Reaktionen von Wolfram-Vinylidenkomplexen mit Chlorphosphinen als Nucleophil sowie Addition von Chlordiphenylphosphin an η^1-Alkinyl-Komplexe des Wolframs: Synthese, Kristallstrukturen und Eigenschaften von mononuklearen-, monocyclischen- und bicyclischen Wolframkomplexen

Inaugural-Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaftlichen Fachbereiche
(Fachbereich Biologie, Chemie und Geowissenschaften)
der Justus-Liebig-Universität Gießen

vorgelegt von

Thomas Klotzbach
aus Hünfeld

Gießen 2001

D 26

Dekan:	Prof. Dr. Jürgen Janek
1. Berichterstatter:	Prof. Dr. Junes Ipaktschi
2. Berichterstatter:	Prof. Dr. Rainer Askani
Tag der mündlichen Prüfung:	27. Juli 2001

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 1998 bis Juli 2001 am Institut für Organische Chemie der Justus-Liebig-Universität Gießen angefertigt.

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. Junes Ipaktschi

danke ich aufrichtig für die Themenstellung und die stets gewährte Unterstützung durch zahlreiche Hinweise und Diskussionen während der Durchführung meiner Arbeit.

Herrn Dr. Hans-Otto Kalinowski († Juli, 1999) gilt mein herzlicher Dank für die hilfreichen Diskussionen bei der Auswertung der NMR-Spektren sowie für seine stete Unterstützung bei der Planung und Durchführung der NMR-Experimente. Bedanken möchte ich mich auch bei Herrn Dr. Hans Peter Reisenauer, der mir besonders gegen Ende meiner Doktorarbeit bei NMR-spektroskopischen Fragen zur Seite stand. Dabei darf auch nicht Herr Jörg Christ vergessen werden, der durch sein technisches Wissen einen erheblichen Anteil am Gelingen der zahlreichen NMR-Messungen hatte.

Weiterer Dank gebührt Herrn Dipl. Chem. Ansgar Dülmer, durch dessen kompetente Unterstützung und unermüdliche Hilfsbereitschaft die Röntgenkristallstrukturanalyse zu einem der wichtigsten Standbeine meiner Forschungen wurde,

Herrn Dr. Michael Serafin und Herrn Dr. Wolfgang Herrendorf, die mir bei kristallographischen Problemen Auskunft gaben,

Frau Dr. Kathrin Hofmann, die trotz eigener Promotion immer noch die Zeit fand meine Kristalle „anzuschwenken“, wodurch die besten Kristalle für die Messung am IPDS ausgewählt werden konnten,

Herrn Günther Koch für die Aufnahme der Einkristalldatensätze am IPDS,

Herrn Manfred Zart für die sehr ausführliche Unterweisung zur Bedienung des Photoautomats WILD MPS 46/52, mit dem sehr schöne Farbphotos der Kristalle angefertigt werden konnten,

Herrn Dr. Ehrhard Dreiseidler, der mir als ehemaliges Mitglied der Arbeitsgruppe Ipaktschi häufig durch gute Ideen und konstruktive Kritik zu neuen Denkanstößen verhalf,

Frau Antonie Pospiech für die stets prompte Erledigung von NMR-Standardmessungen,

sowie den Angehörigen der Glasbläserei und der Feinmechanikwerkstatt.

Ein ganz besonderer Dank gebührt meinen Eltern für die unablässige Unterstützung während meines Studiums. Ihnen ist diese Arbeit gewidmet.

Schließlich möchte ich all jenen danken, die innerhalb und außerhalb der Universität zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben und bisher noch nicht namentlich erwähnt wurden.

Die Natur hat sich so viel Freiheit vorbehalten, daß wir
mit Wissen und Wissenschaft ihr nicht durchgängig
beikommen oder sie in die Enge treiben können.

Johann Wolfgang von Goethe (Deutschland 1749-1832)

für meine Eltern, meine Schwester
und
Karen

Inhaltsverzeichnis

A Einleitung 1

1 Organometallchemie 1

1.1 Vinylidenkomplexe 3

1.1.1 Präparative Methoden 3

1.1.2 Reaktivität 5

1.1.3 Anwendungen 8

1.2 Überblick über die Forschungsergebnisse der Arbeitsgruppe Ipaktschi 9

2 Problemstellung 10

B Allgemeiner Teil 11

1 Verbesserte Methode zur Darstellung von [(*h*^{5}-Cp)(CO)(NO)W=C=CH$_2$] (17a) ... 11

1.1 Vorbemerkungen 11

1.2 Mechanismus zur Bildung des Vinylidens **17a** 11

1.2.1 [(*h*^{5}-Cp)(CO)(NO)W{(Me)$_3$SiC≡CSi(Me)$_3$}] (**18**) als Nebenprodukt 12

2 Reaktionen der Metallacetylide [(*h*^{5}-Cp)(CO)(NO)WC•CR]$^-$ (R = C(CH$_3$)$_3$ (14c), R = H (14a) und R = CH$_3$ (14b)] mit P-Chlordiphenylphosphin (19) 13

2.1 Vorbemerkungen 13

2.2 Reaktion von [(*h*^{5}-Cp)(CO)(NO)WC≡CC(CH$_3$)$_3$]$^-$ (**14c**) mit P-Chlordiphenyl-phosphin (**19**) 14

2.3 Reaktion von [(*h*^{5}-Cp)(CO)(NO)WC≡CH]$^-$ (**14a**) mit P-Chlordiphenylphosphin (**19**)

2.3.1 Mechanismen zur Bildung der mono- und binuklearen Wolframkomplexe. **22-27** 18

2.3.1.1 Mononukleare Wolframkomplexe 19

2.3.1.1.1 Mechanismus zur Bildung von [(*h*^{5}-Cp)(Cl)(NO)W{C=CH(PPh$_2$)}(PPh$_2$)] (**23**) 19

2.3.1.1.2 Mechanismus zur Bildung von

[(h^5-Cp)(Cl)(NO)W{(Ph_2P)C=CH(PPh_2)}] (**24**)..... 19

2.3.1.1.3 Mechanismus zur Bildung von

[(h^5-Cp)(CO)(NO)W=C=C(PPh_2)$_2$] (**22**)..... 21

2.3.1.2 Binukleare bicyclische Wolframkomplexe **25-26**..... 22

2.3.1.2.1 Mechanismus zur Bildung von

(*Z*)-*trans*-[{(Ph_2P)HC=C}(NO)(h^5-Cp)W–W(h^5-Cp)(NO)(CO){C=CH(PPh_2)}] (**26**),

(*Z*)-*cis*-[{(Ph_2P)HC=C}(NO)(h^5-Cp)W–W(h^5-Cp)(NO)(CO){C=CH(PPh_2)}] (**26**)

und [(H_2C=C)(NO)(h^5-Cp)W–W(h^5-Cp)(NO)(CO){C=CH(PPh_2)}] (**25**)..... 22

2.3.1.2.2 Tabellarischer Überblick und Diskussion charakteristischer, spektroskopischer Daten der Bicyclen **11**, **25**, **26** und **27**..... 24

2.4 Reaktion von [(h^5-Cp)(CO)(NO)WC≡CMe]$^-$ (**14b**) mit P-Chlordiphenylphosphin (**19**)..... 28

2.4.1 Vorschlag zur Entstehung von [(h^5-Cp)(Cl)(NO)W{(HC=CMe(PPh_2)}] (**28**)..... 29

2.4.2 Vorschlag zur Entstehung von

[(h^5-Cp)(NO){(Ph_2P)MeC=C}W{CH(Cl)(CO)}] (**30**)..... 30

2.5 Schlußfolgerungen..... 31

3 Metallacyclopropane des Wolframs – Reaktion der Vinylidene 17a, b mit den P-Chlorphosphinen 19 und 32..... 32

3.1 Darstellung von [(h^5-Cp)(Cl)(NO)W(C=CH_2)(PPh_2)] (**31a**)..... 33

3.2 Darstellung von [(h^5-Cp)(Cl)(NO)W(C=CHMe)(PPh_2)] (**31b**)..... 33

3.3 Darstellung von [(h^5-Cp)(Cl)(NO)W(C=CHPh)(PPh_2)] (**31c**)..... 24

3.4 Darstellung von [(h^5-Cp)(Cl)(NO)W(C=CH_2){P(CMe_3)$_2$}] (**33**)..... 34

3.5 Darstellung von [(h^5-Cp)(Cl)(NO)W{C=CH(PPh_2)}(PPh_2)] (**23**)..... 34

3.6 Mechanismus der Metallacyclopropanbildung..... 34

3.7 E/Z-Isomerisierung von Komplex **31b** und **31c**..... 35

3.7.1 Versuch zur Bestimmung der Rotationsbarriere von Komplex **31c**..... 35

3.8 Homonukleares Entkopplungsexperiment mit Komplex **31b** 36

3.9 Tabellarischer Überblick und Diskussion charakteristischer, spektroskopischer Daten der Metallacyclopropane **31a–c**, **33** und **23** 37

4 Reaktionen von [(*h*^{5}-Cp)(Cl)(NO)W(C=CH$_2$)(PPh$_2$)] (31a) 41

4.1 Vorbemerkungen 41

4.2 Reaktion mit ges. $NaHCO_3$-Lsg. bzw. Na_2CO_3-Lsg. sowie 2n NaOH-Lsg. – Darstellung von

trans-[{H$_2$C=C(PPh$_2$)}(NO)(*h*^{5}-Cp)WOW)(*h*^{5}-Cp)(NO){(Ph$_2$P)C=CH$_2$}] (**34** und

cis-[{H$_2$C=C(PPh$_2$)}(NO)(*h*^{5}-Cp)WOW)(*h*^{5}-Cp)(NO){(Ph$_2$P)C=CH$_2$}] (**35**) 41

4.2.1 Postulierter Mechanismus zur Bildung der sauerstoffverbrückten Bicyclen **34** und **35** 43

4.3 Diskussion charakteristischer, spektroskopischer Daten der Komplexe **34** und **35** 46

4.4 HCl-Addition an [(*h*^{5}-Cp)(Cl)(NO)W(C=CHMe)(PPh$_2$)] (**31b**) – Isolierung von [(*h*^{5}-Cp)(Cl)$_2$(NO)W{*trans*-(PPh$_2$)HC=CHMe}] (**36**) 54

C Zusammenfassung 56

D Experimenteller Teil 59

E Ergebnisse der Röntgenkristallstrukturanalyse 103

1 Vorbemerkung 103

2 Züchtung von Einkristallen durch die Diffusionsmethode und Handhabung der Einkristalle 103

3 Apparative Grundlagen der Datensammlung und Verwendete Software für die Strukturermittlung, Datenauswertung sowie für die graphische Gestaltung der Kristallstrukturen 106

4 Kristallstrukturdaten 108

4.1 Bicyclische Diwolframkomplexe **11**, **25** und **26** 108

4.1.1 Allgemeine Beschreibung dieses Strukturtyps 108

4.1.2 Röntgenkristallstrukturanalyse von Komplex **26** ... 110
4.1.3 Röntgenkristallstrukturanalyse von Komplex **25** ... 111
4.1.4 Ausgewählte geometrische Daten der Komplexe **11**, **25** und **26** ... 112
4.2 Metallacyclopropane ... 115
4.2.1 Allgemeine Beschreibung dieses Strukturtyps ... 115
4.2.2 Röntgenkristallstrukturanalyse von Komplex **31a** ... 117
4.2.3 Röntgenkristallstrukturanalyse von Komplex **31b** ... 118
4.2.4 Röntgenkristallstrukturanalyse von Komplex **31c** ... 119
4.2.5 Röntgenkristallstrukturanalyse von Komplex **33** ... 120
4.2.6 Röntgenkristallstrukturanalyse von Komplex **23** ... 121
4.2.7 Ausgewählte geometrische Daten der Metallacyclopropane **31a-c**, **33** und **23** ... 122
4.3 Sauerstoffverbrückte Diwolframkomplexe **34** und **35** ... 124
4.3.1 Allgemeine Beschreibung dieses Strukturtyps ... 124
4.3.2 Röntgenkristallstrukturanalyse von Komplex **34** ... 126
4.3.3 Röntgenkristallstrukturanalyse von Komplex **35** ... 127
4.3.4 Ausgewählte geometrische Daten der Komplexe **34** und **35** ... 128
4.4 Röntgenkristallstrukturanalyse von Komplex **24** ... 131
4.4.1 Allgemeine Beschreibung dieses Strukturtyps ... 132
4.4.2 Ausgewählte geometrische Daten von Komplex **24** ... 133
4.5 Röntgenkristallstrukturanalyse von Komplex **30** ... 135
4.5.1 Allgemeine Beschreibung dieses Strukturtyps ... 136
4.5.2 Ausgewählte geometrische Daten von Komplex **30** ... 137
4.6 Röntgenkristallstrukturanalyse von Komplex.**36** ... 140
4.6.1 Allgemeine Beschreibung dieses Strukturtyps ... 141
4.6.2 Ausgewählte geometrische Daten von Komplex **36** ... 142
5 Kristallphotos ... 145

F Spektren ... 147

G Literaturverzeichnis ... 185

H Formelverzeichnis ... 191

I Begleit-CD ... 199

Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
Å	Angström (10^{-10}m)
arom.	aromatisch
Ar	Aryl
atm	physikalische Atmosphäre
ber.	berechnet
Bu	Butyl
n-BuLi	n-Butyllithium
bzw.	beziehungsweise
CD	Compact Disc
Cp	Cyclopentadienyl
°C	Grad Celsius
d	Dublett
DC	Dünnschicht-Chromatographie
dd	Dublett von Dubletts
dq	Dublett von Quartetts
δ	chemische Verschiebung in ppm
E	Elektrophil
eV	Elektronenvolt
EZ	Elementarzelle
η^X (X = 1 bis 8)	Haptizität
Fa.	Firma
FID	Free Induction Decay
FW	Formular Weight
gef.	gefunden
h	Stunde
het. Kat.	heterogene Katalyse
homog. Kat.	homogene Katalyse
Hz	Hertz
IPDS	Image Plate Diffraction System
IR	Infrarot
konz.	konzentriert
L	Ligand
Lsg.	Lösung

m	Multiplett
mm	Millimeter
mmol	Millimol
M	Metall
Me	Methyl
Mes	Mesitylgruppe
MS	Massenspektrum
μ	Absorbtionskoeffizient
μ_X (X = 2, 3)	Art der Verbrückung
NMR	kernmagnetische Resonanz (**N**uclear **M**agnetic **R**esonance)
Nuc	Nucleophil
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
Ph	Phenylgruppe
ppm	parts per million
R	Rest
RT	Raumtemperatur
ρ	Dichte
s	Singulett
s. S.	siehe Seite
sh	shoulder
Smp.	Schmelzpunkt
Tab.	Tabelle
TMS	Tetramethylsilan
THF	Tetrahydrofuran
D_8-THF	Deuteriertes THF
Üb	Überlappung
z. B.	zum Beispiel
Zers.	Zersetzung

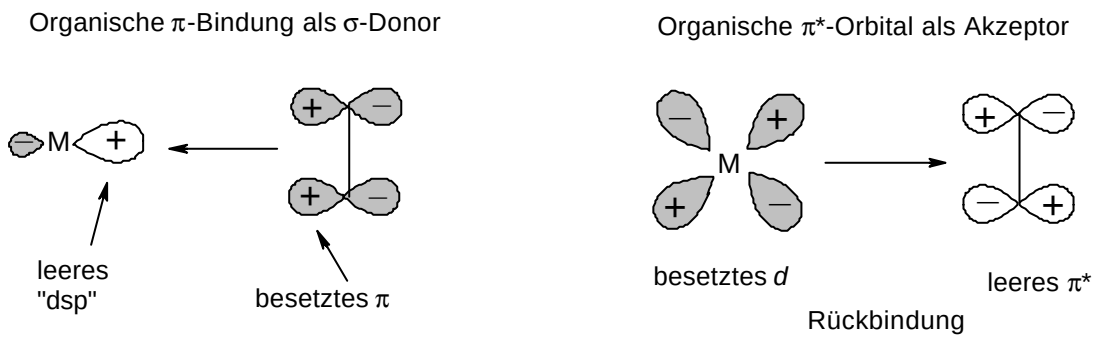
A Einleitung

1 Organometallchemie

Metallorganyle zeichnen sich dadurch aus, daß sie mehr oder weniger polare direkte Bindungen zwischen Metall und Kohlenstoff aufweisen. Dabei entfaltet die Organometallchemie ihre eigentliche Vielfalt im Bereich der Übergangsmetalle, was darauf zurückzuführen ist, daß bei diesen (n–1)d, ns und np Orbitale an der Ausbildung der Metall-Kohlenstoff Bindungen beteiligt sind (n = Hauptquantenzahl). Bei Hauptgruppenelementen stellt die Beteiligung von nd Orbitalen neben ns und np Orbitalen eher die Ausnahme dar. Die Organometallchemie kann als Brücke zwischen der organischen- und der anorganischen Chemie angesehen werden.

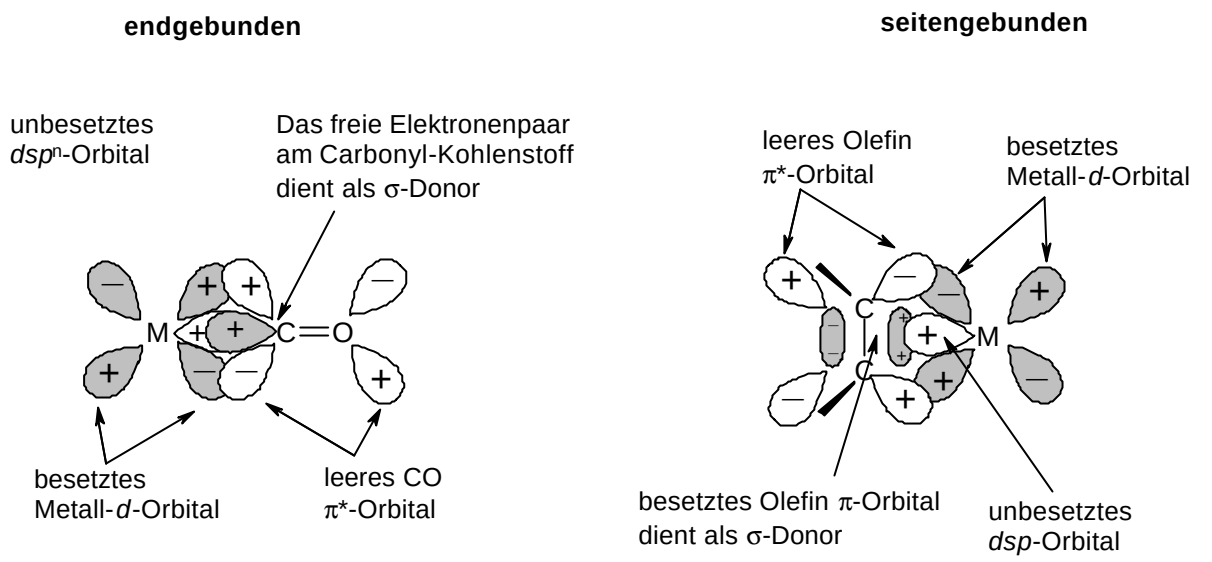
Das Konzept des **s-Donator/p-Akzeptor-Synergismus**, ein wichtiger Ansatz zur Diskussion von Struktur- und Bindungsverhältnissen in ÜM-Organylen, soll anhand der Abb. 1 und 2 verdeutlicht werden. Ungesättigte organische Liganden (Alkene, Alkine, Arene, Kohlenmonoxid und Isonitrile) können durch Überlappung ihrer besetzten π-Orbitale mit den „dsp"-Hybridorbitalen des Metallatoms σ-Donor-Bindungen ausbilden. Gleichzeitig können sie aber auch Elektronendichte vom Metall abziehen, indem besetzte d-Orbitale des Metallatoms mit unbesetzten π*-Orbitalen der Liganden überlappen (Abb. 1).

Abb. 1: Details der Bindung von π-Liganden



Es werden zwei Arten von π-Rückbindungen bzw. π-Akzeptorliganden unterschieden: (1) **endgebundene (longitudinale) Akzeptoren**, wie Kohlenmonoxid (Abb. 2) oder auch Isonitrile sowie lineare Nitrosyle, und (2) **seitengebunden (perpendikulare) Akzeptoren**, wie Alkene oder Alkine.

Abb. 2: Arten von π-Akzeptorliganden



Neben dem oben beschriebenen synergetischen Bindungsmechanismus kann auch die 18 Valenzelektronen-Regel (Edelgasregel oder im Englischen „effective atomic number“, EAN), die bei Übergangsmetallen fast so gut erfüllt ist wie die Oktettregel im s- und p-Block, für das Verständnis der übergangsmetallorganischen Chemie herangezogen werden. Sie besagt, daß thermodynamisch stabile ÜM-Komplexe dann vorliegen, wenn die Summe der Metall(d)-Elektronen und der von den Liganden zur Bindung beigesteuerten Elektronen 18 beträgt, wodurch das zentrale Metallatom die Elektronenkonfiguration des im Periodensystem folgenden Edelgases erreicht.

Die Organometallchemie spielt sowohl bei großtechnischen Prozessen als auch bei vielen organoübergangsmetallkatalysierten Reaktionen zur Herstellung von organischen Zwischenprodukten und Polymeren eine entscheidende Rolle. Des weiteren wird die Bedeutung bei der Produktion von Pharmazeutika, Agrochemikalien, Duft- und Aromastoffen, keramischen Vorstufen, Halbleitern etc. in Zukunft sicher noch weiter zunehmen[1]. Beispiele für großtechnische, industriell angewandte Verfahren sind:

- Die **Hydroformylierung** (Reaktion von Alkenen mit CO unter Katalyse durch Co- oder Rh-Verbindungen)[2],
- das **Monsato-Essigsäureverfahren** ($CH_3OH + CO \longrightarrow CH_3COOH$; homog. Kat. $[Rh(CO)_2I_2]^-$)[3],
- das **Wacker-Verfahren** ($H_2C{=}CH_2 + ½\ O_2 \longrightarrow CH_3CHO$, Katalyse durch $[PdCl_4]^{2-}$)[4],
- das **Fischer-Tropsch-Verfahren** (Erzeugung von Benzin aus Synthesegas, $nCo + (2n+1)H_2 \longrightarrow C_nH_{2n+2} + nH_2O$; het. Kat. z. B. durch metallisches Fe oder Co auf Aluminiumoxid-Träger)[5],

- die **Ziegler-Natta-Katalyse** (Olefinpolymerisation, het. Kat. durch $TiCl_4$ das mit $AlEt_3$ oder $MgCl_2$ versetzt wird)[6],
- der **Mond-Prozeß** ($Ni + 4CO \rightleftharpoons Ni(CO)_4$, Herstellung von hochreinem Nickel) [7],
- der **Halcon-Prozeß** (Epoxidierung von Olefinen)[8],
- die **Synthese von L-Dopa der Fa. MONSANTO** (Medikament gegen die Parkinsonsche Krankheit)[9].

1.1 Vinyliden-Metallkomplexe

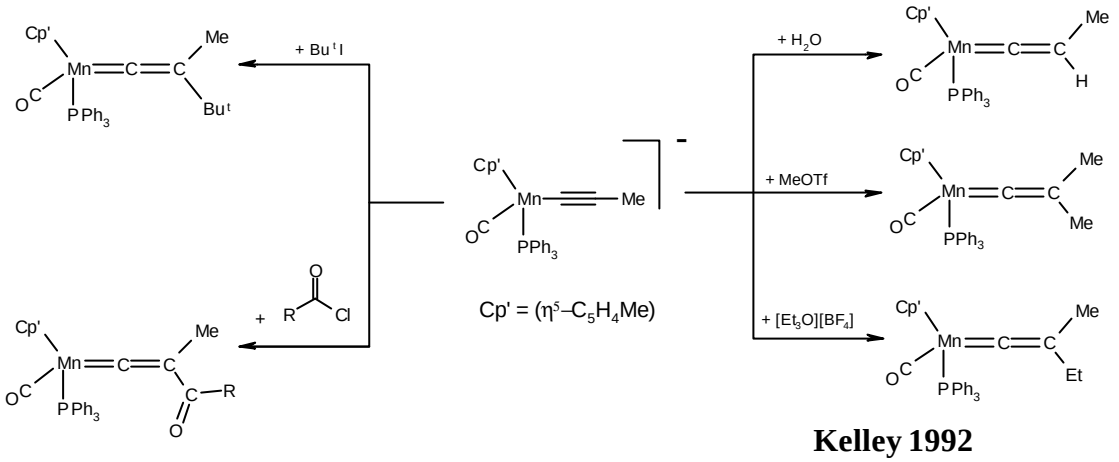
Die mit den Carbenen eng verwandten Vinyliden-Metallkomplexe, die auch als Komplexverbindungen ungesättigter Carbene oder Metallaallene bezeichnet werden, besitzen die allgemeine Formel $L_nM{=}C{=}CRR'$. Die bei Vinylidenen durch Röntgenkristallstrukturanalysen gewonnenen Abstandswerte zeigen eine kurze M=C-Bindung [1.746(9)–2.046(8) Å] mit einer Bindungsordnung von ungefähr zwei und einer ebenfalls kurzen, zwischen einer Bindungsordnung von zwei und drei liegenden, C=C-Bindung [1.25(1)–1.41(2) Å][10]. Unterscheiden sich R und R', so entstehen durch gehinderte Rotation um die M–C–C-Achse zwei Rotationsisomere. Für den Vinylidenkomplex [($\boldsymbol{h}^5$-Cp)(CO)(NO)Mo=C=C(Me)(Ph)] (**1**) wurde die Rotationsbarriere durch dynamische NMR-Experimente mit $\Delta G^{\#} = 20.5$ ($\pm$0.3) kcal/mol bestimmt[11]. Vinylidenkomplexe besitzen sehr gute π-Akzeptoreigenschaften und werden diesbezüglich nur von SO_2 und CS übertroffen[12]. Diese Eigenschaft ist auch der Grund dafür, daß die thermodynamische Stabilität der Vinylidenkomplexe im Vergleich zu den isomeren Alkinkomplexen größer ist [13]. Das 1987 spektroskopisch charakterisierte, unsubstituierte Vinyliden ($:C{=}CH_2$) wurde an einzelnen Metallzentren durch Matrixisolation[14], sowie an kristallinen Metalloberflächen im Hochvakuum[15] dargestellt. In dem nun folgenden Abschnitt sollen Synthesemethoden für Vinyliden-Metallkomplexe anhand von Beispielen vorgestellt werden.

1.1.1 Präparative Methoden

Bis heute sind von nahezu allen Übergangsmetallen Vinylidenkomplexe bekannt, die durch **a)** Addition von Elektrophilen an Alkinyl-Metallverbindungen[16] ($L_nM{-}C{\equiv}CR$), **b)** Umlagerung von terminalen Alkinen ($R{-}C{\equiv}C{-}R$ bzw. $R{-}C{\equiv}C{-}H$) in die isomeren Vinylidene[17], **c)** Deprotonierung von Carbinkomplexen[18] ($L_nM{\equiv}C{-}CHR'R$), **d)** formale Dehydrogenation von Acylkomplexen[19], **e)** aus Vinylkomplexen[20], **f)** aus Olefinen[21], **g)** Übertragung von

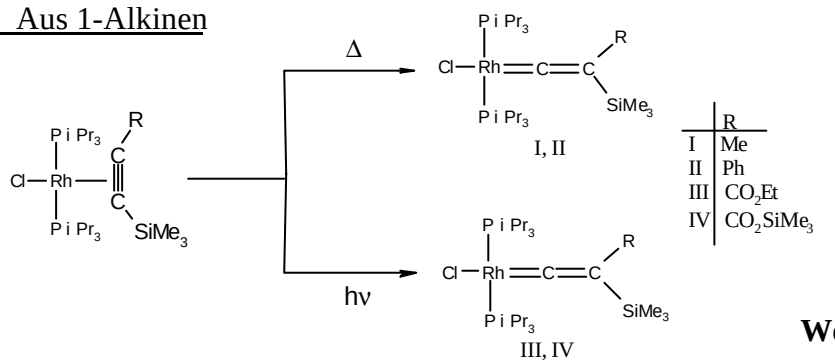
Vinylidenliganden zwischen Metallzentren[22] oder **h)** Änderung von vorhandenen Vinylidenliganden[23] dargestellt werden können. Die unter a) und b) aufgeführten Synthesemethoden haben sich dabei als besonders vielseitig erwiesen. Im Folgenden soll nun für jede der aufgeführten präparativen Methoden ein exemplarisches Beispiel gegeben werden.

a) Aus Alkinyl-Metallverbindungen



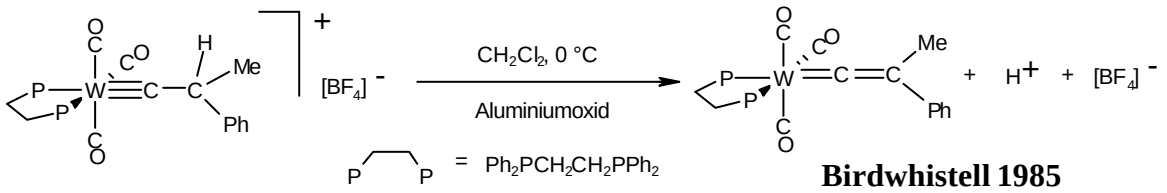
Kelley 1992

b) Aus 1-Alkinen



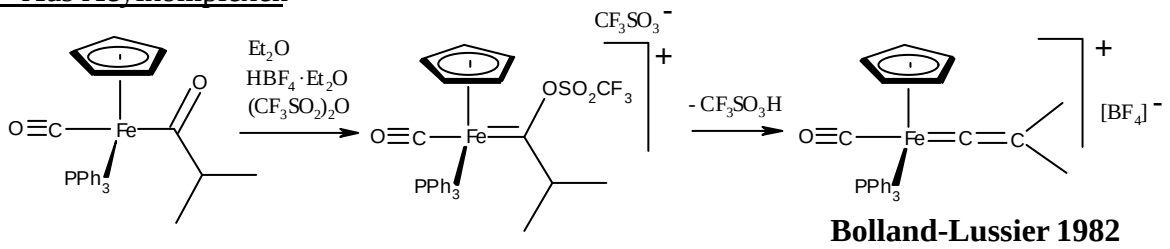
Werner 1994

c) Aus Carbinkomplexen



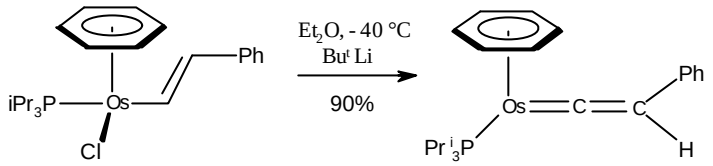
Birdwhistell 1985

d) Aus Acylkomplexen



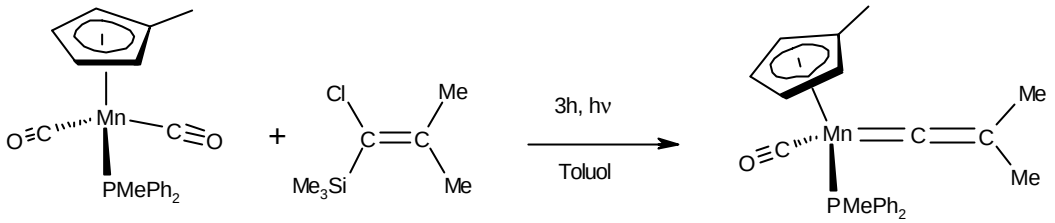
Bolland-Lussier 1982

e) Aus Vinylkomplexen



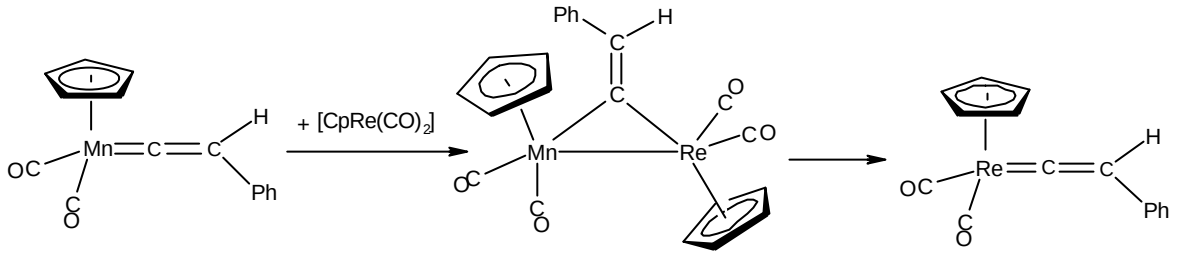
Weinand 1985

f) Aus Olefinen



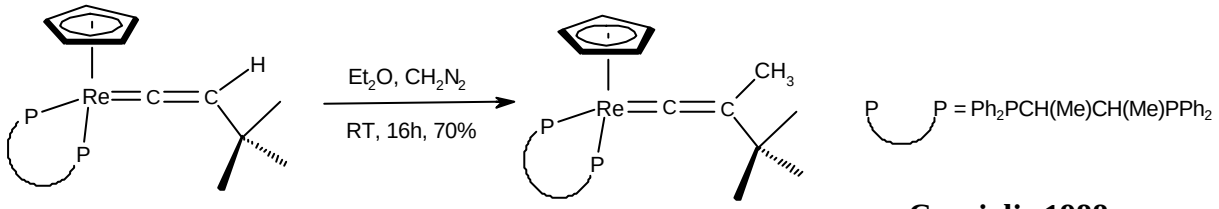
Schubert 1989

g) Durch Vinylidenligandentransfer



Kolobova 1978

h) Durch Änderung des Vinylidenliganden



Consiglio 1988

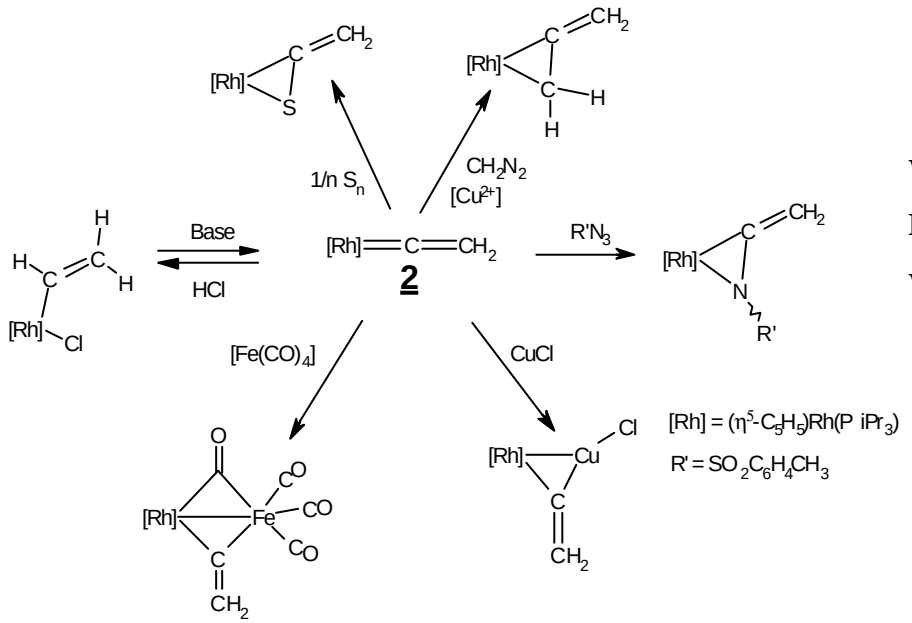
1.1.2 Reaktivität

In der häufig zitierten theoretischen Studie von Kostic und Fenske[13a] wird den Vinylidenkomplexen an C_α ein Elektronenmangel und der M=C-Bindung sowie dem C_β eine erhöhte Elektronendichte zugeschrieben. Diese Elektronenverteilung wird in der Praxis durch das reaktive Verhalten der Vinylidene gegenüber Elektrophilen, die sowohl an der Metall-Kohlenstoff-Doppelbindung [**A.1)**] als auch an C_β angreifen [**A.2)**][24], und gegenüber den mit dem α-Kohlenstoff reagierenden Nucleophilen[25] [**B)**] bestätigt. Des weiteren beobachtet man

bei Vinylidenkomplexen **C)** Cycloadditionsreaktionen[26], **D)** Oxidationen[27], **E)** Deprotonierungen[28] und **F)** Reaktionen mit Austausch von Vinylidenliganden[29].

Als Beispiel für die aus der Addition verschiedener Elektrophile an die M=C-Bindung resultierenden Produktvielfalt soll die Reaktion des Rhodiumkomplexes [(h^5-Cp)(P*i*Pr$_3$)Rh=C=CH$_2$] (**2**) mit Säuren HX (X = Cl $^-$, CF$_3$COO $^-$)[30], Schwefel, Selen, Tellur[31], Carbenen[31], Nitrenen[32] und lewissauren Metallverbindungen wie CuCl, [Fe(CO)$_4$], [(C$_5$H$_5$)Mn(CO)$_2$] und [(C$_6$H$_6$)Cr(CO)$_2$][33] erwähnt werden [s. unter A.1)]. Eine Addition eines Elektrophils an die C=C-Doppelbindung des Vinylidens **2** gelang bisher nur in einem Fall[34], was sich vermutlich über sterische Einflüsse erklären läßt. Für die Reaktion von Nucleophilen, wie z. B. Aminen[35], Wasser[36], Alkoholen[36a,e,g, 37], Thiolen[36e,38] sowie die Addition von *tert*-Phosphinen[39] an kationische Vinylidene existieren in der Literatur zahlreiche Beispiele. Im Folgenden soll nun für die unter **A)** bis **F)** aufgeführten Reaktionen ein Beispiel gegeben werden.

