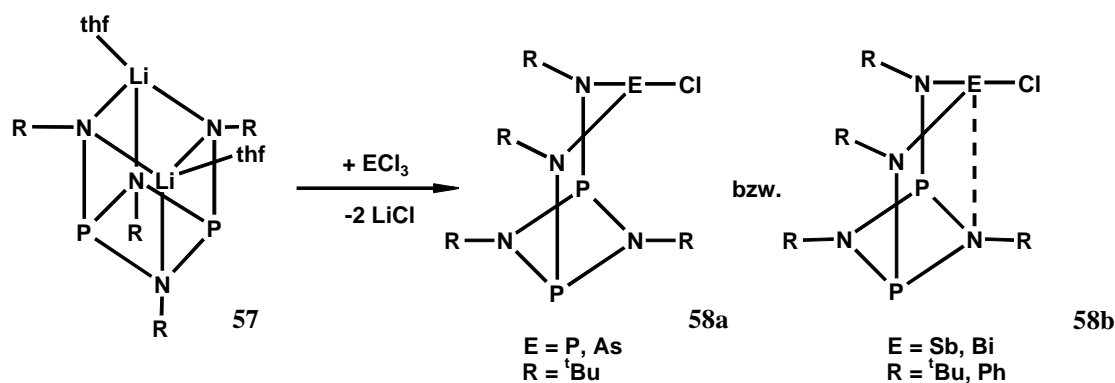


Abb. 46: Reaktionsmechanismus nach Stahl<sup>[4,84]</sup>

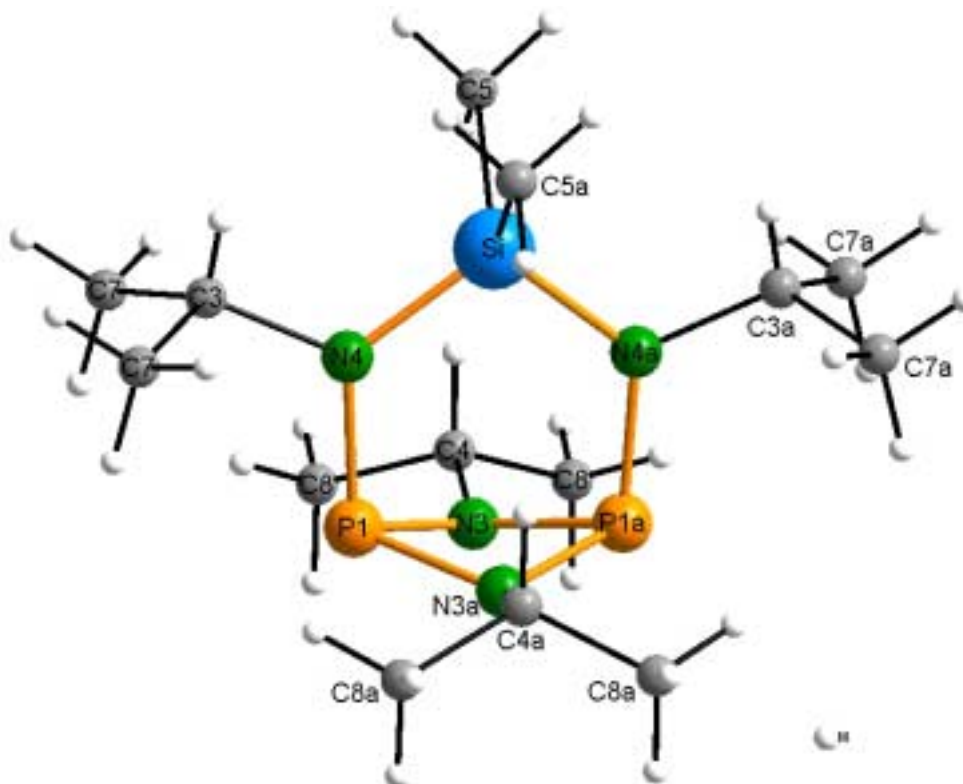
Diese Verbindungsklasse ist erst in den letzten Jahren in das Interesse der Forschung gerückt. In der Literatur finden sich seit dem viele weitere Beispiele für Verbindungen vom Typ **58** mit unterschiedlichen Zentralatomen.<sup>[4,86]</sup> Das Bis(amino)cyclodiphosphazan wird dort als Chelatligand beschrieben, der in der Lage ist, sowohl Übergangsmetalle, als auch Hauptgruppenelemente zu komplexieren. Die Bandbreite der möglichen Hauptgruppenelemente erstreckt sich dabei über Metalle, Metalloide und Nichtmetalle aus nahezu allen Bereichen des Periodensystems. Hierbei kann das Bis(amino)cyclodiphosphazan entsprechend Verbindung **58a** als dihapto- oder entsprechend Verbindung **58b** als trihapto-Chelatligand fungieren. Die Synthese des einzigen bekannten siliciumgebundenen Bis(amino)cyclodiphosphazans gelang Stahl mit der Einführung einer SiCl<sub>2</sub>-Gruppe.<sup>[4]</sup> Die Koordination einer Siliciumorganyl-Gruppe ist hier erstmalig gelungen.

### 3.2.3.2 Molekülstruktur

Das Bis(*iso*-propylamino)cyclodiphosphazan **56** scheidet sich bei oben genannter Reaktion als farblose Blättchen in der Sublime ab. Bei näherer Untersuchung der Kristalle zeigt sich eine Lamellenstruktur, die wahrscheinlich von einer polysynthetischen Verzwilligung herrührt. Trotzdem eignen sich die Kristalle für eine Einkristallstrukturanalyse, deren Ergebnisse im Folgenden beschrieben werden.

Das Cyclodiphosphazan **56** kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe Cmc<sub>2</sub>m (63). Die Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung der Messung bei Raumtemperatur finden sich in Tabelle 20, die der Tieftemperaturmessung in Tabelle 21. Die Ergebnisse der beiden Messungen unterscheiden sich nur minimal, es findet keine Phasenumwandlung statt. Die erhaltene Molekülstruktur ist in Abb. 47 dargestellt. Die wichtigsten Bindungslängen und

Bindungswinkel der Raumtemperaturstruktur von Verbindung **56** sind in Tabelle 22 angegeben.



**Abb. 47:** Molekülstruktur des Cyclodiphosphazans **56**

Das Molekül besitzt im Festkörper  $C_{2v}$ -Symmetrie, im Gegensatz zu dem erwähnten siliciumchloridüberbrückten Bis(amino)cyclodiphosphazan, das eine  $C_s$ -Symmetrie entsprechend Verbindung **58b** besitzt.<sup>[4]</sup> Bei dieser Verbindung sind alle Substituenten der vier Stickstoffatome *tert*-Butylgruppen. Diese zeigen in Lösung im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nur zwei Singulets, was durch eine  $C_{2v}$ -Symmetrie bedingt sein könnte. Wahrscheinlich ist in diesem Fall jedoch ein schnelles Umklappen der  $\text{SiCl}_2$ -Brücke in die beiden äquivalenten  $C_s$ -Symmetrien, was in der Mittlung einer  $C_{2v}$ -Symmetrie gleich kommt. Die  $C_{2v}$ -symmetrische Struktur entspricht einem energetisch nur wenig ungünstigeren Übergangszustand, da sonst die schnelle Fluktuation bei Raumtemperatur, wie sie bei der NMR-Messung zu beobachten ist, nicht stattfinden würde. Auf die energetischen Unterschiede des  $C_{2v}$ -Grundzustandes und eines weiteren möglichen Zustandes in  $C_s$ -Symmetrie der hier synthetisierten Verbindung **56** wird im Kapitel zu den quantenchemischen Betrachtungen noch näher eingegangen werden.

**Tabelle 20:** Kristalldaten und Angaben zur Raumtemperatur-Einkristallstrukturanalyse der Verbindung **56**

Empirische Formel	C <sub>14</sub> H <sub>34</sub> N <sub>4</sub> P <sub>2</sub> Si
Molekulargewicht	348,48 g/mol
Raumgruppe	Cmcm (63)
Kristallsystem	orthorhombisch
Gitterkonstanten	a = 11,327(2) Å b = 11,791(2) Å c = 15,980(3) Å α = β = γ = 90°
Volumen der Elementarzelle	2134,2(7) Å <sup>3</sup>
Zahl der Formeleinheiten	4
Berechnete Dichte	1,078 g/cm <sup>3</sup>
Kristallform	Blättchen (0,4 x 0,3 x 0,1 mm)
Kristallfarbe	farblos
F(000)	752
Messgerät	Stoe IPDS
Strahlung und Wellenlänge	MoK <sub>α</sub> (λ = 0,71073 Å)
Messtemperatur	293(2) K
Bereich von hkl	-13 < h < 13; -14 < k < 14; -19 < l < 19
Messbereich	3,57 < θ < 25,00
Anzahl der gemessenen Reflexe	13553
Anzahl der unabhängigen Reflexe	1024
Anzahl der beobachteten Reflexe	761
Anzahl der verfeinerten Reflexe	1024
Parameter	70
Restraints	3
R <sub>1</sub> -Wert [F <sub>0</sub> <sup>2</sup> < 2σF <sub>0</sub> <sup>2</sup> ] <sup>a</sup>	0,0556
wR <sub>2</sub> -Wert (alle Daten) <sup>b</sup>	0,1071

$$^a R_1 = \frac{\sum |F_0| - |F_c|}{\sum |F_0|}$$

$$^b wR_2 = \left[ \frac{\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2]}{\sum [wF_0^2]} \right]^{1/2}$$

**Tabelle 21:** Kristalldaten und Angaben zur Tieftemperatur-Einkristallstrukturanalyse der Verbindung **56**

Empirische Formel	C <sub>14</sub> H <sub>34</sub> N <sub>4</sub> P <sub>2</sub> Si
Molekulargewicht	348,48 g/mol
Raumgruppe	Cmcm (63)
Kristallsystem	orthorhombisch
Gitterkonstanten	a = 11,327(2) Å b = 11,791(2) Å c = 15,940(3) Å α = β = γ = 90°
Volumen der Elementarzelle	2128,9(7) Å <sup>3</sup>
Zahl der Formeleinheiten	4
Berechnete Dichte	1,081 g/cm <sup>3</sup>
Kristallform	Blättchen (0,4 x 0,3 x 0,1 mm)
Kristallfarbe	farblos
F(000)	752
Messgerät	Stoe IPDS
Strahlung und Wellenlänge	MoK <sub>α</sub> (λ = 0,71073 Å)
Messtemperatur	200 K
Bereich von hkl	-13 < h < 10; -14 < k < 12; -19 < l < 19
Messbereich	2,56 < θ < 25,81
Anzahl der gemessenen Reflexe	5719
Anzahl der unabhängigen Reflexe	1098
Anzahl der beobachteten Reflexe	767
Anzahl der verfeinerten Reflexe	1098
Parameter	70
Restraints	0
R <sub>1</sub> -Wert [F <sub>0</sub> <sup>2</sup> < 2σF <sub>0</sub> <sup>2</sup> ] <sup>a</sup>	0,0542
wR <sub>2</sub> -Wert (alle Daten) <sup>b</sup>	0,1429

$$^a R_1 = \frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{\sum |F_0|}$$

$$^b wR_2 = \left[ \frac{\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2]}{\sum [wF_0^2]} \right]^{1/2}$$

**Tabelle 22:** Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel der Verbindung **56**

Bindungslängen / Å	
P – N4	1,693(3)
P – N3	1,718(2)
P – P	2,558(2)
Si – N4	1,727(4)
Si – C5	1,865(6)
N4 – C3	1,488(7)
N3 – C4	1,463(6)
N3 – P	1,718(2)
C3 – C7	1,498(6)
C4 – C8	1,467(5)
Bindungswinkel / °	
N4 – P – N3	103,35(15)
N3 – P – N3	79,63(17)
N4 – P – P	93,29(13)
N3 – P – P	41,87(8)
N4 – Si – N4	105,7(2)
N4 – Si – C5	111,41(13)
C5 – Si – C5	105,7(4)
C3 – N4 – P	117,5(4)
C3 – N4 – Si	118,6(4)
P – N4 – Si	123,9(2)
C4 – N3 – P	126,17(16)
P – N3 – P	96,26(16)
N4 – C3 – C7	113,2(4)
C7 – C3 – C7	112,7(7)
N3 – C4 – C8	111,6(3)
C8 – C4 – C8	110,6(6)

### 3.2.3.3 Spektroskopische Daten und thermische Eigenschaften

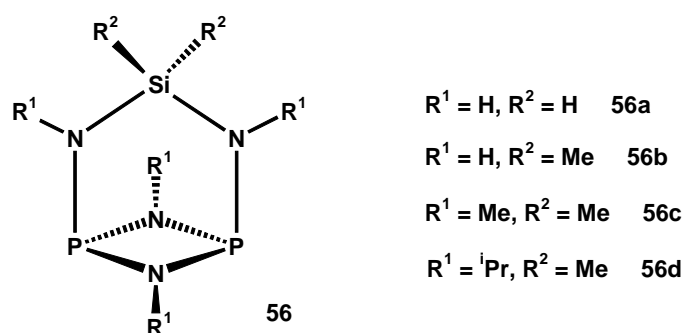
Die Ergebnisse der NMR-Spektroskopie weisen keine Besonderheiten auf und entsprechen voll den zu erwartenden Spektren. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum findet sich ein Signal bei  $\delta_{\text{P}} = 199$  für die beiden chemisch und magnetisch äquivalenten Kerne P1 und P1a. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt ein Singulett für die Wasserstoffatome der Methylgruppen am Silicium, jeweils ein Dublett und ein Septett für die *iso*-Propylgruppen der Chelat-Stickstoffatome N4 und N4a und der Cyclodiphosphazan-Stickstoffatome N3 und N3a. Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zeigt fünf Singuletts für die Atome C3 + C3a, C4 + C4a, C5 + C5a, C7 + C7a und C8 + C8a. Die genauen Daten der Analysen sind im experimentellen Teil dieser Arbeit in Kapitel 4.2.9 angegeben.

Mit Hilfe einer DSC-Messung konnten die thermischen Eigenschaften von Verbindung **56** untersucht werden. Diese Messung sollte zum einen zur Bestimmung des Schmelzpunktes dienen und zum andern Aufschluss über einen möglichen Phasenübergang geben, der von der polysynthetischen Verzwilligung herrühren könnte. Hierzu wurde eine Probe mit einer gleichmäßigen Heiz- bzw. Kühlrate von 5 K/min von  $-50\text{ °C}$  auf  $140\text{ °C}$  aufgeheizt und wieder abgekühlt. Die Kurve der Aufheizphase zeigt nur einen Effekt, der den Schmelzpunkt der Verbindung bei  $110,7\text{ °C}$  angibt. In der Kurve der Abkühlphase ist dieser Effekt zu tieferen Temperaturen verschoben und gibt den Erstarrungspunkt von **56** bei  $88,3\text{ °C}$  an. Der Erstarrungspunkt liegt damit  $22,4\text{ °C}$  unter dem Schmelzpunkt der Probe. Dieses Phänomen bezeichnet man als „unterkühlte Schmelze“. Das System liegt dabei in einem metastabilen Zustand vor, der sich in den thermodynamisch stabileren Gleichgewichtszustand umwandelt, sobald die Erstarrung durch die Bildung von Keimkristallen eingeleitet wird. Diese Hemmung des Phasenübergangs rührt von einer Energieschwelle her, die vor der Umwandlung überwunden werden muss.<sup>[87]</sup>

Dass die DSC-Kurven keine weiteren Effekte aufweisen zeigt, dass in dem gemessenen Temperaturbereich keine Phasenumwandlung stattfindet. Auch in der bereits diskutierten Röntgenstrukturanalyse konnte keine Phasenumwandlung zwischen der Raumtemperatur- und der Tieftemperaturstruktur ermittelt werden. Auch bei höheren Temperaturen ist keine Phasenumwandlung zu erwarten, da bei etwa  $130\text{ °C}$  eine Zersetzung der Probe eintritt. Diverse DSC-Messung zeigten, dass die Verbindung **56** nur bis zu einer Temperatur von ca.  $130\text{ °C}$  stabil ist.

### 3.2.3.4 Quantenchemische Betrachtung

Die nachfolgenden Rechnungen wurden mit der Dichtefunktionaltheorie-Methode auf B3LYP-Niveau mit dem Basissatz 6-31+G\* durchgeführt. Neben der synthetisierten Verbindung **56** wurden auch einige Modellverbindungen mit kleineren Substituenten am Silicium und an den Stickstoffatomen berechnet. So lässt sich der Einfluss des sterischen Anspruchs der Substituenten auf die Geometrie des Molekülgerüsts verfolgen. Besonderes Augenmerk liegt hier auf einer möglichen Veränderung der Symmetrie des Moleküls im Grundzustand. Die betrachteten Modellverbindungen sind in Abb. 48 dargestellt. Hierbei entspricht die Verbindung **56d** der strukturell untersuchten Verbindung **56**.

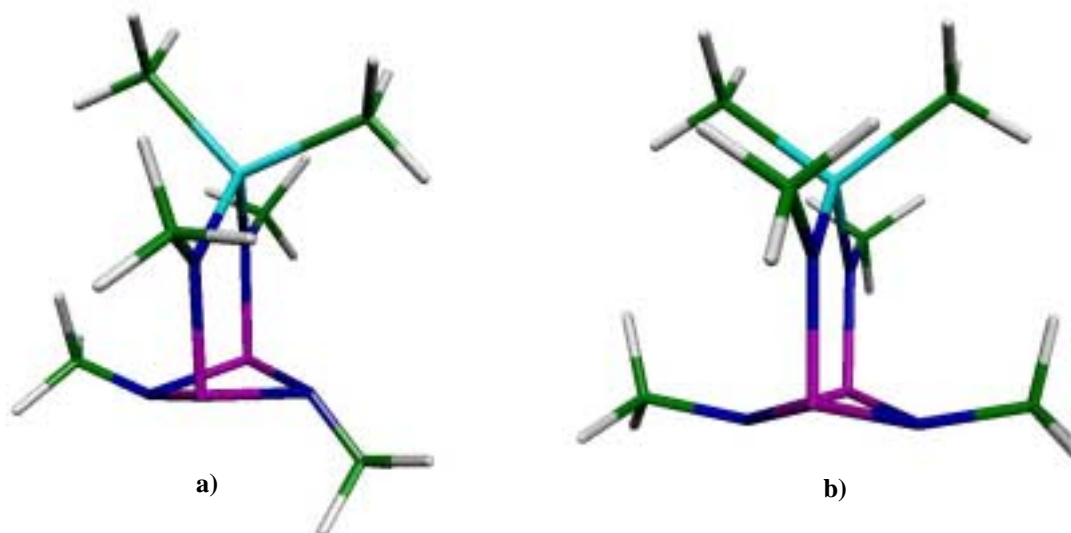


**Abb. 48:** Berechnete Modellverbindungen

Zunächst wurde die Verbindung **56a** genauer untersucht. Sie wurde in den Symmetrien  $C_1$ ,  $C_s$  und  $C_{2v}$  berechnet. Es zeigte sich, dass unabhängig von der vorgegebenen Symmetrie, alle Geometrien der Verbindungen im Verlauf der Geometrieoptimierungen bei einer  $C_{2v}$ -symmetrischen Struktur enden. Diesen Verlauf beobachtet man auch bei einer stark verzerrten Startgeometrie. Hierzu wurden die Substituenten  $R^1$  in verschiedene Richtungen im Raum ausgelenkt. Die Geometrie verändert sich jedoch im Laufe der Optimierung immer hin zu einer der röntgenographisch bestimmten Geometrie ähnlichen Struktur, die in Abb. 47 dargestellt ist. Dort befinden sich die Substituenten an den N3-Stickstoffatomen leicht oberhalb des Cyclodiphosphazanrings und die Substituenten an den N4-Stickstoffatomen in der N4-Si-N4a-Ebene, so dass die N4-Stickstoffatomen trigonal planar umgeben sind. Das berechnete Minimum dieser Verbindung **56a** entspricht damit sowohl hinsichtlich der Symmetrie als auch konformativ der experimentell ermittelten Struktur der Verbindung **56**.

Diese Beobachtung wurde auch bei den Berechnungen der Verbindungen **56b-d** gemacht. Alle diese Modelle wurden in  $C_1$ - und  $C_{2v}$ -Symmetrie und mit unterschiedlichen

Startgeometrien berechnet und haben nach der Optimierung eine der oben beschriebenen Struktur vergleichbare Minimumgeometrie. Als Beispiel hierfür ist in Abb. 49 eine verzerrte  $C_1$ -symmetrische Startgeometrie der Verbindung **56c** und die erhaltene  $C_{2v}$ -symmetrische Geometrie der optimierten Struktur dargestellt. Mit Hilfe von Frequenzrechnungen konnte gezeigt werden, dass es sich bei den erhaltenen Strukturen um lokale Minima auf der Energiehyperfläche handelt.



**Abb. 49:** Verbindung **56c** vor (a) und nach (b) der Geometrieoptimierung

Der Einfluss der Substituenten beschränkt sich demnach auf Geometrieparameter, welche die Symmetrie unbeeinflusst lassen. Beispiele hierfür sind in Tabelle 23 angegeben. Der Diederwinkel N-P-P-N gibt die Abweichung des Cyclodiphosphazanrings von der Planarität ( $180^\circ$ ) an. Die Verkippung der Substituenten an den Stickstoffatomen des Cyclodiphosphazanrings gegen die entsprechende P-P-N-Ebene wird durch den N-P-P-R<sup>1</sup>-Diederwinkel angegeben. Die angegebenen Geometrieparameter ändern sich beim Übergang von Verbindung **56a** zu Verbindung **56b** nur marginal. Dies ist in sofern verständlich, als hier nur die Substituenten am Silicium verändert werden, die keinen großen Einfluss auf das Cyclodiphosphazangerüst haben. Die Abweichung des Cyclodiphosphazanrings von der Planarität nimmt mit zunehmender Größe der Stickstoffsubstituenten leicht ab. Diese Abnahme von der wasserstoffsubstituierten bis hin zur *iso*-propylsubstituierten Verbindung beträgt jedoch nur  $2,4^\circ$  und stellt somit keine bedeutende Veränderung dar. Ähnlich gering fällt die Änderung des Verkippungsgrades der Stickstoffsubstituenten bei zunehmender Substituentengröße aus. Er nimmt hier lediglich um  $3,2^\circ$  zu. Insgesamt ist also der Einfluss der Substituenten auf die Geometrie des Cyclodiphosphazangerüsts sehr gering.



**Tabelle 23:** Ausgewählte Geometrieparameter der Modellverbindungen **56a-d**

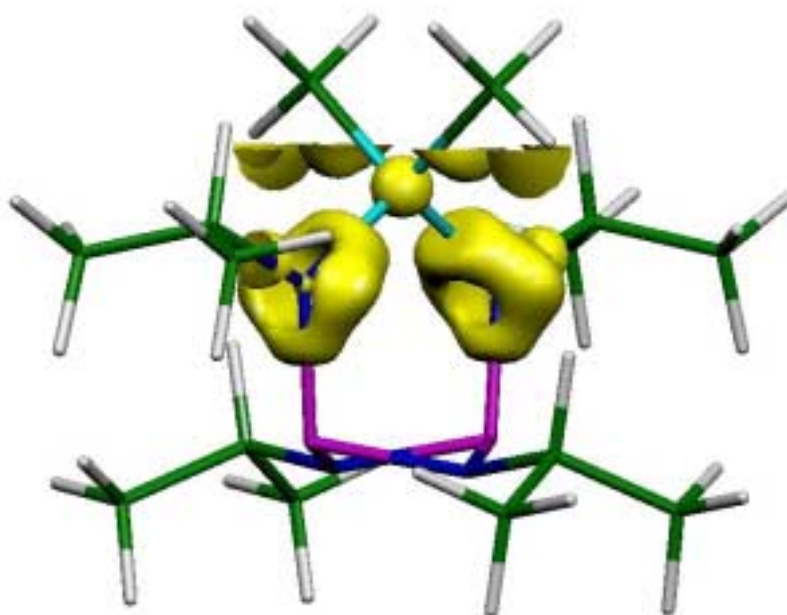
	9a	9b	9c	9d
P-N (endo) / Å	1,76	1,76	1,75	1,76
P-N (exo) / Å	1,74	1,74	1,74	1,75
P-N-P / °	97,0	96,9	96,6	96,7
N-P-N / °	78,9	78,9	79,5	79,6
N-P-P-N / °	147,0	146,3	147,9	148,7
N-P-P-R <sup>1</sup> / °	16,2	16,6	14,8	13,4

Der Einfluss der Substituenten am Stickstoff auf den zentralen (PN)<sub>2</sub>-Ring ist bereits anhand von kristallstrukturchemisch bestimmten Geometriedaten in der Literatur diskutiert worden.<sup>[4]</sup> Dort werden neben den hier eingesetzten Alkylsubstituenten auch Aryl-, Halogen- und Aminosubstituenten betrachtet. Dabei zeigt sich, dass Alkylgruppen immer zu einer Faltung des zentralen Ringes führen, wie es auch hier mittels quantenchemischer Methoden gezeigt werden konnte.

Zum besseren Verständnis der Bindungsverhältnisse im Cyclodiphosphazanring und an den planar umgebenen N<sub>4</sub>-Stickstoffatomen wurde eine ELF (Elektronenlokalisierungsfunktion) der Verbindung **56d** berechnet. Abb. 50 und Abb. 51 zeigen eine Isofläche der ELF in zwei verschiedenen Ansichten. Aus Gründen der Übersicht ist jeweils nur ein Ausschnitt der Isofläche dargestellt, der das Bis(amino)cyclodiphosphazan Grundgerüst einschließt.

In Abb. 50 ist der Cyclodiphosphazanring im unteren Teil des Bildes zu sehen. Gezeigt werden hier die Lokalisierungsbereiche der Stickstoffatome in der Siliciumbrücke. Diese Stickstoffatome weisen die Besonderheit auf, dass sie nicht pyramidal, sondern planar von den drei Bindungspartnern umgeben sind. Bei eingehender Untersuchung der Bindungslokalisierungsbereiche der Stickstoff-Kohlenstoff-, -Silicium und -Phosphor Bindungen zeigt sich, dass diese weitgehend totalsymmetrisch bezüglich der jeweiligen Bindungsachse sind, was auf eine Einfachbindung hinweist.<sup>[38]</sup> Der Lokalisierungsbereich des einsamen Elektronenpaars am Stickstoff ist jeweils oberhalb und unterhalb der Stickstoffbindungsebene mit den Lokalisierungsbereichen der Stickstoff-Silicium und Stickstoff-Phosphor-Bindung verwachsen. Das einsame Elektronenpaar besitzt hier keine stereochemische Aktivität, wie es dem VSEPR-Modell<sup>[88,89]</sup> entsprechen würde. Man spricht dann von einer p-artigen Anordnung des einsamen Elektronenpaares am Stickstoffatom. Dieses Phänomen trifft häufig auf, wenn der Stickstoff durch Ringbildung und/oder aus

sterischen Gründen in die Planarität gezwungen wird. Dies zeigt sich auch bei den in Kapitel 3.1 diskutierten Komplexverbindungen sowie in etwas abgeschwächter Form bei den in diesem Kapitel bereits diskutierten Cyclodiphosphazanen. Dabei hängt die Topologie des Lokalisierungsbereiches des einsamen Elektronenpaares auch vom jeweiligen Bindungspartner ab. Die hier sichtbare ausgeprägte Verwachsung mit den Lokalisierungsbereichen der Bindungen tritt nur bei relativ „weichen“ Bindungspartnern (leichte Verschiebbarkeit der Elektronenwolke) wie Silicium oder Phosphor auf. Sie ist kein Hinweis auf einen möglichen  $\pi$ -Bindungsanteil in den Stickstoff-Phosphor- oder Stickstoff-Silicium-Bindungen, da die Lokalisierungsbereiche dieser Bindungen dann senkrecht zur Bindungsachse verzerrt sein müssten. Außerdem würde eine solche Stärkung der Bindung zur Schwächung der weiteren Bindungen des Bindungspartners führen. Die Silicium-Kohlenstoff-Bindungen müssten demnach verlängert sein. Die kristallstrukturanalytisch bestimmte Bindungslänge liegt aber mit  $1,868(8) \text{ \AA}$  genau in dem Bereich, der mit  $1,865 \pm 0,008 \text{ \AA}$  in der Literatur für Alkyl-Silicium-Einfachbindungen angegeben wird.<sup>[90]</sup>

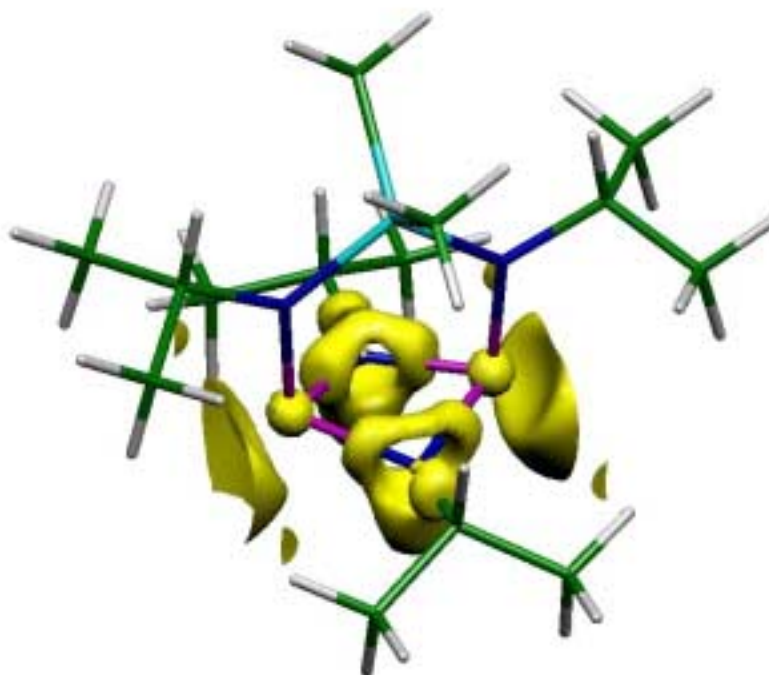


**Abb. 50:** ELF der koordinierenden Stickstoffatome der Verbindung **56d**

Abb. 51 zeigt die Lokalisierungsbereiche im Cyclodiphosphazanring. Auch hier weisen die Lokalisierungsbereiche der P-N-Bindungen wie zu erwarten auf Einfachbindungen hin. Es ist kein  $\pi$ -Bindungsanteil in diesen Bindungen zu beobachten. Die einsamen Elektronenpaare der

Stickstoffatome sind mit den Lokalisierungsbereichen dieser Bindungen oberhalb und unterhalb der Stickstoffbindungsebene verwachsen. In diesem Fall ist die Verschmelzung der Lokalisierungsbereiche jedoch nicht symmetrisch bzgl. der Bindungsebene. Sie ist oberhalb dieser Ebene nur sehr schwach ausgeprägt. Unterhalb der Ebene haben die einsamen Elektronenpaare einen vergleichsweise großen Lokalisierungsbereich. Dies weist auf eine stereochemische Aktivität der einsamen Elektronenpaare der Stickstoffatome hin, die in der bereits diskutierten Verkippung der Substituenten bzgl. der P-N-P-Ebene zum Ausdruck kommt.

Die Lokalisierungsbereiche der einsamen Elektronenpaare der Phosphoratome weisen dagegen keine Verschmelzung mit den Bindungslokalisierungsbereichen auf. Diese Elektronenpaare besetzen eindeutig eine Koordinationsstelle des Phosphors. Da die Lokalisierungsbereiche solcher einsamen Elektronenpaare sehr groß sind, sind sie in Abb. 51 nur teilweise abgebildet.



**Abb. 51:** ELF des Cyclodiphosphazanrings der Verbindung **56d**

In der Literatur finden sich ebenfalls quantenchemische Untersuchungen zu der Verbindungsklasse der Cyclodiphosphazane.<sup>[4,5]</sup> Dort liegt das Hauptaugenmerk meist auf der Frage der Ringkonformation. Dabei wird die Diskussion hauptsächlich über die Betrachtung der Molekülorbitale geführt. Je nach Anordnung der Substituenten kann es zu einer destabilisierenden Wechselwirkung durch Überlappung der Orbitale der Substituenten mit

dem  $\pi^*$ -Orbital des zentralen Rings (HOMO des Moleküls) kommen. Bei Aminosubstituenten kann man diese destabilisierende Wechselwirkung ausschalten, indem man die Aminogruppe so dreht, dass das einsame Elektronenpaar des Stickstoffs senkrecht zum  $\pi^*$ -Orbital des Rings steht. Eine solche Anordnung liegt auch in der hier diskutierten Verbindung **56** vor, was unter anderem ein Grund für die leichte Synthese und die hohe Stabilität dieser Verbindung ist.

Die quantenchemische Betrachtung der Verbindung **56** bestätigt die röntgenographisch bestimmte Molekülstruktur. Zusätzlich bietet sie eine gute Möglichkeit die Bindungsverhältnisse besser zu verstehen. Insbesondere bei cyclischen Systemen unter Einbeziehung einsamer Elektronenpaare ist dies von großem Interesse.

## 4 Experimenteller Teil

### 4.1 Arbeitsmethoden und Analyseverfahren

#### 4.1.1 Ausgangsverbindungen

Die Ausgangsverbindungen für die im Folgenden beschriebenen Synthesen wurden, falls möglich, im Handel bezogen (hauptsächlich bei den Firmen Merck und Acros), andernfalls nach den in Tabelle 24 angegebenen Literaturvorschriften selbst hergestellt.