A.1) Addition von Elektrophilen an die M=C-Bindung

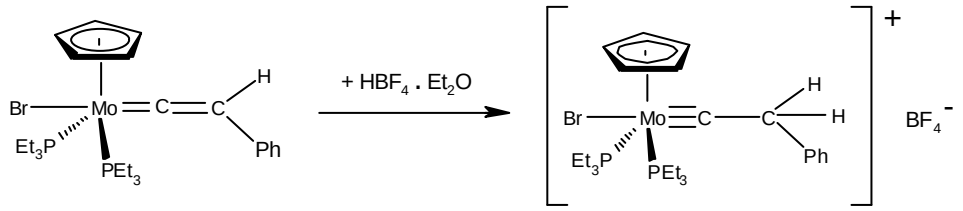


Wolf 1987, 1988

Höhn 1988

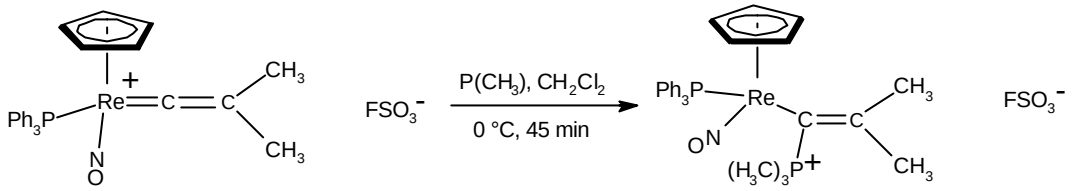
Werner 1988, 1991

A.2) Addition von Elektrophilen an Cβ



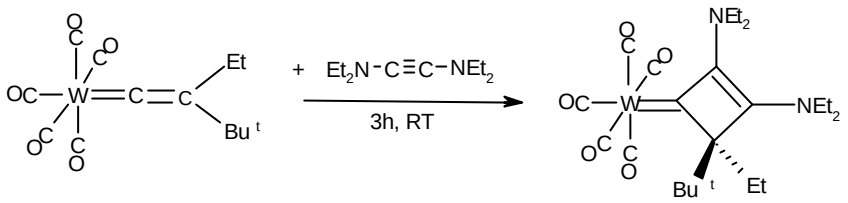
Beevor 1983

B) Nucleophile Addition an C_α



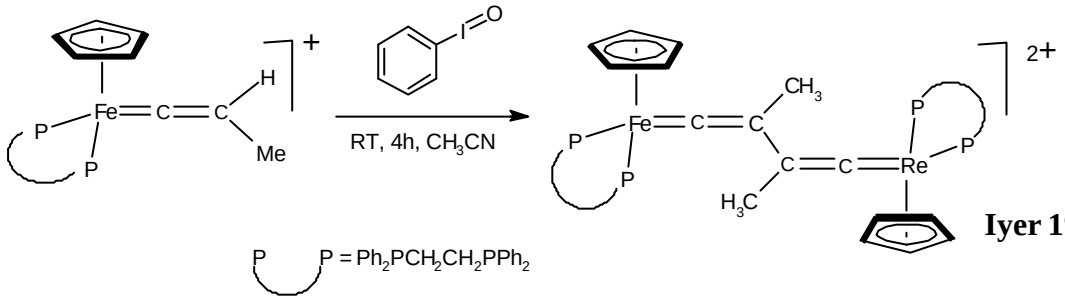
Senn 1988

C) Cycloadditionsreaktionen



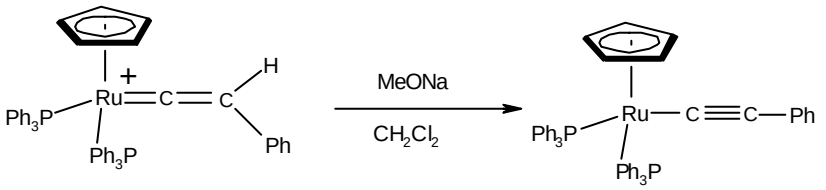
Fischer 1992

D) Oxidationen



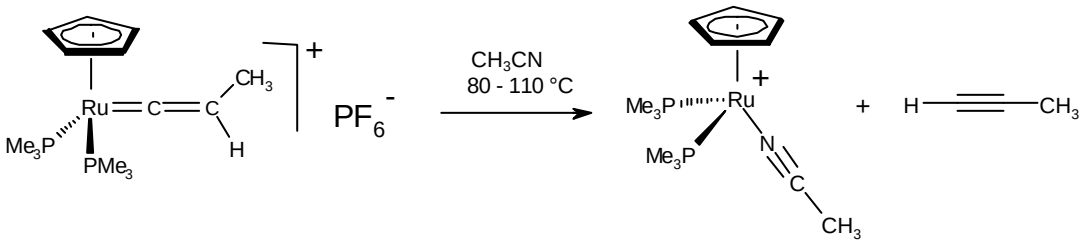
Iyer 1986

E) Deprotonierungen



Bruce 1979

F) Reaktionen mit Austausch von Vinylidenliganden



Bullock 1989

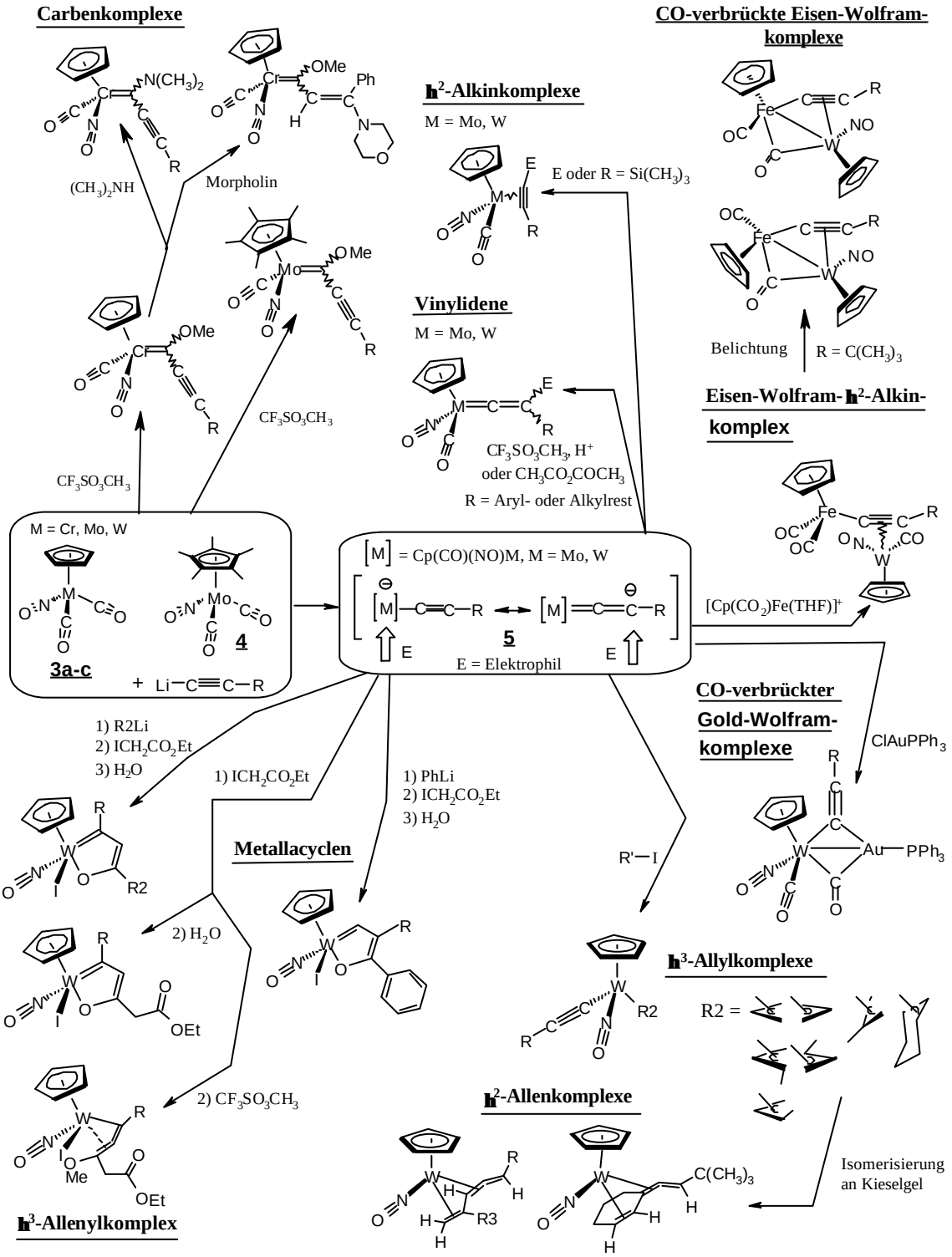
1.1.3 Anwendungen

Seit dem 1966 der erste durch das Übergangsmetall Eisen stabilisierte Vinylidenkomplex[40] und 1972 die ersten mononuklearen Molybdän-Vinylidenkomplexe[41] synthetisiert wurden, hat sich die Chemie der ungesättigten Carbene (Vinylidene, Allenylidene), die an ein oder mehrere Metallatome koordiniert sind, enorm weiterentwickelt[10,42]. Trotzdem sind im Vergleich zu den Carbenkomplexen, deren Reaktivität gegenüber organischen Substraten intensiv studiert wurde, nicht allzuviele Beispiele für mögliche Verwendungen in der organischen Synthese bekannt[10,12b,26]. So finden z. B. Wolfram-Vinylidenkomplexe industrielle Anwendung als Katalysatoren bei der Acetylenpolymerisation[43]. Kationische Eisen-Vinylidenkomplexe werden mit Iminen zu monocyclischen sowie bicyclischen β-Lactamen mit Penicillin-Grundgerüst umgesetzt[44]. Ru(II)-Vinylidenkomplexe hingegen werden für die Ring-Opening Metathese Polymerisation (ROMP) von Norbornenderivaten eingesetzt[45]. Des weiteren sollen bei der heterogen katalysierten Fischer-Tropsch-Synthese oberflächengebundene $C{=}CH_2$-Moleküle eine wichtige Rolle bei der Umwandlung von CO und H_2 in Olefine spielen[5,46] (Mc Candlish-Mechanismus[47]).

1.2 Überblick über die Forschungsergebnisse der Arbeitsgruppe Ipaktschi

Die Ergebnisse der Diplomarbeit von D. U. Hahn[48] und den Doktorarbeiten von G. Demuth-Eberle[49], B. G. Müller[50] sowie F. Mirzaei[51] sind auf der nächsten Seite in Abb. 3 zusammengefaßt. Dabei wurde immer von den Übergangsmetallkomplexen **3a-c** und **4** der sechsten Nebengruppe ausgegangen, diese mit verschiedenen Lithiumacetyliden Li-C≡C-R umgesetzt und das dabei entstehende anionische Intermediat dann mit unterschiedlichen Elektrophilen (H^+, CH_3^+, $CH_2{=}CHCH_2I$, ICH_2CO_2Et, $[Cp(CO)_2Fe(THF)]^+$, $[AuPPh_3]^+$) abgefangen. Die so erhaltene Produktvielfalt läßt sich dadurch erklären, daß im Anion **5** die negative Ladung zwischen dem Metallatom einerseits und dem β-Kohlenstoff des Acetylids andererseits delokalisiert ist, weshalb weiche Elektrophile (z. B. Allyliodid, Iodessigsäureethylester) eher am „weichen“ Wolframzentrum angreifen und harte Elektrophile (z. B. H_3O^+) bevorzugt am „harten“ Zentrum, dem C_β, addieren. Natürlich hat der sich am Acetylid **5** befindende Rest R ebenfalls einen Einfluß darauf, in welche Richtung die Produktbildung verläuft. Einige Teile der Doktorarbeiten wurden bereits veröffentlicht[11,52a-d].

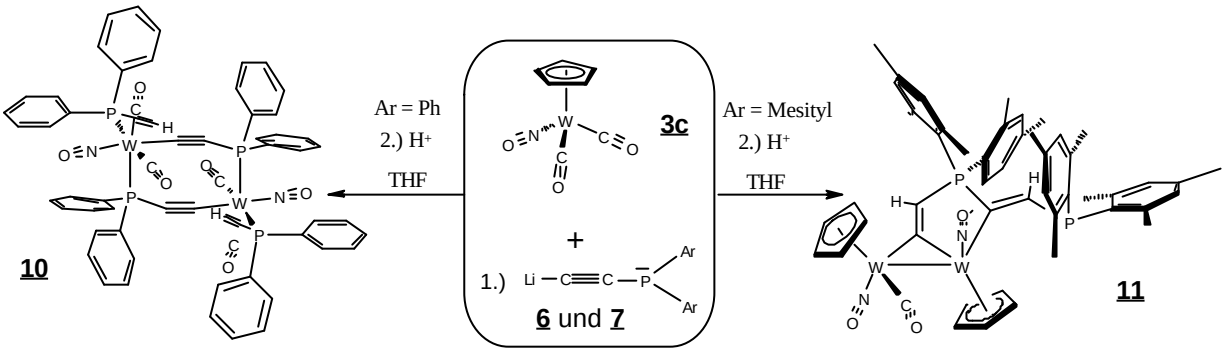
Abb. 3: Ergebnisse vorangehender Doktor- und Diplomarbeiten im Überblick



2 Problemstellung

In der eigenen Diplomarbeit[53] wurde ebenfalls der Wolfram-Metallkomplex [(h^5-Cp)W(CO)$_2$(NO)] (**3c**) verwendet, dieser mit den Lithiumacetyliden Li-C≡C-PAr$_2$ (Ar = Phenyl **6** und Mesityl **7**) umgesetzt und die resultierenden Intermediate jeweils mit dem Elektrophil H^+ abgefangen. Interessanterweise wurden nicht die erwarteten Vinylidenkomplexe [(h^5-Cp)(CO)(NO)W=C=CH(PAr$_2$)] (**8a** mit Ar = Ph und **9** mit Ar = Mesityl) isoliert, sondern der in Abb. 4 dargestellte monocyclische Diwolframkomplex **10** und der bicyclische Diwolframkomplex **11**, deren Strukturen mittels Röntgenkristallstruktur-analyse ermittelt werden konnten. Bisher wurde bei den mit den Metallkomplexen **3a-c**

Abb. 4:



durchgeführten Reaktionen (s. Abb.3) nie beobachtet, daß der Cyclopentadienylring vom Metall abgespalten wurde, was bei der Bildung des Monocyclus **10** erstmalig der Fall war. Der Bicyclus **11**, bei dem im Prinzip zwei Vinylidene des Typs **9** unter CO-Abspaltung miteinander verknüpft werden, deutete darauf hin, daß das durch Chromatographie nur einmal in sehr geringer Menge isolierteVinyliden **9** sehr empfindlich gegenüber einem nucleophilen Angriff an C_α sein muß. Eine entscheidende Rolle spielt natürlich das freie Elektronenpaar am dreifach koordinierten Phosphoratom in den Lithiumacetyliden **6** und **7**, das neue Bindungsbildungen ermöglicht, die mit Acetyliden vom Typ Li-C≡C-R (R = Alkyl, Aryl, SiR$_3$) nicht möglich wären.

Zum einen sollte das Ziel der sich anschließenden Doktorarbeit darin bestehen, die Bildung der dinuklearen Komplexe **10** und **11** besser zu verstehen, und zum anderen sollte die von Kostic und Fenske[13a] theoretisch vorhergesagte Empfänglichkeit von Vinylidenkomplexen gegenüber nucleophilen Angriffen am α-Kohlenstoff untersucht werden.

B Allgemeiner Teil

1 Verbesserte Methode zur Darstellung von [(*h*^{5}-Cp)(CO)(NO)W=C=CH_2] (**17a**)

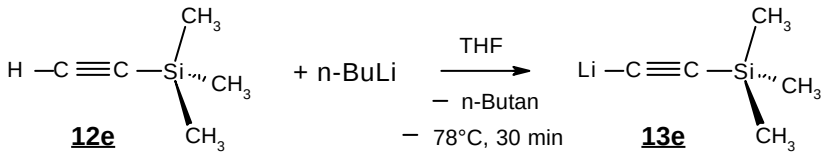
1.1 Vorbemerkungen

Ziel dieser Synthese war es, das Vinyliden **17a** als Edukt für weitere Experimente in möglichst hoher Ausbeute und mit möglichst geringem Aufarbeitungsaufwand herzustellen. Durch die Änderung der von Gabriele Demuth-Eberle in ihrer Doktorarbeit[49] angegebenen Vorgehensweise konnten beide Ziele erreicht werden. Das Vinyliden **17a** wurde so frei vom η^2-Alkinkomplexes **18** mit erheblich verbesserter Ausbeute erhalten, und das Rohprodukt bedurfte keiner zusätzlichen Reinigungsschritte mehr.

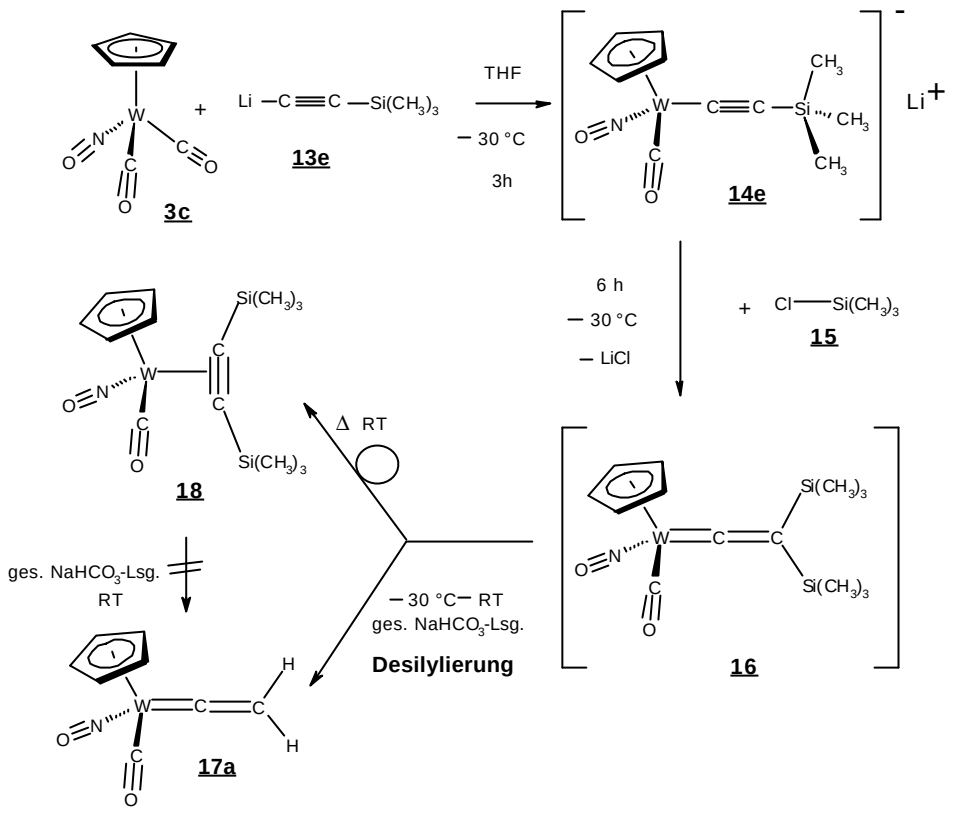
1.2 Mechanismus zur Bildung von Vinyliden 17a

In dem in Abb. 5 dargestellten Mechanismus, reagiert der Wolframkomplex **3c** mit dem Lithiumtrimethylsilylacetylid **13e** zunächst zum Alkinyl-Wolframkomplex **14e**. Diese wird dann bei –30 °C mit dem Elektrophil Trimethylsilylchlorid **15** zum Intermediat **16** umgesetzt, wobei sich die Reaktionslösung von tiefgrün nach tiefrot verfärbt. Genau bei diesem Schritt wurde durch das Herabsetzen der Temperatur von RT auf –30 °C eine Steigerung der Ausbeute von 50% auf 86% erzielt. Dies kann dadurch erklärt werden, daß sich das Intermediat **16** bei RT teilweise zum η^2-Alkinkomplexes **18** umlagert, der dann durch Zugabe der gesättigten Bicarbonatlösung nicht mehr desilyliert werden kann. Diese Umlagerung findet bei –30 °C nicht statt, so daß das Vinyliden **16** direkt durch Desilylierung zum Vinyliden **17a** reagiert. Ein weiterer Vorteil, der sich neben der Ausbeutenerhöhung ergibt, ist die Tatsache, daß durch die Vermeidung des η^2-Alkinkomplexes **18** auf eine chromatographische Trennung des Vinylidens **17a** vom Komplex **18** verzichtet werden kann.

Abb. 5:



Fortsetzung von Abb. 5:



1.2.1 Darstellung [(h^5-Cp)(CO)(NO)W{$(Me)_3SiC^{\bullet}CSi(Me)_3$}] (**18**) als Nebenprodukt

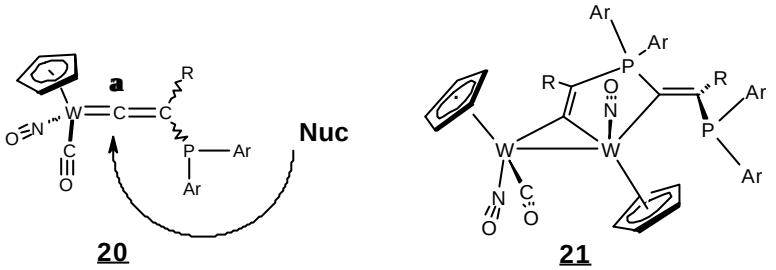
Wird die Temperatur nach Zugabe des Trimethylsilylchlorids **15** nicht bei –30 °C gehalten, sondern rührt die Reaktionslösung über Nacht bei Raumtemperatur, so entstehen gemäß dem in Abb. 5 gezeigten Mechanismus 49% des Vinylidens **17a** und 18% des η^2-Alkinkomplexes **18**. Die beiden Wolframkomplexe **17a** und **18** konnten durch Chromatographie an Kieselgel mit 3:1 Pentan / Diethylether voneinander getrennt werden.

2 Reaktionen der Metallacetylide [(h^5-Cp)(CO)(NO)WC•CR]$^-$ [R = C(CH$_3$)$_3$ (14c), R = H (14a) und R = CH$_3$ (14b)] mit P-Chlordiphenylphosphin (19)

2.1 Vorbemerkungen

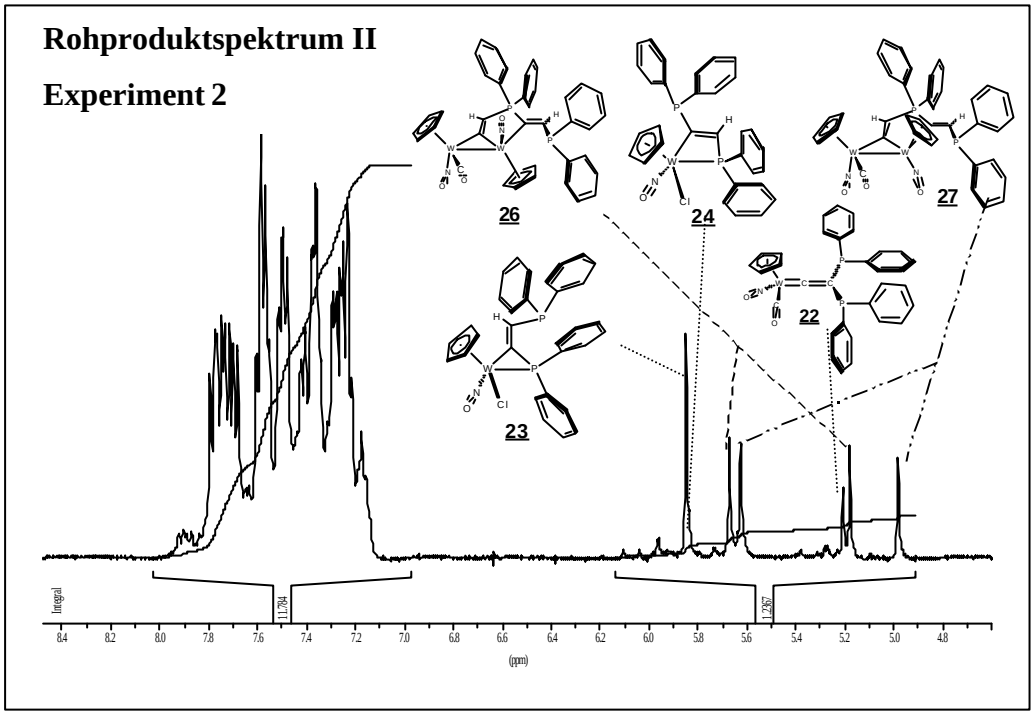
Der Hauptgedanke, der hinter den in Abschnitt 2 beschriebenen Experimenten stand, war, ein Vinyliden vom Typ [(h^5-Cp)(CO)(NO)W=C=CR(PAr$_2$)] (**20**) zu synthetisieren, mit dem das reaktive Verhalten gegenüber verschiedenen Nucleophilen untersucht, oder eine kontrollierte Reaktion zum bicyclischen Komplex **21** durchgeführt werden könnte (s. Abb. 6).

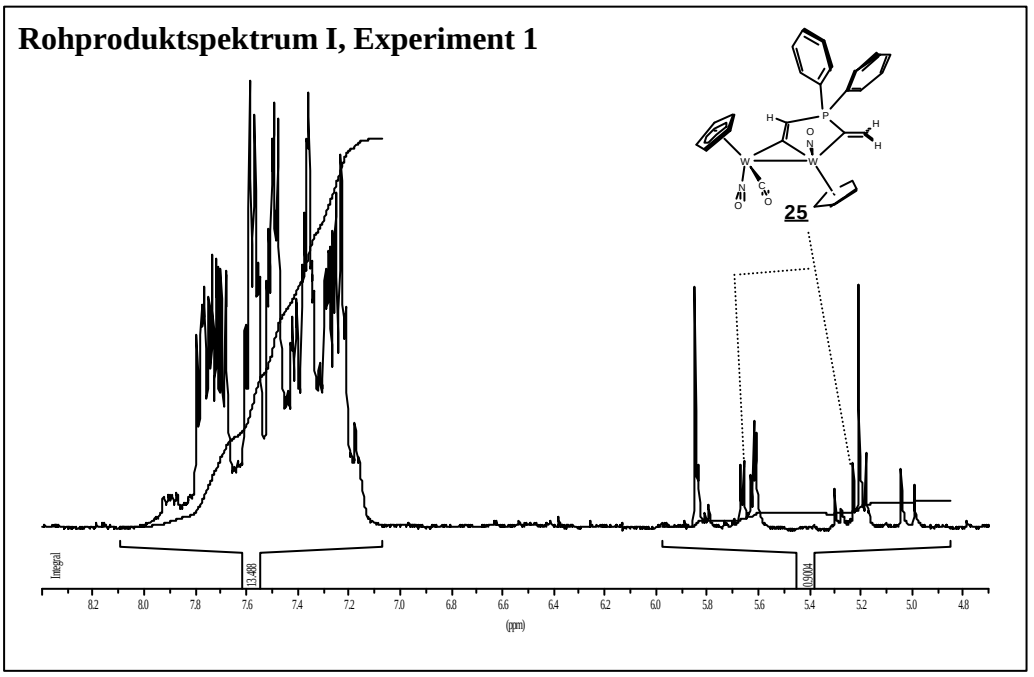
Abb. 6:



Anhand der in Abb. 7 dargestellten Rohproduktspektren I und II wird sofort deutlich, daß der präparative Nutzen der Reaktion des Alkinylkomplexes **14a** mit Chlordiphenylphosphin **19** wegen der vielen gleichzeitig, mit niedriger Ausbeute entstehenden mono- und binuklearen Wolframkomplexe nicht besonders hoch ist. Die Aufklärung der Molekülstrukturen der Komplexe **23-26** (s. auch Abb. 9) mit Hilfe der Röntgenkristallstrukturanalyse ermöglichte jedoch eine sehr detaillierte Auswertung der ^{1}H-, ^{13}C-und ^{31}P-NMR-Spektren, wodurch eine Vielzahl an (^{183}W, ^{31}P)-, (^{1}H, ^{31}P)-, (^{13}C, ^{31}P)- und (^{31}P,^{31}P)-Kopplungskonstanten gewonnen wurde. Des weiteren konnten mit den Komplexen **25**, **26** und **27** die in der Diplomarbeit[53] aufgestellte Theorie zur Bildung des bicyclischen Wolframkomplexes **11** untermauert werden, was noch genauer im Abschnitt B 2.3.1.2 diskutiert werden soll. Das Metallacyclopropan **23** lieferte außerdem die entscheidende Idee für die Umsetzung verschiedener Vinylidenkomplexe mit Phosphinen als Nucleophil, was in Abschnitt B 3 beschrieben wird.

Abb. 7:



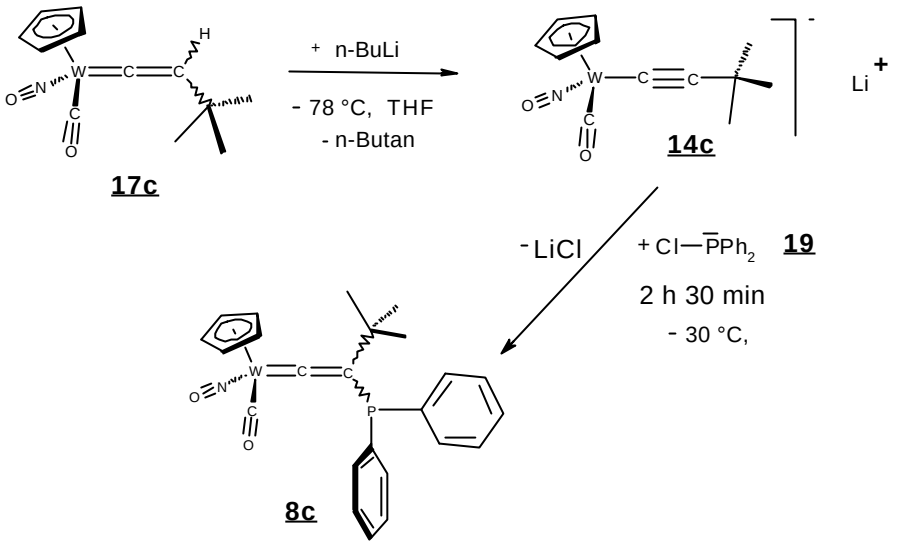


2.2 Reaktion von $[(\eta^5\text{-Cp})(CO)(NO)WC^{\bullet}CC(CH_3)_3]^-$ (14c) mit P-Chlordiphenylphosphin (19)

Bei der Umsetzung des Vinylidens **17c** mit der äquimolaren Menge an n-Butyllithium entsteht wie in Abb. 8 gezeigt zunächst der anionische Akinyl-Wolframkomplex **14c**. Durch Abfangen des Anions mit dem Elektrophil Chlordiphenylphosphin **19** bildet sich in guter

Ausbeute (75%) das stabile Vinyliden **8c**, das im Gegensatz zum Vinyliden [(h^5-Cp)(CO)(NO)W=C=CH(PMes$_2$)] (**9**) keinen bicyclischen Diwolframkomplex vom Typ **21** (s. Abb. 6) durch Reaktion mit sich selbst ausbilden kann. Durch die sterisch anspruchs-

Abb. 8:



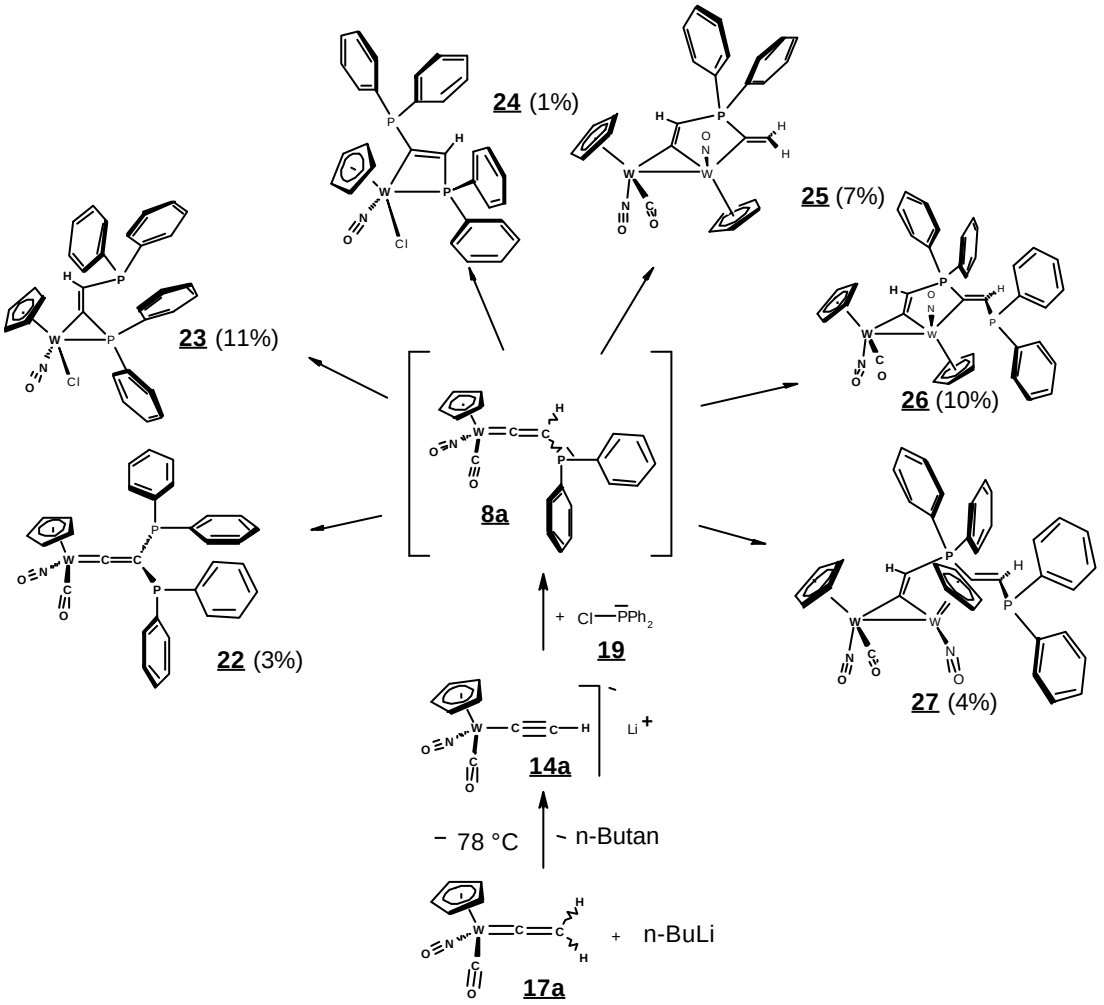
volle *tert*-Butylgruppe am β-Kohlenstoff des Vinylidens **8c** wird das C_α gegenüber einem Angriff eines Nucleophils abgeschirmt. Aufgrund der beim Vinyliden **8c** beobachten Stabilität lag die Vermutung nahe, daß der Austausch der *tert*-Butylgruppe an C_β mit einem Proton zum reaktiveren Vinyliden **8a** (Abb. 9) führen müßte, das analog zum Vinyliden **9** zu einem bicyclischen Komplex **25** weiterreagieren könnte. Als Konsequenz ergab sich das im folgenden Abschnitt 2.3 beschriebene Experiment, bei dem der Alkinyl-Wolframkomplex **14a** mit dem Phosphin **19** umgesetzt wurde.

2.3 Reaktion von [(h^5-Cp)(CO)(NO)WC•CH]$^-$(**14a**) mit P-Chlordiphenylphosphin (**19**)

In einem kühlbaren Tropftrichter wurde das in THF gelöste Vinyliden **17a** mit der äquimolaren Menge an n-Butyllithium bei –78 °C zum Alkinyl-Wolframkomplex **14a** umgesetzt (s. Abb. 9). Durch einen seitlich neben dem Tropftrichter angebrachten Magnetrührer war eine permanente Durchmischung der Reaktionslösung im Tropftrichter gewährleistet. Die Kühlung des Tropftrichters erfolgte mit einer Aceton-Trockeneis-Kältemischung. Der Vorteil beim kühlbaren Tropftrichter ist, daß der Akinylkomplex **14a** kontrolliert und ohne Erwärmung zu einem anderen Reagenz hinzugetropft werden kann, was durch Verwenden von Doppelkanülen nicht so einfach möglich ist. Zum einen läßt sich über den eingestellten Argondruck die Tropfgeschwindigkeit schlecht regulieren und zum anderen kann es bei langsamer Tropfgeschwindigkeit leicht zu einer Erwärmung des Acetylids im

Teflonschlauch kommen. Beim Zutropfen der auf –78 °C gekühlten grünen Lösung des Alkinylkomplexes **14a** zu einem 2.5-fachen Überschuß an Chlordiphenylphosphin (**19**) in THF änderte sich die Farbe sofort von tiefgrün nach Rot, bis nach beendeter Zugabe die klare Reaktionslösung eine tiefrote Farbe hatte. Man beachte, daß hier das Anion **14a** zu einem Überschuß an Chlordiphenylphosphin **19** getropft wurde. Im Gegensatz dazu wurde beim unter 2.2 beschriebenen Experiment (Abb.8) das Phosphin **19** äquimolar zur grünen Lösung des Alkinylkomplexes **14c** getropft. Die Reihenfolge wurde bewußt so gewählt, da eine zu 2.2 analoge Vorgehensweise bei der Umsetzung von **14a** mit **19** nach chromatographischer Aufarbeitung nur den Vinylidenkomplex **22** in geringer Ausbeute (8%) ergab. Nach 4 h Rühren bei –45 °C wurde noch etwas gesättigte Bicarbonatlösung hinzugefügt, bevor mit der unter Abschnitt D 2.2.2.1 im Experimentellen Teil beschriebenen Aufarbeitung begonnen wurde. Das in Abb. 7 gezeigte Rohproduktspektrum II zeigt, welche Cp-Signale im Bereich

Abb. 9: Reaktionsprodukte im Überblick mit Angabe der jeweiligen prozentualen Ausbeute in Klammern

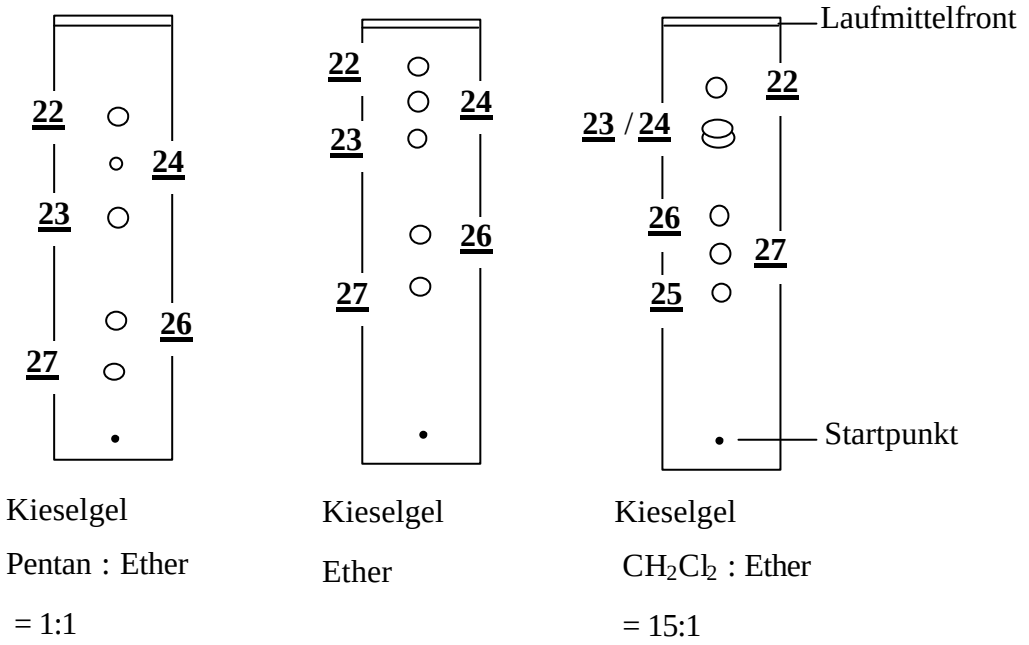


von 4.8 bis 6.0 ppm zu welchen Wolframkomplexen gehören. Es fällt auf, daß bis auf den

bicyclischen Komplex **25** alle anderen in Abb. 7 gezeigten Wolframkomplexe vorhanden sind. Im Rohproduktspektrum I (Abb. 7) sind noch zusätzlich die Cp-Signale des Bicyclus **25** enthalten. Dies läßt sich dadurch erklären, daß beim Experiment 1 (Abschnitt D 2.2.2.6) ein kühlbarer Tropftrichter mit einer Fritte benutz wurde. Dadurch kam es unterhalb der Fritte nicht zur Deprotonierung des Vinylidens **17a** durch n-Butyllithium, so daß durch Reaktion des Intermediats **8a** mit dem Vinyliden **17a** der dinukleare Komplex **25** entstehen konnte, der entscheidend zum Verständnis für die Entstehung der Bicyclen **11**, **26** und **27** beigetragen hat.

Anhand der in Abb. 10 schematisch dargestellten DC-Karten wird klar, daß zur Trennung der verschiedenen Wolframkomplexe ein erheblicher chromatographischer Aufwand betrieben werden mußte, was sicherlich mit ein Grund dafür ist, daß von einigen Komplexen nur wenige Milligramm isoliert werden konnten. Es macht hier keinen Sinn die

Abb. 10: Schematische Darstellung von Kieselgel-DC-Karten



RF-Werte für die einzelnen Substanzen anzugeben, da das Laufverhalten der Substanzen auf den DC-Karten vom Verhalten auf einer Chromatographiesäule z. T. deutlich abwich. Trotzdem kann sich an den in Abb. 10 schematisch dargestellten DC-Karten orientiert werden, um die für eine Trennung erforderlichen Bedingungen zu wählen. Für die Säulenchromatographie wurde immer Kieselgel als stationäre Phase verwendet, da dieses erfahrungsgemäß bessere Trennleistungen zeigte, als basisches oder neutrales Aluminiumoxid. Als Laufmittel wurde meist mit 1:1 Pentan / Diethylether begonnen und

dann für die langsamer über die Säule laufenden Komplexe **25-27** die Polarität des Laufmittels durch Erhöhung des Diethylether- bzw. CH_2Cl_2-Anteils erhöht. Im Falle von sich auf der Säule überlappenden Banden müßte ein zweite Säulenchromatographie durchgeführt werden, um eine vollständige Trennung der aufeinanderfolgenden Komplexe zu erzielen.

Mit den durch Chromatographie erhaltenen orangen Feststoffen der Komplexe **23-26** konnten über die Diffusionsmethode (s. Abschnitt E 2) Einkristalle gezüchtet werden und durch Röntgenbeugung am Einkristall die zugehörigen Molekülstrukturen ermittelt werden.

2.3.1 Mechanismen zur Bildung der mono- und binuklearen Wolframkomplexe 22-27

Bei allen der in den Abschnitten 2.3.1.1.1 bis 2.3.1.1.3, 2.3.1.2.1sowie 2.4.1 bis 2.4.2 diskutierten Mechanismen sind nur die Edukte und die Produkte über spektroskopische oder kristallographische Methoden charakterisiert worden. Die mit Buchstaben gekennzeichneten Intermediate und die Vinylidene **8a, b** wurden nur postuliert. Die in Abb. 9 dargestellten Wolframkomplexe **22-27** sind alle aus dem intermediär auftretenden Vinyliden **8a** hervorgegangen, was durch die in den Produktkomplexen dicker gedruckten Molekülteile verdeutlicht werden soll. Auch in den Komplexen **23** und **24** ist das Gerüst von **8a** enthalten, nur, daß dort die Carbonylgruppe durch einen Chloridliganden ausgetauscht wurde. Das bedeutet also, daß sich das Vinyliden **8a** entweder durch Reaktion mit einem weiteren Molekül Chlordiphenylphosphin **19**, oder einem weiteren Vinylidenmolekül (**8a** oder **17a**) stabilisiert. Somit stimmen alle Reaktionen in zwei Punkten überein. Zum einen gehen die Produkte **22-27** aus dem Vinyliden **8a** hervor und zum anderen wird immer, mit Ausnahme bei der Bildung des Vinylidens **22**, der α-Kohlenstoff eines Vinylidens nucleophil durch das sich am dreifach koordinierten Phosphoratom befindende freie Elektronenpaar angegriffen. Da das Eduktvinyliden **17a** als Racemat vorliegt, müssen die Produktkomplexe **22-27** ebenfalls in racemischer Form auftreten. In Abb. 9 sind von jedem Produktkomplex jeweils immer nur eines der beiden Enantiomere dargestellt.