**Tabelle 24:** Literaturvorschriften

Verbindung	Literatur
Tetrakis(amino)tetraphosphet <b>9</b>	[21]
Tetrakis(amino)diphosphan <b>16</b>	[21]
Pentacarbonyl(tetrahydrofuran)wolfram <b>22</b>	[91]
Tris(trimethylsilyl)phosphan	[92]
2-Chlor-1,3-di- <i>tert</i> -butyl-4,4-dimethyl-1,3,2,4-diazaphosphasiletidin <b>15</b>	[83]
Di( <i>iso</i> -propylamino)dimethylsilan <b>51</b>	[82]

#### 4.1.2 Allgemeine Arbeitstechniken

Sämtliche Arbeitsschritte der folgenden Synthesen wurden in einer Stickstoff-Schutzgasatmosphäre mit Hilfe der Schlenk-Technik an einer modifizierten Stock'schen Vakuumapparatur<sup>[93,94]</sup> durchgeführt. Hierzu wurden alle verwendeten Glasgeräte vor Gebrauch mehrmals evakuiert, ausgeheizt und mit Stickstoff geflutet. Der verwendete Stickstoff wurde mittels BTS-Katalysator desoxygeniert und mit Molekularsieb und Phosphorpentoxid getrocknet. Die Lösungsmittel wurden nach den üblichen Methoden getrocknet und unmittelbar vor der Verwendung frisch destilliert.

#### 4.1.3 NMR-Spektroskopie

Zur Aufnahme der Spektren wurden die Substanzen in den jeweils angegebenen deuterierten Lösungsmitteln gemessen. Die Zugabe eines weiteren internen Standards war daher nicht mehr nötig. Zur Messung der NMR-Spektren wurden folgende Geräte verwendet:

<sup>1</sup> H-NMR-Spektren:	Bruker DRX 500 (500,13 MHz) Bruker DRX 200 (200,13 MHz)
<sup>13</sup> C-NMR-Spektren:	Bruker DRX 500 (125,77 MHz)
<sup>31</sup> P-NMR-Spektren:	Bruker DRX 200 (81,02 MHz)
Spektrensimulation:	WIN-DAISY von Bruker-Franzen Analytik GmbH, 1995

#### 4.1.4 Massenspektrometrie

Abhängig von der zu untersuchenden Substanz wurden verschiedene Methoden zum Aufnehmen eines Massenspektrums verwendet. Es wird bei den jeweiligen Verbindungen angegeben, ob die Daten mittels EI (electron ionisation), FAB (fast atom bombardment) oder MALDI (matrix-assisted laser desorption/ionisation) erhalten wurden. Es hängt unter anderem von der Masse der Substanz ab, welche Methode und welches Gerät zur Aufnahme des Massenspektrums angewendet werden kann. Zur Messung standen folgenden Geräte zur Verfügung:

EI:	Finnigan MAT 8200 (m/z bis 2000) Varian MAT 311 A (m/z bis 1000)
FAB:	Finnigan MAT 8200 (m/z bis 2000)
MALDI:	Bruker Ultraflex TOF (m/z bis 100000)

#### 4.1.5 Elementaranalyse

Die Elementaranalysen für Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff wurden mit dem Gerät Series II Analyser 2400 von Perkin Elmer durchgeführt.

#### 4.1.6 IR- / Raman-Spektroskopie

Die IR-Spektren wurden mit dem Gerät Excalibur FTS 3500 der Firma Digilab aufgenommen. Als Methode wurde die inzwischen standardmäßig eingesetzte ATR-Technik

(Abgeschwächte Total-Reflexion)<sup>[95]</sup> verwendet. Die Aufnahme der Raman-Spektren erfolgte mit dem an dieses Gerät angeschlossenen Zusatz Raman Accessory.

#### 4.1.7 Thermoanalyse (DSC)

Die DSC-Messungen wurden mit einem DSC 30 Gerät der Firma Mettler Toledo durchgeführt.

#### 4.1.8 Thermoanalyse mit Massenkopplung (DSC/TG)

Die DSC/TG-Messungen wurden mit dem Gerät STA 449C der Firma Netzsch GmbH durchgeführt. Daran angeschlossen ist das Massenspektrometer ThermoStar<sup>TM</sup> der Firma Pfeiffer Vacuum. Die verwendete Software QMS 200 ist von der Firma Balzers Instruments.

#### 4.1.9 Röntgenfluoreszenzanalyse

Mit Hilfe einer Messanordnung der Firma Röntgenanalytik Messtechnik GmbH werden die zu untersuchenden Substanzen im Vakuum mit Röntgenstrahlung bestrahlt. Die Proben geben dabei eine für jedes Element charakteristische Fluoreszenzstrahlung ab. So kann jedes Element ab der dritten Periode des Periodensystems in einer Verbindung detektiert werden. Die Aufnahme der Röntgenfluoreszenzspektren wurde mit dem Gerät Eagle II der Firma EDAX durchgeführt.

#### 4.1.10 Kristallstrukturanalyse

Die Kristallstrukturanalyse an Einkristallen erfolgte mit den Diffraktometern IPDS 1 und CCD der Firma Stoe.

## 4.2 Versuchsbeschreibungen

### 4.2.1 Umsetzung von 2-Chlor-1,3-di-*tert*-butyl-4,4-dimethyl-1,3,2,4-diazaphosphasiletidin **15** mit Pentacarbonyl(tetrahydrofuran)wolfram

Man legt 0,43 g (1,61 mmol) des Diazaphosphetidins **15** vor und gibt unter Rühren 22 ml einer 0,073 molaren Pentacarbonyl(tetrahydrofuran)wolfram-Lösung in THF (1,61 mmol) zu. Die Lösung verfärbt sich leicht grünlich. Zur Vervollständigung der Umsetzung wird eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel abgezogen. Übrig bleibt ein dunkler, grüner Feststoff, der neben dem Produkt noch erhebliche Mengen an Wolframhexacarbonyl enthält, wie durch Massenspektrometrie nachgewiesen werden kann. Die Reinigung des Produkts erfolgt durch Sublimation an der Hochvakuumpumpe ( $7 \cdot 10^{-3}$  mbar / Ölbadtemperatur 70° C). Das Produkt **23** scheidet sich als gelber Niederschlag ab.

**Ausbeute:** 0,47 g (0,80 mmol) an **23** (49,5% d. Th.)

**DSC/TG:** Schmelzpunkt: 78,2 °C  
Zersetzungspunkt: 154,1 °C

**NMR-Spektroskopie:** Kristalle von **23** in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, T = 293 K

**<sup>1</sup>H-NMR:**

$\delta$	Multiplizität	$^4J_{\text{HP}}$ [Hz]	Zuordnung
0,24	s		SiCH <sub>3</sub> , 3H
0,27	s		SiCH <sub>3</sub> , 3H
1,35	d	1	NC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , 18H



**$^{13}\text{C}$ -NMR (C-H-entkoppelt):**

$\delta$	Multiplizität	$^3J_{\text{CP}}$ [Hz]	Zuordnung
5,0	s		SiCH <sub>3</sub>
7,4	s		SiCH <sub>3</sub>
31,9	d	6,1	NC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
54,8	s		NC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
191,1	s		cis-CO
197,8	s		trans-CO
197,9	s		trans-CO

 **$^{31}\text{P}$ -NMR (P-H-entkoppelt):**

$\delta$	Multiplizität	$^1J_{\text{PW}}$ [Hz]
134,1	s	357,4

**Röntgenfluoreszenz:** Phosphor, Silicium, Chlor, Wolfram

**IR-Spektroskopie:** Kristalle von **23** (ATR, Andruck 2,5)

$$\nu_{\text{CO}} = 2074 \text{ cm}^{-1} (\text{s}), 1981 \text{ cm}^{-1} (\text{w}), 1912 \text{ cm}^{-1} (\text{vs})$$

**Elementaranalyse:** Kristalle von **23**

	<b>C</b> [%]	<b>H</b> [%]	<b>N</b> [%]
berechnet	30,50	4,09	4,74
gefunden	31,32	4,32	4,83

**Massenspektrometrie:** Pulver von **23** (EI, MAT 311A)

Fragment	Summenformel	Masse	m/z	Intensität
[M] <sup>+</sup>	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O <sub>5</sub> N <sub>2</sub> CIPSiW	590	588,8	0,7
[M-Cl] <sup>+</sup>	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O <sub>5</sub> N <sub>2</sub> PSiW	555	553,8	1,4
[M-3CO] <sup>+</sup>	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> CIPSiW	506	505,0	0,7
[M-5CO] <sup>+</sup>	C <sub>10</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> CIPSiW	450	451,0	1,3
[M-5CO- <sup>t</sup> Bu] <sup>+</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> N <sub>2</sub> CIPSiW	393	392,0	0,7
[M-5CO- <sup>t</sup> Bu-Me] <sup>+</sup>	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> CIPSiW	378	378,0	1,2
[M-5CO-2 <sup>t</sup> Bu] <sup>+</sup>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> CIPSiW	336	335,4	1,4
[M-W(CO) <sub>5</sub> ] <sup>+</sup>	C <sub>10</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> CIPSi	266	267,1	1,6
[M-Cl-W(CO) <sub>5</sub> ] <sup>+</sup>	C <sub>10</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> PSi	231	231,4	100
[M- <sup>t</sup> Bu-Cl-W(CO) <sub>5</sub> ] <sup>+</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> N <sub>2</sub> PSi	174	175,2	8,6
[M- <sup>t</sup> Bu-Me-Cl-W(CO) <sub>5</sub> ] <sup>+</sup>	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> PSi	159	159,1	1,1
[M-2 <sup>t</sup> Bu-Cl-W(CO) <sub>5</sub> ] <sup>+</sup>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> PSi	117	119,1	23,9
<sup>t</sup> Bu	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	57	57,1	13,6
<sup>t</sup> Bu-Me	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	42	41,2	9,7

#### 4.2.2 Umsetzung des $1\lambda^5,3\lambda^5$ -Tetrakis(amino)tetraphosphets **9** mit Pentacarbonyl(tetrahydrofuran)wolfram im Verhältnis 1:1

Man legt 25,9 mg (0,049 mmol) des Tetraphosphets **9** in 5 ml Benzol vor und gibt mit 0,067 mmol einen leichten Überschuss an  $W(CO)_5thf$ -Lösung in THF zu. Um die Reaktion zu vervollständigen, wird über Nacht gerührt. Nach zwei Tagen bei 8 °C fallen orange Kristalle des Komplexes **44** aus. Durch Einengen der Mutterlauge auf die Hälfte des Lösungsmittelvolumens erhält man weitere Kristalle der Verbindung **44**.

**Ausbeute:** 26 mg (0,031 mmol) an **44** (62 % d. Th.)

**DSC/TG:** Schmelzpunkt: 66,3 °C  
Zersetzungspunkt: 164,7 °C

**NMR-Spektroskopie:** Kristalle von **44** in  $C_6D_6$ , T = 293 K

**$^1H$ -NMR:**

$\delta$	Multiplizität	Zuordnung
0,52	s	SiCH $\underline{H}$ <sub>3</sub> , 6H
0,53	s	SiCH $\underline{H}$ <sub>3</sub> , 6H
1,65	s	NC(CH $\underline{H}$ <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , 36H

**$^{13}C$ -NMR (C-H-entkoppelt):**

$\delta$	Multiplizität	Zuordnung
29,9	s	$\underline{C}$ (CH $\underline{H}$ <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>

**$^{31}P$ -NMR (P-H-entkoppelt):**

$\delta$	Multiplizität	Zuordnung
17,4	m	P $\underline{x}$
66,0	m	2 P $\underline{A}$
68,2	m	P $\underline{B}$

**Röntgenfluoreszenzanalyse:** Phosphor, Silicium, Wolfram

**IR-Spektroskopie:** Kristalle von **44** (ATR, Andruck 1,5)

$$\nu_{\text{CO}} = 2064 \text{ cm}^{-1} \text{ (s)}, 1981 \text{ cm}^{-1} \text{ (w)}, 1927 \text{ cm}^{-1} \text{ (vs)}, 1896 \text{ cm}^{-1} \text{ (vs)}$$

**Raman-Spektroskopie:** Kristalle von **44** (420 mW)

$$\nu_{\text{CO}} = 2064 \text{ cm}^{-1} \text{ (s)}, 1970 \text{ cm}^{-1} \text{ (vs)}, 1943 \text{ cm}^{-1} \text{ (w)}, 1882 \text{ cm}^{-1} \text{ (vs)}$$

**Elementaranalyse:** Kristalle von **44**

	C [%]	H [%]	N [%]
berechnet	37,89	5,79	6,31
gefunden	36,72	5,94	5,53

**Massenspektrometrie:** Kristalle von **44** (FAB, MAT 8200)

Fragment	Summenformel	Masse	m/z	Intensität
[M] <sup>+</sup>	C <sub>25</sub> H <sub>48</sub> O <sub>5</sub> N <sub>4</sub> P <sub>4</sub> Si <sub>2</sub> W	848	847,7	3,1
[M-CO] <sup>+</sup>	C <sub>24</sub> H <sub>48</sub> O <sub>4</sub> N <sub>4</sub> P <sub>4</sub> Si <sub>2</sub> W	820	819,8	3,3
[M-2CO-3 <sup>t</sup> Bu] <sup>+</sup>	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> O <sub>5</sub> N <sub>4</sub> P <sub>4</sub> Si <sub>2</sub> W	621	620,9	2,5
[M-5CO-P-Si-3Me-2 <sup>t</sup> Bu] <sup>+</sup>	C <sub>9</sub> H <sub>21</sub> N <sub>4</sub> P <sub>3</sub> SiW	490	489,9	4,3
[M-5CO-2P-N-Si-2Me-2 <sup>t</sup> Bu] <sup>+</sup>	C <sub>10</sub> H <sub>24</sub> N <sub>3</sub> P <sub>2</sub> SiW	460	460,0	8,9
[M-5CO-W-N-P-Si-2Me-2 <sup>t</sup> Bu] <sup>+</sup>	C <sub>10</sub> H <sub>24</sub> N <sub>3</sub> P <sub>3</sub> Si	307	307,0	74,8
[M-5CO-W-3P-2N-Si-2Me-2 <sup>t</sup> Bu] <sup>+</sup>	C <sub>10</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> PSi	231	231,0	100,0
[M-5CO-W-3P-2N-Si-3Me-2 <sup>t</sup> Bu] <sup>+</sup>	C <sub>9</sub> H <sub>21</sub> N <sub>2</sub> P <sub>1</sub> Si	216	216,0	7,0

### 4.2.3 Umsetzung des $1\lambda^5,3\lambda^5$ -Tetrakis(amino)tetraphosphets **9** mit Pentacarbonyl(tetrahydrofuran)wolfram im Verhältnis 2:1

Zu einer Lösung von Tetraphosphet **9** in Benzol gibt man einen großen Überschuss (mehr als die doppelte molare Menge) an Pentacarbonyl(tetrahydrofuran)wolfram-Lösung in THF und rührt die Lösung für mehrere Stunden bei Raumtemperatur. Nach fünf Wochen bei 6 °C fallen in der Lösung kleine gelb-orange Kristalle der Verbindung **46** aus.

**Ausbeute:** nicht bestimmt

**Röntgenfluoreszenzanalyse:** Phosphor, Silicium, Wolfram

**IR-Spektroskopie:** Kristalle von **46** (ATR, Andruck 1,5)

$\nu_{\text{CO}} = 2060 \text{ cm}^{-1}$  (s),  $1978 \text{ cm}^{-1}$  (w),  $1933 \text{ cm}^{-1}$  (sh),  $1911 \text{ cm}^{-1}$  (vs),  
 $1888 \text{ cm}^{-1}$  (vs),  $1858 \text{ cm}^{-1}$  (sh)

**Elementaranalyse:** Kristalle von **46**

	<b>C</b> [%]	<b>H</b> [%]	<b>N</b> [%]
berechnet	30,73	4,13	4,78
gefunden	31,26	4,77	3,98

**Massenspektrometrie:** Kristalle von **46** (EI, T = 400 °C, MAT 8200)

Fragment	Summenformel	Masse	m/z	Intensität
$[M-2W(CO)_5]^+$	$C_{20}H_{48}N_4P_4Si_2$	524	524,2	10,0
$[M-2W(CO)_5-2^tBu-2Me-2N-3P-Si]^+$	$C_{10}H_{24}N_2PSi$	231	231,1	100,0
$[M-2W(CO)_5-3^tBu-2Me-N-3P-Si]^+$	$C_6H_{15}N_2PSi$	174	175,1	25,0
$[M-2W(CO)_5-4^tBu-2Me-N-3P-Si]^+$	$C_2H_6N_2PSi$	117	119,0	63,0
PPN	$P_2N$	76	77,0	9,3

**Massenspektrometrie:** Kristalle von **46** (MALDI)

Fragment	Summenformel	Masse	m/z	Intensität
$[M-^tBu-4Me-CO]^+$	$C_{21}H_{27}O_9N_4P_4Si_2W_2$	1027	1023,3	100,0
$[M-2^tBu-3Me-N]^+$	$C_{19}H_{21}O_{10}N_3P_4Si_2W_2$	999	999,2	17,8
$[M-7CO]^+$	$C_{23}H_{48}O_3N_4P_4Si_2W_2$	976	975,6	10,4
$[M-3^tBu-3Me-N]^+$	$C_{15}H_{12}O_{10}N_3P_4Si_2W_2$	942	941,3	26,7
$[M-W(CO)_5-CO]^+$	$C_{24}H_{48}O_4N_4P_4Si_2W$	820	822,3	13,8

#### 4.2.4 Umsetzung des Pentacarbonyl(diazaphosphetidin)wolfram-Komplexes **23** mit Lithium

Man gibt 11 g (1,5 mmol) kleingeschnittenes elementares Lithium zu einer Lösung von 0,8 g (1,35 mmol) Pentacarbonyl(diazaphosphetidin)wolfram **23** in 20 ml THF und rührt 4 Stunden bei 50 °C. Eine Aufarbeitung der Reaktionslösung ist nicht möglich, da sich die entstehenden Produkte beim Entfernen des Lösungsmittels zersetzen. Das Hauptprodukt kann nicht isoliert werden. Die Umsetzung wird lediglich durch ein  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung charakterisiert.

**NMR-Spektroskopie:** Reaktionslösung der Umsetzung in THF, T = 293 K

$^{31}\text{P}$ -NMR (P-H-entkoppelt):

$\delta$	Multiplizität	$^1J_{\text{PW}}$ [Hz]	Zuordnung
245	s		Nebenprodukt
207	s		<b>15</b>
190	s	174	Nebenprodukt
134	s	356	<b>23</b>
122	s		Nebenprodukt
110	s		Nebenprodukt
98	s		Nebenprodukt
86	s		Nebenprodukt
87	s	288	Hauptprodukt
3	s		Zerfallsprodukt

#### 4.2.5 Umsetzung von Pentacarbonyl(tetrahydrofuran)wolfram mit Tris(trimethylsilyl)phosphan

Man gibt 0,408 g (1,632 mmol) Tris(trimethylsilyl)phosphan zu einer Lösung von 1,775 mmol Pentacarbonyl(tetrahydrofuran)wolfram in 25 ml THF. Die Reaktionslösung wird mehrere Stunden bei 45 °C gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man einen braunen Feststoff, der neben nichtkristallinem Material auch einige Wolframhexacarbonylkristalle enthält. Da die Reaktionslösung und der braune Feststoff ein durch einen Lösungsmitt-Effekt bedingtes unterschiedliches  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum aufweisen, werden beide getrennt charakterisiert.

**NMR-Spektroskopie:** Reaktionsprodukte, T = 293 K

$^{31}\text{P}$ -NMR (P-H-entkoppelt) Reaktionslösung in THF

$\delta$	Multiplizität	$^1J_{\text{PW}}$ [Hz]	Zuordnung
-179	s	206	Nebenprodukt
-185	s	215	Hauptprodukt

$^{31}\text{P}$ -NMR (P-H-entkoppelt) Feststoff in  $\text{CDCl}_3$

$\delta$	Multiplizität	$^1J_{\text{PW}}$ [Hz]	Zuordnung
-172	s		Nebenprodukt
-178	s	215	Hauptprodukt

**IR-Spektroskopie:** Reaktionslösung (ATR)

$$\nu_{\text{CO}} = 2077 \text{ cm}^{-1} (\text{w}), 1975 \text{ cm}^{-1} (\text{s}), 1942 \text{ cm}^{-1} (\text{m}), 1926 \text{ cm}^{-1} (\text{m})$$



**Massenspektrometrie:** Feststoff (EI, Pt = 80 °C)

Fragment	Summenformel	Masse	m/z	Intensität
W(CO) <sub>6</sub>	C <sub>6</sub> O <sub>6</sub> W	352	351,9	49,18
W(CO) <sub>5</sub>	C <sub>5</sub> O <sub>5</sub> W	324	325,9	9,49
W(CO) <sub>4</sub>	C <sub>4</sub> O <sub>4</sub> W	296	297,9	53,73
W(CO) <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> O <sub>3</sub> W	268	269,9	100,00
W(CO) <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> O <sub>2</sub> W	240	241,9	37,52
W(CO) <sub>1</sub>	COW	212	213,9	25,85
W	W	184	185,9	13,94
P(SiMe <sub>3</sub> )(SiMe <sub>2</sub> )	C <sub>5</sub> H <sub>15</sub> PSi <sub>2</sub>	162	163,0	2,11
P(SiMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>12</sub> PSi <sub>2</sub>	147	147,0	4,05
P(SiMe <sub>3</sub> )Me <sub>2</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>15</sub> PSi	134	135,0	8,06
P(SiMe <sub>3</sub> )Me	C <sub>4</sub> H <sub>12</sub> PSi	119	121,0	8,16
PSiMe <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>9</sub> PSi	104	105,9	3,98
SiMe <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>9</sub> Si	73	71,0	4,45
SiMe	CH <sub>3</sub> Si	43	42,0	9,34

#### 4.2.6 Umsetzung des Pentacarbonyl(diazaphosphetidin)wolfram-Komplexes **23** mit Tris(trimethylsilyl)phosphan

Man gibt 0,273 g (1,092 mmol) Tris(trimethylsilyl)phosphan zu einer Lösung von 0,398 g (0,673 mmol) Pentacarbonyl(diazaphosphetidin)wolfram **23** in 10 ml THF und rührt 6 Stunden bei 45 °C. Es entstehen diverse Produkte, die sich nicht isolieren lassen. Die Charakterisierung der Umsetzung erfolgt ausschließlich über <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie.

**NMR-Spektroskopie:** Reaktionsprodukte in THF, T = 293 K**<sup>31</sup>P-NMR** (P-H-entkoppelt):

$\delta$	Multiplizität	$^1J_{PP}$ [Hz]	$^1J_{PW}$ [Hz]	Zuordnung
176	d	315		<b>A</b>
144	s			Nebenprodukt
134	s		355	<b>23</b>
123	d	220		<b>B</b>
118	d	206		<b>C</b>
109	d	142		<b>D</b>
107	s			Nebenprodukt
100	d	167		<b>E</b>
100	s			Nebenprodukt
96	d	142		<b>D</b>
86	s		286	Hauptprodukt der Umsetzung von <b>23</b> mit Lithium
77	d	446		<b>F</b>
-1	s			Nebenprodukt
-9	s			Nebenprodukt
-25	s			Nebenprodukt
-47	d	206		<b>C</b>
-87	d	220		<b>B</b>
-104	d	315	171	<b>A</b>
-142	d	445		<b>F</b>
-167	d	35 ( $^2J$ )	177, 250	<b>G</b>
-179	s		205	Produkte der Umsetzung von PTms <sub>3</sub> mit W(CO) <sub>5</sub> thf
-185	s		211	
-236	s			
-244	s			
-251	s			PTms <sub>3</sub>

### 4.2.7 Thermolyse des Tetrakis(amino)diphosphans **16**

Das als gelbes Öl vorliegende Diphosphan **16** wird bei  $4 \cdot 10^{-3}$  mbar mehrere Stunden auf 130 °C erhitzt. Dabei wandelt es sich in ein gelbes, sehr zähes Wachs um. Man löst diese Substanz in THF und kühlt diese Lösung auf -20 °C. In der Kälte fallen nach mehreren Monaten farblose Kristalle der Verbindung **48** aus.

**Ausbeute:** nicht bestimmt

**Röntgenfluoreszenzanalyse:** Phosphor

**Massenspektrometrie:** Kristalle von **48** (EI, MAT 311 A)

Fragment	Summenformel	Masse	m/z	Intensität
$[M]^+$	$C_{16}H_{38}N_4P_2$	348	348,5	24,6
$[M-{}^t\text{Bu-N}]^+$	$C_{12}H_{29}N_3P_2$	277	276,5	100,0
$[M-2{}^t\text{Bu-N}]^+$	$C_8H_{20}N_3P_2$	220	220,3	10,5
$[M-3{}^t\text{Bu-N}]^+$	$C_4H_9N_3P_2$	163	164,2	13,6
$[M-4{}^t\text{Bu-N}]^+$	$H_2N_3P_2$	106	108,0	21,5
${}^t\text{Bu}$	$C_4H_9$	57	57,1	29,6

4.2.8 Hydrolyse des Tetrakis(amino)diphosphans **16**

Das Diphosphan **16** wird bei einer Temperatur von 140 °C im Vakuum sublimiert ( $10^{-3}$  mbar). In der Sublimierkammer bilden sich farblose Kristalle, die in wenig THF gelöst werden. Bei dem langsamen Verdampfen des Lösungsmittels unter nicht mehr inerten Bedingungen bilden sich farblose Kristalle der Verbindung **49**.

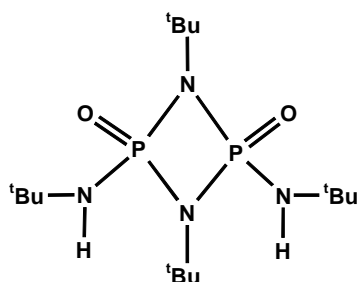
**Ausbeute:** nicht bestimmt

**Röntgenfluoreszenzanalyse:** Phosphor

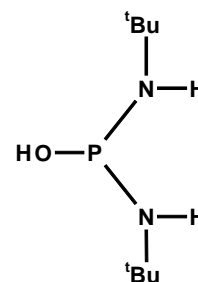
**Massenspektrometrie:** Kristalle von **49** (FAB, MAT 8200)

Fragment	Summenformel	Masse	m/z	Intensität
$[M]^+$	$C_{24}H_{59}O_3N_6P_3$	572	573,2	3,4
$[M-2^tBu-4H]^+$	$C_{16}H_{39}O_3N_6P_3$	454	454,1	13,5
$[M_A]^+$	$C_{16}H_{38}O_2N_4P_2$	380	381,2	100,0
$[M_A-^tBu]^+$	$C_{12}H_{29}O_2N_4P_2$	323	325,1	29,1
$[M_A-2^tBu-2H]^+$	$C_8H_{18}O_2N_4P_2$	264	264,1	30,0
$[M_B]^+$	$C_8H_{21}ON_2P$	192	193,1	80,8
$[M_B-^tBu]^+$	$C_4H_{12}ON_2P$	135	137,0	31,5
$^tBu$	$C_4H_9$	57	57,0	51,5

Teilfragment A:



Teilfragment B:



#### 4.2.9 Umsetzung von Di(*iso*-propylamino)dimethylsilan **51** mit Phosphortrichlorid

Zu einer Lösung von 9,8 g (56,2 mmol) Di(*iso*-propylamino)dimethylsilan **51** in 80 ml Toluol tropft man langsam 70 ml einer 1,6 M Butyllithium-Lösung (112 mmol) in Hexan. Zur Vervollständigung der Reaktion kocht man 5 Stunden unter Rückfluss. Nach dem Abkühlen wird diese Lösung bei -80 °C sehr langsam zu einer Lösung von 4,9 ml (56,1 mmol)  $\text{PCl}_3$  in 150 ml Diethylether getropft, wobei Lithiumchlorid als weißer Feststoff ausfällt. Man lässt die Reaktionslösung langsam auftauen. Das Lösungsmittel und das überschüssige  $\text{PCl}_3$  werden abgezogen. Die Reaktionslösung wird mit 20 ml Hexan aufgenommen und das ausgefallene Lithiumchlorid über eine Inertgasfritte abfiltriert. Anschließend spült man mehrmals mit wenigen Millilitern Hexan nach. Das Hexan wird vollständig an der Pumpe abgezogen. Durch Sublimation des zähflüssigen gelben Rückstandes bei  $5,8 - 9,8 \cdot 10^{-3}$  mbar und 105 °C erhält man farblose Kristalle der Verbindung **56**.

**Ausbeute:** 2,54 g (7,294 mmol) an **56** (26 % d. Th.)

**DSC:** Schmelzpunkt: 110,7 °C  
Zersetzungstemperatur: 130 °C

**NMR-Spektroskopie:** Kristalle von **56** in  $\text{C}_6\text{D}_6$ , T = 293 K

**$^1\text{H}$ -NMR:**

$\delta$	Multiplizität	$J$ [Hz]	Zuordnung
0,32	s		$\text{SiCH}_3$ , 6H
1,30	d	5,9	$\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$ , 2H
1,37	d	6,6	$\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$ , 2H
3,26	m	5,9	$\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$ , 12H
3,27	m	6,6	$\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$ , 12H

**<sup>13</sup>C-NMR (C-H-entkoppelt):**

$\delta$	Zuordnung
0,4	Si <u>C</u> H <sub>3</sub>
22,7	NCH( <u>C</u> H <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
26,3	NCH( <u>C</u> H <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
43,3	N <u>C</u> H(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
46,8	N <u>C</u> H(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>

**<sup>31</sup>P-NMR (P-H-entkoppelt):**

$\delta$	Zuordnung
199,1	<i>cyclo</i> -(PN) <sub>2</sub>

**Röntgenfluoreszenzanalyse: Phosphor, Silicium****IR-Spektroskopie: Kristalle von 56 (ATR, Andruck2,5) / cm<sup>-1</sup>**

2964 (vs), 2930 (m), 2869 (w), 2840 (w), 2724 (w), 2621 (w), 2563 (w)	C-H-Valenzschwingungen
1459, 1379, 1361, 1333, 1252, 1176, 1128, 1006, 899, 860, 822, 771, 675, 633, 595	Fingerprintbereich: C-H-Deformationsschwingungen, Gerüstschwingungen, Ober- und Kombinationsschwingungen

**Raman-Spektroskopie: Kristalle von 56 (1871 mW, 17000 mA) / cm<sup>-1</sup>**

2964 vs, 2932 s, 2896 vs, 2871 w, 2840 w	C-H-Valenzschwingungen
1448, 1330, 1125, 853, 675, 633, 533, 433, 373 275, 244, 189	Fingerprintbereich: C-H-Deformationsschwingungen, Gerüstschwingungen, Ober- und Kombinationsschwingungen

**Elementaranalyse:** Kristalle von **56**

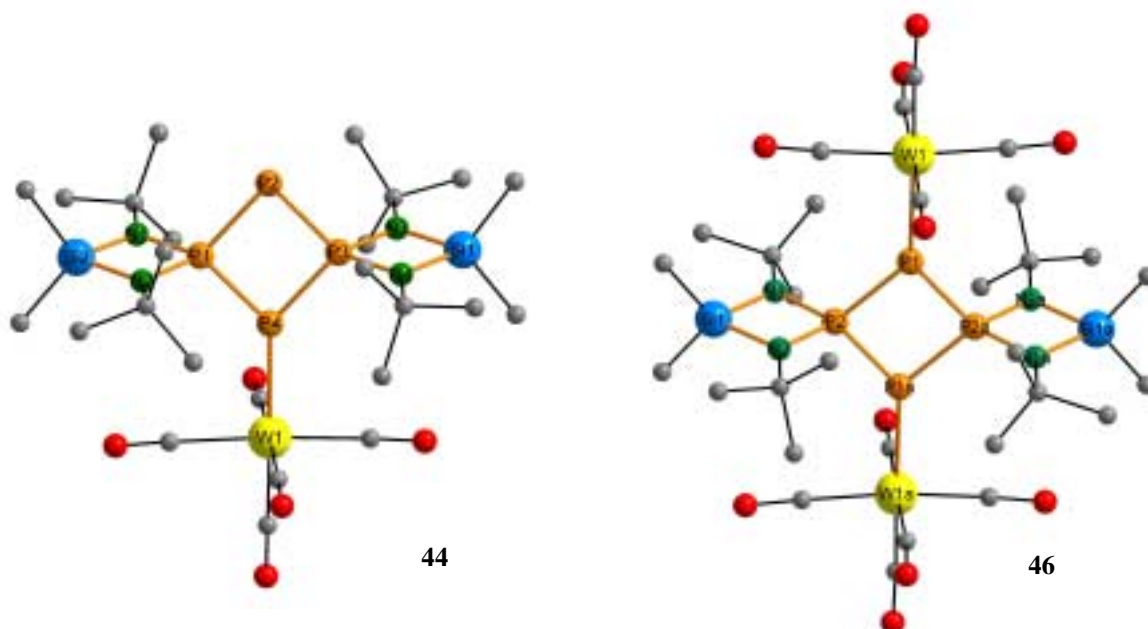
	<b>C</b> [%]	<b>H</b> [%]	<b>N</b> [%]
berechnet	48,25	9,83	16,08
gefunden	48,50	9,99	15,80