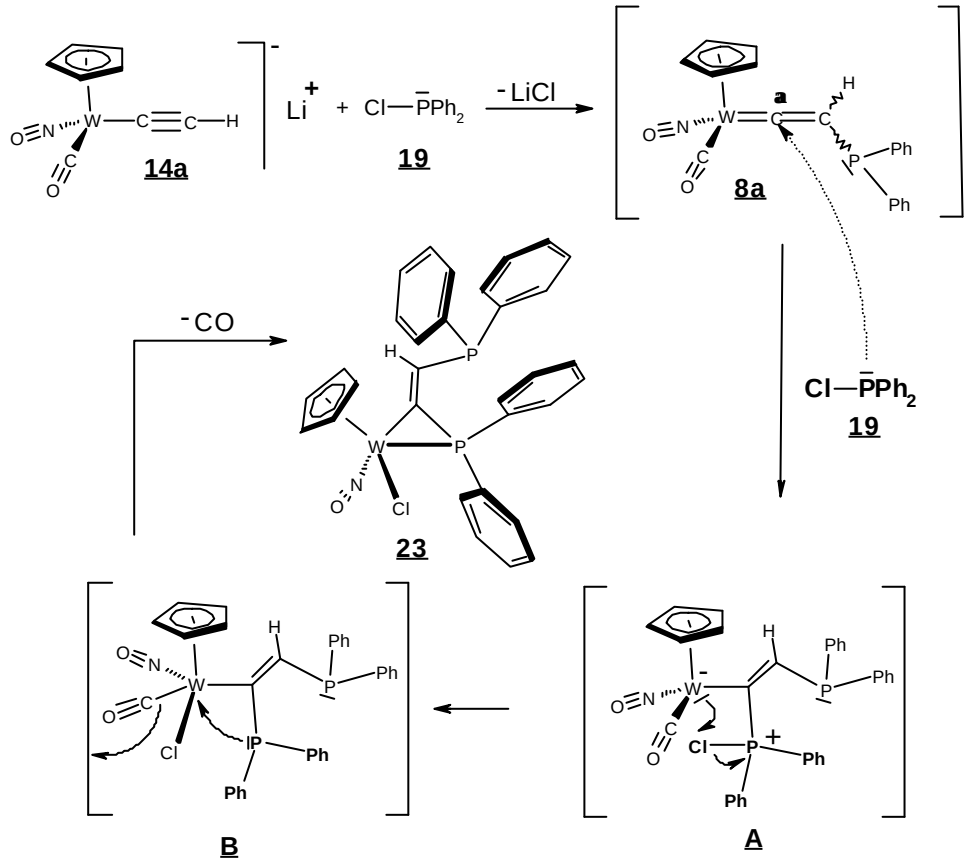
Im folgenden sollen nun die Mechanismen zur Bildung der Komplexe **22-27** genauer diskutiert werden, wobei in den Abbildungen 11–13 und 15 nur die Mechanismen für die Entstehung der im Überblick in Abb. 9 gezeigten Enantiomere dargestellt sind.

2.3.1.1 Mononukleare Wolframkomplexe

2.3.1.1.1 Mechanismus zur Bildung von [(*h*^{5}-Cp)(Cl)(NO)W{C=CH(PPh$_2$)}(PPh$_2$)] (**23**)

Durch Abfangen des anionischen Alkinylkomplexes **14a** mit dem Elektrophil Chlordiphenylphosphin **19** entsteht zunächst das Vinyliden **8a** (Abb. 11), das im zweiten Schritt durch ein weiteres Chlordiphenylphosphin-Molekül **19** mit dem freien Elektronenpaar nucleophil am α-Kohlenstoff angegriffen wird, wodurch der zwitterionische Komplex **A** entsteht (vergleiche Abschnitt B 3.6). Durch Bindung des Chlorids an das Wolframatom bildet sich der ungeladene Komplex **B**, bei dem durch Ausbildung des Metallacyclopropanrings der Carbonylligand eliminiert wird. Die spektroskopischen Daten des so entstandenen η^2-Phosphinovinylkomplexes **23** werden in Abschnitt B 3.9 mit den Daten der Metallacyclopropane **30a-c** und **32** verglichen.

Abb. 11:

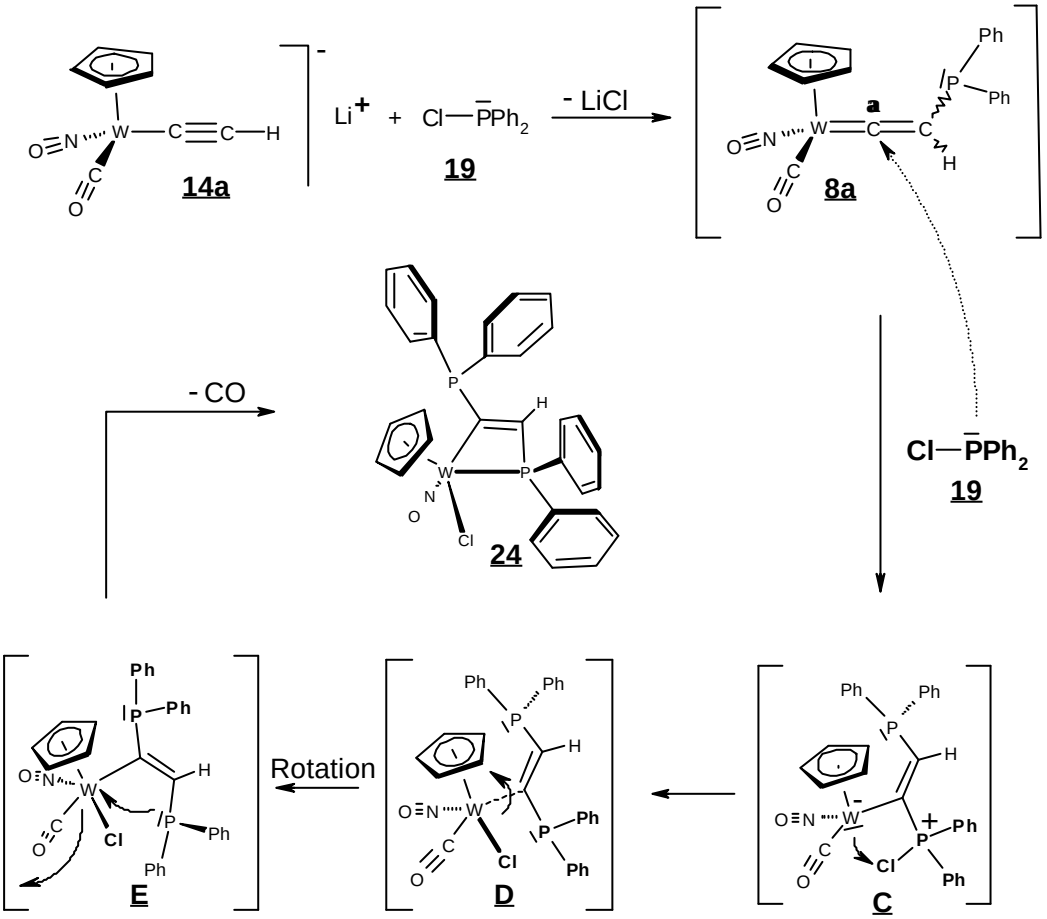


2.3.1.1.2 Mechanismus zur Bildung von [(*h*^{5}-Cp)(Cl)(NO)W{(Ph$_2$P)C=CH(PPh$_2$)}] (**24**)

Nachdem sich durch den elektrophilen Angriff des Chlordiphenylphosphins **19** am Alkinylkomplex **14a** der Vinylidenkomplex **8a** gebildet hat, greift genau wie bei dem in Abb. 11 beschriebenen Mechanismus ein zweites Phosphinmolekül **19** nucleophil am C_α des

Vinylidens **8a** an. Dabei entsteht nicht wie in Abb. 11 der Komplex **A**, mit beiden P-Atomen in *cis*-Stellung, sondern der zwitterionische Komplex **C**, mit *trans*-ständigen P-Atomen (Abb.12). Die *trans*-Stellung der beiden Phosphoratome im Komplex **C** kommt dadurch zustande, daß im Vinyliden **8a** eine gehinderte Rotation um die M–C–C-Bindung stattfinden kann, was wie schon in der Einleitung erwähnt nichts ungewöhnliches für Vinylidenkomplexe ist. Durch Bindung des Chlorids an das Wolframatom bildet sich der ungeladene Komplex **D**. Bevor sich aber der Metallacyclobutenring ausbilden kann, muß noch eine Rotation um die W–C_α-Bindung stattfinden, da der sofortige Ringschluß mit CO-Eliminierung bei Komplex **D** nicht zu der richtigen absoluten Konfiguration führen würde. Erst wenn nach der Rotation

Abb. 12:

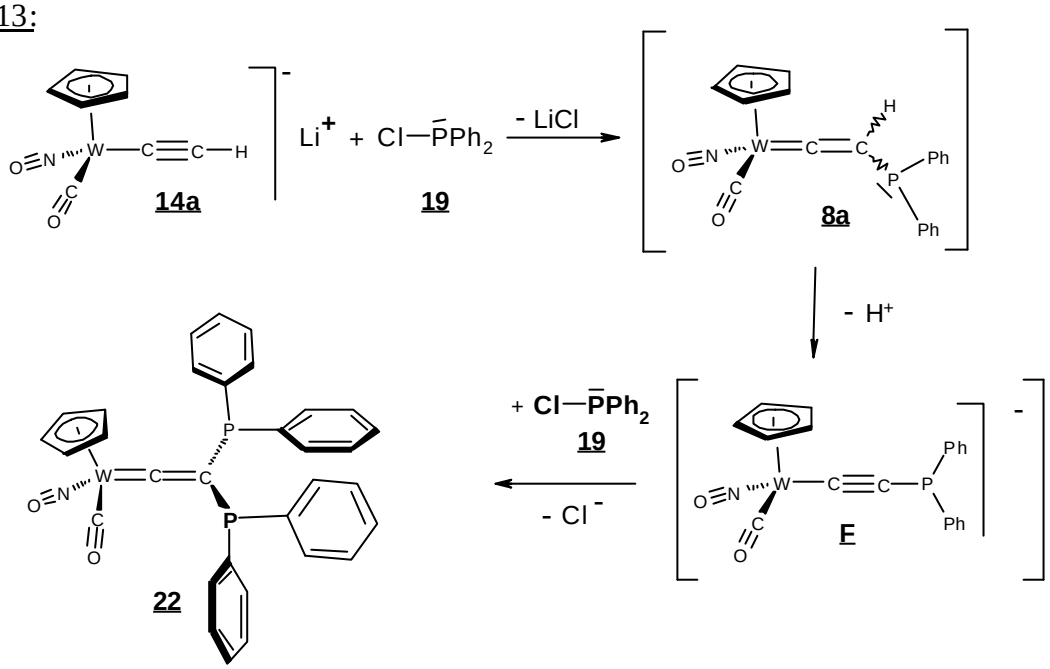


der Komplex **E** vorliegt, ergibt sich nach der CO-Eliminierung der Matallacyclobutenkomplex **24** mit der richtigen absoluten Konfiguration am Wolframatom.

2.3.1.1.3 Mechanismus zur Bildung von [(h^5-Cp)(CO)(NO)W=C=C(PPh$_2$)$_2$] (22)

Auch bei dem in Abb. 13 gezeigten Mechanismus entsteht zunächst das Vinyliden **8a**, das durch Deprotonierung in den anionischen Alkinyl-Komplex **F** übergeht, um dann von einem zweiten Diphenylphosphinmolekül **19** abgefangen zu werden. Im Unterschied zu den in den Abschnitten 2.3.1.1.1 und 2.3.1.1.2 diskutierten Mechanismen reagieren in diesem Fall zwei Diphenylphosphinmoleküle **19** als Elektrophil, während bei den anderen beiden Mechanismen (Abb. 11 und 12) jeweils ein Phosphinmolekül **19** im ersten Schritt als Elektrophil und im zweiten Schritt als Nucleophil fungieren.

Abb. 13:



2.3.1.2 Binukleare bicyclische Wolframkomplexe **25 - 27**

2.3.1.2.1 Mechanismus zur Bildung von

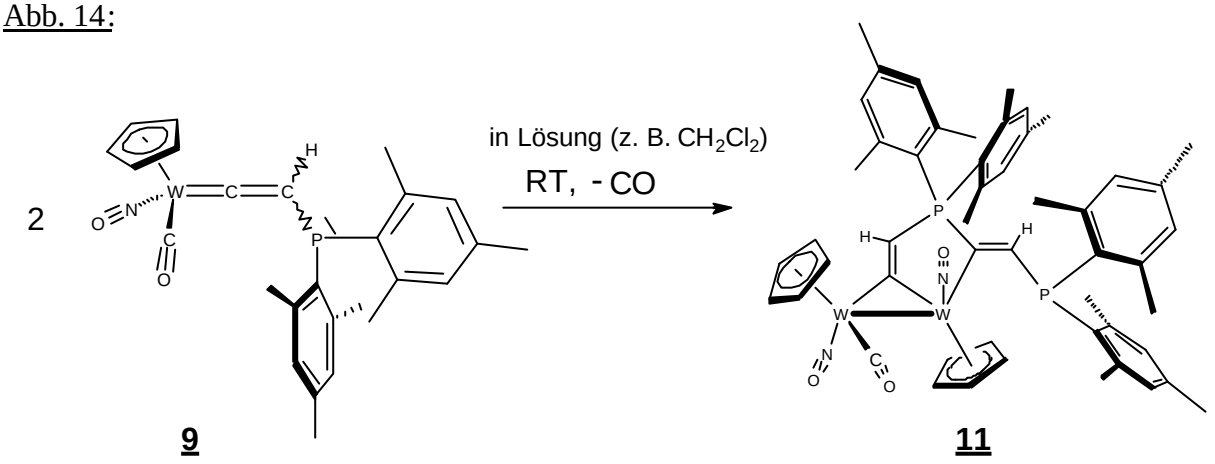
(*Z*)-*trans*-[{(Ph_2P)HC=C}(NO)(h^5-Cp)W-W(h^5-Cp)(NO)(CO){C=CH(PPh_2)}] (26),

(Z)-*cis*-[{(Ph_2P)HC=C}(NO)(h^5-Cp)W-W(h^5-Cp)(NO)(CO){C=CH(PPh_2)}] (27),

und *cis*-[(H_2C=C)(NO)(h^5-Cp)W-W(h^5-Cp)(NO)(CO){C=CH(PPh_2)}] (25)

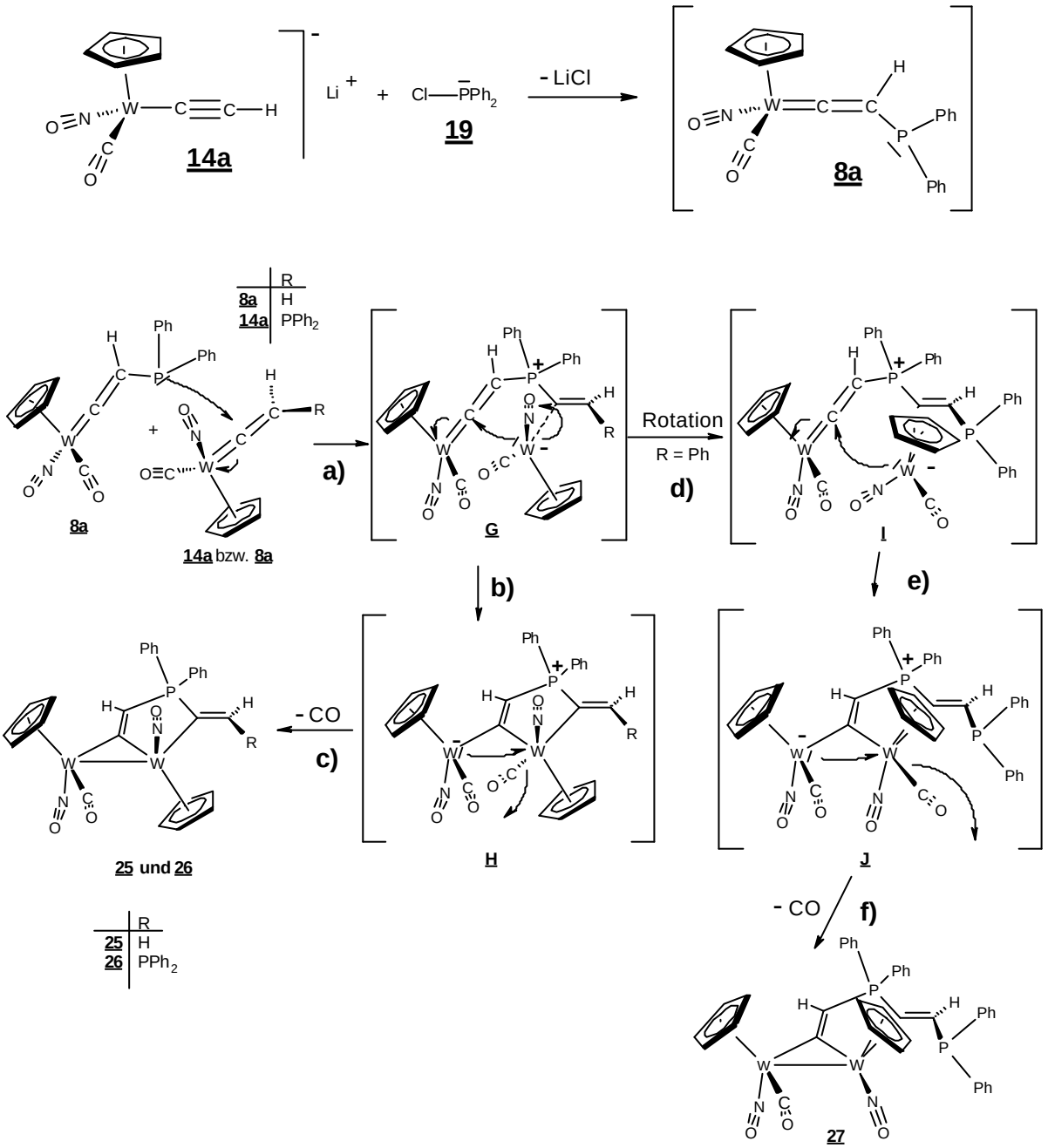
In Abb. 15 soll ein Vorschlag für die Entstehung der bicyclischen Ringsysteme **25 - 27** gemacht werden. Schon in der Diplomarbeit[53] wurde die Vermutung aufgestellt, daß der bicyclische Komplex **11** durch die Reaktion zweier Vinylidenkomplexe **9** unter Eliminierung

Abb. 14:



eines Carbonylliganden verläuft (Abb. 14). In Übereinstimmung zu dieser Überlegung entsteht auch bei dem in Abb. 15 dargestellten Mechanismus ein intermediär auftretendes Vinyliden (Komplex **8a**), welches sich durch Reaktion mit einem weiteren Vinyliden, wobei es sich hier entweder um die Komplexe **8a** oder **17a** handeln kann, stabilisiert. Über den Weg entlang a)-b)-c) entstehen so die beiden Bicyclen **25** und **26**, deren Kristallstruktur bestimmt werden konnte. Bei diesen beiden Komplexen stehen die Cyclopentadienylringe in *trans*-Stellung zueinander. Der Reaktionspfad entlang a)-d)-e)-f) führt zum Bicyclus **27**, dessen Cp-Ringe *cis*-ständig sind. Leider konnte die Molekülstruktur von Komplex **27** nicht durch Röntgenbeugung am Einkristall bestimmt werden, da sich bei der Kristallisation keine brauchbaren Einkristalle gebildet haben. Trotzdem kann die Struktur von Komplex **27** anhand der spektroskopischen Daten im folgenden Abschnitt plausibel gemacht werden. Die *cis*-

Abb. 15:



Orientierung der Cp-Liganden könnte dadurch erklärt werden, daß im postulierten Komplex **G** eine Rotation um die W–C_α-Einfachbindung stattfindet, die zu Komplex **I** führt. Die Ausbildung des bicyclischen Grundgerüstes, bei der eine Eliminierung eines Carbonylliganden stattfindet, verläuft dann wieder genauso, wie es für die Entstehung der Komplexe **25** und **26** beschrieben wurde. Andererseits wäre es auch vorstellbar, daß sich die beiden Vinylidene **8a** schon gleich am Anfang so ausrichten, daß die Cp-Ringe in eine Richtung zeigen. So wäre keine Rotation nötig, um nach der Initiierung der Cyclisierung durch den intermolekularen, nucleophilen Angriff des Lonepairs am α-Kohlenstoff eines

weiteren Vinylidens **8a** zum Bicyclus **27** zu gelangen. Wie nun die Entstehung der bicyclischen Systeme tatsächlich verläuft, muß offen gelassen werden. Außer bei dem unter 2.3.1.1.3 diskutierten Mechanismus greift immer ein Nucleophil an den α-Kohlenstoff eines Vinylidens an. Bei der Bildung der Bicyclen **25-27** sind sogar zwei nucleophile Angriffe erforderlich. Der erste verläuft intermolekular zum Komplex **G** und der zweite intramolekular, wobei aus **G** der Komplex **H** bzw. aus **I** der Komplex **J** entsteht.

2.3.1.2.2 Tabellarischer Überblick und Diskussion charakteristischer, spektroskopischer Daten der Bicyclen 11, 25, 26 und 27

Durch intensiven Vergleich der ^{1}H- ^{13}C-(auch DEPT- und PENDANT-Spektren) und ^{31}P-NMR-Spektren der Komplexe **11**, **25**, **26** und **27** konnten viele Verschiebungen und Kopplungskonstanten den entsprechenden Atome oder Liganden der bicyclischen Systeme zugeordnet werden (s. Tabelle 1–3). Besonders hilfreich erwies sich dabei der Bicyclus **25**, da dieser nur ein vierfach koordiniertes P-Atom besitzt, wodurch im ^{13}C-Spektrum die Signale nur zum Dublett aufspalten. Außerdem besitzt der Komplex **25** nur insgesamt zwei Phenylringe, was ebenfalls zu einer Vereinfachung des ^{13}C-Spektrums führt. Bei den anderen bicyclischen Komplexen sind jeweils immer vier Arylgruppen [Phenyl (**26**, **27**) bzw. Mesityl (**11**)] und noch ein zusätzliches, dreifach koordiniertes P-Atom vorhanden. Anhand der Kristallstrukturen der Komplexe **11**, **25**, und **26** (s. Abschnitt E 4.1) wird die *trans*-Orientierung der Cp-Liganden deutlich. Nur für den Bicyclus **27**, der leider nicht mittels Kristallstruktur bestätigt werden konnte, wurden *cis*-ständige Cp-Liganden angenommen. Unterstützt wird diese Annahme durch die Tatsache, daß die ^{31}P-NMR-Spektren der Bicyclen **26** und **27** bezüglich der Verschiebungen und Kopplungskonstanten nahezu identisch sind (Tabelle 2). Die $^{3}J(^{31}P, ^{31}P)$-Kopplungskonstanten für beiden Komplexe liegen jeweils bei 63 und 64 Hz, was für eine *trans*-Stellung der beiden P-Atome (s. Abschnitt B 3.9) und somit für ein identisches bicyclisches Grundgerüst spricht. Eine unterschiedliche Ausrichtung der Cp-Liganden bei den Bicyclen **26** und **27** müßte sich jedoch auf dieVerschiebungen in den ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektren auswirken, was tatsächlich beobachtet werden kann. Beim Vergleich der Komplexe **11**, **25**, **26** und **27** fällt sofort auf, daß bei **27** das Cp-Signal mit einer Verschiebung von 4.98 ppm deutlich in Richtung Hochfeld verschoben ist. Als logische Konsequenz ergibt sich daraus für Komplex **27** auch bei den ^{13}C-NMR-Spektren eine deutliche Abweichung für die Verschiebung eines Cp-Signals, wobei hier das Dublett bei 96.8 ppm weiter im Hochfeld liegt. Des weiteren unterstützt der Vergleich der IR-spektroskopischen Daten der Komplexe **26** und **27** (Tabelle 2) die *cis*-Orientierung bei

Komplex **27**, da die sich die Lagen der NO-Banden beider Komplexe bei gleicher Aufnahmetechnik (Film aus CH_2Cl_2) mit 45 cm^{-1} deutlich unterscheiden, während der Unterschied bei den CO-Banden mit 10 cm^{-1} nicht so groß ausfällt. Obwohl für den Komplex **22** keine Kristallstruktur ermittelt werden konnte, beweist das im ^{13}C-NMR-Spektrum weit im Tieffeld liegende Dublett bei 332.6 ppm ($^2J_{C-P}$ = 6 Hz) eindeutig, daß es sich hier um ein Vinyliden handeln muß.

Abschließend läßt sich sagen, daß die Entstehung der im Rohproduktspektrum II in Abb. 7 im Verhältnis 1:1 vorliegenden Komplexe **26** und **27** plausibel mit dem in Abb. 15 gezeigten Mechanismus erklärt werden kann.

Tabelle 1: **^{1}H-NMR-Daten (400.13 MHz)** [a]

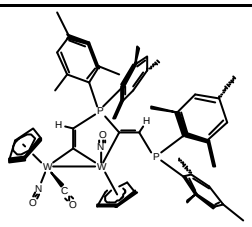
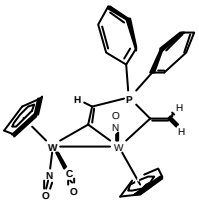
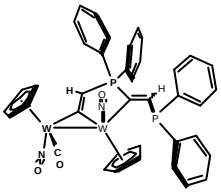
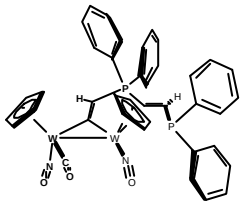
	11	**25**	**26**	**27**
h^5-C_5H_5	**5.73** und **5.27** (zwei s, 10H, zwei Cp)	**5.66** und **5.23** (zwei s, 10H, zwei Cp)	**5.67** und **5.18** (zwei s, 10H, zwei Cp)	**5.63** und **4.98** (zwei s, 10H, zwei Cp)
C=CH$_2$ Und C=CHR	**8.53** [d, 1H, $^2J_{H-P}$ = 42 Hz, $^3J_{H-W}$ = 12.5 Hz, (H an C_β benachbart zum vierfach koord. P)] **7.84** [dd, 1H, $^2J_{H-P}$ = 55 Hz, *cis*-$^3J_{H-P}$ = 2 Hz, (H an C_β benachbart zum dreifach koord. P)]	**7.73** [d, 1H, $^2J_{H-P}$ = 54 Hz) **6.46** und **6.45** [zwei dd, 2H, *trans*-$^3J_{H-P}$ = 63 Hz, geminale $^2J_{H-H}$ = 1.5 Hz und *cis*-$^3J_{H-P}$ = 32 Hz, geminale $^2J_{H-H}$ = 1.5 Hz]	**7.68** [d, 1H, $^2J_{H-P}$ = 36 Hz, (H an C_β benachbart zum dreifach koord. P)] [b] **7.64** [d, 1H, $^2J_{H-P}$ = 60 Hz, (H an C_β benachbart zum vierfach koord. P)] [b]	Keine Zuordnung möglich, da Überlagerung durch Ph-Signale

[a] Gemessen in $CDCl_3$, bezogen auf TMS als internen Standard.

Benutzte Abkürzungen: NMR, s = Singulett, d = Dublett, dd = Dublett von Dubletts.

[b] Zuordnung wurde durch C-H-Korrelation möglich.

Tabelle 2: **Infrarot- und ^{31}P-NMR-Daten (161.97 MHz)**

Nr.	Komplex	$\tilde{n}$ [cm^{-1}]	^{31}P-{^{1}H} NMR (**d**)[a]
11		[b]1898 (CO), s 1603 u. 1570 (2NO), s [c]1914 (CO), s 1602 u. 1560 (2NO), s	Vierfach koordiniertes P-Atom: δ **79.8** [d, *trans*-$^{3}J_{P–P}$ = 70 Hz, *trans*-$^{3}J_{P–W}$ = 64.5 Hz, $^{2}J\,^{3}J_{P–W}$ = 44.5 Hz (zwei-Wege-Kopplung von P^{+} mit W ohne CO)] Dreifach koordiniertes P-Atom: δ **–29.0** (d, *trans*-$^{3}J_{P–P}$ = 70 Hz)
25		[b]1893 (CO), s 1562 (2NO), s [c]1879 (CO), s 1558 (2NO), s	Vierfach koordiniertes P-Atom: δ **71.4** [s, *trans*-$^{3}J_{P–W}$ = 56 Hz, $^{2}J\,^{3}J_{P–W}$ = 41 Hz (zwei-Wege-Kopplung vom vierfach koordinierten P mit W ohne CO)]
26		[b]1909 (CO), s 1603, 1575 u. 1565 (2NO), s [c]1898 (CO), s 1575 u. 1564 (2NO), s	Vierfach koordiniertes P-Atom: δ **72.4** [d, *trans*-$^{3}J_{P–P}$ = 63 Hz, *trans*-$^{3}J_{P–W}$ = 56 Hz, $^{2}J\,^{3}J_{P–W}$ = 43 Hz (zwei-Wege-Kopplung vom vierfach koordinierten P mit W ohne CO)] Dreifach koordiniertes P-Atom: δ **–15.2** (d, *trans*-$^{3}J_{P–P}$ = 63 Hz, *cis*-$^{3}J_{P–W}$ = 14 Hz).
27		[c]1888 (CO), s 1615 (2NO), s	Vierfach koordiniertes P-Atom: δ **72.7** [d, *trans*-$^{3}J_{P–P}$ = 64 Hz, *trans*-$^{3}J_{P–W}$ = 56 Hz, $^{2}J\,^{3}J_{P–W}$ = 44 Hz (zwei-Wege-Kopplung von P^{+} mit W ohne CO)] Dreifach koordiniertes P-Atom: δ **–15.4** (d, *trans*-$^{3}J_{P–P}$ = 64 Hz, *cis*-$^{3}J_{P–W}$ = 13 Hz).

[a] Protonenentkoppelt in $CDCl_3$ gemessen. Mit H_3PO_4 (85%ig) als externer Standard.

[b] KBr-Pellet.[c] Film aus CH_2Cl_2. Benutzte Abkürzungen: NMR, s = Singulett; d = Dublett, IR, s = stark.

Tabelle 3: **^{13}C-NMR-Daten (100.61 MHz)** [a]

	11	**25**	**26**	**27**
W-C$_a$	**293.9** (d, $^2J_{C–P}$ = 25 Hz) **153.3** (d, $^1J_{C–P}$ = 61 Hz)	**311.1** (d, $^2J_{C–P}$ = 22 Hz) **145.4** (d, $^1J_{C–P}$ = 28 Hz)	**312.0** (d, $^2J_{C–P}$ = 22 Hz) **158.4** (dd, $^1J_{C–P}$ = 52 Hz, $^2J_{C–P}$ = 18 Hz)	**309.2** (d, $^2J_{C–P}$ = 25 Hz) **158.7** (d, $^2J_{C–P}$ = 14 Hz)
W-C=C$_b$	**161.3** (dd, $^1J_{C–P}$ = 14 Hz, $^2J_{C–P}$ = 5 Hz) **134.6** (d, $^1J_{C–P}$ = 92 Hz)	**141.8** (d, $^2J_{C–P}$ = 5 Hz) **124.5** (d, $^1J_{C–P}$ = 104 Hz, $^2J_{C–W}$ = 9.5 Hz)	**159.2** (dd, $^1J_{C–P}$ = 14 Hz, $^2J_{C–P}$ = 4 Hz) **123.7** (d, $^1J_{C–P}$ = 103 Hz, $^2J_{C–W}$ = 9.5 Hz)	**159.7** (dd, $^1J_{C–P}$ = 14 Hz, $^2J_{C–P}$ = 4 Hz) **120.8** (d, $^1J_{C–P}$ = 104 Hz, $^2J_{C–W}$ = 10 Hz)
h^5-C$_5$H$_5$	**99.6** u.**95.9** (d und s, $^3J_{C–P}$ = 6.5 Hz)	**98.2** u. **95.4** (zwei s)	**98.4** u.**95.6** (d und s, $^3J_{C–P}$ = 3 Hz)	**96.8** u.**95.4** (d und s, $^3J_{C–P}$ = 3 Hz)
CO	**239.9**	**243.0**	**241.3**	**238.5**

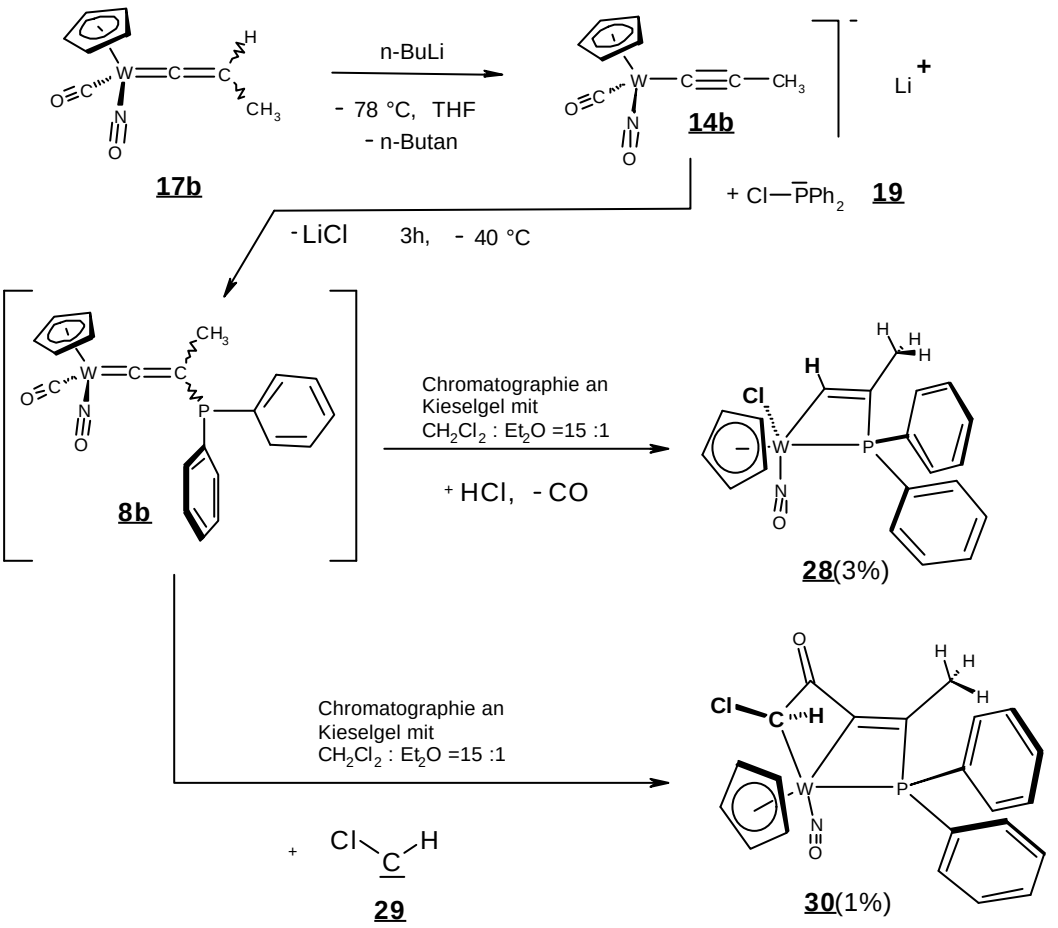
[a] Protonenentkoppelt in $CDCl_3$ gemessen, bezogen auf TMS als internen Standard.

Benutzte Abkürzungen: NMR, s = Singulett, d = Dublett, dd = Dublett von Dubletts.

2.4 Reaktion von [(h^5-Cp)(CO)(NO)WC•C(Me)]⁻ (14b) mit P-Chlordiphenylphosphin (19)

Analog zu der unter 2.2 beschriebenen Vorgehensweise wurde versucht, durch Abfangen des Alkinyl-Wolframkomplexes **14b** mit Chlordiphenylphosphin **19,** den Vinylidenkomplex **8b** zu synthetisieren (Abb. 16). Aufgrund der gemachten Beobachtungen, daß das Vinyliden **8c** aus sterischen Gründen unempfindlich gegenüber nucleophilen Angriffen ist und sich das Vinyliden **8a** durch viele Folgereaktionen stabilisiert, wurde angenommen, daß die Reaktivität von Komplex **8b** genau zwischen der von Vinyliden **8a** und Vinyliden **8c** liegt. Diese Vermutung wurde jedoch nicht durch das Experiment bestätigt, da im Rohproduktspektrum im Bereich zwischen 5 und 6 ppm zu viele Cp-Signale waren, was auf viele parallel verlaufende Reaktionen hindeutete. Nach zweifacher Chromatographie an Kieselgel mit 1:15 Diethylether / CH_2Cl_2 konnten schließlich die Komplexe **28** und **30** mit einer sehr geringen Ausbeute von jeweils 3 und 1 Prozent isoliert werden.

Abb. 16:



Wegen der vielen Cp-Signale im Rohproduktspektrum und der geringen Ausbeuten ist diese

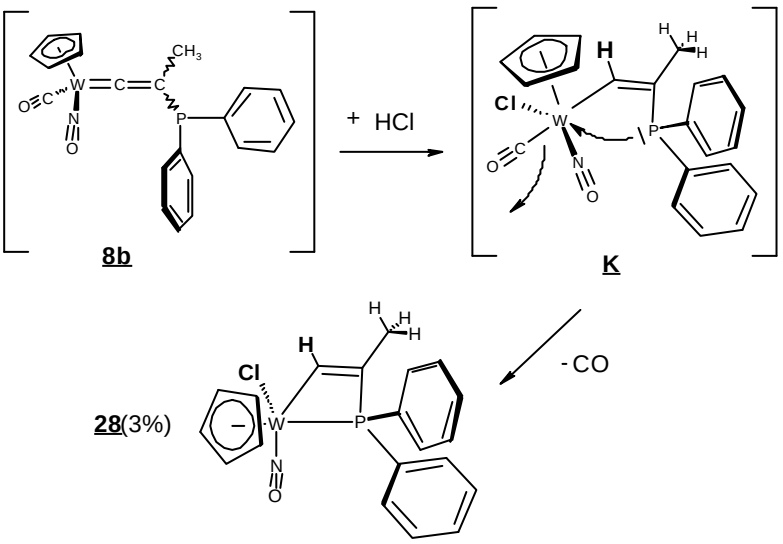
Reaktion nicht von präparativem Nutzen. Trotzdem konnten der Bicyclus **30**, von dem die Kristallstruktur bestimmt wurde (Abschnitt E 4.5), sowie der Metallacylcobutenkomplex **28** mit spektroskopischen Methoden charakterisiert werden, wodurch die Basis an Kopplungskonstanten und Verschiebungen für Mono- und bicyclische Wolframkomplexe erweitert wurde. Die NMR-Daten sollen hier nicht noch einmal im einzelnen diskutiert werden und können aus den Abschnitten D 2.2.3.1 und D 2.2.3.2 im Experimentellen Teil entnommen werden.

Die in den folgenden beiden Abschnitten diskutierten Mechanismen zur Bildung der Komplexe **28** und **30** sollen einen plausiblen Weg für deren Entstehung aufzeigen. Es liegen keine Beweise für die in Abb. 17 und 18 gezeigten Mechanismen vor. Ein Problem dabei ist die geringe Ausbeute, mit der die Komplexe **28** und **30** isoliert wurden, und die Tatsache, daß die beiden Wolframkomplexe nicht direkt aus der Reaktion des Eduktvinylidens **17b** mit dem Phosphin **19** hervorgegangen sind. Es kann jedoch mit hoher Wahrscheinlichkeit davon ausgegangen werden, daß bei beiden Mechanismen das Vinyliden **8b** als Intermediat aufgetreten ist, da die Struktureinheit des Vinylidens **8b** noch in beiden Produkten zu erkennen ist.

2.4.1 Vorschlag zur Entstehung von [(η^5-Cp)(Cl)(NO)W{(HC=C(Me)(PPh$_2$)}] (28)

Durch eine formale HCl-Addition an das Vinyliden **8b** (vergleiche auch Abschnitt B 4.5) entsteht der Komplex **K**. Bei der sich anschließenden Ausbildung des Metallacyclobutenrings durch das freie Elektronenpaar am P-Atom kommt es zur Eliminierung des Carbonylliganden und somit zur Entstehung von Komplex **23**. Ein Beispiel für eine Addition von HCl an einen Vinylidenkomplex wurde bereits in der Einleitung im Abschnitt A 1.1.2 gegeben[30].

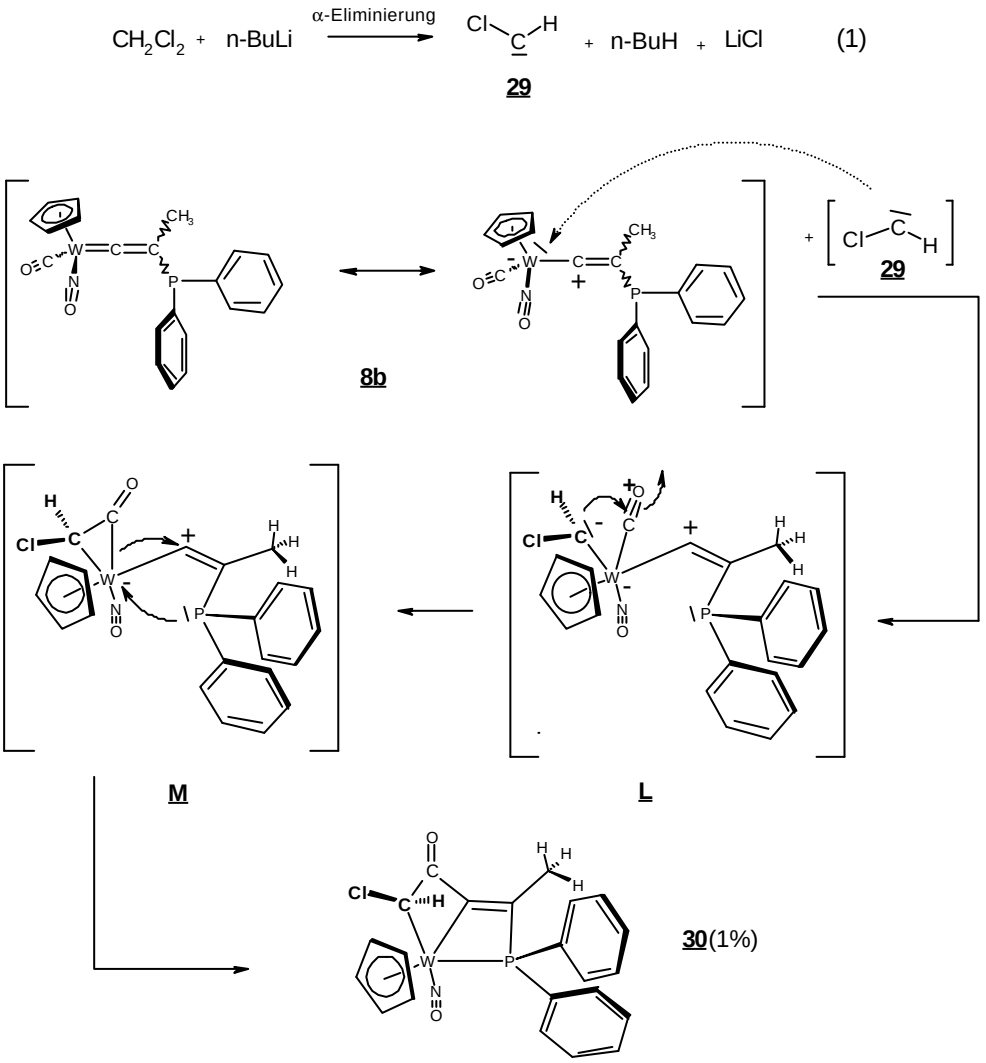
Abb. 17:



2.4.2 Vorschlag zur Enstehung von [(h^5-Cp)(NO){(Ph_2P)(Me)C=C}W{CH(Cl)(CO)}] (**30**)

Vergleicht man das Vinyliden **8b** mit dem bicyclischen Wolframkomplex **30**, so fällt auf, daß der Bicyclus im Prinzip nur eine Cl–C–H-Einheit zusätzlich besitzt, was die Beteiligung eines Carbens vermuten läßt. Dafür sprechen mehrere Fakten. Da bei dieser Reaktion n-Butyllithium für die Deprotonierung des Vinylidens **17b** verwendet, und später das Rohprodukt in 1:15 Diethylether / CH_2Cl_2 gelöst wurde, ist es gut möglich, daß sich gemäß der in Abb. 18 aufgeführten Gleichung (1) etwas Chlorcarben **29** gebildet hat. Dies war deshalb möglich, weil nach der Umsetzung des Alkinyl-Wolframkomplexes **14b** mit Chlordiphenylphosphin **19** nicht wäßrig aufgearbeitet, sondern nur das Lösungsmittel unter Vakuumbedingungen entfernt wurde, weshalb nicht umgesetztes n-BuLi übrig bleiben konnte. Das Chlorcarben **29** greift dann elektrophil am Wolfram an, wodurch der Komplex **L**

Abb. 18:



entsteht. Durch Ausbildung einer Bindung zwischen dem Carbenkohlenstoff und dem Carbonyl-C-Atom bildet sich der Komplex **M** mit einem Metallacyclopropanon. Durch die Ausbildung der P–W-Bindung kommt es zur Öffnung des Metallacyclopropanons und schließlich zu einer weiteren C-C-Verknüpfung, durch die das bicyclische Molekülgerüst entsteht.

2.5 Schlußfolgerungen

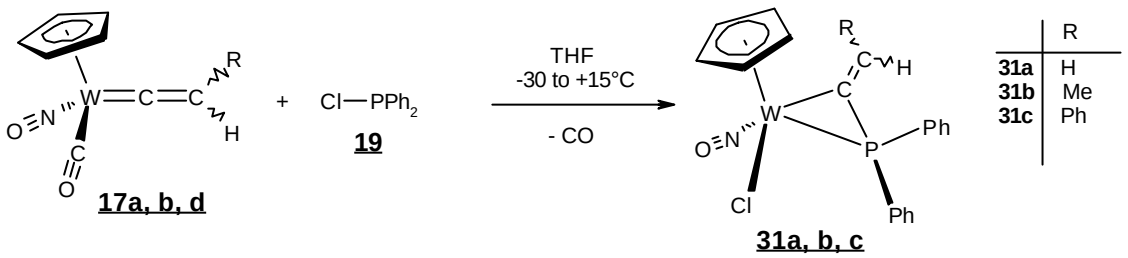
Mit Ausnahme der Synthese des Vinylidens **8c** ist der präparative Nutzen bei allen anderen in Abschnitt 2 beschriebenen Umsetzungen ziemlich gering. In Abschnitt 3 wurde deshalb dazu übergegangen, gezieltere Synthesen mit besseren Ausbeuten zu entwickeln. Andererseits konnten so viele mononukleare-, monocyclische- und bicyclische Wolframkomplexe isoliert und charakterisiert werden. Vor allem aber war es durch die Bicyclen **25-27** möglich, die in der eigenen Diplomarbeit[53] zur Entstehung des Komplexes **11** aufgestellte Theorie zu untermauern.

3 Metallacyclopropane des Wolframs – Reaktionen der Vinylidene 17a, b, d mit den P-Chlorphosphinen 19 und 32

Der Komplex [(h^5-Cp)(Cl)(NO)W{C=CH(PPh$_2$)}(PPh$_2$)] (**23**) (s. Abb. 11), der durch Reaktion von zwei Molekülen Chlordiphenylphosphin mit dem Anion [(h^5-Cp)(CO)(NO)WC≡CH]$^-$ (**14a**) entstanden ist, legte die Vermutung nahe, daß Vinylidenkomplexe direkt mit Chlorphosphinen als Nucleophil umgesetzt werden können. Obwohl dreigliedrige Metallacyclen mit M–P–C-Einheit[54] (M = Metall) häufig Thema der Forschung waren, gibt es bisher nur wenige Beispiele für mononukleare Komplexe mit M–P–C=C-Grundgerüst[55].

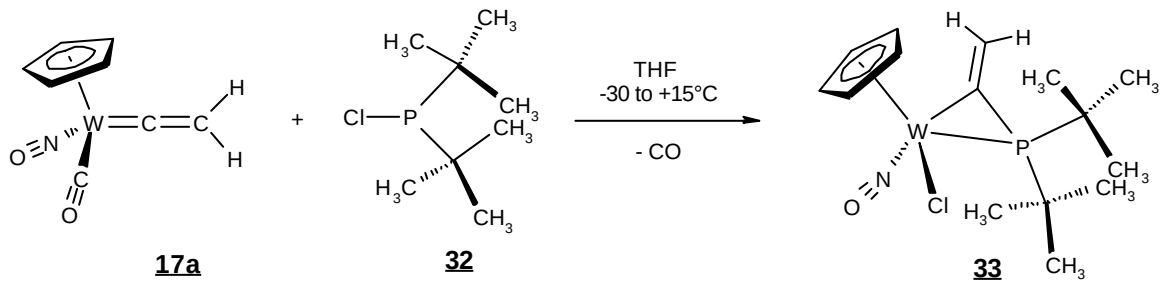
Mit der Absicht, die Reaktivität von neutralen Wolfram-Vinylidenkomplexen gegenüber Nucleophilen zu erforschen, wurden gemäß Abb. 19 und 20 die Komplexe **17a, b, d**

Abb. 19:



mit Chlorphosphinen umgesetzt. Dabei entstanden die neutralen η^2-Phosphinovinylkomplexe **31a–c** und **33**.

Abb. 20:



3.1 Darstellung von [(h^5-Cp)(Cl)(NO)W(C=CH$_2$)(PPh$_2$)] (31a)

Zu einer auf –30 °C gekühlten Lösung des Vinylidens **17a** in THF wurde die äquimolare Menge an Chlordiphenylphosphin **19** hinzugetropft und eine Stunde bei dieser Temperatur gerührt. Nachdem die Temperatur der Reaktionslösung auf +15 °C angestiegen war, wurde noch 20 min bei dieser Temperatur gerührt, bevor das Lösungsmittel unter Vakuumbedingungen entfernt wurde. Der Fortschritt der Reaktion konnte mit Hilfe der Dünnschicht-Chromatographie verfolgt werden. Im Gegensatz zur chromatographischen Aufarbeitung bei den Metallacyclopropanen **31b, c** und **23** führt eine Chromatographie an Kieselgel hier fast zur vollständigen Zersetzung des Metallacyclopropans **31a**. Wegen der guten Kristallisationseigenschaften von **31a**, konnten durch Überschichten des in Dichlormethan gelösten Rohproduktes mit Pentan (Diffusionsmethode) orange Kristalle von Komplex **31a** in 66-prozentiger Ausbeute erhalten werden.

3.2 Darstellung von [(h^5-Cp)(Cl)(NO)W{C=CH(Me)}(PPh$_2$)] (31b)

Analog zu der unter 3.1 beschriebenen Vorgehensweise wurde der Vinylidenkomplex **17b** mit Chlordiphenylphosphin **19** umgesetzt. Nach der Zugabe des Phosphins wurde jedoch das Kühlbad entfernt und, als keine CO-Gasentwicklung mehr zu erkennen war, das Lösungsmittel so schnell wie möglich unter vermindertem Druck abgezogen. Diese Änderung bei der Durchführung der Reaktion war notwendig, da sich bei früheren Umsetzungen sowie bei NMR-Experimenten gezeigt hatte, daß längeres Rühren bei +15 °C zur Zersetzung eines erheblichen Anteils des Phosphinovinylkomplexes **31b** führt und, daß die Reaktion des Vinylidens **17b** mit dem Phosphin **19** bei etwa –5 °C beginnt und schon nach wenigen Minuten quantitativ verlaufen ist. Da das Metallacyclopropan **31b** erst kristallisiert, wenn es zuvor durch Chromatographie gereinigt wurde, konnte nicht wie bei 3.1 beschrieben direkt das Rohprodukt für die Kristallisation eingesetzt werden. Leider zersetzen sich bei der Chromatographie des Rohprodukts an Kieselgel etwa die Hälfte des Phosphinovinylkomplexes **31b**, weshalb dieser nur mit einer Ausbeute von 50% als gelber Feststoff isoliert werden konnte. Die Verwendung von neutralem Aluminiumoxid für die chromatographische Reinigung des Rohprodukts führte sogar zu einer deutlichen Verschlechterung bezüglich der Ausbeute. Durch die Diffusionsmethode (s. Abschnitt E 2) konnten orange, transparente Kristalle des *E*-Isomers von Komplex **31b** gezüchtet werden.

3.3 Darstellung von [(h^5-Cp)(Cl)(NO)W(C=CHPh)(PPh$_2$)] (31c)

Die Umsetzung des Vinylidens **17d** mit dem Chlordiphenylphosphin **19** wurde wie unter 3.1 beschrieben durchgeführt, nur, daß das entstandene Rohprodukt an Kieselgel chromatographiert wurde, wodurch das Metallacyclopropan **31c** mit einer Ausbeute von 60% isoliert werden konnte. Bei der Kristallisation aus Dichlormethan und Pentan bildeten sich orange Kristalle des *Z*-Isomers.

3.4 Darstellung von [(h^5-Cp)(Cl)(NO)W(C=CH$_2$){P(CMe$_3$)$_2$}] (33)

Der Vinylidenkomplex **17a** wurde anstatt mit Chlordiphenylphosphin **19** mit Chlor-di-*tert*-butylphosphin **32** wie unter 3.1 beschrieben umgesetzt. Durch Chromatographie des Rohprodukts an Kieselgel wurde das intensiv gelbe Metallacyclopropan **33** mit 87% Ausbeute erhalten. Durch Kristallisation aus Dichlormethan und Pentan konnten orange Kristalle erhalten werden.

3.5 Darstellung von (*E*)-[(h^5-Cp)(Cl)(NO)W{C=CH(PPh$_2$)}(PPh$_2$)] (23)

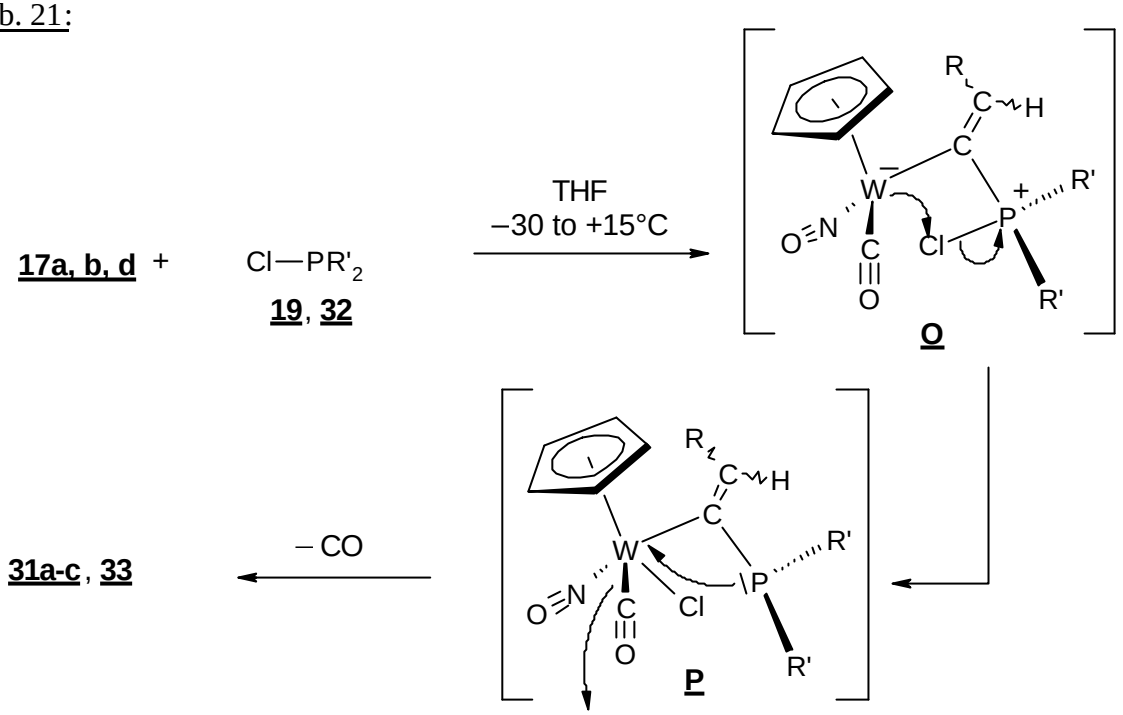
Im Gegensatz zu den gezielten Synthesen der Metallacyclopropane **31a-c** und **33** wurde der Phosphinovinylkomplex **23** (*E*-Isomer) nur mit 11% Ausbeute als eines von mehreren gleichzeitig entstehenden Produkten bei der unter B 2.3 (Abb. 9) beschriebenen Reaktion des Alkinylkomplexes [(h^5-Cp)(CO)(NO)WC≡CH]$^-$ (**14a**) mit Chlordiphenylphosphin **19** erhalten. Das *E*-Isomer **23** zeigte in Lösung im Gegensatz zu den Metallacyclopropanen **31b** und **31c** keine E/Z-Isomerisierung. Aus CH_2Cl_2 und Pentan kristallisierten orange, transparente Kristalle.

3.6 Mechanismus der Metallacyclopropanbildung

Die Bildung der Metallacyclopropane **31a-c** und **33** lassen sich durch den anfänglichen nucleophilen Angriff der Chlorphosphine am α-Kohlenstoff der Vinylidene erklären, wodurch das Intermediat **O** entsteht. Beispiele für die nucleophile Addition von *tert*-Phosphinen an das C_α von kationischen Vinylidenen sind in der Literatur beschrieben und in Abschnitt A 1.1.2 (s. Seite 7) wurde bereits eines angegeben[39]. Anschließend folgt die Ausbildung einer W–Cl-Bindung, wodurch ein dreifach koordiniertes P-Atom entsteht (Komplex **P**), welches mit seinem freien Elektronenpaar eine W–P-Bindung bildet und unter

gleichzeitiger Eliminierung der Carbonylgruppe die Metallacyclopropane entstehen.

Abb. 21:



3.7 E/Z-Isomerisierung von Komplex 30b und 30c

Die E/Z-Zuordnung basiert im wesentlichen auf den mittels Röntgenkristallstrukturanalyse ermittelten Strukturen der Komplexe **31b** und **31c** (s. Abschnitt E 4.2.3 und E 4.2.4). Da die Kristallisation von **31b** nur Kristalle des *E*-Isomers ergibt und bei **31c** nur Kristalle des *Z*-Isomers wachsen, konnte die in Lösung stattfindende E/Z-Isomerisierung mit NMR-spektroskopischen Methoden verfolgt werden. Bei Raumtemperatur bildet sich ein E/Z-Isomerenverhältnis von 3:1 für **31b** und von 1:1.2 für **31c**. Des weiteren wird die E/Z-Zuordnung durch die $^{3}J(^{31}P–^{1}H)$- und $^{3}J(^{31}P–^{13}C)$-Kopplungskonstanten (s. Abschnitt 3.9) unterstützt.

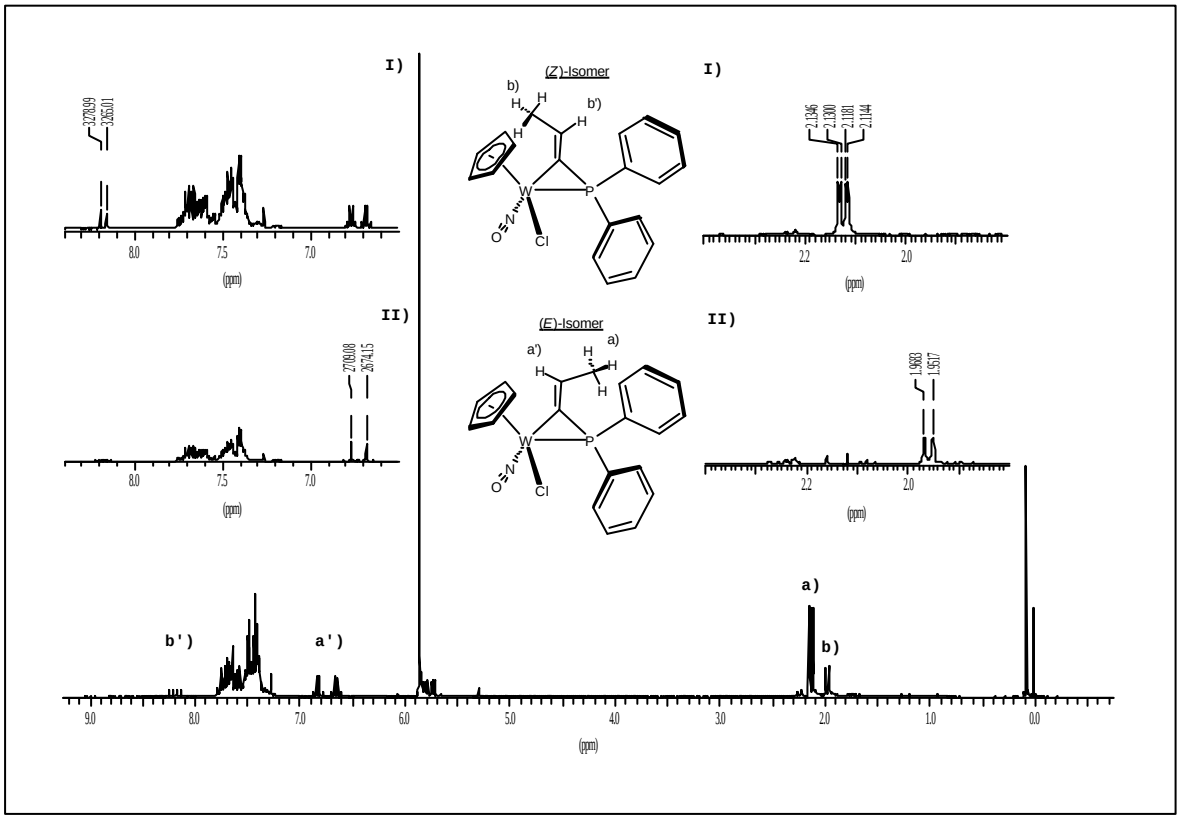
3.7.1 Versuch zur Bestimmung der Rotationsbarriere von Komplex (31c)

Eine Bestimmung der thermodynamischen Parameter der E/Z-Isomerisierung von Komplex **31c** mit Hilfe der dynamischen ^{1}H-NMR-Spektroskopie[56] war nicht möglich, da sich der in Brombenzol gelöste Komplex im zugeschmolzenen NMR-Röhrchen schon vor dem Erreichen der Koaleszenztemperatur zersetzte.

3.8 Homonukleares Entkopplungsexperiment (Spin-Entkopplung durch Doppelresonanz) mit Komplex (31b)

Mit einem homonuklearen Entkopplungsexperiment[57] für **31b** wurde bewiesen, daß das dq bei δ = 8.18 ppm (b') und das d bei 1.96 ppm (b) zusammen zum *Z*-Isomer gehören, während das dq bei δ =6.72 ppm (a') mit dem dd bei 2.11 ppm (a) beide dem *E*-Isomer zuzuordnen sind (s. Abb. 22). Durch Einstrahlung in die Resonanzfrequenz der Methylprotonen des *Z*-Isomers (b) vereinfacht sich das dq bei δ = 8.18 ppm (b') zu einem Dublett mit einer Kopplungskonstante von 14 Hz, welche der verbleibenden *cis*-$^3J_{H-P}$-Kopplung entspricht [s. Spektrenausschnitte I) in Abb. 22]. Die $^3J_{H-H}$-Kopplung wurde also aufgehoben. Betrachtet man nun die mit II) gekennzeichneten Spektrenausschnitte (s. Abb. 22), so kann man erkennen wie beim *E*-Isomer das dd bei δ = 2.11 ppm (a) durch die Einstrahlung gänzlich verschwunden ist, während das dq (a') zu einem d mit einer *trans*-$^3J_{H-P}$-Kopplungskonstante von 35 Hz vereinfacht wurde.

Abb. 22: Ergebnis des homonuklearen Entkopplungsexperimentes



3.9 Tabellarischer Überblick und Diskussion charakteristischer, spektroskopischer Daten der Metallacyclopropane

Die Tatsache, daß [(η^5Cp)(Cl)(NO)W(C=CHMe)(PPh$_2$)] (**31b**) und [(η^5-Cp)(Cl)(NO)W(C=CHPh)(PPh$_2$)] (**31c**) in Lösung als *E*- und *Z*-Isomer vorliegen wird am besten durch die ^{31}P-NMR-Spektren verdeutlicht (s. Tab. 4), da diese nur ein Singulett für jedes Isomer zeigen. Die ^{31}P-Signale werden durch ^{183}W-Satelliten begleitet, die einen Abstand von 124 Hz (*E*) und 126 Hz (*Z*) bei **31b** sowie 129 Hz (*E*) und 133 Hz (*Z*) bei **31c** besitzen. Die $^1J(^{183}W–^{31}P)$-Kopplungskonstanten der Komplexe **31a-c**, **33** und **23** sind mit denen vergleichbar, die für die Metallkomplexe [(η^5-Cp)(CO)$_2$W(C=CH$_2$)(PPh$_2$)][55b] (136 Hz), [WMoCl$_2$(μ_2-Ph$_2$PC=CHPh)(μ_2-Ph$_2$P)(η^5-Cp)$_2$][58] (115 Hz) und [W$_2$Cl$_2$(μ_2-Ph$_2$PC=CHPh)(μ_2-Ph$_2$P)(η^5-Cp)$_2$][59] (122 Hz) gefunden wurden. Beim Metallacyclopropan **23** liegen zwei verschiedene P-Atome in einem Molekül vor, weshalb im ^{31}P-NMR Spektrum von **23** zwei Signalgruppen vorliegen, obwohl nur das *E*-Isomer vorliegt. Das dreifach koordinierte Phosphoratom im Phosphinovinylteil und der vierfach koordinierte Phosphor des Wolfram-Cyclopropanrings besitzen eine *cis*-$^3J_{P–P}$-Kopplungskonstante von 19 Hz. Die Tatsache, daß im ^{1}H-NMR nur ein Signal mit einer Kopplungskonstante von 36 Hz (*trans*-$^3J_{H–P}$-Kopplung) für das Proton am β-Kohlenstoff vorliegt, spricht ebenfalls dafür, daß in Lösung keine *E*/*Z*-Isomerisierung wie bei den Komplexen **31b** und **31c** stattfindet. Wären beide Isomere von Komplex **23** in Lösung vorhanden, müßten im ^{31}P-NMR-Spektrum auch vier Signalgruppen auftauchen, was nicht der Fall ist.

Tabelle 4: **Infrarot- und ^{31}P-NMR-Daten (161.97 MHz)**

Nr.	Komplex	$\tilde{n}$ (NO)^a/cm^{-1}	^{31}P-{^{1}H} NMR (d)^b
31a	[(Cp)(Cl)(NO)W(C=CH$_2$)(PPh$_2$)]	1610, s	**–85.5** (s, PPh$_2$, $^1J_{P–W}$ = 131 Hz)
31b	[(Cp)(Cl)(NO)W(C=CHMe)(PPh$_2$)] zwei Isomere	1611, s	**–80.5** und **–87.0** [zwei s, PPh$_2$, (*E*) und (*Z*), $^1J_{P–W}$ = 124 und 126 Hz]
31c	[(Cp)(Cl)(NO)W(C=CHPh)(PPh$_2$)] zwei Isomere	1607, s	**–70.4** und **–87.2** [zwei s, PPh$_2$, (*E*) und (*Z*), $^1J_{P–W}$ = 129 und 133 Hz]

33 [(Cp)(Cl)(NO)W($\overline{C{=}CH_2)\{P}$(CMe$_3$)$_2$}]	1620 und 1528, s	**–46.0** [s, {P(CMe$_3$)$_2$}, $^1J_{P–W}$ = 118 Hz]
23 (*E*)-[(η^5-Cp)(Cl)(NO)W-{$\overline{C{=}CH(PPh_2)\}(P}Ph_2$)]	1627, s	**–4.6** und **–77.6** [zwei d, vicinale *cis*-$^3J_{P–P}$ = 19 Hz, $^3J_{P–W}$ = 30 Hz (PPh$_2$ an C$_\beta$), $^1J_{P–W}$ = 130 Hz (PPh$_2$ im Metallacyclopropanring), (*E*)]

[a] KBr-Pellet. [b] Protonenentkoppelt in $CDCl_3$ gemessen. Mit H_3PO_4 (85%ig) als externer Standard. Benutzte Abkürzungen: NMR, s = Singulett, d = Dublett; IR, s = stark.

Die ^{1}H-NMR-Spektren von **31a** und **33** (s. Tab. 5) zeigen charakteristische Signale für die magnetisch nichtequivalenten Methylenprotonen. Wegen ihrer verschiedenen $^3J(^{31}P–^1H)$-Kopplungskonstanten [**31a** δ = 7.65 ppm ($^3J_{H–P}$ = 15 Hz) und 6.55 ppm ($^3J_{H–P}$ = 35 Hz); **33** δ = 7.47 ppm ($^3J_{H–P}$ = 13 Hz) und 6.49 ppm ($^3J_{H–P}$ = 32 Hz)] können sie der *cis*- oder *trans*-Position relativ zum Ringphosphoratom zugeordnet werden[55b,60]. So liegen alle *cis*-$^3J(^{31}P–^1H)$-Kopplungen der in Tabelle 2 dargestellten Metallacyclopropane im Bereich von 13–15 Hz, während die *trans*-$^3J(^{31}P–^1H)$-Kopplungen im Bereich von 32–36 Hz liegen und damit ca. doppelt so groß sind. Interessanterweise zeigen die Wasserstoffe in *cis*-Position zum Ringphosphoratom bei Komplex **33** sowie den *Z*-Isomeren von **31b, c** eine deutlich erkennbare $^3J(^{183}W–^1H)$-Kopplung von 8.5 Hz (**33**) und 7 Hz (**31b, c**). Die viel weiter im Hochfeld liegenden *trans*-ständigen Protonen der Metallacyclopropane **31a, 31b**, **33** und **23** zeigen keine Kopplung vergleichbarer Größe. Das Dublett des *cis*-Protons von Komplex **31a** bei δ = 7.65 ppm ($^3J_{H–P}$ = 15 Hz), das im Bereich der Phenylprotonen liegt, konnte durch Aufnahme von zwei ^{1}H-NMR-Spektren mit unterschiedlichen Meßfrequenzen (200 und 400 MHz) bewiesen werden. Die $^3J(^{183}W–^1H)$-Kopplung des zum Phosphor *cis*-ständigen Wasserstoffs bei **31a** ist wegen der Überlagerung durch die Signale der Phenylprotonen nicht zu erkennen.

Tabelle 5: **^{1}H-NMR-Daten (400.13 MHz)** [a]

	31a [(Cp)(Cl)(NO)W-(C=CH$_2$)(PPh$_2$)]	**31b** [(Cp)(Cl)(NO)W-(C=CHMe)(PPh$_2$)] zwei Isomere	**31c** [(Cp)(Cl)(NO)W-(C=CHPh)(PPh$_2$)] zwei Isomere	**33** [(Cp)(Cl)(NO)W-(C=CH$_2$){P(CMe$_3$)$_2$}]	**23** (*E*)-[(η^5-Cp)(Cl)(NO)W-{C=CH(PPh$_2$)}(PPh$_2$)]
η^5-C$_5$H$_5$	**5.85** (s, 5 H)	**5.85**, **5.84** [zwei s (Üb), 5H, (*Z*):(*E*) = 1:3]	**5.88**, **5.71** [zwei s, 5H, (*E*):(*Z*) = 1:1.2]	**5.82** (s, 5H)	**5.85** (s, 5 H)
C=CH$_2$ und C=CHR	**7.65** (d, 1H, cis-$^3J_{H-P}$ = 15 Hz) **6.55**(d, 1H, *trans*-$^3J_{H-P}$ = 35 Hz)	**8.18** [dq (Üb), 1H, $^3J_{H-H}$ = 7 Hz, cis-$^3J_{H-P}$ = 14 Hz, $^3J_{H-W}$ = 7 Hz, (*Z*)]; **6.72** [dq, 1H, $^3J_{H-H}$ = 7 Hz, *trans*-$^3J_{H-P}$ = 34 Hz, (*E*)]; (*Z*):(*E*) = 1:3	**9.18** [d, 1H, cis-$^3J_{H-P}$ = 15 Hz, $^3J_{H-W}$ = 7 Hz, (*Z*)];	**7.47** (d, 1H, cis-$^3J_{H-P}$ = 13 Hz, $^3J_{H-W}$ = 8.5 Hz) **6.49** (d, 1H, *trans*-$^3J_{H-P}$ = 32 Hz,)	**7.58** (d, 1H, *trans*-$^3J_{H-P}$ = 36 Hz)
andere	–	**2.11**, **1.96** [dd und d, 3H, (*E*):(*Z*) = 3:1, $^3J_{H-H}$ = 7 Hz, $^4J_{H-P}$ = 1 Hz, C$_\beta$-Me]	=CHR (E), 1H, überlagert durch Ph-H. **7.82** [m, 2H, Ph-H, (*Z*)]	**1.48**, **1.36** [zwei d, 18H, P(CMe$_3$)$_2$, $^3J_{H-P}$ = 16 Hz]	–

[a] Gemessen in $CDCl_3$, bezogen auf TMS als internen Standard.

Benutzte Abkürzungen: NMR, m = Multiplett, s = Singulett, d = Dublett, dq = Dublett von Quartetts, (Üb) = Überlappung.

In Tabelle 6 sind die ^{13}C-NMR-Daten der Metallacyclopropane im Überblick aufgeführt. Die Signale für die sekundären und quartären Kohlenstoffe wurden mit Hilfe von DEPT- oder PENDANT-Spektren überprüft und zugeordnet. Die $^3J(^{31}P–^{13}C)$-Kopplungskonstanten[61] der *E*- und *Z*-Isomere der Komplexe **31b** und **31c** unterscheiden sich genau wie die $^3J(^{31}P–^1H)$-Kopplungen signifikant. So besitzen die Kohlenstoffe der *Z*-Isomere von **31b** und **31c** eine *trans*-$^3J_{C–P}$-Kopplung von 17 Hz, während die *E*-Isomere jeweils mit 9 und 6 Hz koppeln. Erwähnenswert ist auch die Tatsache, daß für **31a–c** und **33** die Signale der Cp-Ringe in Dubletts mit einer Kopplungskonstante von etwa 1.5 Hz aufspalten. Obwohl in der verwendeten Literatur niemals berichtet wurde, daß η^5-gebundene Cp-Ringe Kopplungen zeigen, ist eine $^2J_{C–P}$-Kopplung die plausibelste Erklärung für die beobachtete Aufspaltung.

Tabelle 6: **^{13}C-NMR-Daten (100.61 MHz) [a]**

	31a [(Cp)(Cl)(NO)W-(C=CH$_2$)(PPh$_2$)]	**31b** [(Cp)(Cl)(NO)W-(C=CHMe)(PPh$_2$)] zwei Isomere	**31c** [(Cp)(Cl)(NO)W-(C=CHPh)(PPh$_2$)] zwei Isomere	**33** [(Cp)(Cl)(NO)W-(C=CH$_2$){P(CMe$_3$)$_2$}]	**23** (*E*)-[(η^5-Cp)(Cl)(NO)W-{C=CH(PPh$_2$)}(PPh$_2$)]
W-C$_a$	**163.1** (d, $^1J_{C–P}$ = 51 Hz, $^1J_{C–W}$ = 51 Hz)	**149.0**, **148.9** [zwei d, (*Z*) und (*E*), $^1J_{C–P}$ = 46 und 52 Hz, $^1J_{C–W}$ = 51 und 52 Hz]	**154.0**, **150.0** [zwei d, (*Z*) und (*E*), $^1J_{C–P}$ = 50 Hz, $^1J_{C–W}$ = 55 Hz (*Z*)]	**165.5** (d, $^1J_{C–P}$ = 58 Hz, $^1J_{C–W}$ = 56 Hz)	**175.0** (dd, $^1J_{C–P}$ = 52 Hz, $^2J_{C–P}$ = 22 Hz)
W-C=C$_b$	**133.5** (d, $^2J_{C–P}$ = 9 Hz)	**147.2**, **145.6** [zwei d, (*Z*) und (*E*), $^2J_{C–P}$ = 7 und 9 Hz]	**150.3**, **147.6** [zwei d, (*Z*) und (*E*), $^2J_{C–P}$ = 6 und 11 Hz]	**132.8** (d, $^2J_{C–P}$ = 9 Hz)	**146.8** (dd, $^1J_{C–P}$ = 18 Hz, $^2J_{C–P}$ = 8 Hz)
η^5-C$_5$H$_5$	**102.7** (d, $^2J_{C–P}$ = 1.5 Hz)	**102.7**, **101.6** [zwei d, (*E*) und (*Z*), $^2J_{C–P}$ = 1.5 Hz]	**103.0**, **102.8** [s(br) d, (*E*) und (*Z*), $^2J_{C–P}$ = 1.5 Hz]	**103.4** (d, $^2J_{C–P}$ = 1.5 Hz)	**102.9** (s)
P-Ph (ipso)	**128.5**, **127.0** (zwei d, $^1J_{C–P}$ = 50 Hz)	**129.0**, **127.6** [zwei d, (*Z*), $^1J_{C–P}$ = 49 Hz] 128.1, 126.5 [zwei d, (*E*), $^1J_{C–P}$ = 51 und 50 Hz]	**126.0** [d, $^1J_{C–P}$ = 50 Hz]	–	**139.2**, **138.4** [zwei d, $^1J_{C–P}$ = 12.5 Hz (ipso-Ph-C benachbart zum dreifach koordinierten P)] **127.9**, **126.1** [d(Üb) und d, $^1J_{C–P}$ = 51 Hz (ipso-Ph-C benachbart zum vierfach koordinierten P)]
P-Ph (ortho)	**133.8**, **133.6** (zwei d, $^2J_{C–P}$ = 12 Hz)	**134.0–133.5** (m)	**133.9–133.5** (m)	–	**132.7**, **131.2** (zwei d, $^2J_{C–P}$ = 18 Hz)
P-Ph (para)	**131.2**, **130.8** (zwei d, $^4J_{C–P}$ = 3 Hz)	**131.1**, **130.7** [zwei d, (*Z*), $^4J_{C–P}$ = 3 und 3.5 Hz] 131.1, 130.8 [zwei d, (*E*), $^4J_{C–P}$ = 3 Hz]	**131.4**, **131.1** [zwei d, (*E*), $^4J_{C–P}$ = 3 Hz] 131.3, 130.8 [zwei d, (*Z*), $^4J_{C–P}$ = 3 Hz]	–	**131.3**, **130.9** (zwei d, $^4J_{C–P}$ = 3 Hz)
P-Ph (meta)	**129.0**, **128.9** (zwei d, $^3J_{C–P}$ = 12 Hz)	**129.3–128.8** (m)	**129.6–127.1** (m)	–	–

Andere	–	**26.0**, **20.6** [zwei d, C_β-Me (*E*) und (*Z*), $^3J_{C–P}$ = 9 und 17 Hz]	**138.6**, **139.1** [zwei d, C_β-Ph (*Z*) und (*E*), $^3J_{C–P}$ = 17 und 6 Hz]	**40.1**, **33.7** [zwei d, (CMe_3), $^1J_{C–P}$ = 10 Hz] 31.0 (zwei d, Me, $^2J_{C–P}$ = 3 und 4 Hz)	**134.8–134.3, 129–128.1** (zwei m, Ph-C)

[a] Protonenentkoppelt in $CDCl_3$ gemessen, bezogen auf TMS als internen Standard.

Benutzte Abkürzungen: NMR, m = Multiplett, s = Singulett, d = Dublett, (br) = breit, (Üb) = Überlappung.

4 Reaktionen von [(*h*^{5}-Cp)(Cl)(NO)W(C=CH$_2$)(PPh$_2$)] (31a)

4.1 Vorbemerkungen

Die Beobachtungen, daß sich das Metallacyclopropan **31a** quantitativ mit einer wäßrigen gesättigten Bicarbonatlösung zum sauerstoffverbrückten trans-Bicyclus **34** umsetzt, während mit 2n NaOH eine Mischung der beiden cis/trans-Isomere **34** und **35** im Verhältnis 1:1 entstehen, konnten bei entsprechenden Experimenten mit den Metallacyclopropanen (**31b**, **31c** und **33**) nicht gemacht werden. Der Komplex **33**, der sich nur dadurch von **31a** unterscheidet, daß am P-Atom zwei *tert*-Butylgruppen anstelle von zwei Phenylringen gebunden sind, blieb nach der Umsetzung mit wäßriger $NaHCO_3$-Lösung völlig unverändert. Daran ist zu sehen, daß die Syntheseplanung auf dem Gebiet der Organometallchemie oft sehr schwierig ist, da schon bei geringen Unterschieden bezüglich der Liganden ein ganz anderes Reaktionsverhalten auftreten kann.