**Massenspektrometrie:** Kristalle von **56** (EI, MAT 311A)

Fragment	Summenformel	Masse	m/z	Intensität
[M] <sup>+</sup>	C <sub>14</sub> H <sub>34</sub> N <sub>4</sub> SiP <sub>2</sub>	348	348,0	30,4
[M-Me] <sup>+</sup>	C <sub>13</sub> H <sub>31</sub> N <sub>4</sub> SiP <sub>2</sub>	333	333,1	10,2
[M- <sup>i</sup> Pr] <sup>+</sup>	C <sub>11</sub> H <sub>27</sub> N <sub>4</sub> SiP <sub>2</sub>	305	305,3	19,1
[M- <sup>i</sup> Pr-N-P] <sup>+</sup>	C <sub>11</sub> H <sub>27</sub> N <sub>3</sub> SiP	260	260,3	11,1
[M-2 <sup>i</sup> Pr-Me] <sup>+</sup>	C <sub>7</sub> H <sub>17</sub> N <sub>4</sub> SiP <sub>2</sub>	247	248,1	7,3
[M-2 <sup>i</sup> Pr-2N-P] <sup>+</sup>	C <sub>8</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> SiP	203	203,1	100,0
[M-3 <sup>i</sup> Pr-2N-P] <sup>+</sup>	C <sub>5</sub> H <sub>13</sub> N <sub>2</sub> SiP	160	161,1	21,8
[M-4 <sup>i</sup> Pr-Me-2N] <sup>+</sup>	CH <sub>3</sub> N <sub>2</sub> SiP <sub>2</sub>	133	134,1	12,8
[M-4 <sup>i</sup> Pr-2Me-2N] <sup>+</sup>	N <sub>2</sub> SiP <sub>2</sub>	118	119,1	36,4
[M-4 <sup>i</sup> Pr-2Me-3N-P] <sup>+</sup>	NSiP	73	73,2	27,5
<sup>i</sup> Pr	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	43	43,3	67,9

## 5 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit werden erstmals Übergangsmetallkomplexe des gemischtvalenten Tetraphosphets **9** beschrieben. Durch Umsetzung von **9** mit Pentacarbonyl(tetrahydrofuran)wolfram konnten sowohl der Wolframpentacarbonylkomplex des Tetraphosphets **9** im Verhältnis 1:1 in Form der Verbindung **44**, als auch im Verhältnis 2:1 in Form der Verbindung **46** erhalten werden. Beide Verbindungen kristallisieren im Raumgruppentyp  $P\bar{1}$ . Bei der Komplexierung bleibt sowohl die lokale Symmetrie als auch die Bindungsgeometrie im Tetraphosphet weitgehend erhalten. Allerdings beobachtet man im zentralen  $P_4$ -Ring eine Verringerung der rautenförmigen Verzerrung, mit einer Stauchung entlang der  $R_2P-PR_2$ -Achse. Diese Verzerrung nimmt über die Komplexierung mit einem Wolframpentacarbonylfragment hin zur Komplexierung mit zwei Wolframpentacarbonylfragmenten ab. Dies zeigt sich hauptsächlich in den nichtbindenden  $\lambda^3P-\lambda^3P$ - und  $\lambda^5P-\lambda^5P$ -Atomabständen sowie in den  $\lambda^3P-\lambda^5P-\lambda^3P$ - und  $\lambda^5P-\lambda^3P-\lambda^5P$ -Bindungswinkeln, die sich ausgehend von Verbindung **9** über **44** hin zu **46** immer weiter annähern. Dabei bleibt die Planarität des  $P_4$ -Ringes gemessen an dem P1-P2-P4-P3- bzw. P2-P1-P1a-P2a-Diederwinkel mit einer Abweichung von  $1,7^\circ$  in **44** und  $0^\circ$  in **46** weitestgehend erhalten. IR-spektroskopische Untersuchungen konnten zeigen, dass in den Wolframpentacarbonylfragmenten die lokale  $C_{4v}$ -Symmetrie nahezu erhalten bleibt.



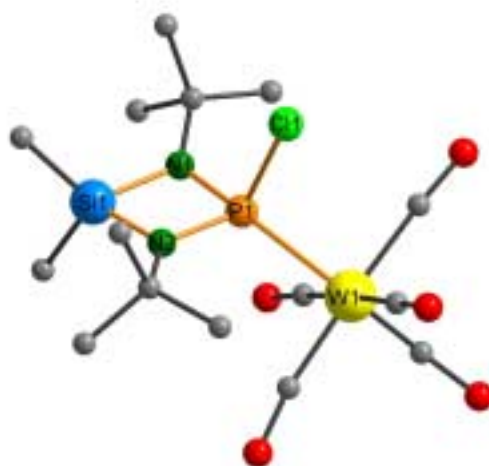
Die hier gezeigte Art der Koordination zu einem Wolframpentacarbonylfragment sollte Hinweise auf die Bindungsverhältnisse im zentralen Phosphorring des Tetraphosphets **9** geben. Um Aufschluss darüber zu erlangen, ob sich die Phosphorbindungen im Ring besser als ylidisch oder besser über ein partiell delokalisiertes  $\pi$ -System beschreiben lassen, muss



man sich die Bindungsverhältnisse an den wolframgebundenen Phosphoratomen genauer ansehen. Diese sind in beiden gezeigten Verbindungen trigonal planar von ihren Bindungspartnern umgeben. Die meisten literaturbekanntesten Übergangsmetallcarbonylkomplexe von Phospheten zeigen dagegen eine pyramidale Koordination an den Phosphoratomen. Insbesondere bei Verbindungen mit ylidisch beschriebenen Phosphorbindungen im Ring ist diese Pyramidalisierung stark ausgeprägt. Demnach spricht die hier beobachtete Bindungsgeometrie eher gegen eine Beschreibung als rein ylidisches System. Dafür spricht auch eine Betrachtung der Bindungsverhältnisse nach dem VSEPR-Modell. Weist man danach den  $\lambda^3$ -Phosphoratomen entsprechend der ylidischen Schreibweise jeweils zwei einsame Elektronenpaare zu, so würde das eine bei der Komplexbildung zur Ausbildung der Wolframbindung herangezogen und das andere auf Grund seines Platzanspruches Anlass für eine Pyramidalisierung des wolframgebundenen P-Atoms geben. Die Bindungsgeometrie spricht demnach eher für ein Bindungsmodell mit einem partiell delokalisierten  $\pi$ -System, zumindest aber für ein Modell mit *einem* ungerichteten nichtbindenden Elektronenpaar an den  $\lambda^3$ -Phosphoratomen.

Um die Bindungsverhältnisse genauer zu analysieren, wurde die Verbindung **44** auch quantenchemisch untersucht und die elektronischen Verhältnisse im  $P_4$ -Ring eingehender untersucht. Es wurden zunächst Modellverbindungen mit kleineren Substituenten an den Stickstoff- und Siliciumatomen untersucht. Dabei zeigt sich, dass im Gegensatz zur experimentell bestimmten Struktur das Wolframpentacarbonylfragment gegenüber der  $P_4$ -Ringebene abgelenkt ist. Der Winkel der Wolfram-Phosphor-Bindung bezüglich der Ringebene verringert sich jedoch, wenn die Substituenten an den Stickstoffatomen größer werden. Durch den sterischen Anspruch dieser Substituenten wird das Wolframpentacarbonylfragment in die durch die Phosphoratomenebene aufgespannte Ebene gedrängt. Eine Betrachtung der ELF der berechneten Modellverbindungen weist entsprechend der genannten Geometrie auf zwei einsame Elektronenpaare an dem komplexierten Phosphoratom hin, von denen das eine zur Wolframbindung herangezogen wird und das andere eine weitere Koordinationsstelle am Phosphoratom besetzt. Diese Beobachtungen sprechen eher für eine Beschreibung der Bindungsverhältnisse im Ring als ylidisches System und stehen somit im Gegensatz zu der auf Grund der Kristallstruktur favorisierten Interpretation. Da jedoch sehr genaue Berechnungen der Verbindung **44** auf einem hohen Niveau der Theorie auf Grund der großen Zahl an Atomen nicht möglich sind, bleibt zu einem gewissen Teil offen, inwieweit die Schlussfolgerungen, die aus den Betrachtungen der Modellsysteme gezogen wurden, auf diese Verbindung übertragbar sind.

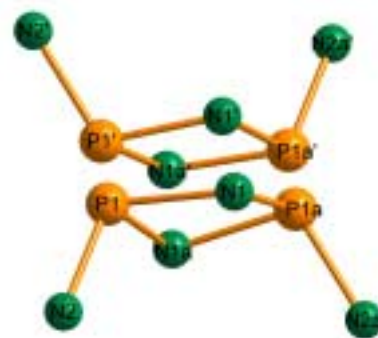
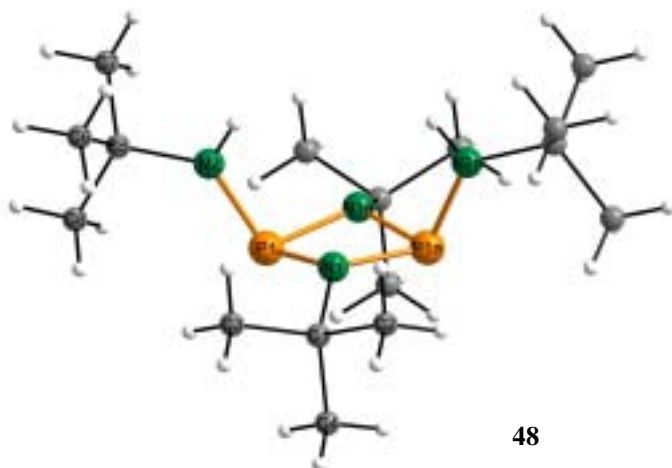
Bei den präparativen Arbeiten konnte auch der Wolframpentacarbonylkomplex des Diazaphosphetidins **15** erhalten werden. Durch einfache Umsetzung von **15** mit Pentacarbonyl(tetrahydrofuran)wolfram bildet sich der Komplex **23**. Alle Bindungslängen und Bindungswinkel liegen in typischen Bereichen für solche Verbindungen und zeigen keine Auffälligkeiten. Im IR-Spektrum wird ersichtlich, dass die lokale  $C_{4v}$ -Symmetrie im Wolframpentacarbonylfragment weitgehend erhalten bleibt.



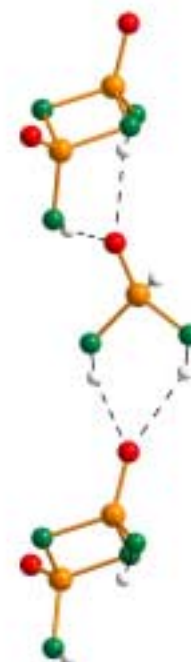
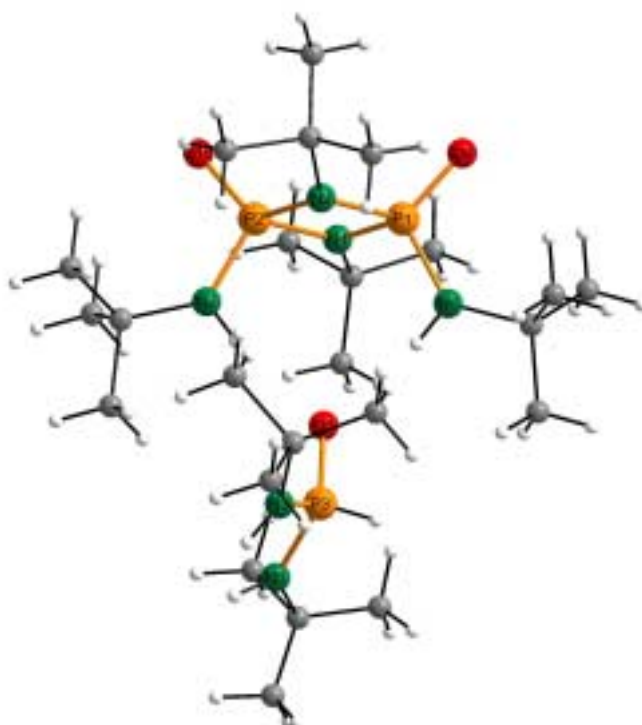
23

Mit Hilfe der synthetisierten und charakterisierten Verbindungen **23**, **44** und **46** wurden erste orientierende Untersuchungen zum Bildungsmechanismus des Tetraphosphets **9** vorgenommen. Dazu wurde Verbindung **23** als Edukt in die Tetraphosphetsynthese eingesetzt und entsprechend den beiden möglichen Synthesemöglichkeiten mit Lithium und mit Tris(trimethylsilyl)phosphan umgesetzt. Bei diesen Reaktionen konnte keine der Zwischenstufen oder Produkte der Tetraphosphetsynthese nachgewiesen werden. Auch in komplexierter Form wurde das Tetraphosphet **9** weder als **44** noch als **46** nachgewiesen. Die durch  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren nachgewiesenen Produkte der Umsetzungen konnten bislang nicht getrennt und weiter aufgearbeitet werden. Dies stellt eine Aufgabe für weiter Arbeiten zu diesem Themengebiet dar, zumal die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren auf interessante Ergebnisse hinweisen.

Neben dem Edukt und dem Produkt der Tetraphosphetsynthese ist auch das als Zwischenprodukt bzw. Nebenprodukt auftretende Tetrakis(amino)diphosphan **16** bislang weitgehend unerforscht. Die Thermolyse von **16** führt zu dem Bis(*tert*-butylamino)cyclodiphosphazan **48**. Dabei handelt es sich um eine literaturbekannte Verbindung.<sup>[75]</sup> Als Besonderheit zeigte sich eine bislang unbeobachtete Lagefehlordnung der Moleküle im Kristall. Die zu 80,6 % bzw. 19,4 % besetzten Teillagen des P-N-Gerüsts sind nachfolgend skizziert.

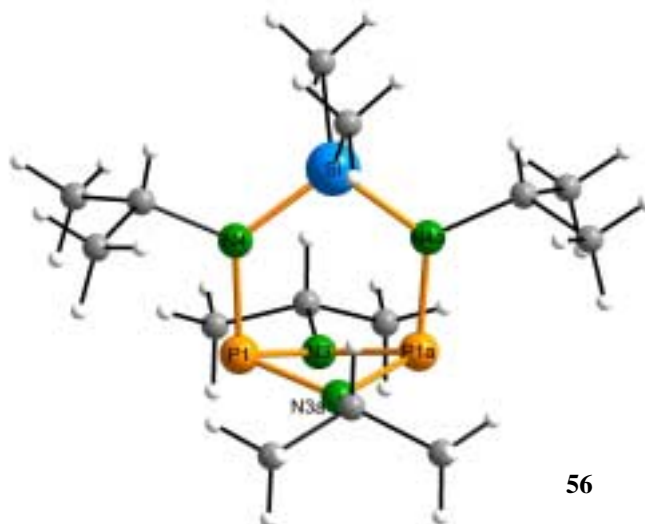


Bei der Hydrolyse des Diphosphans **16** erhält man die supramolekulare Verbindung **49**. Diese besteht aus Bis(amido)phosphonsäure- und Cyclodiphosphazan-Bausteinen. Im Festkörper sind diese Bausteine über Wasserstoffbrücken miteinander verknüpft. Diese bilden sich aus von den Wasserstoffatomen an den Stickstoffatomen N6 und N7 der Cyclodiphosphazan-Bausteine zu dem Sauerstoffatom O5 der Phosphonsäure-Bausteine und von den Wasserstoffatomen der Stickstoffatome N3 und N5 der Phosphonsäure-Bausteine zu dem Sauerstoffatom O9 der Cyclodiphosphazan-Bausteine. Dadurch entsteht eine Kette von wasserstoffverbrückten Bausteinen. Das Massenspektrum zeigt allerdings deutlich, dass jeweils zwei dieser Bausteine bevorzugt Supramoleküle bilden, die als Molekülpeak im Spektrum sichtbar werden.



Neben den genannten Untersuchungen zu den Verbindungen der Tetraphosphetsynthese wurden auch erste weiterführende Untersuchungen zur Synthese eines neuen Diazaphosphetidins, entsprechend der Verbindung **15**, unternommen. Dabei wurde bei der Umsetzung von Di(*iso*-propylamino)dimethylsilan mit Phosphortrichlorid als Hauptprodukt das siliciumüberbrückte Cyclodiphosphazan  $[(i\text{PrNP})_2(i\text{PrN})_2\text{SiMe}_2]$  **56** erhalten. Im Festkörper besitzt **56** eine  $C_{2v}$ -Symmetrie. Viele andere Verbindungen dieses Typs besitzen eine  $C_2$ -Symmetrie, wobei der Brückenkopf (hier die Siliciumgruppe) gegenüber der Stickstoff-Phosphor-Bindungsebene abgelenkt ist. Eine quantenchemische Untersuchung der Verbindung **56** konnte zeigen, dass für dieses Molekül die  $C_{2v}$ -Symmetrie eine Minimumgeometrie darstellt. Daneben wurde der Einfluss der Alkylsubstituenten auf die Geometrie des Grundgerüsts quantenchemisch untersucht. Dabei zeigte sich weder bei einer Variation der Stickstoffsubstituenten noch bei einer Variation der Siliciumsubstituenten ein nennenswerter Einfluss auf die Geometrie des Grundgerüsts. Auch die Symmetrie der Minimumsgeometrie bleibt bei allen untersuchten Verbindungen erhalten.