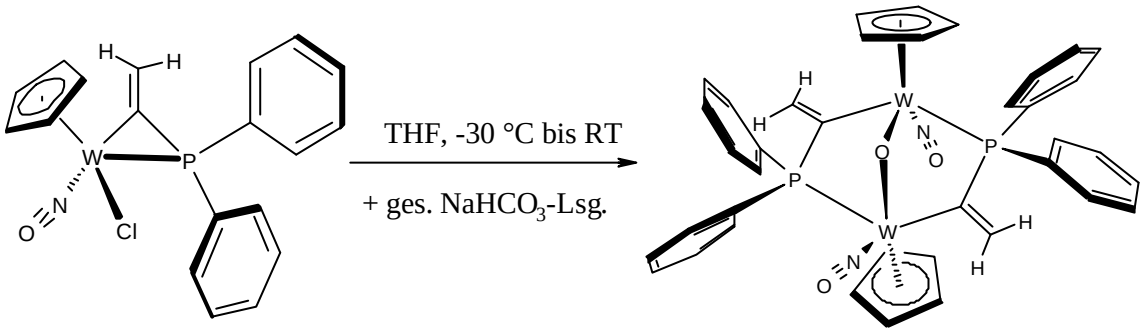
4.2 Reaktion mit ges. $NaHCO_3$-Lsg. bzw. Na_2CO_3-Lsg. sowie 2n NaOH-Lsg. - Darstellung von

trans-[{H$_2$C=C(PPh$_2$)}(NO)(*h*^{5}-Cp)WOW(*h*^{5}-Cp)(NO){(Ph$_2$P)C=CH$_2$}] (34) und

cis-[{H$_2$C=C(PPh$_2$)}(NO)(*h*^{5}-Cp)WOW(*h*^{5}-Cp)(NO){(Ph$_2$P)C=CH$_2$}] (35)

Das Metallacyclopropan **31a** wurde in THF gelöst, die Lösung auf –30 °C gekühlt und mit einer gesättigten $NaHCO_3$-Lösung bzw. Na_2CO_3-Lsg. versetzt. Danach wurde die Kühlung entfernt und solange gerührt, bis die Temperatur der Reaktionslösung auf Raumtemperatur angestiegen war. Anschließend wurden die Lösungsmittel (THF und H_2O) unter Vakuumbedingungen entfernt, der Rückstand mit CH_2Cl_2 extrahiert und der Extrakt durch Filtration mit $MgS0_4$ vom Restwasser und Salz befreit. Der Komplex **31a** setzte sich dabei quantitativ zum sauerstoffverbrückten, binuklearen Komplex **34** um (Abb. 23), bei dem die Cyclopentadienylringe *trans*-ständig sind. Nach der Säulen-Chromatographie des Rohprodukts an Kieselgel mit Diethylether als Laufmittel wurde als einziges Produkt mit 85% Ausbeute der *trans*-Komplex **34** erhalten.

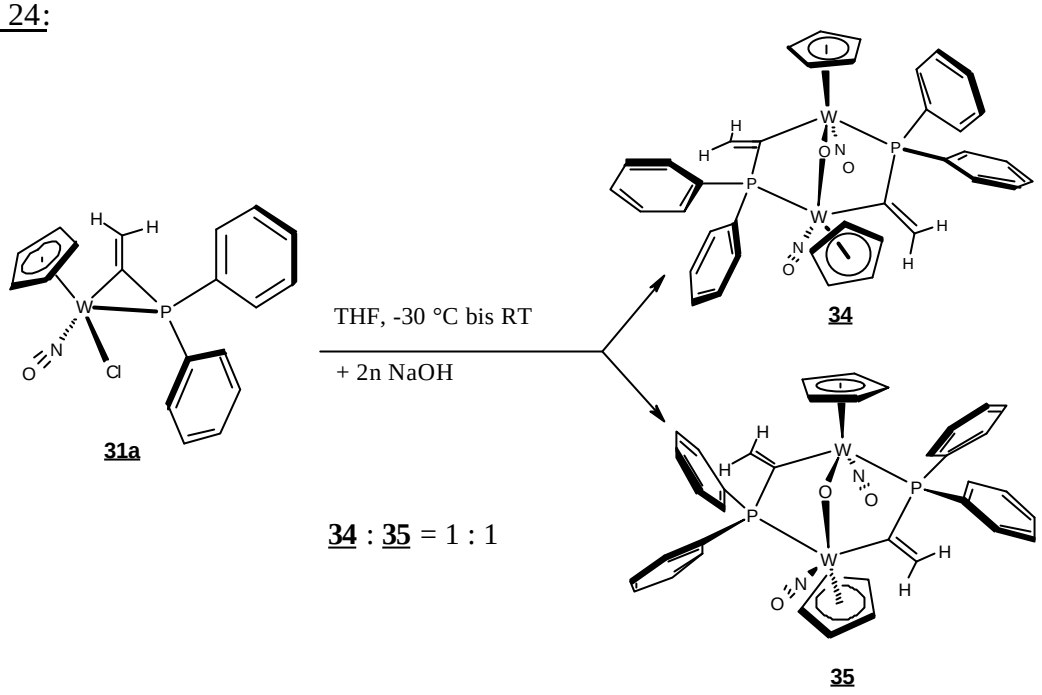
Abb. 23:



31a **34**

Die Vorgehensweise bei der Umsetzung des Metallacyclopropans **31a** mit 2n NaOH ist bis auf die Aufarbeitung des Rohprodukts identisch. Das bei dieser Reaktion gemäß Abb. 24 entstandene *cis*-Isomer **35** und das *trans*-Isomer **34** lagen laut ^{1}H-NMR-Spektrum des Rohprodukts etwa im Verhältnis 1:1 vor. Zur Trennung der beiden Isomere wurde die präparative Schicht-Chromatographie (Kieselgel 60 PF_{254}, MERCK) mit Diethylether als Laufmittel verwendet, da es bei der Säulen-Chromatographie des Rohprodukts an Kieselgel mit Diethylether zur vollständigen Zersetzung des *cis*-Komplexes **35** kam. Auch bei der Schicht-Chromatographie zeugten deutliche Schleifspuren auf der Platte von einer teilweise stattfindenden Zersetzung des *cis*-Komplexes **35**. Auf jeder Platte wurden 0.5 ml des in CH_2Cl_2 gelösten Rohprodukts aufgetragen, was einer Menge von etwa 75 mg entsprach. Durchschnittlich wurden pro Platte etwa 10 mg des *cis*-Komplexes **35** und 27 mg des *trans*-Komplexes **34** isoliert.

Abb. 24:

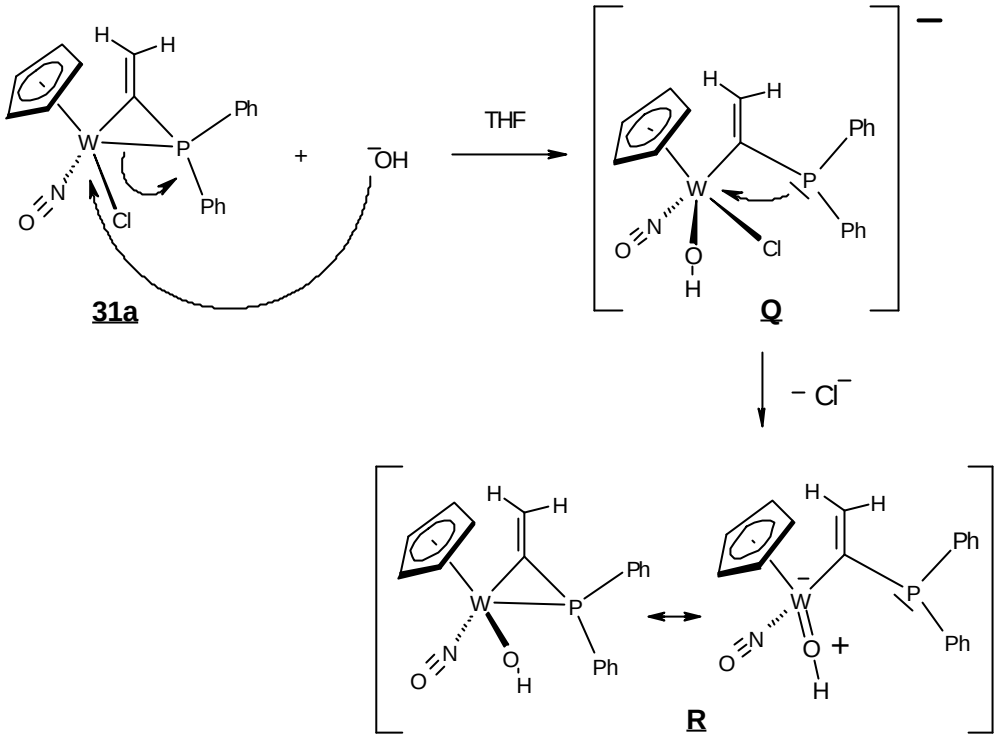


4.2.1 Postulierter Mechanismus zur Bildung der sauerstoffverbrückten Bicyclen 34 und 35

Der im folgenden diskutierte Mechanismus zur Bildung der bicyclischen Komplexe **34** und **35** darf nur als Vorschlag verstanden werden, da nur die Strukturen des Edukts **31a** und der Produkte **34** sowie **35** bekannt sind und bisher keine der aufgeführten Zwischenprodukte bewiesen wurden. Es sollen hier jedoch Argumente aufgeführt werden, die für den postulierten Mechanismus sprechen.

Die Hydroxidionen reagieren mit dem Metallacyclopropan **31a** unter Ringöffnung zum anionischen Addukt **Q** (s. Abb. 25). Anschließend wird der Chlorid-Ligand unter Rückbildung des Metallacyclopropanrings eliminiert, wodurch der 18-Elektronen-Komplex **R** entsteht. Insgesamt wird also der Cl-Ligand des Metallacyclopropans **31a** durch einen Hydroxylliganden ersetzt.

Abb. 25:



In Abbildung 26 sollen nun zwei mögliche Wege zur Bildung der sauerstoffverbrückten Metallkomplexe **34** und **35** vorgestellt werden. Bei dem mit „**I)**“ gekennzeichneten Weg reagieren zwei Hydroxy-Metallkomplexe **R** unter Austritt eines Wassermoleküls, was formal einer Kondensation entspricht. Verläuft die Reaktion nach dem mit „**II)**“gekennzeichneten Weg, so würde die Kondensation von einem Molekül des Edukts **31a** mit einem Molekül des Hydroxy-Komplexes **R** unter Austritt eines HCl-Moleküls verlaufen.

Abb. 26:

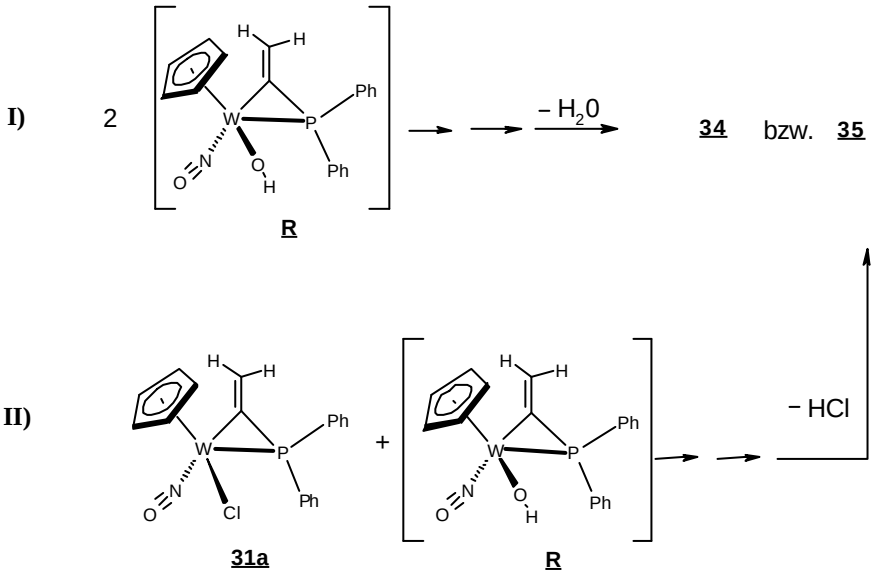
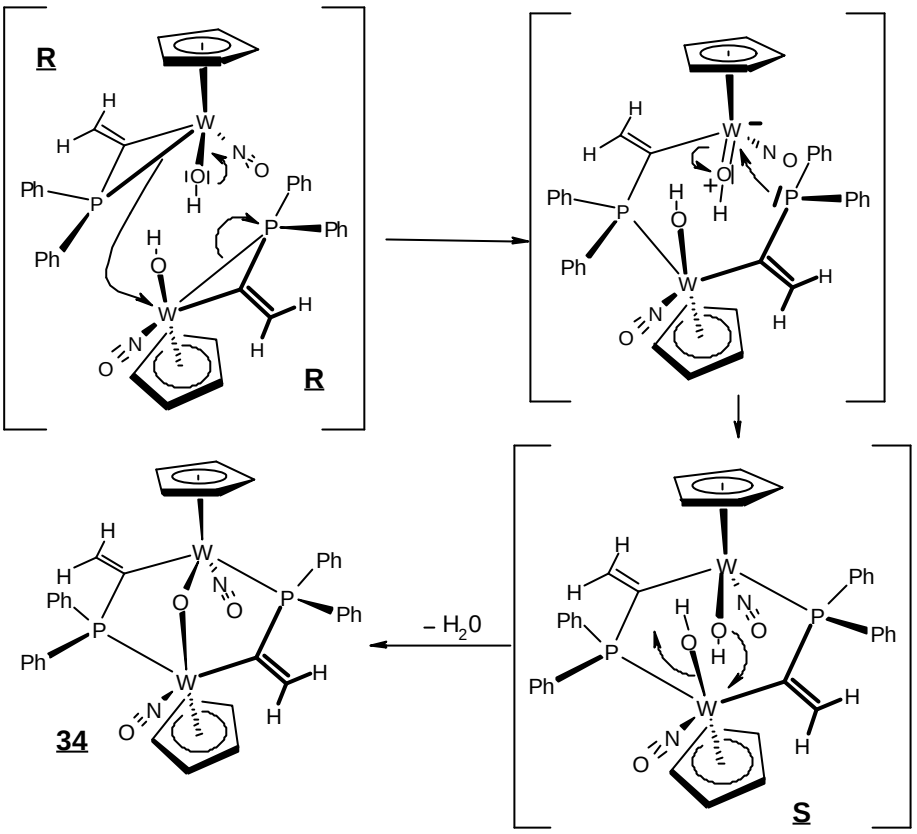


Abb. 27:

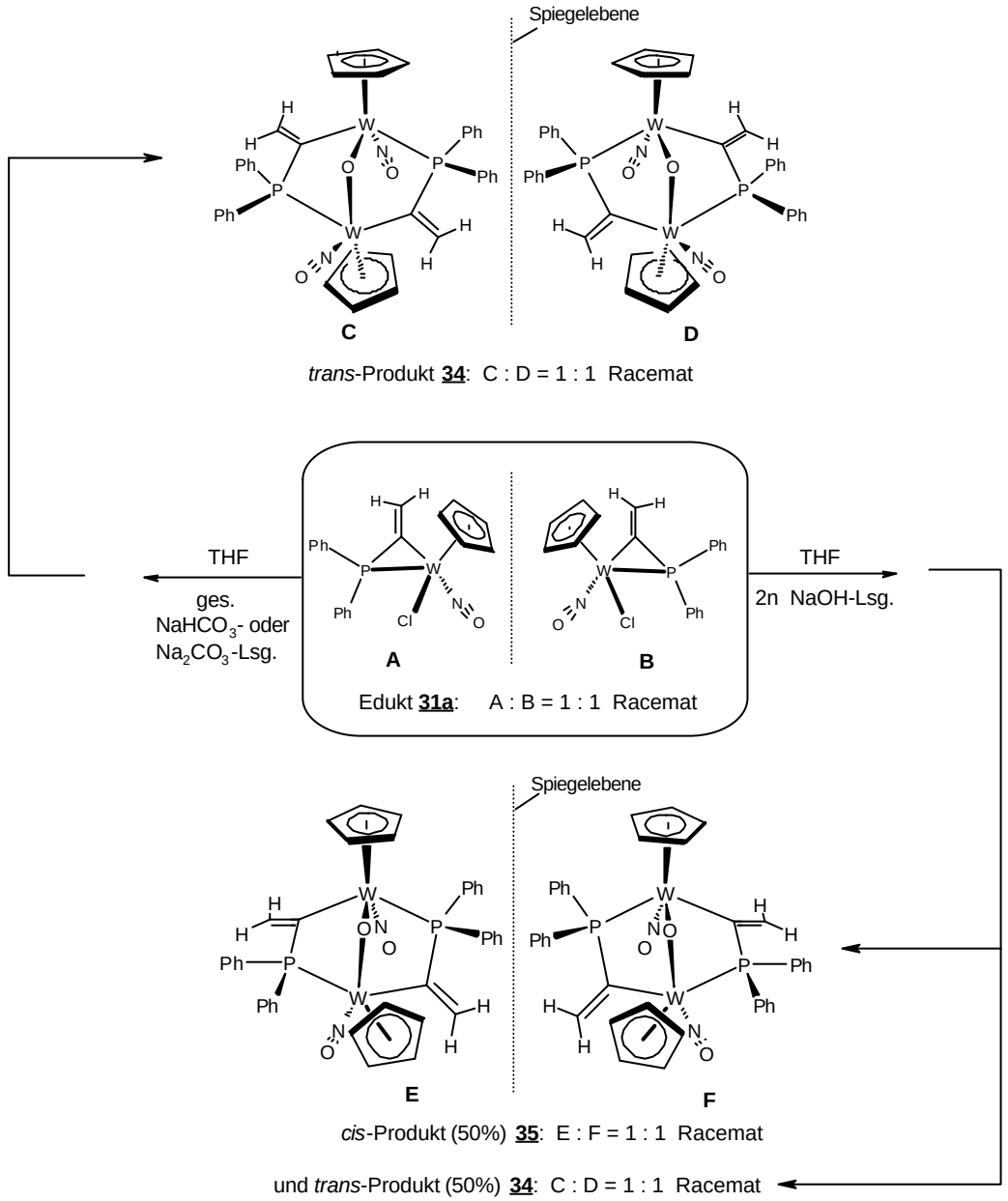


In Abb. 27 ist dargestellt, wie die Bildung des bicyclischen *trans*-Komplexes **34** gemäß dem Reaktionspfad **I)** verlaufen könnte. Zunächst entsteht aus zwei Molekülen des Hydroxy-Komplexes **R** ein binuklearer Sechsring **S**, der im Vergleich zu den Metallacyclopropanen eine viel kleinere Ringspannung aufweist. Durch die Ausbildung des Sechsrings kommen sich die Wolframatome ausreichend nahe, so daß durch eine Kondensationsreaktion die W–O–W-Brücke entstehen kann.

Da sich die in Abb. 28 dargestellten, mit **A** und **B** kenntlich gemachten, Enantiomere des Eduktkomplexes **31a** nach der Hydrolyse räumlich auf verschiedene Weise annähern, entstehen in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen die mit **C**, **D**, **E**, und **F** gekennzeichneten sauerstoffverbrückten Bicyclen. In Abb. 27 ist der Fall dargestellt, der zum in Abb. 28 mit **C** bezeichneten *trans*-Enantiomer führt.

Die in Abb. 28 gezeichneten punktierten Linien symbolisieren Spiegelebenen, die verdeutlichen sollen, daß sich **A** zu **B**, **C** zu **D** und **E** zu **F** jeweils wie Bild und Spiegelbild verhalten.

Abb. 28:



Es stellt sich hier jedoch die Frage, warum bei der Reaktion von Komplex **31a** mit einer gesättigten, wäßrigen $NaHCO_3$- oder Na_2CO_3-Lösung ausschließlich der *trans*-Komplex entsteht, während sich mit 2n NaOH sowohl das *cis*- als auch das *trans*-Isomer im Verhältnis 1:1 bilden. Der Versuch, diese Frage zu beantworten, würde in zu großen Spekulationen ausarten, weshalb hier auf eine Antwort verzichtet werden soll.

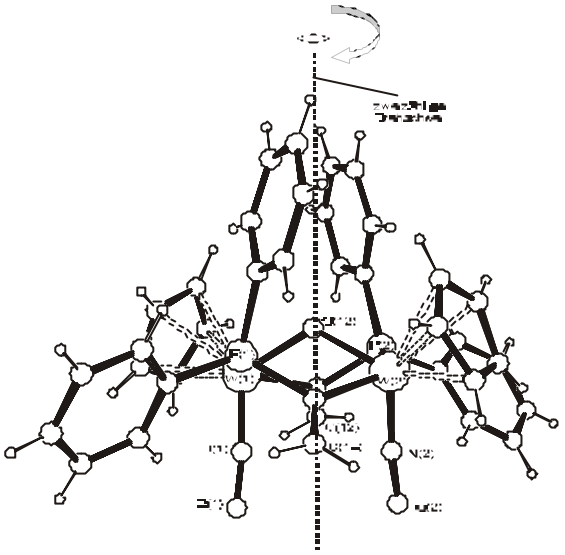
4.3 Diskussion charakteristischer, spektroskopischer Daten der Komplexe 34 und 35

Obwohl sich die beiden Isomere **34** und **35** nur in der Orientierung der Cp- bzw. NO-Liganden unterscheiden, gibt es bei den NMR-Spektren (^1H, ^{31}P, ^{13}C) große Abweichungen voneinander. Mit Hilfe der ermittelten Kristallstrukturen der beiden Isomere können diese Unterschiede einleuchtend erklärt werden. Während der *cis*-Komplex, wie in Abb. 29 leicht

zu erkennen ist, eine durch den Brückensauerstoff verlaufende zweizählige Drehachse besitzt, verhindert die *trans*-Orientierung der Cp-Liganden in Komplex **34** eine derartige Molekülsymmetrie. In Bezug auf die Heteroatome Wolfram und Phosphor handelt es sich beim *trans*-Bicyclus **34** um ein **AMX**- und beim *cis*-Isomer **35** um ein **AA'X**-Spinsystem.

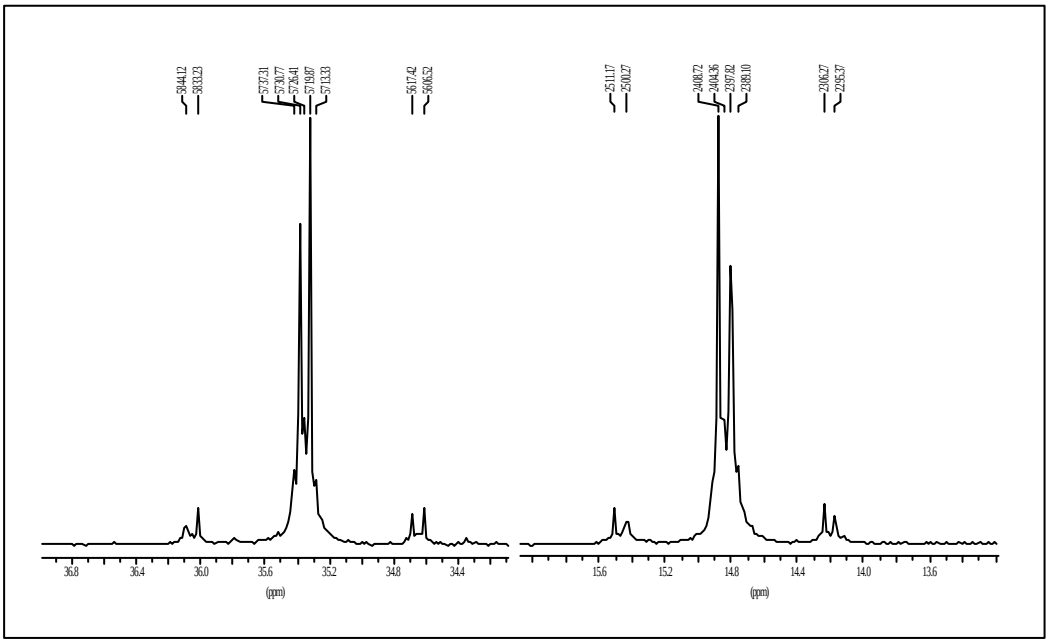
Abb. 29:

Cis-Komplex **35** mit zweizähliger Drehachse



Die beiden Spinsysteme konnten durch den Vergleich der realen ^{31}P-NMR-Spektren (Abb. 30 und 31) mit den mittels dem Programm **MestRe-C 2.3**[62] angefertigten Simulationen (Abb. 32 und 33) bewiesen werden, wodurch auch eine sichere Zuordnung der auftretenden Kopplungen ermöglicht wurde. In Abb. 30 und 31 sind die stark gedehnten ^{31}P-NMR-Spektren der Isomere **34** und **35** mit ihren zugehörigen Strichspektren der jeweiligen

Abb. 30: ^{31}P-NMR-Spektren für den *cis*-Komplex **34**



AMX-Teile (insgesamt ca. 29%) **AM-Teil (ca. 69%)**

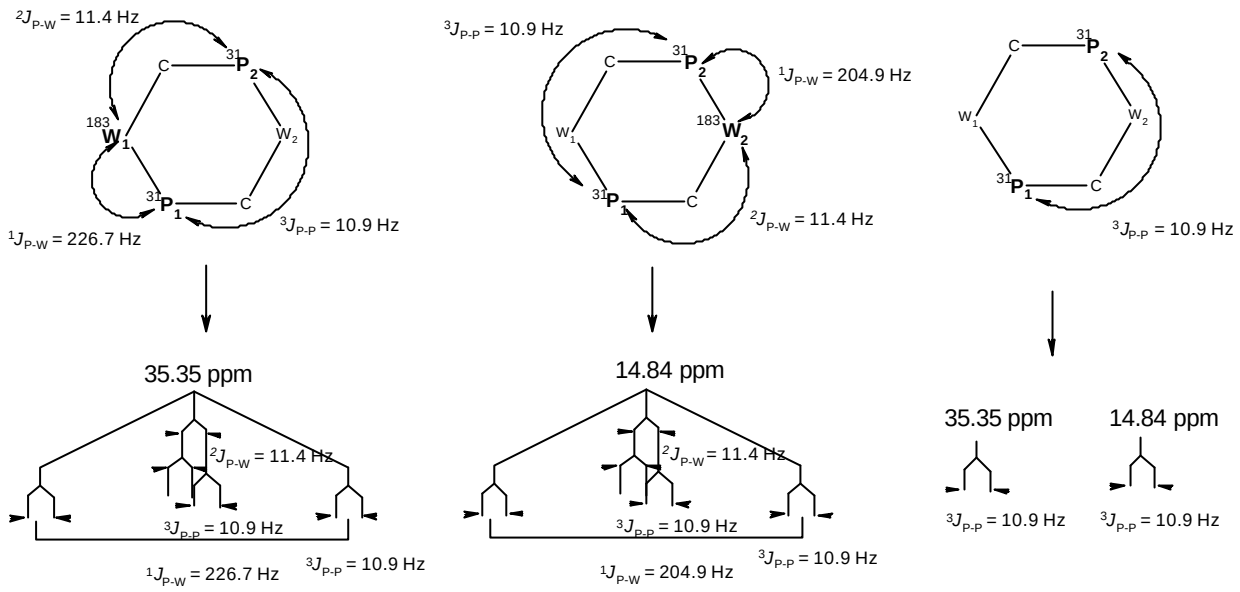
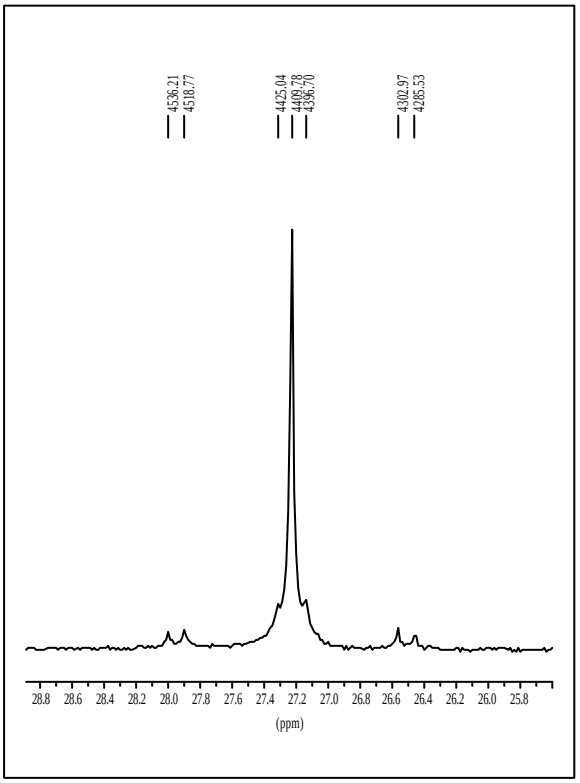
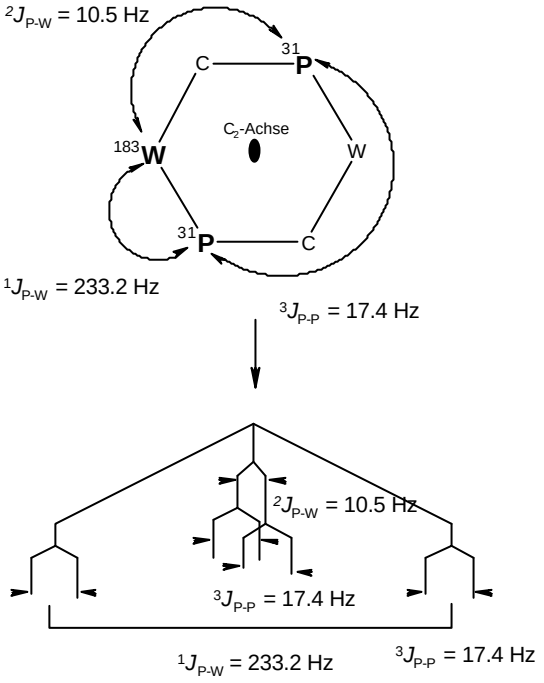


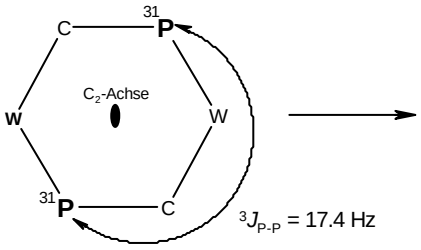
Abb. 31: ^{31}P-NMR-Spektren für den *cis*-Komplex **35**



AA'X-Teil (ca. 29%)



A_2-Teil (ca.69%):

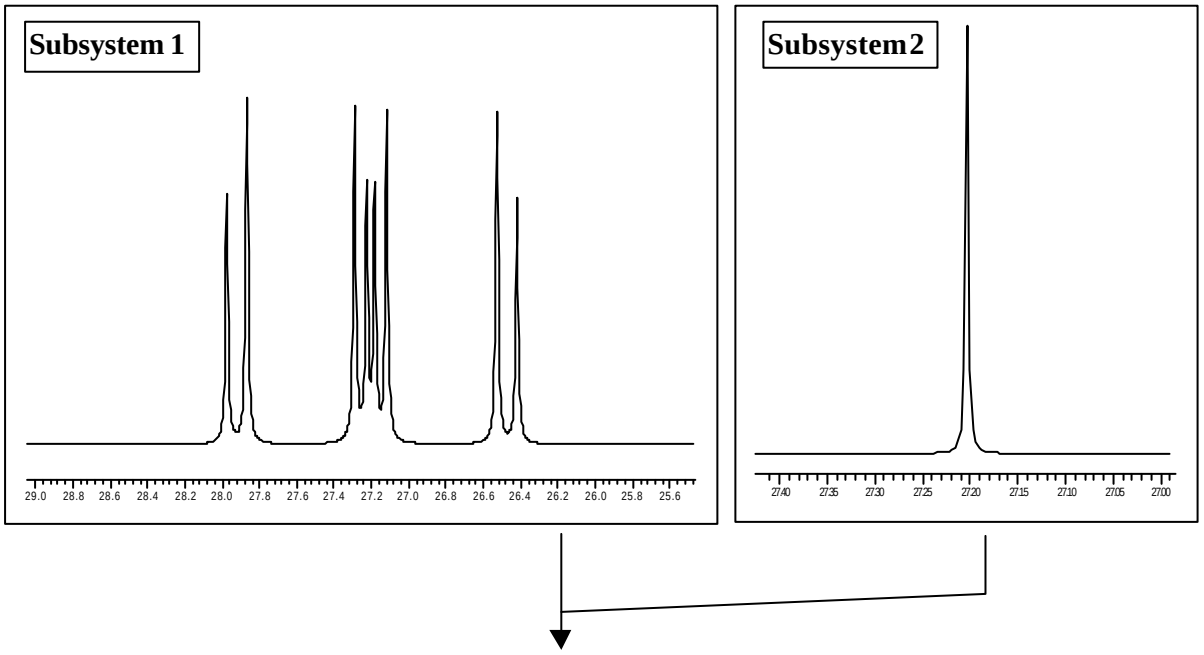


da die ^{31}P-Kerne chemisch äquivalent sind, bezitzen sie die gleiche chemische Verschiebung, so daß eine starke Singulett-absorption bei 27.2 ppm resultiert

Spinsysteme dargestellt. Diese sollen deutlich machen, durch welche Kopplungen die Satelliten verursacht werden und wie die Spektren jeweils durch die Überlagerung verschiedener Subspektren zustande kommen.

Aufgrund der natürlichen Häufigkeit von ^{183}W von 14.4% ist die Intensität des A-Teils der Satelliten-Spektren (Abb. 30 und 31) für beide Isomere relativ gering. Außerdem fallen die inneren Linien durch die kleine $^{2}J_{M-X}$-Kopplung beim *trans*-Komplex **34** bzw. die kleine $^{2}J_{A'-X}$-Kopplung beim *cis*-Komplex **35** in den Fuß des intensitätsstarken Hauptsignals. Diese $^{2}J(^{183}W–^{31}P)$-Kopplungen lassen sich deshalb nicht direkt aus den Spektren ablesen, sondern wurden durch die Simulation erhalten. Insgesamt lassen sich aus den Satelliten-Spektren also zwei Informationen ablesen. Zum einen läßt sich die Kopplungskonstante $^{1}J_{X-A}$ für die direkte $^{1}J(^{183}W–^{31}P)$-Kopplung entnehmen und zum anderen kann die $^{3}J(^{31}P–^{31}P)$-Kopplung abgelesen werden. Letztere kann beim *trans*-Isomer **34** auch noch zusätzlich über die Aufspaltung der Hauptsignale (10.9 Hz) erhalten werden (Abb. 30). Da die zwei P-Atome beim *trans*-Komplex **34** chemisch verschieden sind, existieren im ^{31}P-NMR-Spektrum auch zwei Signalgruppen. Die Kopplungsmuster der Signale der α-Ringkohlenstoffe im ^{13}C-NMR-Spektrum konnten ebenfalls für beide Isomere simuliert werden, wobei sich der *trans*-Komplex wieder als AMX- und der *cis*-Komplex als AA'X-Spinsystem beschreiben ließ.

Abb. 32: ^{31}P-NMR-Simulation des *cis*-Komplexes **35** (AA'X-Spinsystem)



Gesamtspektrum (siehe nächste Seite)

Gesamtspektrum

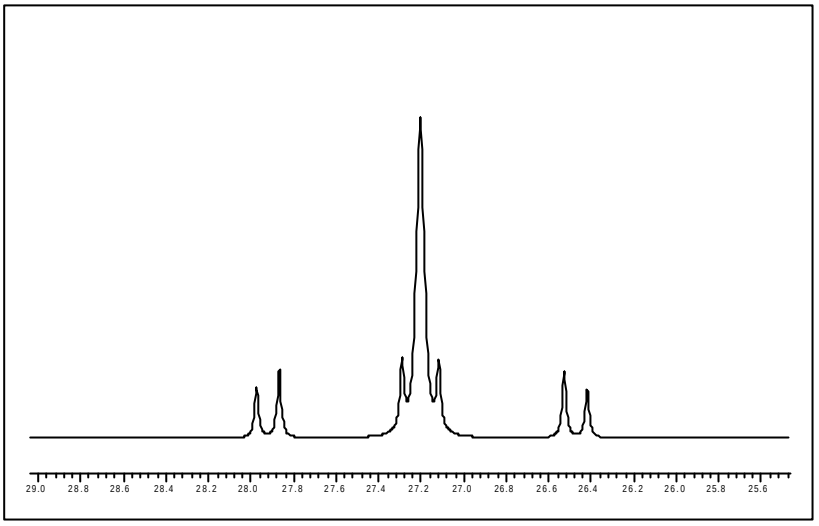
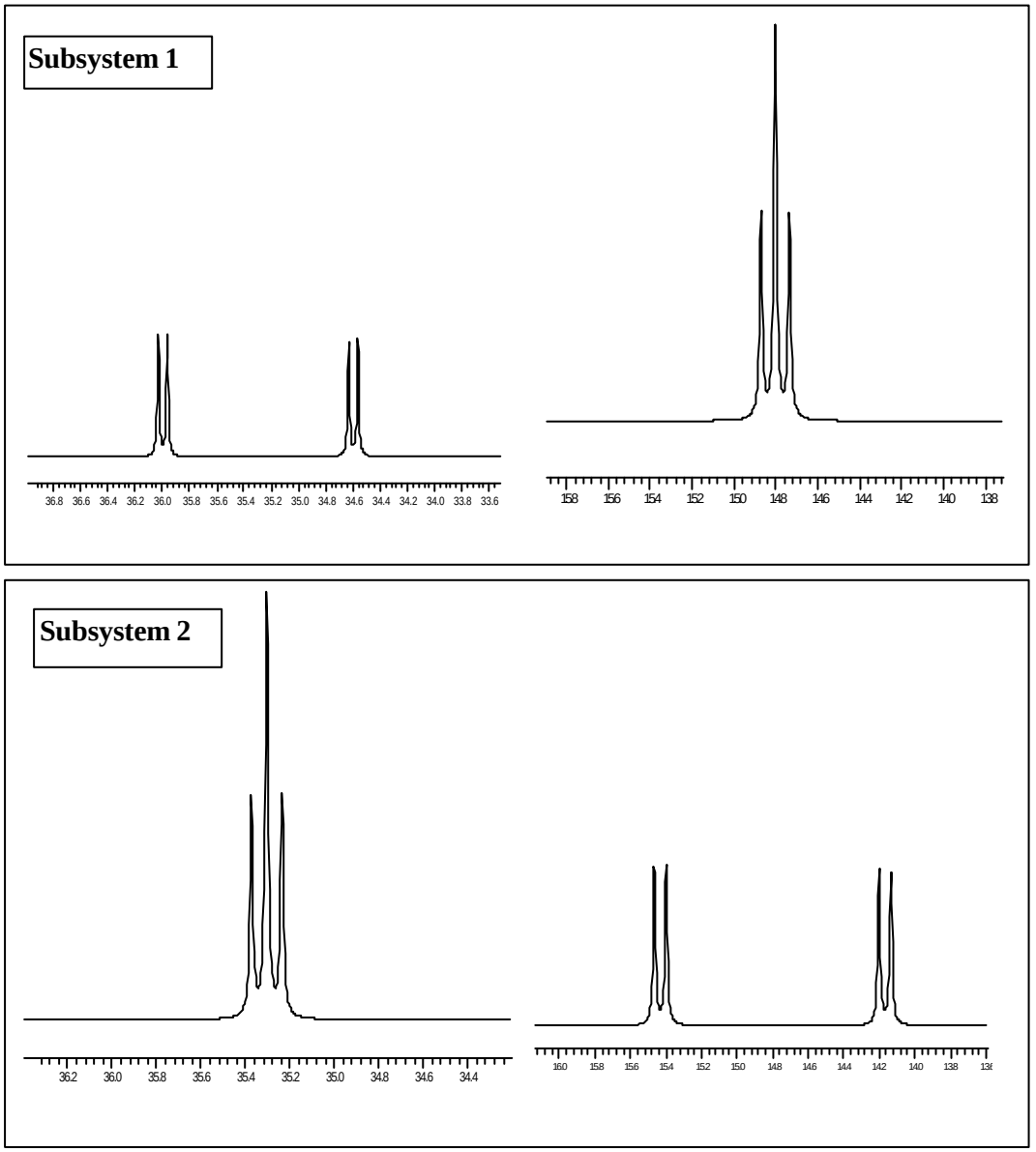
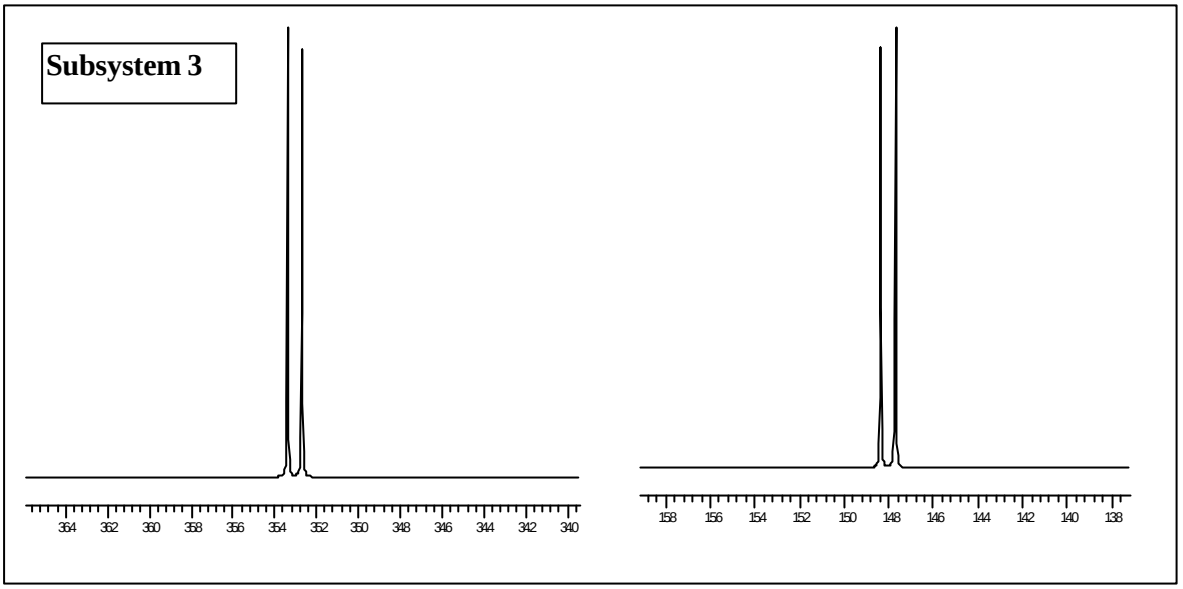
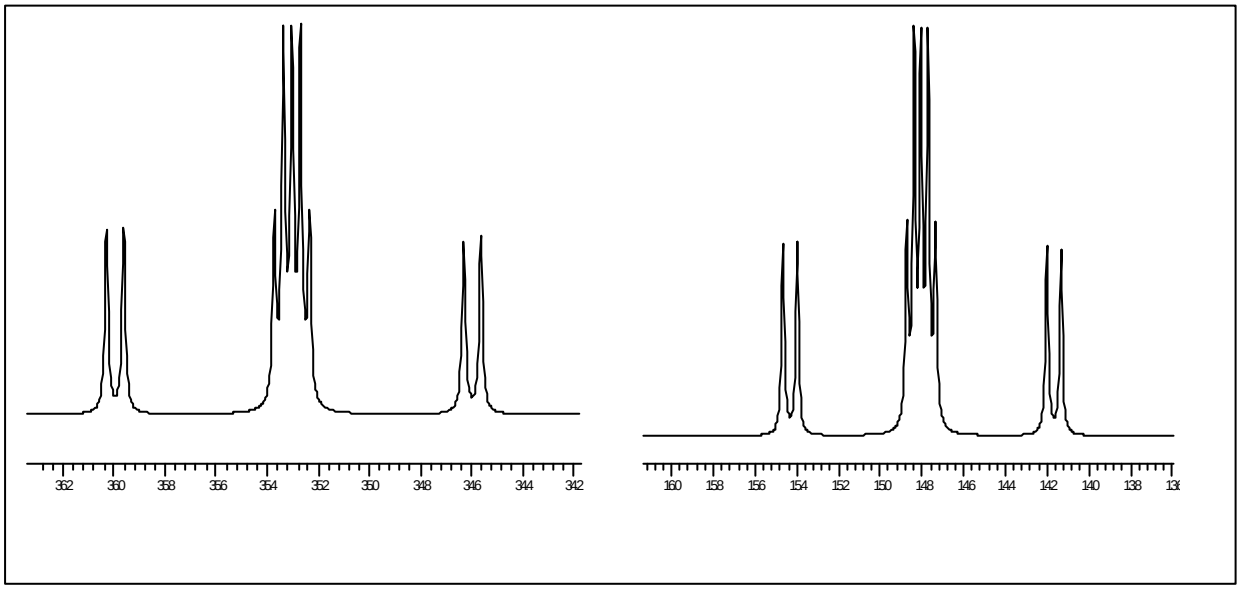


Abb. 33: ^{31}P-NMR-Simulation des *trans*-Komplexes **34** (AMX-System)





Aus den Subsystemen 1 - 3 zusammengesetztes Gesamtspektrum



Mit den in Abb. 32 und 33 gezeigten Simulationen der ^{31}P-NMR-Spektren soll verdeutlicht werden, wie die durch Messung erhaltenen realen Spektren der Komplexe **34** und **35** durch Überlagerungen von verschiedenen Subsystemen zustande kommen. Das simulierte ^{31}P-Gesamtspektrum vom Bicyclus **35** in Abb. 32 entsteht durch Addition des A-Teils des Satellitenspektrums (Subsystem 1) mit dem A_2-Singulett (Subsystem 2). Die Intensität der Satelliten ist im Vergleich zum Realspektrum in Abb. 30 jedoch zu hoch, weil bei der Simulation die natürliche Häufigkeit des Isotops ^{183}W von 14.4% unberücksichtigt bleibt. Im Realspektrum hat das Satellitenspektrum nämlich nur einen Anteil von ca. 29%. Beim

Bicyclus **34** stimmt das simulierte Gesamtspektrum in Abb. 33, das sich diesmal aus drei Subsystemen zusammensetzt, ebenfalls bis auf die Intensität der Satelliten mit dem Realspektrum in Abb. 31 überein.