Ein weiteres Augenmerk bei den quantenchemischen Rechnungen zu **56** lag in der Betrachtung der fehlenden stereochemischen Aktivität der einsamen Elektronenpaare der Stickstoffatome. Mit Hilfe der Elektronenlokalisierungsfunktion konnte veranschaulicht werden, wie sich diese Elektronenpaare p-artig an den jeweiligen Stickstoffatomen anordnen und so keine Koordinationsstelle entsprechend dem VSEPR-Modell besetzen.



## 6 Literaturverzeichnis

- 1 G. Bertrand, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 282; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, 37, 240.
- 2 L. Weber, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2779; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 2618.
- 3 P. B. Hitchcock, M. J. Maah, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 737.
- 4 L. Stahl, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 210, 203.
- 5 I. Silaghi-Dumitrescu, I. Haiduc, *Phosphorus, Sulfur and Silicon* **1994**, 91, 21.
- 6 E. L. Doyle, L. Riera, D. S. Wright, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3279.
- 7 W. A. Kamil, M. R. Bond, R. D. Willet, J. M. Shreeve, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 2015.
- 8 N. D. Reddy, A. J. Elias, A. Vij, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 2167.
- 9 O. J. Scherer, P. Klusmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, 8, 752.
- 10 a) M. L. Thompson, A. Tarassoli, R. C. Haltiwanger, A. D. Norman, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 684;  
b) A. Tarassoli, M. L. Thompson, A. D. Norman, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 3382.
- 11 T. G. Hill, R. C. Haltiwanger, M. L. Thompson, S. A. Katz, A. D. Norman, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 1770.
- 12 J. Weiss, B. Nuber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981**, 473, 101.
- 13 H. H. Karsch, T. Rupprich, M. Heckel, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 959.
- 14 R. Appel, F. Knoll, H.-D. Wihler, *Angew. Chem.* **1977**, 89, 415; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, 16, 402.
- 15 H. Keller, G. Maas, M. Regitz, *Tetrahedron Letters* **1986**, 27, 1903.
- 16 a) J. Svara, E. Fluck, H. Riffel, *Z. Naturforsch.* **1985**, 40b, 1258;  
b) B. Neumüller, E. Fluck, *Phosphorus and Sulfur* **1987**, 29, 23.
- 17 A. Baceiredo, G. Bertrand, J.-P. Majoral, G. Sicard, J. Jaud, J. Galy, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 6088.
- 18 R. Ahlrichs, H. Schiffer, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 6494.
- 19 G. Trinquier, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 568.
- 20 H. H. Karsch, E. Witt, F. E. Hahn, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2380; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 2242.
- 21 a) V. Petry, *Dissertation Universität Kaiserslautern* **1996**;  
b) W. Frank, V. Petry, E. Gerwalin, G. Reiß, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1616; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1512;  
c) E. Gerwalin, *Diplomarbeit Universität Kaiserslautern* **1996**;

- d) T. Hoffmann, *Diplomarbeit Universität Kaiserslautern* **1997**;
- e) T. Hoffmann, *Dissertation Universität Kaiserslautern* **2000**;
- f) S. Konietzny, *Dissertation Universität Kaiserslautern* **2003**.
- 22 G. Alcaraz, A. Baceiredo, M. Nieger, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 2485.
- 23 K. Bieger, G. Bouhadir, R. Réau, F. Dahan, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 1038.
- 24 R. Armbrust, M. Sanchez, R. Réau, U. Bergsträsser, M. Regitz, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 10785.
- 25 *Gaussian 98*, Revision A.11, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, P. Salvador, J. J. Dannenberg, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **2001**.
- 26 W. Kutzelnigg, *Einführung in die Theoretische Chemie*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, **2002**.
- 27 B. O. Roos, *Lecture Notes in Quantum Chemistry II*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, **1994**.
- 28 P. Fulde, *Electron Correlations in Molecules and Solids*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, **1991**.
- 29 A. Szabo, N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to advanced Electronic Structure Theory*, Macmillan, New York, **1982**.
- 30 A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648.
- 31 C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785.
- 32 B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll, H. Preuss, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 157, 200.
- 33 C. Casel, *Diplomarbeit Universität Kaiserslautern* **2000**.
- 34 W. J. Stevens, H. Basch, J. Krauss, *J. Chem. Phys.* **1984**, 81, 6026.
- 35 W. J. Stevens, M. Krauss, H. Basch, P. G. Jasien, *Can. J. Chem.* **1992**, 70, 612.
- 36 T. R. Cundari, W. J. Stevens, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5555.

- 37 W. L. Luken, J. C. Culberson, *Int. J. Quantum Chem.* **1982**, 16, 265.
- 38 A. Savin, R. Nespers, S. Wengert, T. F. Fässler, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1892.
- 39 A. D. Becke, N. E. Edgecombe, *J. Chem. Phys.* **1990**, 92, 5397.
- 40 Zur Verfügung gestellt von G. Jansen.
- 41 J. Neemann, U. Klingebiel, *Chem. Ber.* **1981**, 114, 527.
- 42 E. Ionescu, P. G. Jones, R. Streubel, *Chem. Commun.* **2002**, 19, 2204.
- 43 P. Kramkowski, M. Scheer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1869.
- 44 M. E. Barr, S. K. Smith, B. Spencer, L. F. Dahl, *Organometallics* **1991**, 10, 3983.
- 45 M. S. Balakrishna, V.S. Reddy, S. S. Krishnamurthy, J. F. Nixon, J. C. T. R. Burckett St. Laurent, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, 129, 1.
- 46 H. Schumann, O. Stelzer, J. Kuhlmeier, U. Niederreuther, *Chem. Ber.* **1971**, 104, 993.
- 47 G. Frenking, K. Wichmann, N. Fröhlich, J. Grobe, W. Golla, D. Le Van, B. Krebs, M. Läge, *Organometallics* **2002**, 21, 2921.
- 48 S. Berger, S. Braun, H.-O. Kalinowski, *NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen Bd.3*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1993**.
- 49 N. H. T. Huy, Y. Inubushi, L. Ricard, F. Mathey, *Organometallics* **1997**, 16, 2506.
- 50 R. Streubel, H. Wilkens, F. Ruthe, P. G. Jones, *Chem. Commun.* **2000**, 2453.
- 51 V. S. Reddy, S. S. Krishnamurthy, M. Nethaji, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 438, 99.
- 52 S. Holand, F. Mathey, J. Fischer, *Polyhedron* **1986**, 5, 1413.
- 53 D. G. Yakhvarov, Y. H. Budnikova, N. H. T. Huy, L. ricard, F. Mathey, *Organometallics* **2004**, 23, 1961.
- 54 S. H. Strauss, K. D. Abney, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 516.
- 55 E. O. Fischer, E. Louis, W. Bathelt, J. Müller, *Chem. Ber.* **1969**, 102, 2547.
- 56 F. A. Cotton, D. J. Darensbourg, B. W. S. Kolthammer, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 4440.
- 57 F. A. Cotton, C. S. Kraihanzel, *J. Amer. Chem. Soc.* **1962**, 84, 4432.
- 58 D. Weber, E. Fluck, H.-G. von Schnering, K. Peters, *Z. Naturforsch.* **1982**, 37b, 594.
- 59 H. Maisch, *Z. Naturforsch.* **1979**, 34b, 784.
- 60 R. J. Abraham, E. O. Bishop, R. E. Richards, *Mol. Phys.* **1960**, 3, 485.
- 61 F. Engelke, *Aufbau der Moleküle*, Teubner, Stuttgart, **1996**.
- 62 F. W. Heinemann, M. Zeller, U. Zenneck, *Organometallics* **2004**, 23, 1689.
- 63 G. H. Stout, L. H. Jensen, *X-ray Structure Determination, A Prctical Guide*, Macmillan Publishing Co., Inc., New York, **1968**.
- 64 W. C. Hamilton, *Acta Cryst.* **1965**, 18, 502.
- 65 K. A. Peterson, T. H. Dunning Jr., *J. Mol. Struc.: Theochem.* **1997**, 400, 93.
- 66 S. Konietzny, Privatmitteilung.

- 67 C. J. Ballhausen, *Introduction to Ligand Field theory*, McGraw-Hill, New York, **1962**.
- 68 H. L. Schäfer, G. Gliemann, *Einführung in die Ligandenfeldtheorie*, 2. Aufl., Akad. Verlagsges., Wiesbaden, **1980**.
- 69 B. N. Figgis, M. A. Hitchman, *Ligand Field theory and its applications*, Wiley-VCH, New York, **2000**.
- 70 H. Schumann, H.-J. Kroth, *Z. Naturforsch.* **1977**, 32b, 768.
- 71 H. Schumann, L. Rösch, H.-J. Kroth, J. Pickardt, H. Neumann, B. Neudert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, 430, 51.
- 72 F. Nief, F. Mercier, F. Mathey, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 328, 349.
- 73 H. Schäfer, W. Leske, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, 550, 57.
- 74 I. Schranz, L. Stahl, R. J. Staples, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 1493.
- 75 R. R. Holmes, J. A. Forster, *Inorg. Chem.* **1963**, 2, 380.
- 76 W. T. Harrison, *Acta Cryst., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2003**, 59, o769.
- 77 M. L. Thompson, R. C. Haltiwanger, A. Tarassoli, D. E. Coons, A. D. Norman, *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 1287.
- 78 B. Eichhorn, H. Nöth, T. Seifert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 2355.
- 79 A. J. Wilson Hrsg., *International Tables for Crystallography Vol. C*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London, **1995**.
- 80 S. S. Kumaravel, S. S. Krishnamurthy, T. S. Cameron, A. Linden, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 4546.
- 81 K. W. Muir, *Acta Crystallogr., Sec. B* **1977**, 33, 3586.
- 82 W. Fink, *Helv. Chim. Acta* **1964**, 47, 498.
- 83 a) O. J. Scherer, M. Püttmann, C. Krüger, G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.* **1982**, 115, 2076;  
b) M. Veith, B. Bertsch, V. Huch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, 559, 73.
- 84 D. F. Moser, J. Schranz, M. C. Gerrety, L. Stahl, R. J. Staples, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 5, 751.
- 85 J. Schranz, L. P. Grocholl, L. Stahl, R. J. Staples, A. Johnson, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 3037.
- 86 G. G. Briand, T. Chivers, M. Krahn, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, 233-234, 237.
- 87 P. R. Sahn, I. Egry, T. Volkmann (Hrsg.) *Schmelze, Erstarrung, Grenzflächen* Vieweg, Braunschweig; Wiesbaden **1999**.
- 88 R. J. Gillespie, R.S. Nyholm, *Q. Rev. Chem. Soc.* **1957**, 11, 339.
- 89 R. J. Gillespie, *Molecular Geometry*, Van Nostrand Reinhold, London, **1972**.



- 90 *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 66<sup>th</sup> Edition*, ed. By R. C. Weast, CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, **1985**.
- 91 H. Fischer, G. Roth, D. Reindl, C. Troll, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 454, 133.
- 92 H. H. Karsch, F. Bienlein, T. Rupprich, F. Uhlig, E. Herrmann, M. Scheer, *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry, Volume 3*, ed. by W. A. Herrmann, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1996**, 58.
- 93 D. F. Shriver, *The manipulation of air-sensitive compounds*, McGraw-Hill, New York, **1969**.
- 94 a) A. Stock, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1914**, 47, 154;  
b) A. Stock, O. Prieß, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1914**, 47, 3109;  
c) A. Stock, E. Kuß, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1914**, 47, 3113;  
d) A. Stock, E. Kuß, O. Prieß, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1914**, 47, 3115;  
e) A. Stock, C. Somieski, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1916**, 49, 111.
- 95 M. Feustel, *Grundlagen der ATR-Technik*, Resultec<sup>®</sup> analytic equipment, **1999**.

## 7 Anhang

**Tabelle I:** Ortskoordinaten und äquivalente isotrope U-Werte der Atome von **23** / Å<sup>2</sup>

Atom	x / a	y / b	z / c	U <sub>äq</sub>
W2	0,14675(6)	0,76934(3)	0,77634(4)	0,0704(2)
W1	-0,15576(5)	0,48338(4)	0,74862(4)	0,0673(2)
P1	-0,2612(3)	0,5665(3)	0,7718(2)	0,0689(14)
Si1	-0,2727(4)	0,6924(3)	0,7744(3)	0,0892(16)
N1	-0,2209(9)	0,6257(6)	0,8472(8)	0,070(4)
N2	-0,3124(9)	0,6261(6)	0,7041(8)	0,076(4)
Cl1	-0,3687(3)	0,5191(3)	0,7965(3)	0,1071(14)
P2	0,2447(3)	0,6827(2)	0,7459(2)	0,0678(13)
Cl2	0,3564(4)	0,7296(3)	0,7255(3)	0,1083(15)
Si2	0,2469(3)	0,5583(3)	0,7297(3)	0,0802(15)
N3	0,1964(9)	0,6277(6)	0,6621(8)	0,070(4)
N4	0,2962(9)	0,6197(6)	0,8125(8)	0,081(4)
O17	0,3181(10)	0,8443(7)	0,8982(9)	0,127(4)
C18	0,1496(13)	0,8266(10)	0,6851(11)	0,102(6)
O18	0,1475(9)	0,8659(7)	0,6281(9)	0,121(4)
C19	0,0462(15)	0,7300(11)	0,7099(13)	0,117(6)
C17	0,246(2)	0,8022(14)	0,8302(18)	0,167(10)
C2	-0,0541(11)	0,5358(8)	0,8174(10)	0,087(5)
C16	0,1426(12)	0,7179(10)	0,8763(12)	0,107(6)
O2	0,0187(9)	0,5757(7)	0,8592(8)	0,130(4)
C1	-0,1562(11)	0,5335(9)	0,6491(11)	0,089(5)
O19	-0,0311(10)	0,6917(7)	0,6580(8)	0,137(4)
O3	-0,0137(9)	0,3877(6)	0,7324(7)	0,108(4)
O4	-0,1474(8)	0,3954(7)	0,9066(8)	0,116(4)
O20	0,0196(9)	0,8688(7)	0,8065(7)	0,122(4)
C20	0,0748(14)	0,8210(10)	0,7946(12)	0,118(6)
C25	0,1497(12)	0,6343(9)	0,5598(10)	0,068(4)
C4	-0,1524(14)	0,4287(11)	0,8438(13)	0,123(7)
C30	0,1590(13)	0,5013(10)	0,7396(12)	0,122(6)
C3	-0,0768(12)	0,4350(12)	0,7403(12)	0,142(9)
C6	-0,1737(13)	0,6240(12)	0,9496(11)	0,088(6)

Atom	x / a	y / b	z / c	$U_{\text{äq}}$
C21	0,3695(17)	0,6129(10)	0,9077(12)	0,102(6)
C14	-0,3568(13)	0,7455(9)	0,7898(12)	0,124(7)
C15	-0,1847(16)	0,7418(10)	0,7573(13)	0,152(9)
O5	-0,3309(9)	0,3949(6)	0,6251(8)	0,090(4)
C5	-0,2643(13)	0,4292(7)	0,6696(10)	0,075(5)
C9	-0,1223(16)	0,5636(11)	0,9873(10)	0,139(9)
O1	-0,1576(11)	0,5553(7)	0,5801(8)	0,152(6)
C27	0,1085(14)	0,7005(9)	0,5326(9)	0,108(7)
O16	0,1457(12)	0,6905(7)	0,9397(9)	0,165(6)
C28	0,2218(12)	0,6222(10)	0,5246(11)	0,119(7)
C29	0,3305(13)	0,5082(10)	0,7053(11)	0,128(7)
C26	0,0741(15)	0,5840(10)	0,5253(11)	0,133(8)
C7	-0,2425(16)	0,6412(12)	0,9825(12)	0,190(14)
C24	0,3407(19)	0,5613(12)	0,9532(12)	0,191(12)
C22	0,3894(14)	0,6782(12)	0,9535(11)	0,133(8)
C8	-0,1022(19)	0,6791(13)	0,178(11)	0,178(11)
C23	0,4591(17)	0,5894(14)	0,9034(13)	0,198(12)
C10	-0,3937(15)	0,6257(11)	0,6056(13)	0,100(6)
C13	-0,4016(16)	0,5619(11)	0,5589(12)	0,160(10)
C12	-0,381(2)	0,6808(14)	0,5549(13)	0,239(17)
C11	-0,4845(16)	0,6407(15)	0,6060(13)	0,210(14)

**Tabelle II:** Anisotrope Auslenkungsparameter der Atome von **23** / Å<sup>2</sup>

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
W2	0,0903(6)	0,060(5)	0,0657(4)	-0,0059(4)	0,0388(4)	-0,0052(5)
W1	0,0828(5)	0,0590(5)	0,0597(4)	-0,0055(4)	0,0305(4)	-0,0045(4)
P1	0,073(4)	0,076(4)	0,054(2)	0,000(2)	0,024(3)	-0,009(2)
Si1	0,108(4)	0,067(4)	0,108(4)	-0,015(3)	0,062(4)	0,003(3)
N1	0,080(10)	0,064(10)	0,073(9)	-0,007(7)	0,040(8)	-0,002(7)
N2	0,099(11)	0,078(11)	0,057(8)	0,000(7)	0,038(8)	-0,002(8)
Cl1	0,114(4)	0,106(4)	0,110(3)	-0,002(3)	0,056(3)	-0,015(3)
P2	0,071(4)	0,072(4)	0,056(2)	0,002(2)	0,023(3)	-0,009(2)

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
Cl2	0,100(3)	0,108(4)	0,125(3)	-0,001(3)	0,056(3)	-0,020(4)
Si2	0,102(4)	0,059(4)	0,086(3)	-0,005(3)	0,046(3)	-0,003(3)
N3	0,079(10)	0,0036(9)	0,099(9)	-0,012(7)	0,042(8)	-0,006(7)
N4	0,082(10)	0,063(10)	0,088(10)	0,005(8)	0,029(9)	0,011(8)
C3	0,067(13)	0,26(3)	0,102(14)	0,071(15)	0,043(12)	0,055(16)
C6	0,077(13)	0,130(18)	0,064(12)	-0,048(12)	0,037(11)	0,003(13)
C21	0,127(18)	0,053(14)	0,069(13)	0,018(11)	-0,010(13)	0,031(12)
C14	0,134(15)	0,114(18)	0,125(14)	-0,035(13)	0,058(12)	0,023(14)
C15	0,22(2)	0,11(2)	0,167(18)	-0,036(14)	0,124(18)	-0,074(17)
O5	0,100(9)	0,056(8)	0,123(9)	-0,0325(7)	0,055(8)	-0,044(7)
C5	0,130(16)	0,033(11)	0,083(11)	0,007(8)	0,065(11)	-0,017(10)
C9	0,19(2)	0,15(2)	0,054(11)	-0,003(12)	0,030(13)	0,057(18)
O1	0,244(17)	0,129(12)	0,110(9)	0,024(8)	0,101(11)	-0,023(11)
C27	0,170(19)	0,099(17)	0,053(9)	-0,004(9)	0,046(11)	-0,014(13)
O16	0,292(19)	0,109(12)	0,117(10)	0,031(8)	0,110(12)	-0,030(11)
C28	0,106(15)	0,16(2)	0,104(13)	-0,008(13)	0,055(13)	-0,012(14)
C29	0,141(16)	0,128(18)	0,139(14)	0,044(15)	0,083(14)	0,047(15)
C26	0,162(19)	0,15(2)	0,078(12)	-0,009(12)	0,041(13)	-0,034(16)
C7	0,20(3)	0,28(4)	0,080(14)	-0,024(17)	0,057(16)	0,11(3)
C24	0,30(3)	0,14(2)	0,077(14)	0,025(14)	0,030(18)	-0,05(2)
C22	0,114(18)	0,15(2)	0,087(13)	0,006(14)	-0,003(12)	0,006(15)
C8	0,20(3)	0,18(3)	0,098(15)	-0,030(16)	0,006(17)	-0,04(2)
C23	0,16(3)	0,25(3)	0,097(17)	-0,008(17)	-0,024(16)	0,05(2)
C10	0,090(16)	0,113(19)	0,091(15)	0,0259(13)	0,033(13)	0,018(13)
C13	0,19(2)	0,100(19)	0,088(13)	-0,032(13)	-0,033(14)	0,020(16)
C12	0,42(5)	0,15(3)	0,090(16)	0,041(16)	0,06(2)	-0,03(3)
C11	0,11(2)	0,38(4)	0,087(15)	0,029(19)	-0,012(15)	0,007(2)

**Tabelle III:** Ortskoordinaten und äquivalente isotrope U-Werte der Atome von **44** / Å<sup>2</sup>

Atom	x / a	y / b	z / c	U <sub>äq</sub>
W1	0,61478(3)	0,84760(2)	0,55856(2)	0,04664(9)
C2	0,75367(61)	0,80286(55)	0,50629(39)	0,05285(181)
O2	0,82779(48)	0,77586(46)	0,47273(31)	0,08495(166)
C3	0,47266(61)	0,88884(52)	0,60615(41)	0,05028(179)
O3	0,38993(47)	0,91136(41)	0,63049(31)	0,07667(150)
C4	0,72749(70)	1,02022(59)	0,56297(38)	0,06410(213)
O4	0,78644(55)	1,11291(43)	0,56251(34)	0,10906(215)
C5	0,52051(63)	0,83078(51)	0,43891(45)	0,06263(201)
O5	0,46606(49)	0,82078(37)	0,36983(28)	0,08460(167)
C6	0,43745(59)	0,44051(48)	0,69947(37)	0,06401(201)
P1	0,71994(14)	0,75680(12)	0,80164(9)	0,03491(37)
P2	0,87823(15)	0,88368(13)	0,90426(9)	0,04189(42)
P3	0,88712(14)	0,99238(12)	0,81437(9)	0,03511(37)
P4	0,72699(18)	0,86711(14)	0,71331(10)	0,05582(53)
Si1	1,03689(17)	1,20361(14)	0,82523(11)	0,04760(48)
Si2	0,57199(17)	0,54522(14)	0,79182(10)	0,04537(47)
N1	0,56863(41)	0,68181(35)	0,82442(27)	0,03962(119)
N2	0,72305(42)	0,62420(34)	0,76587(27)	0,03735(117)
N3	0,88362(42)	1,12459(34)	0,84819(27)	0,03935(119)
N4	1,03627(41)	1,06575(35)	0,79064(27)	0,03995(120)
C1	0,49873(63)	0,67392(58)	0,54668(38)	0,05340(184)
O1	0,43577(52)	0,58003(41)	0,53806(33)	0,09136(179)
C7	0,58367(62)	0,46881(51)	0,88041(38)	0,06777(208)
C8	1,16976(59)	1,30210(49)	0,92136(38)	0,06767(213)
C9	1,03080(62)	1,28535(49)	0,74033(37)	0,06494(199)
C10	0,47334(58)	0,71995(51)	0,86374(40)	0,04997(165)
C11	0,53837(72)	0,78337(78)	0,95953(52)	0,13296(380)
C12	0,35318(70)	0,61535(61)	0,86511(62)	0,11767(331)
C13	0,43350(86)	0,79450(91)	0,81490(74)	0,18900(432)
C20	0,82567(62)	0,58944(54)	0,73569(43)	0,05649(182)
C21	0,76415(69)	0,45917(55)	0,69806(46)	0,08372(241)
C22	0,97059(67)	0,61717(64)	0,81071(53)	0,10259(295)

Atom	x / a	y / b	z / c	U <sub>äq</sub>
C23	0,87237(80)	0,64684(66)	0,66300(52)	0,11675(300)
C30	0,78583(59)	1,16166(51)	0,88648(36)	0,04759(163)
C31	0,76418(72)	1,11703(65)	0,96821(44)	0,09458(248)
C32	0,65887(69)	1,12245(73)	0,82028(48)	0,11500(317)
C33	0,84409(80)	1,29321(56)	0,91556(58)	0,11531(316)
C40	1,13224(58)	1,02805(52)	0,75118(39)	0,04935(164)
C41	1,07293(65)	0,96814(65)	0,65495(42)	0,09030(255)
C42	1,17265(67)	0,95125(63)	0,80146(50)	0,09313(254)
C43	1,25680(65)	1,13497(58)	0,75407(55)	0,09785(280)
C51	0,02676(115)	0,60208(75)	0,47780(64)	0,10838(320)
C52	-0,09142(99)	0,050904(106)	0,44230(55)	0,10737(318)
C50	0,11916(99)	0,59132(88)	0,53524(71)	0,11803(357)

**Tabelle IV:** Anisotrope Auslenkungsparameter der Atome von **44** / Å<sup>2</sup>

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
W1	0,05521(17)	0,04780(15)	0,03898(13)	0,01649(11)	0,00535(11)	0,02167(13)
P1	0,0390(9)	0,0349(8)	0,0356(8)	0,0151(6)	0,0123(7)	0,0158(7)
P2	0,0483(10)	0,0385(9)	0,0368(8)	0,0164(7)	0,0033(7)	0,0136(8)
P3	0,0400(9)	0,0343(8)	0,0364(8)	0,0144(6)	0,0115(7)	0,0172(7)
P4	0,0666(12)	0,0396(10)	0,0432(9)	0,0197(8)	-0,0046(9)	0,0021(9)
Si1	0,0524(12)	0,0385(10)	0,0491(10)	0,0190(8)	0,0078(9)	0,0122(9)
Si2	0,0512(11)	0,0380(10)	0,0446(10)	0,0163(8)	0,0108(8)	0,0121(9)
N1	0,034(3)	0,032(3)	0,051(3)	0,011(2)	0,016(2)	0,008(2)
N2	0,036(3)	0,024(2)	0,057(3)	0,014(2)	0,015(2)	0,014(2)
N3	0,044(3)	0,022(2)	0,056(3)	0,011(2)	0,016(2)	0,014(2)
N4	0,034(3)	0,037(3)	0,051(3)	0,019(2)	0,020(2)	0,010(2)
C1	0,064(5)	0,060(4)	0,045(4)	0,017(3)	0,005(3)	0,033(4)
O1	0,109(4)	0,050(3)	0,103(4)	0,026(3)	0,015(3)	0,016(3)
C2	0,050(4)	0,070(5)	0,050(4)	0,022(3)	0,010(3)	0,033(4)
O2	0,080(4)	0,115(4)	0,079(4)	0,020(3)	0,029(3)	0,059(3)
C3	0,045(4)	0,055(4)	0,068(4)	0,028(3)	0,013(3)	0,033(3)
O3	0,074(4)	0,084(4)	0,089(4)	0,027(3)	0,022(3)	0,045(3)

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
C4	0,091(6)	0,060(5)	0,038(4)	0,016(3)	-0,004(4)	0,030(4)
O4	0,120(5)	0,059(3)	0,111(4)	0,043(3)	0,001(3)	-0,008(3)
C5	0,068(5)	0,041(4)	0,076(5)	0,020(3)	0,007(4)	0,018(3)
O5	0,118(4)	0,066(3)	0,056(3)	0,020(2)	-0,021(3)	0,033(3)
C6	0,073(5)	0,041(4)	0,065(4)	0,015(3)	0,008(4)	0,009(4)
C7	0,085(5)	0,054(4)	0,064(4)	0,029(3)	0,016(4)	0,020(4)
C8	0,067(5)	0,045(4)	0,072(4)	0,022(3)	-0,010(4)	0,006(4)
C9	0,083(5)	0,052(4)	0,066(4)	0,031(3)	0,014(4)	0,027(4)
C10	0,042(4)	0,055(4)	0,068(4)	0,033(3)	0,029(3)	0,022(3)
C11	0,079(6)	0,184(9)	0,105(7)	-0,041(6)	0,036(5)	0,047(6)
C12	0,072(6)	0,070(6)	0,208(9)	0,029(6)	0,084(6)	0,009(5)
C13	0,169(7)	0,291(10)	0,317(12)	0,251(9)	0,193(8)	0,201(7)
C20	0,046(4)	0,053(4)	0,079(5)	0,036(4)	0,012(4)	0,021(3)
C21	0,106(6)	0,067(5)	0,090(5)	0,011(4)	0,016(5)	0,053(5)
C22	0,073(5)	0,099(6)	0,135(7)	-0,020(5)	0,001(5)	0,061(5)
C23	0,181(8)	0,119(7)	0,140(7)	0,072(6)	0,138(6)	0,108(6)
C30	0,051(4)	0,056(4)	0,043(3)	0,014(3)	0,010(3)	0,029(3)
C31	0,146(7)	0,135(6)	0,082(5)	0,055(5)	0,079(5)	0,113(6)
C32	0,092(6)	0,171(8)	0,087(6)	-0,021(6)	-0,017(5)	0,092(6)
C33	0,162(8)	0,054(5)	0,160(8)	0,018(5)	0,073(7)	0,067(5)
C40	0,039(4)	0,055(4)	0,063(4)	0,027(3)	0,023(3)	0,019(3)
C41	0,072(5)	0,122(7)	0,075(5)	0,013(5)	0,034(4)	0,035(5)
C42	0,085(5)	0,115(6)	0,133(7)	0,074(5)	0,057(5)	0,069(5)
C43	0,057(5)	0,071(5)	0,165(8)	0,037(5)	0,060(5)	0,008(4)
C51	0,182(10)	0,083(6)	0,119(7)	0,065(5)	0,087(7)	0,083(7)
C52	0,118(8)	0,148(9)	0,084(6)	0,026(7)	0,022(6)	0,085(7)
C50	0,121(8)	0,092(8)	0,139(9)	0,025(7)	0,072(7)	0,028(7)

**Tabelle V:** Ortskoordinaten und äquivalente isotrope U-Werte der Atome von **46** / Å<sup>2</sup>

Atom	x / a	y / b	z / c	U <sub>äq</sub>
W1	0,08896(9)	-0,01352(5)	-0,26066(5)	0,0694(2)
P1	0,0264(5)	-0,0077(3)	-0,1006(2)	0,0831(14)
P2	-0,0078(5)	-0,1020(2)	0,0051(2)	0,0526(9)
Si1	-0,0184(6)	-0,2801(3)	0,0129(3)	0,0770(16)
O1	0,1544(16)	-0,0189(10)	-0,4608(7)	0,132(5)
O2	0,0945(18)	-0,2352(9)	-0,2665(9)	0,119(5)
O3	-0,2014(16)	-0,0101(11)	-0,3299(8)	0,112(5)
O4	0,3826(16)	-0,0174(10)	-0,2040(8)	0,113(5)
O5	0,100(2)	0,2046(9)	-0,2813(10)	0,128(6)
N1	-0,1187(12)	-0,1838(7)	-0,0114(7)	0,055(3)
N2	0,0937(12)	-0,1906(7)	0,0312(8)	0,057(3)
C1	-0,257(2)	-0,1784(10)	-0,0437(10)	0,079(5)
C2	-0,283(3)	-0,1435(16)	-0,01412(14)	0,127(9)
C3	-0,314(3)	-0,2775(12)	-0,0353(14)	0,120(9)
C4	-0,322(3)	-0,1122(13)	0,0055(19)	0,178(13)
C5	0,2289(19)	-0,1975(10)	0,00560(11)	0,072(5)
C6	0,267(2)	-0,1295(19)	0,1285(15)	0,144(10)
C7	0,267(2)	-0,2915(13)	0,0808(18)	0,159(11)
C8	0,303(3)	-0,181(2)	-0,019(2)	0,185(13)
C9	-0,050(3)	-0,3530(12)	0,1015(13)	0,119(8)
C10	-0,004(2)	-0,3542(11)	-0,0736(13)	0,106(7)
C11	0,121(2)	-0,0140(13)	-0,3872(14)	0,109(7)
C12	0,094(2)	-0,1520(14)	-0,2606(11)	0,100(7)
C13	-0,092(2)	-0,0107(11)	-0,3034(9)	0,078(5)
C14	0,263(2)	-0,0098(19)	-0,2264(10)	0,117(8)
C15	0,095(2)	0,1229(14)	-0,2710(10)	0,090(7)



**Tabelle VI:** Anisotrope Auslenkungsparameter der Atome von **46** /  $\text{\AA}^2$ 

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
W1	0,0818(5)	0,0748(4)	0,0525(2)	-0,0079(3)	0,0101(2)	-0,0031(3)
P1	0,143(4)	0,053(2)	0,058(2)	-0,0153(18)	0,034(2)	-0,008(3)
P2	0,057(3)	0,051(2)	0,0496(16)	-0,0049(15)	0,0032(15)	0,0014(18)
Si1	0,100(5)	0,045(2)	0,086(3)	-0,010(2)	0,007(3)	-0,004(2)
O1	0,189(15)	0,143(11)	0,069(6)	-0,005(8)	0,045(8)	0,018(11)
O2	0,164(15)	0,097(8)	0,097(9)	-0,013(8)	0,024(9)	0,003(10)
O3	0,128(13)	0,124(11)	0,083(7)	-0,008(8)	-0,004(8)	-0,028(11)
O4	0,112(12)	0,135(12)	0,092(8)	0,013(8)	0,016(8)	-0,003(11)
O5	0,199(19)	0,091(8)	0,102(10)	-0,007(7)	0,051(11)	-0,016(11)
N1	0,049(9)	0,054(6)	0,063(6)	-0,008(5)	0,001(6)	-0,006(5)
N2	0,035(9)	0,052(6)	0,083(8)	-0,005(5)	0,002(6)	0,006(5)
C1	0,098(17)	0,066(9)	0,073(10)	-0,016(8)	0,007(10)	-0,010(9)
C2	0,13(2)	0,142(18)	0,107(16)	-0,012(14)	-0,008(15)	-0,029(17)
C3	0,16(2)	0,075(12)	0,132(16)	-0,032(11)	0,026(15)	-0,034(13)
C4	0,17(3)	0,097(14)	0,27(3)	-0,108(17)	-0,02(2)	0,022(16)
C5	0,062(14)	0,070(9)	0,082(10)	-0,013(8)	-0,005(9)	0,015(8)
C6	0,058(18)	0,24(2)	0,135(17)	-0,102(17)	-0,013(13)	0,013(16)
C7	0,14(2)	0,088(14)	0,23(3)	0,029(15)	-0,07(2)	0,048(14)
C8	0,08(2)	0,24(3)	0,24(3)	0,03(3)	0,06(2)	0,04(2)
C9	0,19(3)	0,051(9)	0,116(15)	-0,002(9)	0,039(16)	-0,002(11)
C10	0,114(19)	0,058(9)	0,148(17)	-0,045(10)	-0,018(13)	0,001(10)
C11	0,104(17)	0,088(12)	0,142(16)	0,004(13)	0,050(13)	0,022(12)
C12	0,130(19)	0,115(14)	0,061(9)	0,016(11)	0,040(10)	0,076(14)
C13	0,101(16)	0,068(10)	0,061(8)	0,008(8)	-0,010(9)	0,012(11)
C14	0,107(19)	0,19(2)	0,057(9)	-0,013(13)	0,025(10)	-0,051(19)
C15	0,112(17)	0,114(13)	0,044(8)	0,003(9)	0,011(9)	-0,068(13)