Abschließend sollen noch ausgewählte ^{31}P, ^{1}H-, sowie ^{13}C-NMR-Daten der beiden Isomere in tabellarischer Form aufgelistet werden, wodurch ein besserer Überblick über die Verschiebungen und Kopplungen ermöglicht werden soll.

Tabelle 7: **Ausgewählte ^{31}P-NMR-Daten (161.97 MHz)[a]**

***trans*-Komplex 34**	***cis*-Komplex 35**
35.4 [d, $^{1}J_{P-W}$ = 226.7 Hz, $^{3}J_{P-P}$ = 10.9 Hz und $^{2}J_{P-W}$ = 11.4 Hz (aus Simulation erhalten)] **14.8** [d, $^{1}J_{P-W}$ = 204.9 Hz, $^{3}J_{P-P}$ = 10.9 Hz und $^{2}J_{P-W}$ = 11.4 Hz (aus Simulation erhalten)]	**27.2** [s, $^{1}J_{P-W}$ = 233.2 Hz, $^{3}J_{P-P}$ = 17.4 Hz und $^{2}J_{P-W}$ = 10.5 Hz (aus Simulation erhalten)]

[a] Protonenentkoppelt in $CDCl_3$ gemessen. Mit H_3PO_4 (85%ig) als externer Standard.
Benutzte Abkürzungen: NMR, s = Singulett, d = Dublett.

Es sei anzumerken, daß die Vielzahl der in Tab. 9 aufgeführten Kopplungskonstanten durch Vergleich von bei verschiedenen Meßfrequenzen (200 und 400 MHz) aufgenommenen ^{13}C-NMR-Spektren überprüft wurden. Die quartären und sekundären Kohlenstoffe konnten eindeutig mit Hilfe von DEPT- oder PENDANT-Spektren zugeordnet werden.

Tabelle 8: **Ausgewählte ^{1}H-NMR-Daten (400.13 MHz)[a]**

	***trans*-Komplex 34**	***cis*-Komplex 35**
η^5-C_5H_5	**5.70**, **5.24** (zwei d, 10H, $^{3}J_{H-P}$ = 2.2 und 1.7 Hz)	**5.29** (d, 10H, $^{3}J_{H-P}$ = 1.5 Hz)

C=CH$_2$ **Und** **C=CHR**	**7.21** (d, 1H, *cis*-$^3J_{H–P}$ = 22 Hz, *trans*-$^3J_{H-W}$ = 12 Hz) **6.60** (zwei d, 2H, *cis*-$^3J_{H–P}$ = 24 Hz, *trans*-$^3J_{H-W}$ = 12 Hz; *trans*-$^3J_{H–P}$ = 47 Hz) **6.39** (d, 1H, *trans*-$^3J_{H–P}$ = 46 Hz)	**6.70** (d, 1H, *cis*-$^3J_{H–P}$ = 24 Hz, *trans*-$^3J_{H-W}$ = 12 Hz) **6.24** (d, 1H, *trans*-$^3J_{H–P}$ = 50 Hz, *cis*-$^3J_{H-W}$ = 7 Hz)

[a] Gemessen in $CDCl_3$, bezogen auf TMS als internen Standard.

Benutzte Abkürzungen: NMR, m = Multiplett, s = Singulett, d = Dublett.

Tabelle 9: **^{13}C-NMR-Daten (100.61 MHz)[a]**

	***trans*-Komplex 34**	***cis*-Komplex 35**
W-C$_a$	**174.6**, **171.4** (zwei dd, $^1J_{C–P}$ = 43 Hz, $^2J_{C–P}$ = 21 Hz)	**176.1** (dd, $^1J_{C–P}$ = 30.5 Hz, $^2J_{C–P}$ = 30.5 Hz)
W-C=C$_b$	**139.8**, **136.3** (d und s, $^2J_{C–P}$ = 4 Hz)	**134.2** [s(Üb), 2C$_\beta$]
h^5-C$_5$H$_5$	**103.2**, **101.9** (zwei s)	**99.8** (s)
P-Ph (ipso)	**141.1** (zwei d $^1J_{C–P}$ = 33.5 und 36 Hz) **137.7**, **133.3** (s, d, $^1J_{C–P}$ = 2.5 Hz,)	**136.6** [zwei d(Üb), $^1J_{C–P}$ = 4 und 4.5 Hz] **132.9** [zwei d(Üb), $^1J_{C–P}$ = 60 und 69 Hz]
P-Ph (ortho)	**134.9**, **133.9**, **133.0**, **132.4** (4 d, $^2J_{C–P}$ = 9.5, 11, 7, und 8.5 Hz)	**134.2** [zwei d(Üb), $^2J_{C–P}$ = 4.5 Hz]
P-Ph (para)	**130.6**, **129.2**, **128.9** [zwei s und s(Üb)]	**129.4**, **129.15** (zwei s, 4C)
P-Ph (meta)	**128.9**, **128.2** (2d, $^2J_{C–P}$ = 9.5und 7 Hz) **127.7** [2d (Üb), $^3J_{C–P}$ = 11 und 8.5 Hz]	**128.2** [2d(Üb), $^2J_{C–P}$ = 4 Hz] **127.5** [2d(Üb), $^2J_{C–P}$ = 5 Hz]

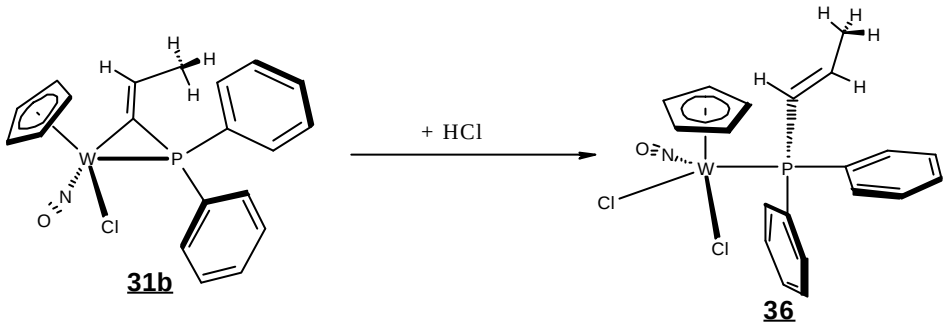
[a] Protonenentkoppelt in $CDCl_3$ gemessen, bezogen auf TMS als internen Standard.

Benutzte Abkürzungen: NMR, s = Singulett, d = Dublett, dd = Dublett von Dubletts, (Üb) = Überlappung.

4.4 HCl-Addition an [(h^5-Cp)(Cl)(NO)W(C=CH$_2$)(PPh$_2$)] (31b)

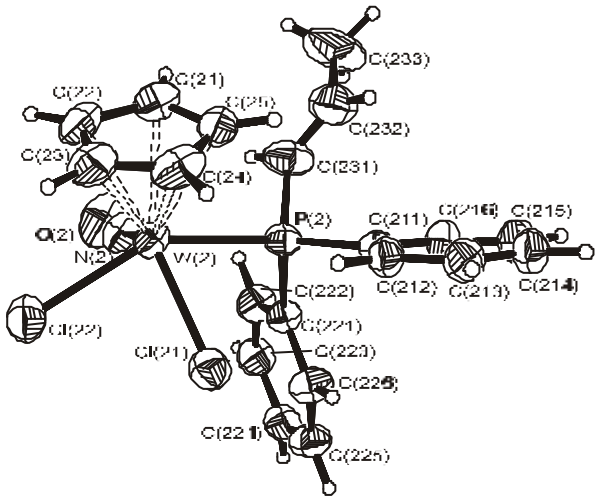
Im Experimentellen Teil in Abschnitt D 2.3.5.3 wird erläutert, wie wenige rubinrote Kristalle des HCl-Addukts **36** (s. Abb. 34) erhalten wurden. Bei dem dort beschriebenen Kristallisationsexperiment entstand eine Vielzahl an Kristallformen. Mit Hilfe der Dünnschicht-Chromatographie (Kieselgel, 15:1 CH_2Cl_2 / Diethylether) konnte jedoch festgestellt werden, daß neben den wenigen rubinroten Kristallen von Komplex **36** nur noch das Metallacyclopropan **31b** als Hauptprodukt auskristallisiert war. Für eine Charakteri-

Abb. 34:



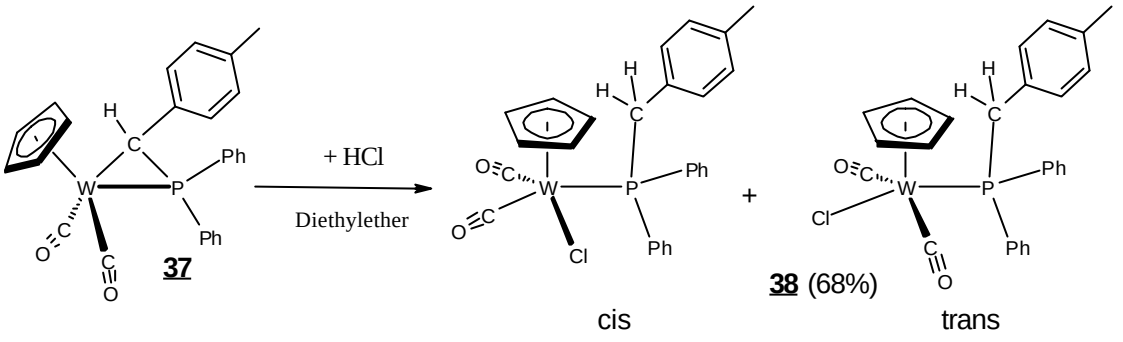
sierung von Komplex **36** mit spektroskopischen Methoden reichten die Kristalle jedoch nicht aus. Trotzdem konnte mit einem Bruchstück der einzigen rubinroten Kristallblume mit Hilfe der Röntgenkristallstrukturanalyse die Struktur von **36** (s. Abb. 35) bestimmt werden.

Abb. 35:



Angeregt durch einen Artikel von G. A. Carriedo[63], in dem beschrieben wurde, wie nach einfachem Einleiten von HCl-Gas (1 atm, 5 min) in eine etherische Lösung des Metallacyclopropans **37** zu 68% das Ringöffnungsprodukt **38** isoliert werden konnte (s. Abb. 36), wurde versucht durch analoge Vorgehensweise den Komplex **36** gezielt zu synthetisieren. Dieses Vorhaben mißlang jedoch, da es beim Einleiten des HCl-Gases wahrscheinlich zu einer unkontrollierten Substitution der Liganden am Wolfram durch Chlor

Abb. 36:



Carriedo 1986

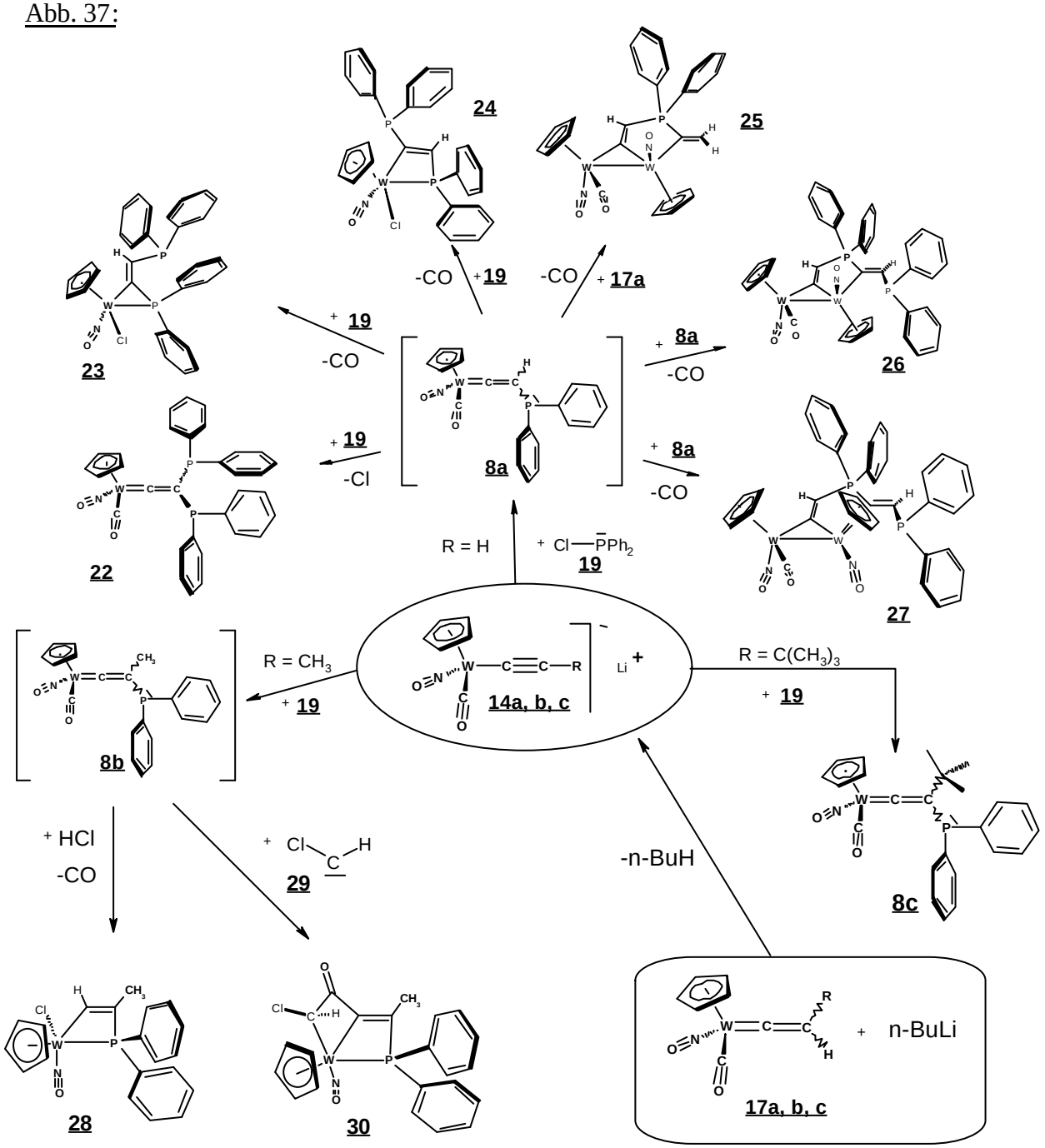
kam. Um eine genauere Dosierung an HCl zu erreichen, wurde eine etherischen HCl-Maßlösung zum gelösten Metallacyclopropan **31b** gegeben, was ebenfalls nicht zum gewünschten Addukt **36** führte. Auch mit den Metallacyclopropanen [(h^5-Cp)(Cl)(NO)W(C=CHR)(PPh_2)] [R = H (**31a**), CH_3 (**31b**), C_6H_5 (**31c**)] und [(Cp)(Cl)(NO)W(C=CH_2){P(CMe_3)$_2$}] **33** konnte weder durch Verwendung von HCl-Gas noch mit einer etherische HCl-Maßlösung eine gezielte Ringöffnung erreicht werden.

Es bleibt jedoch die Frage offen, woher die für die Entstehung von Komplex **36** benötigte geringe HCl-Konzentration stammte. Einerseits könnte das HCl schon im bei der Reaktion eingesetzten Chlordiphenylphosphin vorgelegen haben, andererseits kann sich auch beim längeren Stehen von Dichlormethan eine geringe Konzentration an HCl bilden. Des weiteren ist unklar, an welcher Stelle des Experiments die HCl-Addition stattgefunden hat. Da die von Carriedo beschriebenen Versuchsbedingungen zu drastisch zu sein scheinen, bedarf es noch weiterer Untersuchungen, um evtl. reproduzierbar und in größeren Ausbeuten eine Ringöffnung bei den Phosphinovinylkomplexen zu erzielen.

C Zusammenfassung

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit wurde gezeigt, wie durch Abfangen der nach Deprotonierung der Vinylidene **17a-c** entstandenen anionischen Intermediate **14a-c** mit Chlordiphenylphosphin **19** viele verschiedene mononukleare-, monocyclische- und bicyclische Wolframkomplexe erhalten werden konnten. Von den in Abb. 37 dargestellten

Abb. 37:

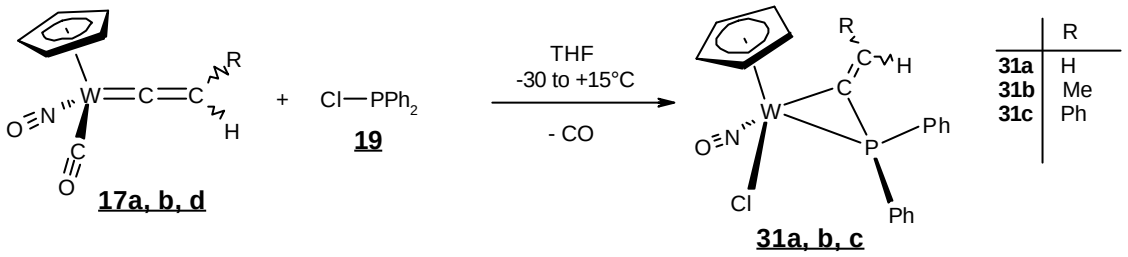


Wolframkomplexen **23-26** sowie dem Bicyclus **30** konnten die Molekülstrukturen durch Röntgenbeugung am Einkristall erhalten werden. Mit Hilfe dieser Strukturen war eine sehr

detaillierte Auswertung der NMR-Spektren möglich, wodurch eine breite Basis an NMR-spektroskopischen Daten geschaffen werden konnte. Des weiteren konnten neben dem in der vorangehenden Diplomarbeit[53] synthetisierten bicyclischen Komplex **11** noch drei weitere Komplexe (**25-27**) mit analogem Grundgerüst isoliert werden, mit denen die Theorie zur Entstehung dieser Bicyclen untermauert wurde.

Aufgrund der Tatsache, daß zur Bildung der Komplexe **23** und **24** Chlordiphenylphosphin **19** als Elektrophil und als Nucleophil reagiert hat, wurde im zweiten Teil dieser Arbeit das reaktive Verhalten von neutralen Vinylidenkomplexen gegenüber den Chlorphosphinen **19** und **32** untersucht. Bei der Umsetzung der Vinylidene **17a, b, d** mit dem Phosphin **19** (Abb. 38) und des Vinylidens **17a** mit Chlor-di-*tert*-butylphosphin **32** entstanden in guten Ausbeuten die Metallacyclopropane **31a-c** sowie **33**, die alle röntgenkristallographisch charakterisiert werden konnten.

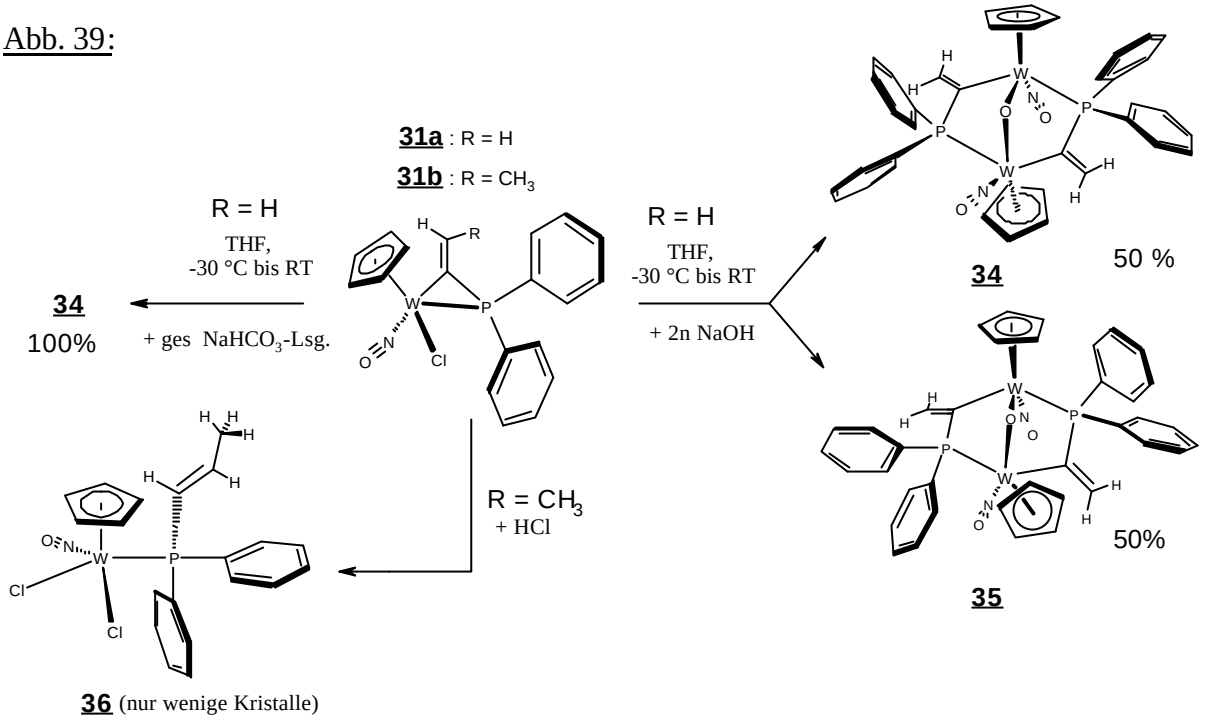
Abb. 38:



Im letzten Teil der vorliegenden Arbeit wurde das reaktive Verhalten der Metallacyclopropane gegenüber der Base OH^- und der Säure HCl untersucht. Es konnte gezeigt werden, daß das Metallacyclopropan **31a** mit einer wäßrigen $NaHCO_3$-Lösung quantitativ zum sauerstoffverbrückten Bicyclus **34** reagiert (Abb. 39), während mit 2-molarer NaOH die sauerstoffverbrückten Komplexe **34** und **35** im Verhältnis 1:1 entstehen. Beide Bicyclen wurden wieder über kristallographische Methoden charakterisiert. Diese unterscheiden sich nur in der Orientierung der sich an den W-Atomen befindenden Cp- bzw. NO-Liganden. Durch die *cis*-Orientierung der Cp-Liganden beim Komplex **35** verläuft in den Molekülen durch das Brückensauerstoffatom eine zweizählige Drehachse, was zu einer starken Vereinfachung der ^{1}H und ^{31}P-NMR-Spektren führt. Durch Simulation der ^{31}P-NMR-Spektren der beiden Komplexe **34** und **35** konnten die in den erhaltenen Realspektren auftretenden Aufspaltungen verstanden werden. Das HCl-Addukt **36**, das nur einmal zufällig in Form einiger weniger rubinroter Kristalle aus dem Metallacyclopropan **31b** entstanden ist, konnte bisher nicht gezielt synthetisiert werden. Vom Komplex **36** konnte zwar die Kristallstruktur bestimmt werden, jedoch reichten die Kristalle nicht für eine

spektroskopische Charakterisierung aus.

Abb. 39:



Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht[64].

D Experimenteller Teil

1 Allgemeine Hinweise

Spektrometer

IR	BRUKER FT-IR IFS 85
^{1}H-NMR	BRUKER AM 400, BRUKER AC 200
^{13}C-NMR	BRUKER AM 400, BRUKER AC 200 Die chemischen Verschiebungen (δ-Werte) der NMR-Messungen sind in ppm, bezogen auf Tetramethylsilan (TMS) als interner Standard, angegeben.
^{31}P-NMR	BRUKER AM 400 Die chemischen Verschiebungen (δ-Werte) der NMR-Messungen sind in ppm, bezogen auf 85%ige Phosphorsäure als externer Standard, angegeben.
MS	VARIAN MAT 311-A, ITD Finnigan MAT

Röntgenkristallstrukturanalyse

IPDS (**I**mage **P**late **D**iffraction **S**ystem)	STOE & CIE GmbH, D-64295 Darmstadt

Analysen, Schmelzpunkte

Elementaranalysen	CARLO-ERBA-Elementaranalyse MODELL 1104

Schmelzpunkte	Apparatur nach Dr. TOTTOLI der Fa. BUECHI; MODELL SMP-20

Photographische Aufnahme der Kristalle

Mikroskop	Olympus BH-2
Photoautomat	WILD MPS 46/52, WILD LEITZ AG CH-9435 Heerbrugg (Schweiz)

Filmmaterial

Film	KODAK Ektachrome 64 T Prof. EPY

Chromatographiematerialien

Säulen-Chromatographie	Kieselgel S 0.063–0.2 mm der Fa. RIEDEL-DE HÄEN, Seelze
	Neutrales Aluminiumoxid, aktiviert, 50–200 Micron FW = 101.96 ρ = 3.9700 Fa. ACROS ORGANICS; New Jersey, USA; Ceel, Belgium
	Basisches Aluminiumoxid, aktiviert, 50–200 Micron Fa. ACROS ORGANICS; New Jersey, USA; Ceel, Belgium
Dünnschicht-Chromato-graphie	POLYGRAM® ALOX N / UV_{254} Fertigfolien für die DC (40 × 80 mm) Schicht: 0.2 mm Al_2O_3 mit Fluoreszenzindikator

	Fa. MACHEREY-NAGEL, Macherey-Nagel GmbH & Co.KG
	POLYGRAM® Sil G / UV_{254} Fertigfolien für die DC (40 × 80 mm) Schicht: 0.25 mm Kieselgel mit Fluoreszenzindikator Fa. MACHEREY-NAGEL, Macherey-Nagel GmbH & Co.KG
Präparative Schicht-Chromatographie	Glasplatten (20 × 20 cm), Schicht: 2 mm, Kieselgel 60 PF_{254} für die präparative Schicht-Chromatographie (mittlere Korngröße: 0.040–0.063 mm), Fa. MERCK EUROLAB GmbH

Schutzgas, Lösungsmittel, Reagenzien

Als Schutzgas diente Schweiß-Argon (99.99%) der Fa. MESSER-GRIESHEIM.

Alle Reaktionen wurden unter Argon-Atmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Apparaturen wurden vor jeder Umsetzung ausgeheizt und mit Argon gespült.

Die für die Experimente verwendeten Lösungsmittel wurden wie folgt gereinigt und getrocknet:

Tetrahydrofuran	Destillation über KOH und Natrium
n-Pentan	Destillation über KOH
Diethylether	Destillation über KOH und Natriumdraht

Alle anderen verwendeten Lösungsmittel, wie z. B. Dichlormethan, wurden vor ihrer Verwendung einfach nur destilliert.

Reagenzien:

n-Butyllithium	METALLGESELLSCHAFT FRANKFURT, ca. 1.6 molare Lösung in Hexan
Diazald®	Darstellung nach[65]
P-Chlordiphenyl-phosphin	FLUKA FEINCHEMIKALIEN GmbH, Neu-Ulm, ~97%ig (GC)
P-Chlor-di-*tert*-butylphosphin	Fa. ACROS ORGANICS; New Jersey, USA; Ceel, Belgium, 96%
Wolframhexacarbonyl	FLUKA FEINCHEMIKALIEN GmbH, Neu-Ulm, purum
1-Brom-1-propen (cis+trans)	FLUKA FEINCHEMIKALIEN GmbH, Neu-Ulm, purum
Phenylacetylen	Fa. ACROS ORGANICS; New Jersey, USA; Ceel, Belgium, 98%
3,3-Dimethylbutin	LANCASTER, Mühlheim am Main, 98%
Trimethylsilylacetylen	Darstellung nach[66]
Trimethylchlorsilan	ALDRICH-CHEMIE GmbH & Co. KG, Steinheim 98%

2 Beschreibung der Versuche

2.1 Darstellung der für die Experimente benötigten Edukte

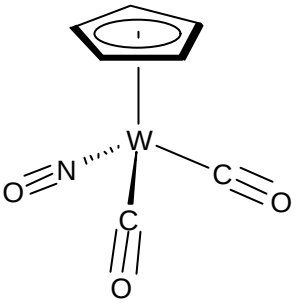
2.1.1 Darstellung von (h^5-Cyclopentadienyl)-dicarbonyl-nitrosyl-wolfram (3c)[67]

Zu einer Suspension von 92 mmol (2.1 g) Natrium in 150 ml THF wurden tropfenweise 92 mmol (6.1 g) zuvor destilliertes, monomeres, in 40 ml THF gelöstes Cyclopentadien hinzugefügt. Während der Zugabe wurde die Temperatur mittels Eiskühlung nahe dem Gefrierpunkt gehalten. Anschließend wurde bei Raumtemperatur drei Stunden gerührt bis sich das Natrium fast vollständig gelöst hatte und dann 77 mmol (26.95 g) Wolframhexacarbonyl zur Reaktionsmischung gegeben. Nach zehntägigem Erhitzen unter Rückfluß ließ man auf Raumtemperatur abkühlen, bevor 77 mmol (16.5 g) Diazald® (N-Methyl-N-nitroso-p-toluolsulfonamid)[65], gelöst ihn 80 ml THF, hinzugetropft wurden. Eine halbe Stunde nach der Zugabe wurde das Lösungsmittel im Vakuum mit einem Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand mittels Soxhlettapparatur mit Pentan extrahiert. Nach Entfernen des Pentans wurden 24.55 g (73.3 mmol) des orangen Komplexes **3c** erhalten, was einer Ausbeute von 95% entspricht.

(h^5-Cyclopentadienyl)-dicarbonyl-nitrosyl-wolfram (**3c**)

Smp. : 103–104°C

Ausbeute: 24.55 g (95%)



3c

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 5.68 (s, 5H, Cp).

^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ 217.2 (CO), 92.0 (Cp).

^{13}C-NMR (100 MHz, D_8-THF): δ 219.0 ($^1J_{W-C}$ = 201.8 Hz, CO), 93.2 (Cp).

IR (CCl_4): $\tilde{\nu}$ = 2009 cm^{-1} (CO), 1925 (CO), 1667 (NO).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2001 cm^{-1} (CO), 1901 (CO), 1636 (NO).

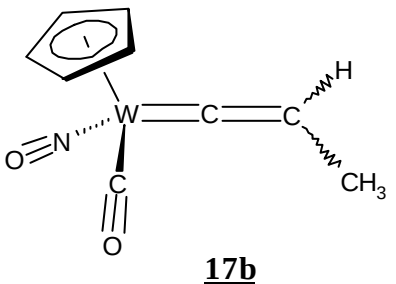
MS (70 eV): m/z = 335 (M^+), 307 (M^+ – CO), 277 (M^+ – CO – NO).

2.1.2 Darstellung von Carbonyl-(η^5-cyclopentadienyl)-methylvinyliden-nitrosyl-wolfram (**17b**)

2.0 ml (23.1 mmol) E/Z-1-Brompropen, gelöst in 45 ml THF, wurden auf –78 °C gekühlt, mit 25 ml (40.0 mmol) einer 1.6 molaren Lösung n-BuLi versetzt und 2h bei –78 °C gerührt. Das sich bildende Propinyllithium fiel z. T. als weißer Feststoff aus. Die weiße Suspension des Propinyllithiums (**13b**) (20 mmol) wurde bei –40 °C tropfenweise zu einer orangen Lösung von 2g (6mmol) [(η^5-Cp)$(CO)_2$(NO)W] (**3c**) in 60 ml THF hinzugegeben, nach der Zugabe 6h bei –30 °C gerührt und die nun tiefgrüne Reaktionslösung anschließend mit 20 ml einer gesättigten, wäßrigen Na_2CO_3-Lsg. versetzt, was einen sofortigen Farbumschlag nach weinrot bewirkte. Nach Entfernen des THF unter Vakuumbedingungen wurde der Rückstand mit Diethylether extrahiert und die etherische Phase über $MgSO_4$ getrocknet. Chromatographie des rotbraunen Öls an Kieselgel mit 5:1 Pentan / Diethylether ergab 1.24 g (60%) des Vinylidens **17b** als rotbraunes Öl.

Carbonyl-(η^5-cyclopentadienyl)-methylvinyliden- nitrosyl-wolfram (**17b**)

Rotbraunes Öl
Ausbeute: 1.24 g (60%)
zwei Rotamere (4:3)



17b

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 5.87 (s, 5H, Cp), 5.75 und 5.70 (zwei q, 1H, C_βH, 4:3), 1.70 und 1.65 (zwei d, 3H, CH_3, 3:4).

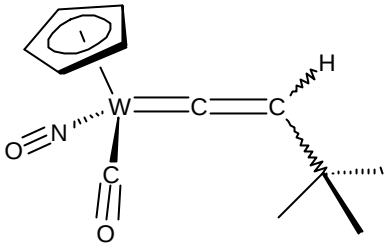
^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$):	δ 340.1 und 339.6 (zwei C_α), 210.7 und 210.4 (zwei CO), 123.5 und 123.2 (zwei C_β), 96.2 und 95.9 (zwei Cp), 11.5 und 10.8 (zwei Me).
IR (Film):	$\tilde{\nu}$ = 1993 cm^{-1} (CO), 1617 (NO).
MS (70 eV):	m/z = 347 (M^+, ^{184}W), 319 (M^+ – NO), 289 (M^+ – CO – NO).
Hochaufgel. MS (M^+, ^{182}W):	Ber. m/z = 345.0116 Gef. m/z = 345.0107
$C_9H_9NO_2W$ (347.03)	Ber. C 31.15 H 2.61 N 4.04 Gef. C 31.02 H 2.24 N 3.94

2.1.3 Darstellung von Carbonyl-(η^5-cyclopentadienyl)-*tert*-butylvinyliden-nitosyl-wolfram (**17c**)[49]

10.0 g (30.0 mmol) [(η^5-Cp)(CO)$_2$(NO)W] (**3c**) wurden in 300 ml THF gelöst und die Lösung auf –30 °C gekühlt. Des weiteren wurde eine Lösung von 5.51 ml (3.7 g, 45.0 mmol) *tert*-Butylacetylen **12c** in 100 ml THF bei –78 °C mit 28.2 ml (45.0 mmol) einer 1.6 molaren Lösung von n-Butyllithium in Hexan versetzt und 30 min bei –78 °C gerührt. Das Lithium-*tert*-Butylacetylid **13c** wurde dann mittels einer Doppelkanüle zur orangen Lösung des Wolframkomplexes **3c** getropft und die Reaktionslösung, die ihre Farbe schon nach wenigen Sekunden von Orange nach tiefgrün gewechselt hatte, 5 h bei –30 °C gerührt. Die nun tiefgrüne Reaktionslösung wurde bei –30 °C mit einer Mischung aus 10 ml konz. HCl und 200 ml Wasser versetzt, wodurch die Farbe sofort nach tiefrot wechselte. Nach Entfernen des THF unter vermindertem Druck wurde der erhaltene Rückstand mit Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter, wäßriger $NaHCO_3$- sowie NaCl-Lösung gewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet. Chromatographie an Kieselgel mit 3:1 Pentan / Diethylether ergab 7.77 g (67%) des Vinylidens **17c** als orangen Feststoff.

***Carbonyl-(h^5-cyclopentadienyl)-nitrosyl-tert-butylvinyliden-wolfram* (17c)**

Orange Kristalle, Smp. : 84 °C
Ausbeute: 10.62 g (91%)
zwei Rotamere (5:4)



17c

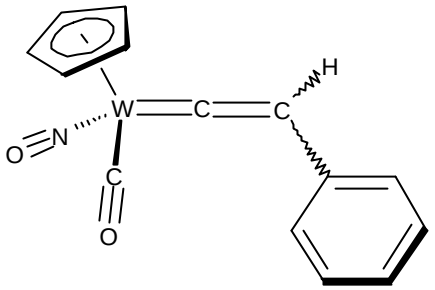
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$):	δ 5.83 und 5.81 (zwei s, 5H, Cp, 5:4), 5.73 ($^3J_{W-H}$ = 6.7 Hz) und 6.54 (zwei s, 1H, $C_\beta H$, 5:4), 1.10 und 1.08 (zwei s, 9H, CMe_3, 4:5).
^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$):	δ 338.7 und 338.4 ($^1J_{W-C}$ = 182 und 183 Hz, zwei C_α), 211.8 und 210.8 ($^1J_{W-C}$ = 201 Hz, zwei CO), 140.0 und 139.5 ($^2J_{W-C}$ = 34.5 und 35 Hz, zwei C_β), 96.2 und 96.0 (zwei Cp), 34.6 und 33.0 [$^3J_{W-C}$ = 35 und 36 Hz, zwei CMe_3], 31.2 und 31.0 [zwei CMe_3]
IR (KBr):	$\tilde{\nu}$ = 1994 cm^{-1} (CO), 1606 (NO).
IR (CCl_4)	$\tilde{\nu}$ = 2002 cm^{-1} (CO), 1624 (NO), 1646 (C=C).
MS (70 eV)	m/z = 389 (M^+, ^{184}W), 361 (M^+ – CO).
Hochaufgel. MS (M^+, ^{182}W)	Ber. m/z = 387.0585 Gef. m/z = 387.0568
$C_{12}H_{15}NO_2W$ (389.11)	Ber. C 37.04 H 3.89 N 3.60 Gef. C 37.19 H 3.85 N 3.58

2.1.4 Darstellung von Carbonyl-(η^5-cyclopentadienyl)-nitrosyl-phenylvinyliden-wolfram (**17d**)[49]

Analog zu der unter 2.1.3 beschriebenen Vorgehensweise wurden 5.0 g (14.9 mmol) [(η^5-Cp)(CO)$_2$(NO)W] (**3c**) mit 23.7 mmol Phenylacetylid **13d** umgesetzt. Chromatographie an Kieselgel mit 3:1 Pentan / Diethylether ergab 4.64 g (76%) des Vinylidens **17d** als orangen Feststoff. Kristallisation aus Pentan lieferte den Wolframkomplex **17d** in Form oranger Kristalle.

***Carbonyl-(η^5-cyclopentadienyl)-nitrosyl-phenylvinyliden-wolfram* (17d)**

Orange Kristalle, Smp. : 129 °C
Ausbeute: 4.64 g (76%)
zwei Rotamere (5:4)



17d

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$):	δ 7.22–7.03 (m, 5H, Ph), 6.59 ($^3J_{W-H}$ = 6.2 Hz) und 6.54 (zwei s, 1H, C_βH, 5:4), 5.84 und 5.81 (zwei s, 5H, Cp, 4:5).
^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$):	δ 344.6 und 344.3 ($^1J_{W-C}$ = 186.0 und 188.7 Hz, zwei C_α), 210.6 und 209.2 ($^1J_{W-C}$ = 201.4 und 201.5 Hz, zwei CO), 133.3 (Ph-C), 131.3 und 130.9 ($^2J_{W-C}$ = 36.9 und 33.8 Hz, zwei C_β), 128.7, 126.7, 126.1, 125.9 (Ph-C), 96.5 und 96.4 (zwei Cp).
IR (KBr):	$\tilde{\nu}$ = 2019 cm^{-1} (CO), 1653 (NO).
IR (CCl_4)	$\tilde{\nu}$ = 2010 cm^{-1} (CO), 1654 (NO), 1614 (C=C).
MS (70 eV)	m/z = 409 (M^+, ^{184}W), 381 (M^+ – CO), 351 (M^+ – CO – NO)
Hochaufgel. MS (M^+,	Ber. m/z = 407.0272

^{182}W)	Gef. m/z = 407.0287			
$C_{14}H_{11}NO_2W$	Ber.	C 41.10	H 2.71	N 3.42
(409.10)	Gef.	C 41.12	H 2.40	N 3.32

2.1.5 Umsetzung von (h^5-Cyclopentadienyl)-dicarbonyl-nitrosyl-wolfram (**3c**) mit Trimethylsilylacetylid (**13e**) und Trimethylsiliylchlorid (**15**)

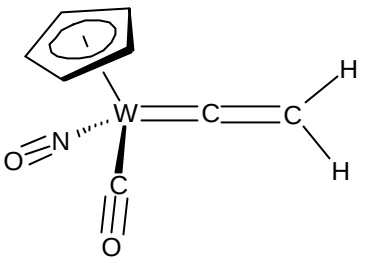
2.1.5.1 Darstellung von Carbonyl-(h^5-cyclopentadienyl)-nitrosyl-vinyliden-wolfram (**17a**)

8.0 g (24 mmol) [(η^5-Cp)$(CO)_2$(NO)W] (**3c**) wurden in 220 ml THF gelöst und auf –30 °C gekühlt. Des weiteren wurden 5.2 ml (36 mmol) Trimethylsilylacetylen (**12e**) in 80 ml THF bei –78 °C mit 25.5 ml (36 mmol) einer 1.6 molaren Lösung von n-Butyllithium in Hexan versetzt und 30 min bei dieser Temperatur gerührt. Die so entstandene Lösung des Lithiumtrimethylsilylacetylids (**13e**) wurde dann langsam zur orangen Lösung des Wolframkomplexes **3c** getropft, die sich daraufhin tiefgrün färbte. Nachdem die Reaktionslösung 3h bei –30 °C gerührt hatte, wurden 4.5 ml (36 mmol) Trimethylsilylchlorid zugefügt und weitere 6h bei –30 °C gerührt. Die nun tiefrote Reaktionslösung wurde bei –30 °C mit 40 ml einer gesättigten, wäßrigen $NaHCO_3$-Lösung versetzt und nachdem die Temperatur der Lösung auf RT angestiegen war, das THF unter vermindertem Druck entfernt. Zur Aufarbeitung wurde mit Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit Natriumchloridlösung gewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet. Nach Entfernen des Diethylethers unter Vakuumbedingungen konnten 6.9 g (86 %) des Vinylidens **17a** in Form eines orangen Feststoffs erhalten werden.

Carbonyl-(h^5-cyclopentadienyl)-nitrosyl-vinyliden-wolfram (**17a**)

Orange Kristalle, Smp. : 90 °C (Zers.)

Ausbeute: 6.90 g (86%)



17a

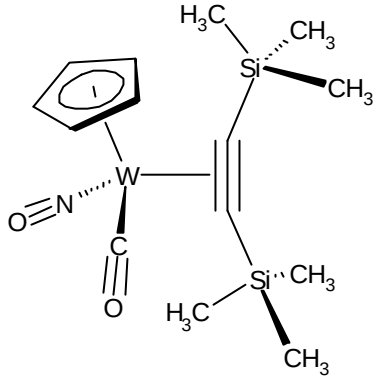
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$):	δ 5.87 (s, 5H, Cp), 5.28 ($^3J_{W–H}$ = 6 Hz) und 5.21 (zwei d, 2H, $^2J_{H–H}$ = 19 Hz, CH_2).
^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$):	δ 341.2 (C_α), 209.9 (CO), 112.2 (C_β), 96.3 (Cp).
IR (KBr):	$\tilde{\nu}$ = 1998 cm^{-1} (CO), 1635 cm^{-1} (NO), 1591 cm^{-1} (C=C).
IR (CCl_4)	$\tilde{\nu}$ = 2008 cm^{-1} (CO), 1654 cm^{-1} (NO), 1618 cm^{-1} (C=C).
MS (70 eV)	m/z = 333 (M^+, ^{184}W), 305 (M^+ – CO), 275 (M^+ – CO^+ – NO).
Hochaufgel. MS (M^+, ^{186}W)	Ber. m/z = 335.0021 Gef. m/z = 335.0027
$C_{14}H_{11}NO_2W$ (333.00)	Ber. C 28.86 H 2.12 N 4.21 Gef. C 29.17 H 1.74 N 4.29

2.1.5.2 Darstellung von Carbonyl-(h^5-cyclopentadienyl)-nitrosyl-[h^2-bis(trimethylsilyl)-acetylen]-wolfram (18)

Ausgehend von 4.0 g [(η^5-Cp)(CO)$_2$(NO)W] (**3c**) erfolgte die Synthese von Komplex **18** wie unter Abschnitt 2.1.5.1 beschrieben, nur mit dem Unterschied, daß nach der Zugabe des Trimethylsilylchlorids die Temperatur der Reaktionslösung nicht 6 h bei –30 °C gehalten, sondern einfach bei RT über Nacht gerührt wurde. Dies hatte zur Folge, daß gemäß dem im Allgemeinen Teil unter B 1.2 (Abb. 5) diskutierten Mechanismus neben dem Vinyliden **17a** auch der η^2-Komplex **18** entstand. Zur Trennung der beiden Wolframkomplexe **17a** und **18** wurde an Kieselgel mit 3:1 Pentan / Diethylether chromatographiert, wodurch 1.95 g (49%) des Vinylidens **17a** sowie 0.96 g (18%) des η^2-Komplexes **18** als orange Feststoffe isoliert werden konnten.

***Carbonyl-(h^5-cyclopentadienyl)-nitrosyl-[h^2-bis(trimethylsilyl)-acetylen]-wolfram* (18)**

Oranger Feststoff, Smp. : 125 °C
Ausbeute: 0.95 g (18%)



18

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$):	δ 5.57 (s, 5H, Cp), 0.36 und 0.30 (zwei s, 18H, zwei $SiMe_3$).
^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$):	δ 223.3 ($^1J_{W-C}$ = 184.7 Hz; CO), 120.7 und 114.1 (C≡C), 94.9 (Cp), 1.1 und 0.5 (zwei $SiMe_3$).
IR (KBr):	$\tilde{\nu}$ = 1948 cm^{-1} (CO), 1786 (C≡C), 1578 (NO).
IR (CCl_4)	$\tilde{\nu}$ = 1967 cm^{-1} (CO), 1779 (C≡C), 1607 (NO),

	im Bereich von 800–700 cm^{-1} wurden die Banden des CCl_4-Spektrums entfernt.
UV (Dichlormethan):	Substanzmenge: 2.2 mg auf 10 ml Cyclohexan, d = 0.1 cm λ = 240 nm, $\log_{10} \varepsilon$ = 4.0498
MS (70 eV)	m/z = 477 (M^+, ^{184}W), 449 (M^+ – CO).
Hochaufgel. MS (M^+, ^{182}W)	Ber. m/z = 475.0750 Gef. m/z = 475.0780
$C_{14}H_{23}NO_2W$ (477.37)	Ber. C 35.23 H 4.86 N 2.93 Gef. C 35.32 H 4.70 N 3.17

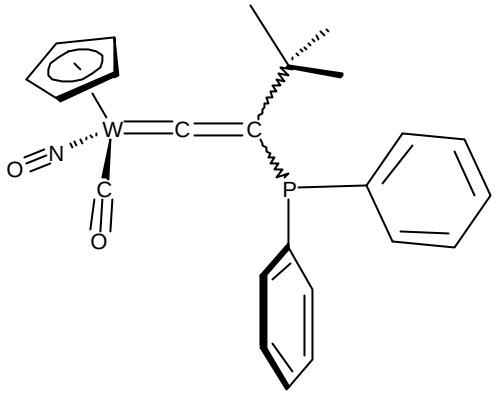
2.2 Reaktionen der Wolframacetylide [(h^5-Cp)(CO)(NO)WC•CR] $^-$ (R = CMe_3 (14c), R = H (14a) und R = Me (14b)] mit P-Chlordiphenylphosphin (19)

2.2.1 Reaktion von [(h^5-Cp)(CO)(NO)WC•CMe_3]$^-$ (14c) mit P-Chlordiphenylphosphin (19)

2.5 g (6.4mmol) des Vinylidens **17c** wurde in 50 ml THF gelöst, die Lösung auf –78 °C gekühlt, 4 ml (6.4 mmol) einer 1.6 molaren Lösung von n-Butyllithium in Hexan hinzugefügt und die Reaktionslösung 30 min bei –30 °C Temperatur gerührt. Anschließend wurden bei dieser Temperatur 1.18 ml Chlordiphenylphosphin **19** hinzugetropft, was nach kürzerer Zeit zu einem Farbwechsel der Reaktionslösung von tiefgrün nach tiefrot führte. Nach 2 ½-stündigem Rühren bei –30 °C wurde das Lösungsmittel unter Vakuumbedingungen entfernt. Chromatographie an Kieselgel mit 7:1 Pentan / Diethylether ergab 2.77 g (75%) des Vinylidens **8c** in Form eines orangen Feststoff. Bei der Kristallisation aus CH_2Cl_2 und Pentan entstanden orange Kristalle.

***Carbonyl-(h^5-cyclopentadienyl)-nitrosyl-tert-butyl-(diphenylphosphinyl)vinyliden-wolfram* (20)**

Orange Kristalle, Smp. : 136 °C
Ausbeute: 7.77 g (75%)
zwei Rotamere (3:1)



8c

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$):	δ 7.76 und 7.67 (zwei Pseudotripletts, 2H, Ph-H, 1:3), 7.47–7.11 (m, 8H, Ph-H), 5.50 und 5.18 (zwei s, 5H, zwei Cp, 1:3), 1.30 und 1.25 (zwei s, 9H, CMe_3, 1:3).
^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$):	δ 335.2 und 331.15 (zwei d, $^3J_{C–P}$ = 6 u. 4 Hz, zwei C_α), 214.1 u. 211.7 (zwei s, $^1J_{C–W}$ = 203.34 Hz, zwei CO), 140.4–127.3 (C_β und Ph-C-Atome), 95.6 u. 95.3 (zwei Cp), 37.9 und 35.8 [zwei d, $^2J_{C–P}$ = 28 u. 31 Hz, zwei quartäre C-Atome der *tert*-Butylgruppe], 30.95 und 30.85 [zwei d(Üb), $^3J_{C–P}$ = 8.5 Hz, Primäre C-Atome der *tert*-Butylgruppe].
IR (KBr):	$\tilde{\nu}$ = 1986 cm^{-1} (CO), 1629, 1606 und 1576 (NO).
IR (CCl_4)	$\tilde{\nu}$ = 1993 cm^{-1} (CO), 1646, 1614, 1593 und 1584 (NO).
UV (Dichlormethan):	Substanzmenge: 1.9 mg auf 10 ml Cyclohexan, a) d = 0.1 cm und b) d = 1cm a) λ = 297 nm, $\log_{10}$ ε = 4.1623; λ = 322(sh) nm, $\log_{10}$ ε = 4.0707; b) λ = 375 nm, $\log_{10}$ ε = 3.4495; λ = 444 nm, $\log_{10}$ ε = 2.7782.

MS (70 eV)	m/z = 573 (M^+, ^{184}W), 545 (M^+ – CO).
Hochaufgel. MS (M^+, ^{182}W)	Ber. m/z = 571.1027 Gef. m/z = 571.0992
$C_{24}H_{24}NO_2PW$ (573.29)	Ber. C 50.28 H 4.22 N 2.44 Gef. C 50.43 H 3.93 N 2.73

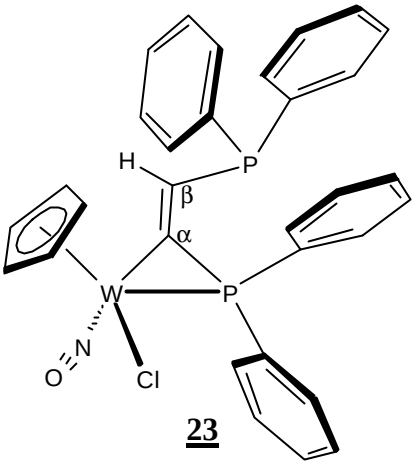
2.2.2 Reaktion von [(*h*^{5}-Cp)(CO)(NO)WC•CH]$^-$ (14a) mit P-Chlor-diphenylphosphin (19)

2.2.2.1 Darstellung von (*E*)-3-Chlor-3-(h^5-cyclopentadienyl)-3-nitrosyl-1,1-diphenyl-2-[(diphenylphosphinyl)methylen]-1-phospha-3-wolframa-cyclopropan (23)

1.2 g (3.6 mmol) [(η^5-Cp)(CO)(NO)W=C=CH_2] (**17a**), gelöst in 25 ml THF, wurden im auf –78 °C gekühlten Tropftrichter mit 2.25 ml (3.6 mmol) einer 1.6 molaren Lösung von n-Butyllithium in Hexan versetzt und die Reaktionslösung per seitlich angebrachten Magnetrührer permanent 30 min gerührt. Die so erhaltene grüne Lösung wurde dann tropfenweise zu einer auf –45 °C gekühlten Lösung von 1.7 ml (9 mmol) Chlordiphenylphosphin **19** in 25 ml THF hinzugegeben, wobei die grüne Anionenlösung beim Kontakt mit der Chlordiphenylphosphinlösung sofort die Farbe von Grün nach Rot wechselte. Nach beendeter Zugabe (45 min) war die Reaktionslösung tiefrot und klar. Nach 4 h Rühren bei –45 °C wurden bei dieser Temperatur 15 ml einer wäßrigen, gesättigten $NaHCO_3$-Lösung addiert und, nachdem sich die Reaktionslösung auf RT erwärmt hatte, das THF unter Vakuumbedingungen entfernt. Durch Extraktion mit CH_2Cl_2, Waschen der organischen Phase mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat- und Natriumchloridlösung sowie Trocknen der org. Phase über $MgSO_4$ wurden 3.27 g Rohprodukt erhalten. Chromatographie an Kieselgel mit 1:1 Pentan / Diethylether ergab 280 mg (11%) des Komplexes **23** in Form eines orangen Feststoffs. Bei der Kristallisation aus CH_2Cl_2 und Pentan entstanden orange, transparente Kristalle.

***(E)-3-Chlor-3-(h^5-cyclopentadienyl)-3-nitrosyl-1,1-diphenyl-2-[(diphenylphosphinyl)-methylen]-1-phospha-3-wolframa-cyclopropan* (23)**

Orange, transparente Kristalle
Smp. : 163–165 °C (Zers.)
Ausbeute: 0.28 g (11%)



23

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$):	δ 7.90 [dd, 2H, $^3J_{H–H}$ = 13 Hz, $^3J_{H–P}$ = 7 Hz, Ph-H(ortho)], 7.7 [dd, 2H, $^3J_{H–H}$ = 14 Hz, $^3J_{H–P}$ = 7 Hz, Ph-H(ortho)], 7.58 (d, 1H, *trans*-$^3J_{H–P}$ = 36 Hz, C_βH), 7.50–7.10 (m, 16H, Ph-H), 5.85 (s, 5H, Cp).
^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$):	δ 175.0 (dd, $^1J_{C–P}$ = 52 Hz, $^2J_{C–P}$ = 22 Hz, C_α), 146.8 (dd, $^1J_{C–P}$ = 18 Hz, $^2J_{C–P}$ = 8 Hz, C_β), 139.2 und 138.4 [zwei d, $^1J_{C–P}$ = 12.5 Hz, Ph(ipso-C benachbart zum dreifach koordinierten P)], 134.8–134.3 (m, Ph), 132.7 und 132.1 [zwei d, $^2J_{C–P}$ = 18 Hz, Ph(ortho)], 131.3 und 130.9 [zwei d, $^4J_{C–P}$ = 3 Hz, Ph(para)], 129.0–128.1 (m, Ph), 127.9 und 126.1 [d(Üb) und d, $^1J_{C–P}$ = 51 Hz, Ph(ipso-C benachbart zum vierfach koordinierten P)], 102.9 (Cp).
DEPT (100 MHz, $CDCl_3$, Bereich: 0–200 ppm)	δ 146.9 (dd, $^1J_{C–P}$ = 18 Hz, $^2J_{C–P}$ = 8 Hz, C_β), 134.7–134.3 (m, Ph), 132.7 und 132.1 [zwei d, $^2J_{C–P}$ = 18 Hz, Ph(ortho)], 131.3 und 130.9 [zwei d, $^4J_{C–P}$ = 3 Hz, Ph(para)], 129.0–128.1 (m, Ph), 102.9 ($^2J_{C–P}$ = 1 Hz, Cp).

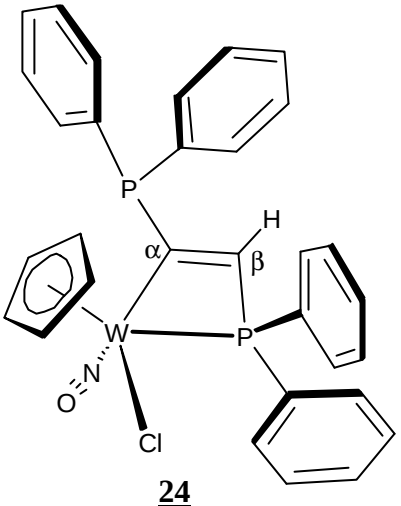
^{31}P-NMR (162 MHz, $CDCl_3$, H_3PO_4 als externer Standard, ^{1}H-Entkoppelt)	δ –4.6 [d, vicinale *cis*-$^3J_{P–P}$ = 19 Hz, $^3J_{P–W}$ = 30 Hz, $P(Ph)_2$ an C_β], –77.6 [d, vicinale *cis*-$^3J_{P–P}$ = 19 Hz, $^1J_{P–W}$ = 130 Hz, $P(Ph)_2$ direkt benachbart zu W].
IR (KBr):	$\tilde{\nu}$ = 1627 cm^{-1} (NO).
IR (CCl_4, d = 0.108):	$\tilde{\nu}$ = 1640 cm^{-1} (NO).
UV (Dichlormethan):	Substanzmenge: 1.7 mg auf 10 ml CH_2Cl_2, d = 0.1 cm λ = 246 nm (sh), $\log_{10}$ ε = 4.5495 λ = 340 nm, $\log_{10}$ ε = 3.6616 λ = 378 nm, $\log_{10}$ ε = 3.6105.
MS (70 eV)	m/z = 709 (M^+, ^{184}W), 679 (M^+ – NO), 524 [M^+ – (PPh_2)], 499 [M^+ – {C=C(H)(PPh_2)}].
Hochaufgel. MS (M^+, ^{182}W)	Ber. m/z = 707.0660 Gef. m/z = 707.0685
$C_{31}H_{26}NOP_2ClW$ (709.81)	Ber. C 52.46 H 3.69 N 1.97 Gef. C 52.15 H 3.39 N 2.32
Kristallstrukturdaten	siehe **E**.

2.2.2.2 Darstellung von 4-Chlor-4-(h^5-cyclopentadienyl)-4-nitrosyl-1,1-diphenyl-3-diphenylphosphinyl-1-phospha-4-wolframa-cyclobut-2-en (24)

Aus dem unter 2.2.2.1 beschriebenen Experiment wurden nach der ersten Chromatographie (Kieselgel, 1:1 Pentan / Diethylether) 68 mg einer Mischung aus dem Metallacyclopropan **23** und dem Wolframkomplex **24** im Verhältnis 1:1.3 erhalten. Durch erneute Chromatographie an Kieselgel mit 1:1 Pentan / Diethylether konnte schließlich 25 mg (1%) von Komplex **24** als oranger Feststoff isoliert werden. Orange, transparente Kristalle bildeten sich bei der Kristallisation aus Dichlormethan und Pentan.

***4-Chlor-4-(h^5-cyclopentadienyl)-4-nitrosyl-1,1-diphenyl-3-diphenylphosphinyl-1-phospha-4-wolframa-cyclobut-2-en* (24)**

Orange, transparente Kristalle
Ausbeute: 25 mg (1%)



24

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$):	δ 7.76 (dd, 1H, *cis*-$^3J_{H–P}$ = 13 Hz, $^2J_{H–P}$ = 9 Hz, $C_\beta H$), 7.73–7.20 (m, 20 H, C_6H_5), 5.84 (s, 5H, Cp).
^{13}C-NMR (50 MHz, $CDCl_3$):	δ 190.6 (dd, $^1J_{C–P}$ = 72 Hz, $^2J_{C–P}$ = 15 Hz, C_α), 137– 127 (Ph-C und C_β), 103.9 (d, $^2J_{C–P}$ = 4 Hz, Cp).
^{31}P-NMR (162 MHz, $CDCl_3$, H_3PO_4 als externer Standard, ^{1}H-Entkoppelt)	δ 14.6 [d, vicinale *trans*-$^3J_{P–P}$ = 52 Hz, $^2J_{P–W}$ = 27 Hz, $P(Ph)_2$ an C_α]. –52.3 [d, vicinale *trans*-$^3J_{P–P}$ = 51 Hz, $^1J_{P–W}$ = 211 Hz, $P(Ph)_2$ direkt benachbart zu W].

IR (KBr):	$\tilde{\nu}$ = 1613 cm^{-1} (NO).
UV (Dichlormethan):	Substanzmenge: 0.9 mg auf 10 ml CH_2Cl_2, d = 0.1 cm λ = 285 nm (sh), $\log_{10} \varepsilon$ = 4.0590 λ = 394 nm, $\log_{10} \varepsilon$ = 2.5349 λ = 520 nm, $\log_{10} \varepsilon$ = 1.3418.
MS (70 eV) $C_{31}H_{26}NOP_2ClW$ (709.81)	m/z = 709 (M^+, ^{184}W), 679 (M^+ – NO), 524 [M^+ – (PPh_2)], 499 [M^+ – {C=CH(PPh_2)}].
Hochaufgel. MS (M^+, ^{182}W)	Ber. m/z = 707.0660 Gef. m/z = 707.0658
Kristallstrukturdaten	siehe **E**.

2.2.2.3 Darstellung von Carbonyl-(h^5-cyclopentadienyl)-nitrosyl-bis(diphenyl-phosphinyl)vinyliden- wolfram (22)

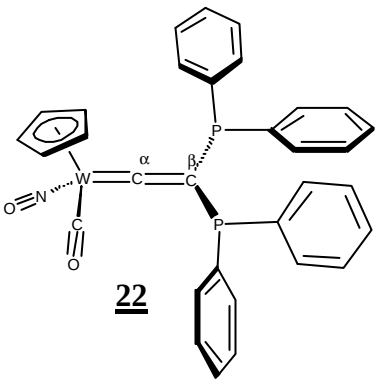
Aus dem unter 2.2.2.1 beschriebenen Experiment wurden nach Chromatographie an Kieselgel mit 1:1 Pentan / Diethylether 80 mg (3%) des Vinylidenkomplexes (**22**) als oranger Feststoff isoliert.

Carbonyl-(h^5-cyclopentadienyl)-nitrosyl-bis(diphenylphosphinyl)vinyliden- wolfram (**22**)

Oranger Feststoff

Smp. : 68–70°C (Zers.)

Ausbeute: 80 mg (3%)



22

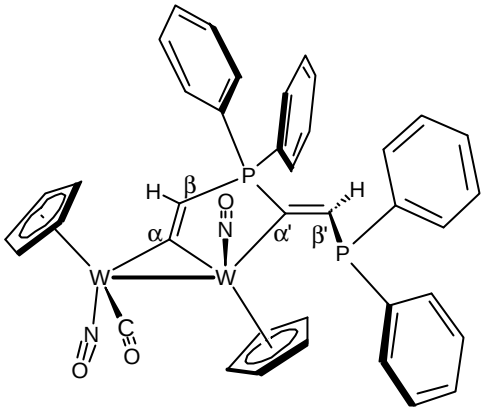
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$):	δ 7.65–7.15 (m, 20 H, Ph), 5.21 (s, 5H, Cp).
^{13}C-NMR (50 MHz, $CDCl_3$):	δ 332.6 (d, $^2J_{C–P}$ = 6 Hz, C_α), 210.6 (CO), 136.6–125.5 (Ph und C_β), 95.2 (Cp).
IR (KBr):	$\tilde{\nu}$ = 1999 cm^{-1} (CO), 1617 cm^{-1} (NO), 1559 cm^{-1} (aromatische C=C).
IR (CCl_4):	$\tilde{\nu}$ = 2007 cm^{-1} (CO), 1653 cm^{-1} (NO), 1563 cm^{-1} (aromatische C=C).
MS (70 eV)	m/z = 701 (M^+, ^{184}W), 673 (M^+ – CO).
$C_{32}H_{25}NO_2P_2W$ (701.36)	Ber. C 54.80 H 3.59 N 2.00 Gef. C 54.91 H 3.22 N 2.57

2.2.2.4 Darstellung von (*Z*)-6-Carbonyl-1-*trans*, 6-bis(η^5-cyclopentadienyl)-2-(diphenylphospinyl)methylen-1,6-dinitrosyl-3,3-diphenyl-3-phospha-1,6-diwolframa-bicyclo[3.1.0]hex-4-en (26)

Aus dem unter 2.2.2.1 beschriebenen Experiment wurden nach Chromatographie an Kieselgel mit 1:1 Pentan / Diethylether am Anfang, Diethylether im mittleren Teil und CH_2Cl_2 am Ende 185 mg (10%) des Diwolframkomplexes (**26**) als oranger Feststoff isoliert. Kristallisation aus CH_2Cl_2 und Pentan führte zu rubinroten, transparenten Kristallen.

***(Z)-6-Carbonyl-1-trans, 6-bis(η^5-cyclopentadienyl)-2-(diphenylphospinyl)methylen-1,6-dinitrosyl-3,3-diphenyl-3-phospha-1,6-diwolframa-bicyclo[3.1.0]hex-4-en* (26)**

Rubinrote, transparente Kristalle
Smp. : 210–212 °C (Zers.)
Ausbeute: 0.185 g (10%)



26

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$):

δ 7.86–7.14 (m, 22 H, vier Ph, $C_\beta H$ und $C_{\beta'}H$), 5.67 und 5.18 (zwei s, 10H, zwei Cp);

genauere Zuordnung der $C_\beta H$ mittels C-H-Korrelation:
7.68 (genauer 7.73 und 7.64) (d, 1H, $^2J_{H-P}$ = 36 Hz, $C_{\beta'}H$),
7.64 (genauer 7.72 und 7.57) (d, 1H, $^2J_{H-P}$ = 60 Hz, $C_\beta H$).

^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$):

δ 312.0 (d, $^2J_{C-P}$ = 22 Hz, W–C_α–W), 241.3 (CO), 159.2 (dd, $^1J_{C-P}$ = 14 Hz, $^2J_{C-P}$ = 4 Hz, $C_{\beta'}$), 158.4 (dd, $^1J_{C-P}$ = 52 Hz, $^2J_{C-P}$ = 18 Hz, W–$C_{\alpha'}$–P), 140.8 [zwei d, $^1J_{C-P}$ = 14 und 16 Hz, Ph(zwei ipso-C benachbart zum dreifach koordinierten P)], 126.5 [d, $^1J_{C-P}$ = 69 Hz, Ph(ipso-C benachbart zum vierfach koordinierten P)], 123.7 (d, $^1J_{C-P}$ = 103 Hz, $^2J_{C-W}$ = 9.5 Hz, C_β), 98.4 und 95.6 (d und s, $^3J_{C-P}$ = 3 Hz, zwei Cp).
Die restlichen Phenyl-C-Atome sind durch die Signalgruppen bei 133.2–132.2 ppm sowie bei 129.6–127.6 ppm gegeben.

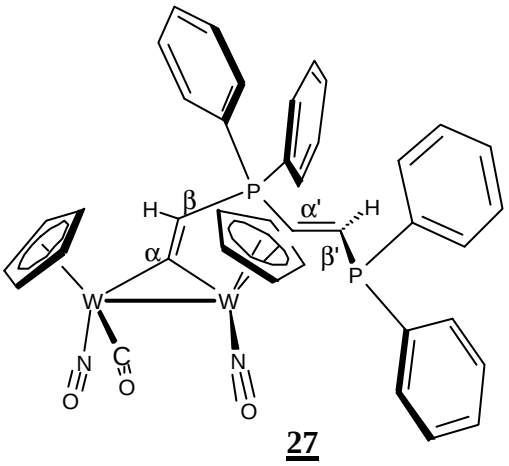
DEPT (50 MHz, $CDCl_3$, Bereich: 0–200 ppm)	159.3 (dd, $^1J_{C–P}$ = 14 Hz, $^2J_{C–P}$ = 4 Hz, $C_{\beta'}$), 123.7 (d, $^1J_{C–P}$ = 103 Hz, $^2J_{C–W}$ = 10 Hz, C_β), 98.4 und 95.6 (d und s, $^3J_{C–P}$ = 2 Hz, zwei Cp). Die restlichen Phenyl-C-Atome, ausgenommen der ipso-Penyl-C-Atome, sind durch die Signalgruppen bei 133.3–132.2 ppm sowie bei 129.6–127.6 ppm gegeben.
^{31}P-NMR (162 MHz, $CDCl_3$, H_3PO_4 als externer Standard, ^{1}H-Entkoppelt)	<u>Signalgruppe für vierfach koordiniertes P-Atom:</u> δ 72.4 [d, *trans*-$^3J_{P–P}$ = 63 Hz, *trans*-$^3J_{P–W}$ = 56 Hz, $^2J\,^3J_{P–W}$ = 43 Hz (zwei-Wege-Kopplung vom vierfach koordinierten P mit W ohne CO)] <u>Signalgruppe für dreifach koordiniertes P-Atom:</u> δ –15.2 (d, *trans*-$^3J_{P–P}$ = 63 Hz, *cis*-$^3J_{P–W}$ = 14 Hz).
IR (KBr):	$\tilde{\nu}$ = 1909 cm^{-1} (CO), 1603, 1575 und 1565 cm^{-1} (zwei NO).
IR (Film aus CH_2Cl_2):	$\tilde{\nu}$ = 1898 cm^{-1} (CO), 1575 und 1564 cm^{-1} (zwei NO).
UV (Dichlormethan):	Substanzmenge: 2.0 mg auf 10 ml CH_2Cl_2, d = 0.1 cm λ = 316 nm (sh), $\log_{10}$ ε = 4.0860 λ = 364 nm (sh), $\log_{10}$ ε = 3.3437
$C_{39}H_{32}N_2O_3P_2W_2$ (1006.35)	Ber. C 46.55 H 3.20 N 2.78 Gef. C 46.38 H 2.90 N 2.24
Kristallstrukturdaten	siehe **E**.

2.2.2.5 Darstellung von (*Z*)-6-Carbonyl-1-*trans*, 6-bis(η^5-cyclopentadienyl)-2-(diphenylphospinyl)methylen-1,6-dinitrosyl-3,3-diphenyl-3-phospha-1,6-diwolframa-bicyclo[3.1.0]hex-4-en (27)

Aus dem unter 2.2.2.1 beschriebenen Experiment wurden nach Chromatographie an Kieselgel mit 1:1 Pentan / Diethylether am Anfang, Diethylether im mittleren Teil und CH_2Cl_2 am Ende 70 mg (4%) des Diwolframkomplexes (27) als oranger Feststoff isoliert. Durch Kristallisation aus CH_2Cl_2 und Pentan konnten keine für eine Röntgenkristallstrukturanalyse brauchbaren Einkristalle erhalten werden. Es fiel nur ein oranger Feststoff aus.

***(Z)-6-Carbonyl-1-cis, 6-bis(η^5-cyclopentadienyl)-2-diphenylphospinylmethylen-1,6-dinitrosyl-3,3-diphenyl-3-phospha-1,6-diwolframa-bicyclo[3.1.0]hex-4-en* (27)**

Oranger Feststoff
Ausbeute: 0.070 g (4%)



27

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$):	δ 7.85–7.16 (m, 22 H, vier Ph, C_βH und $C_{\beta'}$H), 5.63 und 4.98 (zwei s, 10H, zwei Cp).
^{13}C-NMR (50 MHz, $CDCl_3$):	δ 309.2 (d, $^2J_{C–P}$ = 25 Hz, W–C_α–W), 238.5 (CO), 159.4 (dd, $^1J_{C–P}$ = 14 Hz, $^2J_{C–P}$ = 4 Hz, $C_{\beta'}$), 158.7 (d, $^2J_{C–P}$ = 16 Hz, W–$C_{\alpha'}$–P), 140.9 [zwei d, $^1J_{C–P}$ = 16 und 15 Hz, Ph(zwei ipso-C benachbart zum dreifach koordinierten P], 127.5 [d, $^1J_{C–P}$ = 39 Hz, Ph(ipso-C benachbart zum vierfach koordinierten P], 120.8 (d, $^1J_{C–P}$ = 104 Hz, $^2J_{C–W}$

= 10 Hz, C_β), 96.8 und 95.4 (d und s, $^3J_{C-P}$ = 3 Hz, zwei Cp).
Die restlichen Phenyl-C-Atome sind durch die Signalgruppen bei 133.5–132.0 ppm, 130.8 sowie bei 129.7–127.5 ppm gegeben.

^{31}P-NMR (162 MHz, $CDCl_3$, H_3PO_4 als externer Standard, ^{1}H-Entkoppelt)	Signalgruppe für vierfach koordiniertes P-Atom: δ 72.7 [d, *trans*-$^3J_{P-P}$ = 64 Hz, *trans*-$^3J_{P-W}$ = 56 Hz, ^2J $^3J_{P-W}$ = 44 Hz (zwei-Wege-Kopplung vom vierfach koordinierten P mit W ohne CO)] Signalgruppe für dreifach koordiniertes P-Atom: δ –15.4 (d, *trans*-$^3J_{P-P}$ = 64 Hz, *cis*-$^3J_{P-W}$ = 13 Hz).
IR (Film aus CH_2Cl_2):	$\tilde{\nu}$ = 1888 cm^{-1} (CO), 1615 (zwei NO).
UV (Dichlormethan): $C_{39}H_{32}N_2O_3P_2W_2$ (1006.35)	Substanzmenge: 4.0 mg auf 10 ml CH_2Cl_2, d = 0.1 cm λ = 322 nm, $\log_{10}$ ε = 3.9733 λ = 581 nm, $\log_{10}$ ε = 3.1290.

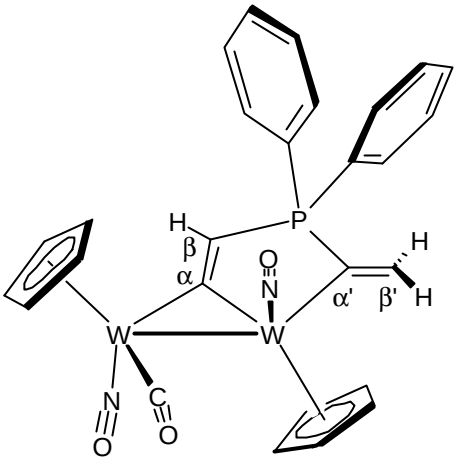
2.2.2.6 Darstellung von 6-Carbonyl-1-trans, 6-bis(η^5-cyclopentadienyl)-2-methylen-1,6-dinitrosyl-3,3-diphenyl-3-phospha-1,6-diwolframa-bicyclo[3.1.0]hex-4-en (25)

Die Darstellung vom Bicyclus **25** erfolgt wie unter 2.2.2.1 beschrieben, nur mit dem Unterschied, daß ein kühlbarer Tropftrichter mit Fritte verwendet wurde. Dadurch fand unterhalb der Fritte keine Reaktion des Vinylidens [(η^5-Cp)(CO)(NO)W=C=CH_2] (**17a**) mit n-Butyllithium statt, so daß dieses ohne deprotoniert zu werden in die Chlordiphenylphosphinlösung gelangen konnte. Durch Chromatographie an Kieselgel mit 1:1 Pentan / Diethylether am Anfang, mit zunehmenden Anteil an Diethylether im mittleren Teil und reinem Diethylether gegen Ende konnten 88 mg (7%) des bicyclischen Wolframkomplexes (**25**) als oranger Feststoff isoliert werden. Kristallisation aus CH_2Cl_2 und Pentan führte zu rubinroten, transparenten Kristallen.

***6-Carbonyl-1-trans, 6-bis(h^5-cyclopentadienyl)-2-methylen-1,6-dinitrosyl-3,3-diphenyl-3-phospha-1,6-diwolframa-bicyclo[3.1.0]hex-4-en* (25)**

Rubinrote, transparente Kristalle

Ausbeute: 88 mg (7%)



25

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 7.97–7.16 (m, 11 H, zwei Ph und $C_\beta H$), 7.73 (genauer 7.79 und 7.66) (d, 1H, $^2J_{H–P}$ = 54 Hz, $C_\beta H$), 6.46 und 6.45 [zwei dd, 2H, *trans*-$^3J_{H–P}$ = 63 Hz, geminale $^2J_{H–H}$ = 1.5 Hz und *cis*-$^3J_{H–P}$ = 32 Hz, geminale $^2J_{H–H}$ = 1.5 Hz, $C=CH_2$], 5.66 und 5.23 (zwei s, 10H, zwei Cp).

^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ 310.8 (d, $^2J_{C–P}$ = 22 Hz, W–C_α–W), 243.0 (CO), 145.4 (d, $^1J_{C–P}$ = 28 Hz, W–$C_{\alpha'}$–P), 141.8 (d, $^2J_{C–P}$ = 5.5 Hz, $C_{\beta'}$), 132.84 und 132.5 [zwei d, $^4J_{C–P}$ = 3 Hz, Ph(para)], 132.8 und 132.6 [zwei d, $^3J_{C–P}$ = 9 und 8.5 Hz, Ph(meta)], 129.43 und 129.3 [zwei d(Üb), $^2J_{C–P}$ = 11 und 10 Hz, Ph(ortho)], 128.2 und 126.5 [zwei d, $^1J_{C–P}$ = 55 und 71 Hz, Ph(ipso)], 124.5 [d, $^1J_{C–P}$ = 104 Hz, C_β(benachbart zum vierfach koordinierten P)], 98.2 und 95.4 (zwei s, zwei Cp).

DEPT (100 MHz, $CDCl_3$, Bereich: 0–200 ppm) 141.8 (d, $^2J_{C–P}$ = 5.5 Hz, $C_{\beta'}$), 132.85 und 132.5 [zwei d, $^4J_{C–P}$ = 3 Hz, Ph(para)], 132.8 und 132.6 [zwei d, $^3J_{C–P}$ = 10 und 9 Hz, Ph(meta)], 129.44 und 129.3 [zwei d(Üb), $^2J_{C–P}$ =10 und 10 Hz, Ph(ortho)], 124.6 (d, $^1J_{C–P}$ = 104

	Hz, $^{2}J_{C–W}$ = 10 Hz, C_{β}), 98.2 und 95.4 (zwei s, zwei Cp).
^{31}P-NMR (162 MHz, $CDCl_3$, H_3PO_4 als externer Standard, ^{1}H-Entkoppelt)	δ 71.4 [s, *trans*-$^{3}J_{P–W}$ = 56 Hz, ^{2}J $^{3}J_{P–W}$ = 41 Hz (zwei-Wege-Kopplung vom vierfach koordinierten P mit W ohne CO)].
IR (KBr):	$\tilde{\nu}$ = 1893 cm^{-1} (CO), 1562 cm^{-1} (zwei NO).
IR (Film aus CH_2Cl_2):	$\tilde{\nu}$ = 1879 cm^{-1} (CO), 1558 cm^{-1} (zwei NO).
UV (Dichlormethan):	Substanzmenge: 0.4 mg auf 10 ml CH_2Cl_2, d = 1 cm λ = 275 nm (sh), $\log_{10}$ ε = 4.2915 λ = 313 nm, $\log_{10}$ ε = 4.2058 λ = 379 nm (sh), $\log_{10}$ ε = 3.7585 λ = 458 nm, $\log_{10}$ ε = 3.0611.
MS (70 eV) $C_{27}H_{23}N_2O_3PW_2$ (822.16)	m/z = 822 (M^+, ^{184}W), 729 (M^+ – CO – Cp).
Kristallstrukturdaten	siehe **E**.