**Tabelle VII:** Ortskoordinaten und äquivalente isotrope U-Werte der Atome von **48** / Å<sup>2</sup>

Atom	x / a	y / b	z / c	U <sub>äq</sub>
P1	0,10578(12)	-0,0660(3)	-0,19620(7)	0,0413(4)
N1	-0,0757(3)	-0,0976(6)	-0,21284(19)	0,0390(9)
N2	0,1693(4)	-0,3154(6)	-0,1638(2)	0,0481(11)
C1	-0,1693(9)	-0,0086(16)	-0,1644(4)	0,043(2)
C2	-0,3185(5)	-0,0964(10)	-0,1932(3)	0,0704(17)
C3	-0,1194(6)	-0,0992(10)	-0,0900(3)	0,0654(15)
C4	-0,1726(6)	0,2468(8)	-0,1634(3)	0,0646(15)
C5	0,2849(6)	-0,3699(10)	-0,1038(3)	0,0417(14)
C6	0,2254(11)	-0,4979(16)	-0,485(5)	0,064(3)
C7	0,3996(9)	-0,5145(15)	-0,1330(5)	0,063(3)
C8	0,3549(5)	-0,1519(8)	-0,0712(3)	0,0628(15)
P1a	0,1126(11)	0,0727(17)	-0,1977(5)	0,106(4)
N1a	-0,0721(18)	0,079(4)	-0,2160(10)	0,080(7)
N2a	0,176(2)	0,321(3)	-0,1658(14)	0,111(10)
C1a	-0,182(5)	0,005(10)	-0,182(3)	0,12(2)
C2a	-0,325(5)	0,092(7)	-0,190(3)	0,26(4)
C3a	-0,129(4)	0,100(6)	-0,0951(15)	0,108(11)
C4a	-0,189(4)	-0,248(5)	-0,157(2)	0,17(2)
C5a	0,294(4)	0,369(4)	-0,1047(17)	0,109(13)
C6a	0,246(7)	0,452(11)	-0,032(4)	0,21(4)
C7a	0,366(7)	0,545(10)	-0,130(3)	0,21(5)
C8a	0,346(4)	0,150(5)	-0,070(2)	0,150(18)

**Tabelle VIII:** Anisotrope Auslenkungsparameter der Atome von **48** / Å<sup>2</sup>

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
P1	0,0363(6)	0,0397(9)	0,0456(7)	0,0009(7)	0,0016(5)	-0,0021(6)
N1	0,0322(18)	0,037(2)	0,047(2)	-0,0002(17)	0,0040(16)	-0,0009(15)
N2	0,044(2)	0,038(2)	0,055(3)	-0,0004(19)	-0,0109(18)	-0,0041(17)
C1	0,045(4)	0,040(4)	0,040(3)	-0,004(2)	-0,006(3)	-0,003(3)
C2	0,044(3)	0,078(4)	0,093(4)	-0,017(3)	0,024(3)	-0,011(3)
C3	0,069(3)	0,076(4)	0,055(4)	0,004(3)	0,023(3)	0,010(3)

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
C4	0,064(3)	0,051(3)	0,079(4)	-0,006(3)	0,013(3)	0,001(2)
C5	0,039(3)	0,035(3)	0,046(3)	0,003(2)	-0,003(2)	0,003(2)
C6	0,061(5)	0,055(4)	0,061(4)	0,019(4)	-0,027(3)	-0,003(3)
C7	0,064(4)	0,045(3)	0,074(6)	0,002(4)	-0,004(4)	0,016(3)
C8	0,062(3)	0,051(3)	0,064(3)	0,000(3)	-0,014(3)	0,001(2)
P1a	0,135(7)	0,037(5)	0,126(8)	0,017(5)	-0,024(5)	-0,009(5)
N1a	0,054(11)	0,099(17)	0,064(14)	0,003(12)	-0,048(10)	-0,004(11)
N2a	0,096(16)	0,049(11)	0,16(2)	0,030(14)	-0,048(16)	0,001(11)
C1a	0,09(3)	0,10(3)	0,23(6)	0,01(4)	0,14(4)	0,01(3)
C2a	0,25(5)	0,14(3)	0,20(7)	-0,14(4)	-0,20(5)	0,13(4)
C3a	0,15(3)	0,12(3)	0,07(2)	-0,015(19)	0,032(18)	-0,03(2)
C4a	0,17(3)	0,09(2)	0,19(4)	-0,01(2)	-0,13(3)	0,02(2)
C5a	0,15(3)	0,051(15)	0,09(2)	-0,012(15)	-0,08(2)	0,007(17)
C6a	0,10(3)	0,14(5)	0,35(10)	-0,15(6)	-0,06(5)	0,06(3)
C7a	0,21(6)	0,20(7)	0,13(5)	0,13(5)	-0,17(5)	-0,17(5)
C8a	0,18(4)	0,08(2)	0,16(4)	-0,03(2)	-0,06(3)	-0,02(2)

**Tabelle IX:** Ortskoordinaten und äquivalente isotrope U-Werte der Atome von **49** / Å<sup>2</sup>

Atom	x / a	y / b	z / c	U <sub>äq</sub>
P1	1,73597(19)	1,78302(19)	1,7142(4)	0,0536(10)
P2	1,81049(19)	1,87553(18)	1,5962(4)	0,0556(10)
O9	1,6620(4)	1,7870(5)	1,7496(9)	0,063(3)
O10	1,7938(5)	1,9510(4)	1,5304(9)	0,071(3)
N1	1,7625(6)	1,7980(6)	1,5551(11)	0,061(3)
N2	1,7817(6)	1,8584(5)	1,7530(9)	0,056(3)
N6	1,7685(6)	1,7007(6)	1,7638(12)	0,060(3)
N7	1,8911(6)	1,8538(6)	1,5803(13)	0,060(3)
C2	1,9477(9)	1,8971(7)	1,5185(14)	0,070(5)
C3	1,7551(9)	1,7523(8)	1,44338(15)	0,068(5)
C4	1,7705(10)	1,9178(8)	1,8663(16)	0,073(5)
C9	1,6870(9)	1,7120(10)	1,4349(16)	0,092(6)
C11	1,7538(9)	1,8060(10)	1,3177(16)	0,101(7)

Atom	x / a	y / b	z / c	U <sub>äq</sub>
C12	1,8151(9)	1,7020(9)	1,4205(16)	0,091(6)
C13	1,9361(11)	1,9046(11)	1,3679(15)	0,117(8)
C14	1,9572(9)	1,9729(8)	1,5787(17)	0,092(5)
C15	2,0116(8)	1,8501(10)	1,535(2)	0,120(9)
C16	1,7630(11)	1,8750(9)	1,9911(16)	0,115(8)
C17	1,8346(10)	1,9698(10)	1,8732(15)	0,103(7)
C21	1,7925(9)	1,5747(9)	1,836(2)	0,118(8)
C22	1,7329(11)	1,6548(11)	1,9831(17)	0,117(8)
C23	1,6746(9)	1,6134(8)	1,7901(18)	0,094(6)
C24	1,7108(9)	1,9669(10)	1,8353(18)	0,101(6)
C25	1,7425(7)	1,6366(7)	1,8429(15)	0,055(4)
P3	1,4788(2)	1,83801(18)	1,7712(4)	0,0566(10)
O5	1,4184(4)	1,7957(4)	1,7188(10)	0,062(2)
N3	1,5257(7)	1,7961(8)	1,8867(12)	0,070(4)
N5	1,5356(7)	1,8653(7)	1,6647(14)	0,073(4)
C5	1,5002(7)	1,7538(8)	2,0103(15)	0,060(4)
C6	1,4358(9)	1,7867(9)	2,0594(18)	0,101(6)
C7	1,4859(12)	1,6745(12)	1,955(2)	0,144(9)
C8	1,5555(10)	1,7526(15)	2,104(2)	0,140(8)
C10	1,5264(9)	1,9191(9)	1,5492(18)	0,076(5)
C18	1,5874(13)	1,9548(15)	1,523(3)	0,23(2)
C19	1,5047(17)	1,8684(13)	1,434(2)	0,198(15)
C20	1,4692(14)	1,9681(13)	1,563(3)	0,193(13)

**Tabelle X:** Anisotrope Auslenkungsparameter der Atome von **49** / Å<sup>2</sup>

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
P1	0,051(3)	0,0461(18)	0,064(2)	0,0030(19)	0,007(2)	0,0050(17)
P2	0,060(3)	0,0411(18)	0,066(2)	0,0057(18)	0,004(2)	0,0028(17)
O9	0,044(6)	0,058(5)	0,088(7)	0,008(5)	0,005(5)	0,001(4)
O10	0,102(8)	0,029(5)	0,0825(7)	0,021(4)	-0,002(6)	0,021(5)
N1	0,084(10)	0,038(6)	0,060(8)	0,014(6)	0,007(6)	-0,009(6)
N2	0,085(9)	0,041(6)	0,040(7)	0,007(5)	0,026(6)	0,005(5)

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
N6	0,051(9)	0,051(7)	0,078(8)	0,022(6)	0,011(7)	0,005(6)
N7	0,043(8)	0,046(7)	0,091(9)	0,001(6)	0,005(7)	0,004(5)
C2	0,099(14)	0,043(8)	0,070(11)	0,004(7)	0,009(9)	-0,035(8)
C3	0,107(15)	0,041(8)	0,054(9)	0,008(7)	-0,009(8)	0,007(9)
C4	0,096(14)	0,051(9)	0,072(12)	-0,012(8)	-0,003(10)	0,010(9)
C9	0,099(16)	0,106(14)	0,072(11)	-0,016(10)	-0,016(10)	-0,026(12)
C11	0,121(19)	0,099(14)	0,083(13)	-0,030(11)	-0,017(11)	-0,023(11)
C12	0,114(17)	0,071(11)	0,087(12)	-0,032(9)	0,011(11)	0,012(10)
C13	0,15(2)	0,126(16)	0,072(12)	0,032(11)	0,062(13)	0,003(14)
C14	0,114(15)	0,063(10)	0,099(13)	0,001(10)	0,015(12)	-0,029(9)
C15	0,056(13)	0,087(13)	0,022(3)	0,059(15)	0,002(14)	0,017(10)
C16	0,22(3)	0,063(11)	0,062(11)	-0,019(9)	-0,016(13)	0,007(13)
C17	0,15(2)	0,100(14)	0,055(10)	-0,019(10)	0,006(12)	0,001(13)
C21	0,089(16)	0,077(13)	0,19(2)	0,054(13)	0,057(14)	0,033(10)
C22	0,18(2)	0,092(13)	0,073(12)	0,038(11)	0,015(13)	-0,048(13)
C23	0,090(15)	0,068(10)	0,122(15)	0,021(10)	0,015(12)	-0,029(9)
C24	0,096(16)	0,105(15)	0,104(14)	-0,005(12)	-0,007(11)	0,035(11)
C25	0,039(10)	0,042(8)	0,084(11)	0,008(7)	0,012(7)	-0,006(6)
P3	0,049(2)	0,0453(18)	0,076(2)	0,0004(19)	-0,001(2)	-0,0001(17)
O5	0,052(6)	0,053(5)	0,081(6)	-0,007(5)	-0,002(5)	-0,002(4)
N3	0,055(11)	0,088(10)	0,068(8)	0,015(7)	-0,005(7)	0,007(8)
N5	0,048(10)	0,074(9)	0,098(10)	0,017(7)	0,016(7)	0,008(7)
C5	0,044(11)	0,068(9)	0,066(10)	0,007(8)	0,006(7)	0,012(7)
C6	0,089(15)	0,093(12)	0,122(15)	0,043(11)	0,046(12)	-0,001(10)
C7	0,21(3)	0,084(15)	0,141(19)	0,040(14)	0,021(18)	-0,004(15)
C8	0,082(17)	0,22(2)	0,116(16)	0,032(17)	-0,001(14)	0,013(15)
C10	0,077(13)	0,060(9)	0,091(12)	0,028(9)	0,008(10)	0,013(9)
C18	0,17(3)	0,26(3)	0,26(3)	0,21(3)	-0,13(2)	-0,13(2)
C19	0,40(5)	0,106(19)	0,091(17)	-0,008(15)	-0,02(2)	0,00(2)
C20	0,24(3)	0,14(2)	0,20(3)	0,10(2)	0,03(3)	0,06(2)

**Tabelle XI:** Ortskoordinaten und äquivalente isotrope U-Werte der Atome von **56** / Å<sup>2</sup>

Atom	x / a	y / b	z / c	U <sub>äq</sub>
P1	0,61293(11)	0,25549(9)	0,2500	0,0779(4)
Si	0,5000	0,48735(15)	0,25000	0,0905(6)
N4	0,6215(3)	0,3988(3)	0,2500	0,0826(10)
N3	0,5000	0,2280(3)	0,31883(19)	0,0767(9)
C3	0,7413(6)	0,4507(6)	0,2500	0,125(3)
C4	0,5000	0,2526(6)	0,4086(3)	0,1076(17)
C5	0,5000	0,5829(5)	0,3430(4)	0,141(2)
C7	0,8100(4)	0,4261(4)	0,1720(4)	0,189(2)
C8	0,3935(5)	0,2088(5)	0,4496(2)	0,196(3)

**Tabelle XII:** Anisotrope Auslenkungsparameter der Atome von **56** / Å<sup>2</sup>

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
P1	0,0848(8)	0,0676(7)	0,0812(7)	0,000	0,000	0,0089(6)
Si	0,0886(12)	0,0598(10)	0,1229(16)	0,000	0,000	0,000
N4	0,073(2)	0,070(2)	0,104(3)	0,000	0,000	-0,0082(19)
N3	0,097(2)	0,071(2)	0,0622(18)	0,0048(16)	0,000	0,000
C3	0,095(5)	0,086(4)	0,195(8)	0,000	0,000	-0,012(4)
C4	0,148(5)	0,104(4)	0,071(3)	-0,006(3)	0,000	0,000
C5	0,166(6)	0,087(4)	0,169(6)	-0,045(4)	0,000	0,000
C7	0,124(4)	0,165(4)	0,278(7)	-0,001(4)	0,093(4)	-0,029(3)
C8	0,226(6)	0,278(6)	0,084(3)	0,003(3)	0,053(3)	-0,070(5)

## **Danksagung**

Herrn Prof. Dr. W. Frank danke ich für sein stetes Interesse an dieser Arbeit sowie für viele weiterführende Anregungen und Diskussionen.

Herrn Prof. Dr. C. Ganter gilt mein Dank für seine Bereitschaft, für diese Arbeit als Zweitgutachter zur Verfügung zu stehen.

Herrn Dr. S. Konietzny danke ich für seine Hilfe bei den quantenchemischen Rechnungen und für die immer vorhandene Diskussionsbereitschaft.

Den Herren Prof. Dr. Frank, Dr. G. J. Reiß und Dr. B. Kugel danke ich für die Durchführung der Einkristallstrukturanalysen.

Den Damen E. Hammes und K. Skierkowska und Herrn P. Roloff danke ich für die Durchführung von physikalischen Messungen und die Unterstützung bei der täglichen Laborarbeit.

Den Herren Dr. W. Poll und D. Dethmann danke ich für die Hilfe bei technischen Problemen.

Herrn Dr. W. Peters danke ich für die Hilfe bei der Simulation der NMR-Spektren.

Für ihre hilfreiche Mitarbeit im Labor bedanke ich mich bei meinen Vertiefungspraktikanten D. Schneider, R. Messing, S. Salzmann, R. Seidel und N. Meyer.

Weiterhin möchte ich allen Mitarbeitern und Mitarbeiterinnen der Anorganischen Chemie für die gute und angenehme Zusammenarbeit danken.

Mein besonderer Dank gilt meinen Eltern für ihre Unterstützung in meinem Studium und Erni, dafür dass er mit mir nach Düsseldorf gekommen ist.

Dem Verband der Chemischen Industrie danke ich für die Gewährung eines Doktorandenstipendiums.