2.2.3 Reaktion von [(h^5-Cp)(CO)(NO)WC•CMe]⁻ (14b) mit P-Chlor-diphenylphosphin (19)

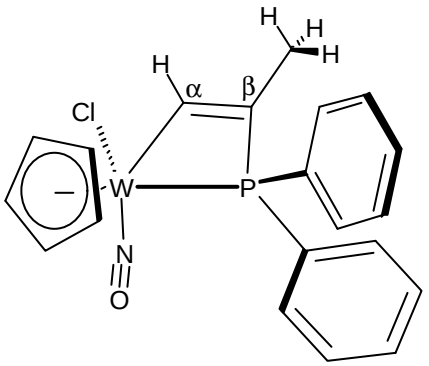
2.2.3.1 Darstellung von 4-Chlor-4-(h^5-cyclopentadienyl)-2-methyl-4-nitrosyl-1,1-diphenyl-1-phospha-4-wolframa-cyclobut-2-en (28)

Zu einer Lösung von 1.4 g (4 mmol) [(η^5-Cp)(CO)(NO)W=C=CHMe] (**17b**) in 40 ml THF wurden bei –78 °C 2.5 ml (4 mmol) einer 1.6 molaren Lösung von n-Butyllithium in Hexan getropft und 30 min bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurde zu der tiefgrünen Reaktionslösung bei –60 °C eine Lösung von 0.75 ml (4 mmol) Chlordiphenylphosphin (**19**) in 20 ml THF tropfenweise hinzugegeben und 3 h bei –40 °C gerührt. Dabei änderte die Reaktionslösung ihre Farbe langsam von tiefgrün nach tiefrot. Nach entfernen des THF unter Vakuumbedingungen wurde das erhaltene rotbraune Rohprodukt (2.8 g) an Kieselgel mit 1:15 Diethylether / CH_2Cl_2 chromatographiert. Die erhaltene erste Fraktion (0.95 g, rotbrauner Feststoff) wurde ein zweites Mal an Kieselgel mit o. g. Laufmittel chromatographiert, wodurch 70 mg (3%) des Wolframkomplexes (**28**) in Form eines gelborangen Feststoffs erhalten wurden. Bei der Kristallisation aus CH_2Cl_2 und Pentan bildeten sich hellbeige Kristallcluster, die so stark verwachsen waren, daß sie nicht für eine Röntgenkristallstrukturanalyse verwendet werden konnten.

***4-Chlor-4-(h^5-cyclopentadienyl)-2-methyl-4-nitrosyl-1,1-diphenyl-1-phospha-4-wolframa-cyclobut-2-en* (28)**

Hellbeige Kristallbüschel

Ausbeute: 70 mg (3%)



28

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$):	δ 7.80 (dq, 1 H, $^4J_{H–H}$ = 1.2 Hz, *trans*-$^3J_{H–P}$ = 52 Hz $C_\alpha H$), 7.72–7.62 (m, 4H, Ph), 7.55–7.40 (m, 6H, Ph), 5.77 (s, 5H, Cp), 1.91 (dd, 3H, $^4J_{H–H}$ = 1.2 Hz, $^3J_{H–P}$ = 12

	Hz, CH_3).
^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$):	δ 170.0 (d, $^2J_{C–P}$ = 26 Hz, $^2J_{C–W}$ = 62 Hz, W–C_α), 141.7 (d, $^1J_{C–P}$ = 49 Hz, C_β), 134.2 und 132.8 [zwei d, $^2J_{C–P}$ = 11 und 10 Hz, Ph(ortho)], 131.0 und 130.8 [zwei d, $^4J_{C–P}$ = 3 Hz, Ph(para)], 133.0 und 128.2 [zwei d, $^1J_{C–P}$ = 34 und 40 Hz, Ph(ipso)], 128.8 [d, $^3J_{C–P}$ = 11 Hz, Ph(meta)], 103.1 (Cp), 22.1 (d, $^2J_{C–P}$ = 3 Hz, $^3J_{C–W}$ = 14 Hz, CH_3).
DEPT (100 MHz, $CDCl_3$, Bereich: 0–200 ppm)	δ 170.0 (d, $^2J_{C–P}$ = 26 Hz, $^2J_{C–W}$ = 62 Hz, W–C_α), 134.2 und 132.8 [zwei d, $^2J_{C–P}$ = 11 und 10 Hz, Ph(ortho)], 131.0 und 130.9 [zwei d, $^4J_{C–P}$ = 3 Hz, Ph(para)], 128.9 und 128.8 [zwei d(Üb), $^3J_{C–P}$ = 9.5 und 10.5 Hz, Ph(meta)], 103.1 (d, $^2J_{C–P}$ = 1.4 Hz, Cp), 22.1 (d, $^2J_{C–P}$ = 3 Hz, $^3J_{C–W}$ = 14 Hz, CH_3).
^{31}P-NMR (162 MHz, $CDCl_3$, H_3PO_4 als externer Standard, ^{1}H-Entkoppelt)	δ –35.9 (s, $^1J_{P–W}$ = 199 Hz).
IR (KBr):	$\tilde{\nu}$ = 1595, 1579 cm^{-1} (NO).
UV (Dichlormethan):	Substanzmenge: 12 mg auf 10 ml CH_2Cl_2, a) d = 0.1 cm und b) 1 cm a) λ = 275 nm (sh), $\log_{10}$ ε = 3.7732 b) λ = 373 nm (sh), $\log_{10}$ ε = 2.5322.
MS (70 eV) $C_{20}H_{19}NOPClW$ (539.66)	m/z = 539 (M^+, ^{184}W), 509 (M^+ – NO).
Hochaufgel. MS (M^+, ^{182}W)	Ber. m/z = 537.0375 Gef. m/z = 537.0391

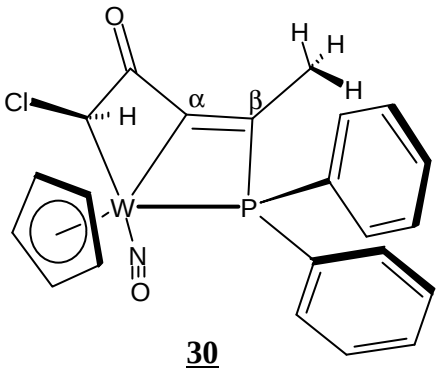
2.2.3.2 Darstellung von 6-Chlor-1-(h^5-cyclopentadienyl)-3-methyl-5-oxo-2,2-diphenyl-2-phospha-1-wolframa-bicyclo[2.2.0]hex-3-en (30)

Die aus dem unter 2.2.3.1 beschriebenen Experiment nach der ersten Chromatographie an Kieselgel mit 1:15 Diethylether / CH_2Cl_2 erhaltene zweite Fraktion (0.29 g, orangebrauner, Feststoff) wurde ebenfalls ein zweites Mal unter o. g. Bedingungen chromatographiert. Dabei wurden 20 mg (1%) des orangen, bicyclischen Wolframkomplexes (**30**) gewonnen, dessen Kristallisation aus CH_2Cl_2 und Pentan zu orangen, transparenten Kristallen führte.

***6-Chlor-1-(h^5-cyclopentadienyl)-3-methyl-5-oxo-2,2-diphenyl-2-phospha-1-wolframa-bicyclo[2.2.0]hex-3-en* (30)**

Orange Kristalle

Ausbeute: 20 mg (1%)



30

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 7.68 (m, 2 H, Ph), 7.54 (m, 6H, Ph), 7.38 (m, 2 H, Ph), 5.49 (d, 1H, $^3J_{H–P}$ = 1 Hz, $^2J_{H–W}$ = 11 Hz, Cl–C–H), 5.46 (d, 5H, $^3J_{H–P}$ = 2 Hz, Cp), 2.23 (d, 3H, $^3J_{H–P}$ = 14 Hz, CH_3).

^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ 185.2 (d, $^2J_{C–P}$ = 37 Hz, W–C_α), 174.0 (d, *trans*-$^3J_{C–P}$ = 43 Hz, C=O), 146.6 (d, $^1J_{C–P}$ = 61 Hz, C_β), 134.2 und 131.2 [zwei d, $^2J_{C–P}$ = 12 und 10 Hz, Ph(ortho)], 132.1 und 131.3 [zwei d, $^4J_{C–P}$ = 3 Hz, Ph(para)], 131.7 (s, linke Hälfte des d für ein ipso-Phenylkohlenstoff), 129.6 und 129.2 [zwei d, $^3J_{C–P}$ = 11 Hz, Ph(meta)], 126.6 [d, $^1J_{C–P}$ = 35 Hz, Ph(ipso)], 101.4 (Cp), 55.3 (d, $^2J_{C–P}$ = 5 Hz, C–Cl), 22.2 (d, $^2J_{C–P}$ = 4 Hz, CH_3).

DEPT (100 MHz, $CDCl_3$, Bereich: 0–200 ppm)	134.2 und 131.2 [zwei d, $^2J_{C–P}$ = 12 und 10 Hz, Ph(ortho)], 132.1 und 131.3 [zwei d, $^4J_{C–P}$ = 3 Hz, Ph(para)], 129.6 und 129.2 [zwei d, $^3J_{C–P}$ = 10 und 11 Hz, Ph(meta)], 101.4 (Cp), 55.4 (d, $^4J_{C–P}$ = 5 Hz, C–Cl), 22.2 (d, $^2J_{C–P}$ = 5 Hz, CH_3).
^{31}P-NMR (162 MHz, $CDCl_3$, H_3PO_4 als externer Standard, ^{1}H-Entkoppelt)	δ –60.1 (Lage der Signalgruppe für das vierfach koordinierte Phosphoratom). Das aufgenommene Spektrum ist von schlechter Qualität, weshalb auf die Angabe der ^{31}P-^{183}W-Kopplung verzichtet werden soll. Für ein besseres Spektrum wäre mehr Substanz nötig.
IR (KBr):	$\tilde{\nu}$ = 1593 cm^{-1} (CO und NO liegen übereinander).
IR (Film aus CH_2Cl_2):	$\tilde{\nu}$ = 1593 cm^{-1} (CO und NO liegen übereinander).
UV (Dichlormethan):	Substanzmenge: 2.0 mg auf 10 ml CH_2Cl_2, d = 1 cm λ = 294 nm (sh), $\log_{10}$ ε = 3.2111 λ = 401 nm (sh), $\log_{10}$ ε = 2.6175.
MS (70 eV) $C_{22}H_{19}NO_2PClW$ (579.68)	m/z = 580 [(M^++1), ^{184}W], 550 [(M^++1] – NO).
Kristallstrukturdaten	siehe **E**.

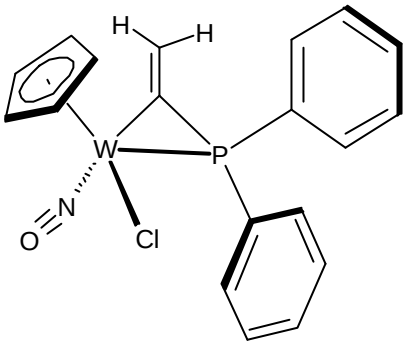
2.3 Metallacyclopropane des Wolframs

2.3.1 Darstellung von 3-Chlor-3-(h^5-cyclopentadienyl)-2-methylen-3-nitrosyl-1,1-diphenyl-1-phospha-3-wolframa-cyclopropan (31a)

Bei –30 °C wurde eine Lösung von 0.84 ml (4.5 mmol) Chlordiphenylphosphin (**19**) in 20 ml THF tropfenweise zu einer orangen Lösung von Vinyliden **17a** (1.5 g, 4.5 mmol) in THF (40 ml) hinzugegeben. Der Fortschritt der Reaktion wurde mittels Dünnschicht-Chromatographie (Kieselgel, Diethylether) überwacht. Die Mischung wurde bei –30 °C 1 h gerührt, auf +15 °C erwärmt und weitere 20 min gerührt. Während dieser Zeit änderte sich die Farbe der Reaktionslösung von Orange nach weinrot. Das Lösungsmittel wurde unter Vakuumbedingungen entfernt und die Kristallisation des Rückstands aus CH_2Cl_2 und Pentan ergab eine Ausbeute von 1.56 g (66%) an **31a** in Form oranger Kristalle.

***3-Chlor-3-(h^5-cyclopentadienyl)-2-methylen-3-nitrosyl-1,1-diphenyl-1-phospha-3-wolframa-cyclopropan* (31a)**

Orange Kristalle
Smp. : 203–205 °C (Zers.)
Ausbeute: 1.56 g (66%)



31a

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$):	δ 7.80–7.30 (m, 10 H, Ph), 7.65 (d, 1H, *cis*-$^3J_{H–P}$ = 15 Hz, C=CH_2), 6.55 (d, 1H, *trans*-$^3J_{H–P}$ = 35 Hz), 5.85 (s, 5H, Cp).

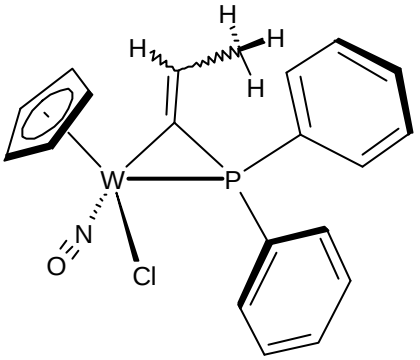
^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$):	δ 163.1 (d, $^1J_{C–P}$ = 51 Hz, $^1J_{C–W}$ = 51 Hz, W–C$_\alpha$), 133.5 (d, $^2J_{C–P}$ = 9 Hz, C$_\beta$), 133.8 und 133.6 [zwei d, $^2J_{C–P}$ = 12 Hz, Ph(ortho)], 131.2 und 130.8 [zwei d, $^4J_{C–P}$ = 3 Hz, Ph(para)], 129.0 und 128.9 [zwei d, $^3J_{C–P}$ = 12 Hz, Ph(meta)], 128.5 und 127.0 [zwei d, $^1J_{C–P}$ = 50 Hz, Ph(ipso)], 102.7 (d, $^2J_{C–P}$ = 1.5 Hz, Cp).
DEPT (100 MHz, $CDCl_3$, Bereich: 0–200 ppm)	δ 133.9 und 133.7 [zwei d, $^2J_{C–P}$ = 12 Hz, Ph(ortho)], 133.6 (d, $^2J_{C–P}$ = 9 Hz, C=CH_2), 131.3 und 130.9 [zwei d, $^4J_{C–P}$ = 3 Hz, Ph(para)], 129.1 und 129.0 [zwei d, $^3J_{C–P}$ = 12 Hz, Ph(meta)], 102.8 (d, $^2J_{C–P}$ = 1.5 Hz, Cp).
^{31}P-NMR (162 MHz, $CDCl_3$, H_3PO_4 als externer Standard, ^{1}H-Entkoppelt)	δ –85.5 [s, $^1J_{P–W}$ = 131 Hz, P(Ph)$_2$].
IR (KBr):	$\tilde{\nu}$ = 1610 cm^{-1} (NO).
UV (Dichlormethan):	Substanzmenge: 2.4 mg auf 10 ml CH_2Cl_2, d = 1 cm λ = 335 nm, $\log_{10}$ ε = 3.4384 λ = 371 nm, $\log_{10}$ ε = 3.1923.
MS (70 eV)	m/z = 525 (M$^+$, ^{184}W), 494 (M$^+$ – NO).
Hochaufgel. MS (M$^+$, ^{182}W)	Ber. m/z = 523.0219 Gef. m/z = 523.0248
$C_{19}H_{17}NOPClW$ (525.63)	Ber. C 43.42 H 3.26 N 2.67 Gef. C 43.39 H 2.96 N 2.95
Kristallstrukturdaten	siehe **E**.

2.3.2 Darstellung von 3-Chlor-3-(h^5-cyclopentadienyl)-2-ethyliden-3-nitrosyl-1,1-diphenyl-1-phospha-3-wolframa-cyclopropan (31b)

0.87 g (2.5 mmol) des Wolframvinylidenkomplexes **17b** wurden in 15 ml THF gelöst und auf –30 °C gekühlt. Zu dieser orangen Lösung wurden tropfenweise 0.46 ml (2.5 mmol, 55 mg) Chlordiphenylphosphin (**19**) hinzugegeben. Nach der vollständigen Zugabe wurde sofort das Kühlbad entfernt. Als keine Entwicklung von CO-Gas mehr erkennbar war, wurde das THF unter vermindertem Druck so schnell wie möglich entfernt, um Zersetzung zu vermeiden. Chromatographie an Kieselgel mit 1:1 Pentan / Diethylether lieferte 0,67 g (50%) der Verbindung **31b** als gelben Feststoff. Kristallisation aus CH_2Cl_2 und Pentan führte zu orangen Kristallen des *E*-Isomers.

***3-Chlor-3-(h^5-cyclopentadienyl)-2-ethyliden-3-nitrosyl-1,1-diphenyl-1-phospha-3-wolframa-cyclopropan* (31b)**

Orange Kristalle (*E*-Isomer)
Smp. : 180–182 °C (Zers.)
Ausbeute: 1.56 g (66%)
In Lösung zwei Isomere: *E*:*Z* = 3:1 (RT)



31b

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$):	δ 8.18 [dq (Üb), 1H, $^3J_{H–H}$ = 7 Hz, *cis*-$^3J_{H–P}$ = 14 Hz, $^3J_{H–W}$ = 7 Hz, C=CHR, *Z*], 7.80–7.33 (m, 10H, C_6H_5), δ 6.72 (dq, 1H, $^3J_{H–H}$ = 7 Hz, *trans*-$^3J_{H–P}$ = 34 Hz, C=CHR, *E*), 5.85 und 5.84 [zwei s (Üb), 5H, Cp, *Z* und *E*], 2.11 und 1.96 (dd und d, 3H, $^3J_{H–H}$ = 7 Hz, $^4J_{H–P}$ = 1 Hz, Me, *E* und *Z*).

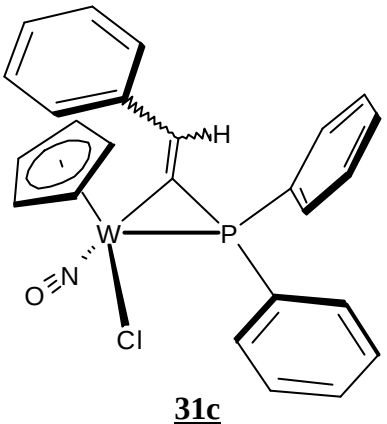
^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$):	δ 149.0 und 148.9 (zwei d, $^1J_{C–P}$ = 46 and 52 Hz, $^1J_{C–W}$ = 51 und 52 Hz, W-C_α, *Z* and *E*), 147.2 und 145.6 (zwei d, $^2J_{C–P}$ = 7 und 9 Hz, C_β, *Z* und *E*), 134.0–133.5 [m, Ph(ortho)], 131.1 und 130.8 [zwei d, $^4J_{C–P}$ = 3 Hz, Ph(para), *E*], 131.1 und 130.7 [zwei d, $^4J_{C–P}$ = 3 Hz, Ph(para), *Z*], 129.3–128.8 [m, Ph(meta)], 129.0 und 127.6 [zwei d, $^1J_{C–P}$ = 49 Hz, Ph(ipso), *Z*], 128.1 und 126.5 [zwei d, $^1J_{CP}$ = 51 und 50 Hz, Ph(ipso), *E*], 102.7 und 101.6 (zwei d, $^2J_{C–P}$ = 1.5 Hz, Cp, *E* und *Z*), 26.0 und 20.6 (zwei d, $^3J_{C–P}$ = 9 und 17 Hz, Me, *E* und *Z*).
^{31}P-NMR (162 MHz, $CDCl_3$, H_3PO_4 als externer Standard, ^{1}H-Entkoppelt)	δ –80.5 und –87.5 [zwei s, $^1J_{P–W}$ = 124 und 126 Hz, $P(C_6H_5)_2$, *E* und *Z*].
IR (KBr):	$\tilde{\nu}$ = 1619 cm^{-1} (NO).
UV (Dichlormethan):	Substanzmenge: 1.7 mg auf 10 ml CH_2Cl_2, d = 0.1 cm λ = 251 nm (sh), $\log_{10}$ ε = 3.5714 λ = 338 nm, $\log_{10}$ ε = 2.6610 λ = 372 nm, $\log_{10}$ ε = 2.4242.
MS (70 eV)	m/z = 539 (M^+, ^{184}W), 509 (M^+ – NO).
Hochaufgel. MS (M^+, ^{182}W)	Ber. m/z = 537.0375 Gef. m/z = 537.0338
$C_{20}H_{19}NOPClW$ (539.66)	Ber. C 44.51 H 3.55 N 2.60 Gef. C 44.59 H 3.32 N 2.91
Kristallstrukturdaten	siehe **E**.

2.3.3 Darstellung von 2-Benzyliden-3-chlor-3-(η^5-cyclopentadienyl)-3-nitrosyl-1,1-diphenyl-1-phospha-3-wolframa-cyclopropan (31c)

Die Darstellung vom Metallacyclopropan **31c** erfolgt wie unter 2.3.1 beschrieben, nur mit dem Unterschied, daß anstelle des Vinylidens **17b** der Wolframkomplex **17d** verwendet wurde. Chromatographie an Kieselgel mit 1:1 Pentan / Diethylether am Anfang und reinem Diethylether am Ende ergab 1.62 g (60%) der Verbindung **31c** als gelben Feststoff. Bei der Kristallisation aus CH_2Cl_2 und Pentan bildeten sich orange Kristalle des *Z*-Isomers.

***2-Benzyliden-3-chlor-3-(η^5-cyclopentadienyl)-3-nitrosyl-1,1-diphenyl-1-phospha-3-wolframa-cyclopropan* (31c)**

Orange Kristalle (*Z*-Isomer)
Smp. : 206–208 °C (Zers.)
Ausbeute: 1.62 g (60%)
In Lösung zwei Isomere: *E*:*Z* = 1:1.2 (RT)



31c

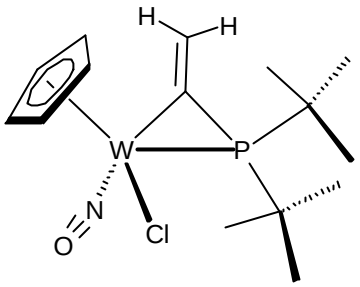
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$):	δ 9.18 (d, 1H, *cis*-$^3J_{H–P}$ = 15 Hz, $^3J_{H–W}$ = 7 Hz, C=CHR, *Z*), 7.82 (m, 2H, Ph, *Z*), 7.77–7.14 [m, 11H, Ph (10H) und C=CHR (*E*, 1H)], 5.88 und 5.71 (zwei s, 5H, Cp, *E* und *Z*).
^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$):	δ 154.0 and 150.0 (zwei d, $^1J_{C–P}$ = 50 Hz, $^1J_{C–W}$ = 55 Hz, W-C_α, *Z* und *E*), 150.3 und 147.6 (zwei d, $^2J_{C–P}$ = 6 und 11 Hz, C_β, *Z* und *E*), 139.1 und 138.6 [zwei d, $^3J_{C–P}$ = 17 und 6 Hz, C_β(Ph), *Z* und *E*], 133.9–133.5 [m, C_6H_5 (ortho)], 131.4 und 131.1 [zwei d, $^4J_{C–P}$ = 3 Hz, Ph(para), *E*], 131.3 und 130.8 [zwei d, $^4J_{C–P}$ = 3 Hz, Ph(para), *Z*], 129.6–127.1 [m, Ph(meta)], 126.0 [d, $^1J_{C–P}$ = 50 Hz, Ph(ipso), *Z*], 103.0 und 102.8 [s(breit) und d, $^2J_{C–P}$ = 1.5

	Hz, Cp, *E* und *Z*]
^{31}P-NMR (162 MHz, $CDCl_3$, H_3PO_4 als externer Standard, ^{1}H-Entkoppelt)	δ –70.4 und –87.2 [zwei s, $^1J_{P-W}$ = 129 und 133 Hz, $P(Ph)_2$, *E* und *Z*].
IR (KBr):	$\tilde{\nu}$ = 1607 cm^{-1} (NO).
UV (Dichlormethan):	Substanzmenge: 2.4 mg auf 10 ml CH_2Cl_2, d = 0.1 cm λ = 248 nm (sh), $\log_{10}$ ε = 4.1085 λ = 388 nm, $\log_{10}$ ε = 3.1068.
MS (70 eV)	m/z = 601 (M^+, ^{184}W), 571 (M^+ – NO).
Hochaufgel. MS (M^+, ^{182}W)	Ber. m/z = 599.0532 Gef. m/z = 599.0514
$C_{25}H_{21}NOPClW$ (601.73)	Ber. C 49.90 H 3.52 N 2.33 Gef. C 49.92 H 3.17 N 2.66
Kristallstrukturdaten	siehe **E**.

2.3.4 Darstellung von 1,1-Di-*tert*-butyl-3-Chlor-3-(η^5-cyclopentadienyl)-2-methylen-3-nitrosyl-1-phospha-3-wolframa-cyclopropan (33)

Die Umsetzung erfolgte wie unter 2.3.1 beschrieben, nur mit dem Unterschied, daß Chlor-di-*tert*-butylphosphin (**32**) anstelle von Chlordiphenylphosphin (**19**) eingesetzt wurde. Chromatographie an Kieselgel mit 3:1 Pentan / Diethylether ergab 1.91 g (87%) des Komplexes **33** in Form eines leuchtend gelben Feststoffs. Bei der Kristallisation aus CH_2Cl_2 und Pentan bildeten sich orange Kristalle.

***1,1-Di-tert-butyl-3-Chlor-3-(h^5-cyclopentadienyl)-2-methylen-3-nitrosyl-1-phospha-3-wolframa-cyclopropan* (33)**



33

Orange Kristalle
Smp. : 157–158 °C (Zers.)
Ausbeute: 1.91 g (87%)

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$):	δ 7.47 (d, 1H, *cis*-$^3J_{H–P}$ = 13 Hz, $^3J_{H-W}$ = 8.5 Hz, C=CH_2), 6.49 (d, 1H, *trans*-$^3J_{H–P}$ = 32 Hz, C=CH_2), 5.82 (s, 5H, Cp), 1.48 und 1.36 [zwei d, 18H, P(CMe_3)$_2$, $^3J_{H–P}$ = 16 Hz]
^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$):	δ 165.5 (d, $^1J_{C–P}$ = 58 Hz, $^1J_{C–W}$ = 56 Hz, W-C_α), 132.8 (d, $^2J_{C–P}$ = 9 Hz, C_β), 103.4 (d, $^2J_{C–P}$ = 1.5 Hz, Cp), 40.1 und 33.7 (zwei d, $^1J_{C–P}$ = 10 Hz, CMe_3), 31.0 (zwei d, $^2J_{C–P}$ = 3 und 4 Hz, Me)
DEPT (100 MHz, $CDCl_3$, Bereich: 0–200 ppm)	δ 132.9 (d, $^2J_{C–P}$ = 9 Hz, C_β), 103.4 (d, $^2J_{C–P}$ = 1 Hz, Cp), 31.0 (zwei d, $^2J_{C–P}$ = 3 und 4 Hz, Me_3)
^{31}P-NMR (162 MHz, $CDCl_3$, H_3PO_4 als externer Standard, ^{1}H-Entkoppelt)	δ –46.0 [s, $^1J_{P-W}$ = 118 Hz, P(CMe_3)$_2$].
IR (KBr):	$\tilde{\nu}$ = 1620 $^{-1}$1528 (NO).
UV (Dichlormethan):	Substanzmenge: 2.0 mg auf 10 ml CH_2Cl_2, d = 1 cm λ = 280 nm (sh), $\log_{10}$ ε = 3.4720 λ = 332 nm, $\log_{10}$ ε = 3.2857 λ = 364 nm (sh), $\log_{10}$ ε = 3.0620.

MS (70 eV)	m/z = 485 (M^+, ^{184}W), 455 (M^+ – NO).
Hochaufgel. MS (M^+, ^{182}W)	Ber. m/z = 483.0844 Gef. m/z = 483.0845
$C_{15}H_{29}NOPClW$ (485.65)	Ber. C 37.10 H 5.19 N 2.88 Gef. C 37.19 H 5.11 N 3.11
Kristallstrukturdaten	siehe **E**.

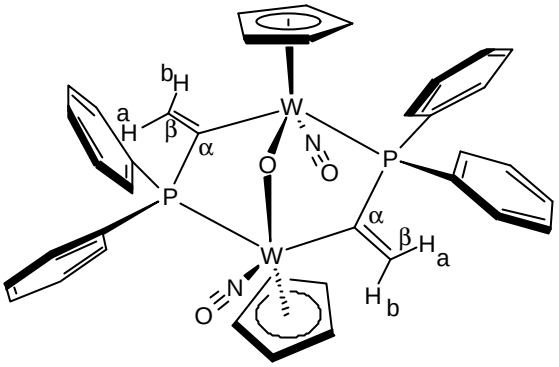
2.3.5 Reaktionen des Metallacyclopropane 31a und 31b

2.3.5.1 Reaktion von [(η^5-Cp)(Cl)(NO)W(C=CH$_2$)(PPh$_2$)] (31a) mit gesättigter, wäßriger NaHCO$_3$- bzw. Na$_2$CO$_3$-Lösung - Darstellung von 1-*trans*, 4-Bis(η^5-cyclopentadienyl)-3,6-dimethylen-1,4-dinitrosyl-2,2,5,5-tetraphenyl-7-oxa-2,5-diphospha-1,4-diwolframa-bicyclo[2.2.1]hexan (34)

Zu einer Lösung von 325 mg (0.62 mmol) [(η^5-Cp)(Cl)(NO)W(C=CH$_2$)(PPh$_2$)] (**31a**) in 12 ml THF wurden unter Rühren bei –30 °C 2.5 ml einer wäßrigen, gesättigten NaHCO$_3$-Lösung (oder Na$_2$CO$_3$-Lsg.) hinzugefügt. Anschließend wurde die Kühlung entfernt und, nachdem die Temperatur der Reaktionsmischung auf RT angestiegen war, die Lösungsmittel (THF, H$_2$O) unter Vakuumbedingungen entfernt. Der Rückstand wurde mit CH$_2$Cl$_2$ extrahiert und die orange, organische Phase durch Filtration mit MgSO$_4$ vom Restwasser und Salz befreit. Chromatographie an Kieselgel mit Diethylether ergab 260 mg (84%) des Komplexes **34** in Form eines gelborangen Feststoffs. Kristallisation aus CH$_2$Cl$_2$ und Pentan führte zu orangegelben Kristallen der Zusammensetzung **$C_{38}H_{34}N_2O_3P_2W_2 \cdot ¾\ CH_2Cl_2$** .

***1-trans, 4-Bis(h^5-cyclopentadienyl)-3,6-dimethylen-1,4-dinitrosyl-2,2,5,5-tetra-phenyl-7-oxa-2,5-diphospha-1,4-diwolframa-bicyclo[2.2.1]hexan* (34)**

Gelboranger Feststoff
Smp.[1]: 140–143 °C (Zers.)
Ausbeute: 0.26 g (84%)



32

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 8.02 (m, 2H, Ph), 7.75 (m, 2H, Ph), 7.47-7.25 (m, 18H, Ph), 7.21 und 6.60 (zwei d, 2H, *cis*-$^3J_{H–P}$ = 22 und 24 Hz, *trans*-$^3J_{H-W}$ = 12.5 Hz, $C_\beta H_a$), 6.60 und 6.39 (zwei d, 2H, *trans*-$^3J_{H–P}$ = 47 und 46 Hz, *cis*-$^3J_{H-W}$ = 7.5 Hz, $C_\beta H_b$), 5.70 und 5.24 (zwei d, 10H, $^2J_{H–P}$ = 2 Hz, Cp).

^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$, Bereich 0–400 ppm): AMX-Spinsystem

δ 174.5 und 171.4 (zwei dd, 2C, $^1J_{C–P}$ = 43 Hz, $^2J_{C–P}$ = 21 Hz, C_α), 141.1, 137.7 und 133.3 [zwei d, s, d, 4C, $^1J_{C–P}$ = 35.5, 36, und 2.5 Hz, C_6H_6(ipso)], 139.8 und 136.3 (d und s, 2C, $^2J_{C–P}$ = 4 Hz, C_β), 134.9, 133.9, 133.0 und 132.4 [vier d, 8C, $^2J_{C–P}$ = 9.5, 11, 7 und 8.5 Hz, Ph(ortho)], 130.6, 129.2 und 128.9 [zwei s und s(fällt mit linker Hälfte des d bei 128.9 ppm zusammen), 4C, Ph(para)], 128.9, 128.2 und 127.7 (zwei d und zwei d(Üb), 8C, $^3J_{C–P}$ = 8.5, 7, 12.5 und 8.5 Hz, Ph(meta)], 103.2 und 101.9 (zwei s, Cp).

[1] Smp. bezüglich des nach der Chromatographie erhaltenen, gelborangen Feststoffs. Bei der Kristallisation werden noch Lösungsmittelmoleküle in das Kristallgitter „eingebaut“, was eine Schmelzpunkterniedrigung bedingen würde.

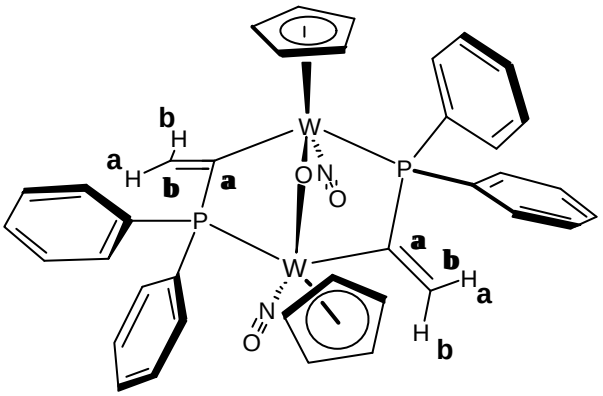
DEPT (100 MHz, $CDCl_3$, Bereich: 0–200 ppm): AMX-Spinsystem	δ 139.8 und 136.3 (d und s, 2C, $^2J_{C–P}$ = 2 Hz, $C_β$), 134.9, 133.9, 133.0 und 132.4 [vier d, 8C, $^2J_{C–P}$ = 9.5, 11, 7 und 8.5 Hz, Ph(ortho)], 130.5, 129.15 und 128.9 [d, zwei d(Üb) und d(fällt mit linker Hälfte des d bei 129.0 ppm zusammen), 4C, $^4J_{C–P}$ = 2, 2 und 2.5 Hz, Ph(para)], 129.0, 128.2 und 127.7 [zwei d und zwei d(Üb), 8C, $^3J_{C–P}$ = 8.5, 7, 11 und 8.5 Hz, Ph(meta)], 103.2 und 101.9 (zwei s, Cp).
^{31}P-NMR (162 MHz, $CDCl_3$, H_3PO_4 als externer Standard, ^{1}H-Entkoppelt): AMX-Spinsystem	δ 35.4 [d, $^1J_{P-W}$ = 237 Hz, $^3J_{P-P}$ = 10.9 Hz, $P(Ph)_2$], 14.8 [d, $^1J_{P-W}$ = 205 Hz, $^3J_{P-P}$ = 10.9 Hz, $P(Ph)_2$], Durch Simulation des AMX-Spinsystems konnte auch die $^2J_{P-W}$-Kopplung (ca. 11.4 Hz) ermittelt werden. Sie ist nicht direkt aus dem Spektrum ablesbar, da sie in den Fuß des Hauptsignals fällt.
IR (KBr):	$\tilde{\nu}$ = 1553 cm^{-1} (zwei NO).
IR (Film aus CH_2Cl_2):	$\tilde{\nu}$ = 1552 cm^{-1} (zwei NO).
UV (Dichlormethan):	Substanzmenge: 1.9 mg auf 10 ml CH_2Cl_2, d = 1 cm λ = 299 nm (sh), $\log_{10}$ ε = 3.9504 λ = 343 nm (sh), $\log_{10}$ ε = 3.7523 λ = 420 nm (sh), $\log_{10}$ ε = 3.1017.
MS (70 eV)	m/z = 996 (M^+, ^{184}W), 966 (M^+ – NO).
$C_{38}H_{34}N_2O_3P_2W_2$ (996.35) bzw. $C_{38}H_{34}N_2O_3P_2W_2 \cdot ¾\ CH_2Cl_2$ (1060.05)	Ber. C 45.81 H 3.44 N 2.81 Gef. C 45.72 H 3.09 N 2.73, Ber. C 43.91 H 3.37 N 2.64 Gef. C 43.77 H 2.96 N 2.92
Kristallstrukturdaten	siehe **E**.

2.3.5.2 Reaktion von [(h^5-Cp)(Cl)(NO)W(C=CH$_2$)(PPh$_2$)] (31a) mit 2 molarer NaOH-Lösung – Darstellung von 1-*cis*, 4-Bis(h^5-cyclopentadienyl)-3,6-dimethylen-1,4-dinitrosyl-2,2,5,5-tetraphenyl-7-oxa-2,5-diphospha-1,4-diwolframa-bicyclo[2.2.1]hexan (35)

Die Darstellung des Wolframkomplexes **35** erfolgte wie unter 2.3.5.1 beschrieben, nur mit dem Unterschied, daß anstelle der wäßrigen, gesättigten $NaHCO_3$-Lösung 1 ml einer 2 molaren Natriumhydroxidlösung zu einer Lösung von 475 mg (0.90 mmol) des Metallacyclopropans **31a** (THF) hinzugetropft wurde. Präparative Schicht-Chromatographie an Kieselgel mit Diethylether [6 Glasplatten (20 × 20 cm), Schicht: 2 mm, Kieselgel 60 PF_{254}] ergab 160 mg (36%) an *trans*-$C_{38}H_{34}N_2O_3P_2W_2$ (**34**) und 70 mg (16%) an *cis*-$C_{38}H_{34}N_2O_3P_2W_2$ (**35**). Bei der Kristallisation aus Dichlormethan und Pentan bildeten sich orange Kristalle.

***1-cis, 4-Bis(h^5-cyclopentadienyl)-3,6-dimethylen-1,4-dinitrosyl-2,2,5,5-tetraphenyl-7-oxa-2,5-diphospha-1,4-diwolframa-bicyclo[2.2.1]hexan* (35)**

Orange Kristalle
Smp. : 203–206 °C (Zers.)
Ausbeute: 70 mg (16%)



35

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): AA'X-Spinsystem	δ 7.62–7.30 (m, 20H, Ph), 6.70 [d, 2H, *cis*-$^3J_{H–P}$ = 24 Hz, *trans*-$^3J_{H-W}$ = 12 Hz, $C_\beta H_a$)], 6.24 [d, 2H, *trans*-$^3J_{H–P}$ = 50 Hz, *cis*-$^3J_{H-W}$ = 7 Hz, $C_\beta H_b$)], 5.29 (d, 10H, $^3J_{H–P}$ = 1.5 Hz, Cp).

^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): AA'X-Spinsystem	δ 176.1 (dd, 2C, $^1J_{C–P}$ = 30.5 Hz, $^2J_{C–P}$ = 30.5 Hz, C_α), 136.6 [zwei d(Üb), 2C, $^1J_{C–P}$ = 4 und 4.5 Hz, Ph(ipso)], 134.2 [Pseudotriplett, 6C, $^2J_{C–P}$ = 4.5 Hz, Ph(ortho) und zwei C_β], 133.4 [zwei d(Üb), 4C, $^2J_{C–P}$ = 4.5 Hz, Ph(ortho)], 132.9 [zwei d(Üb), 2C, $^1J_{C–P}$ = 60 und 69 Hz, Ph(ipso)], 129.4 und 129.15 [zwei s, 4C, Ph(para)], 128.2 und 127.5 [jeweils zwei d(Üb), 8C, $^3J_{C–P}$ = 4 und 5 Hz Ph(meta)], 99.8 (s, zwei Cp).
DEPT (100 MHz, $CDCl_3$, Bereich: 0–200 ppm): AA'X-Spinsystem	δ 134.2 [2 d(Üb), 4C, $^2J_{C–P}$ = 4 und 5 Hz, Ph(ortho)], 134.2 (s, zwei C_β), 133.4 [zwei d(Üb), 4C, $^2J_{C–P}$ = 4 und 5 Hz, Ph(ortho)], 129.4 und 129.15 [zwei d, 4C, $^4J_{C–P}$ = 1.5 Hz, Ph(para)], 128.2 und 127.5 [jeweils zwei d(Üb), 8C, $^3J_{C–P}$ = 4 und 5 Hz Ph(meta)], 99.8 (s, zwei Cp).
^{31}P-NMR (162 MHz, $CDCl_3$, H_3PO_4 als externer Standard, ^{1}H-Entkoppelt): AA'X-Spinsystem	δ 27.2 [s, $^1J_{P\text{-}W}$ = 233 Hz, $^3J_{P–P}$ = 17.5 Hz, zwei identische $P(Ph)_2$]. Durch Simulation des AA'X-Spinsystems konnte auch die $^2J_{P\text{-}W}$-Kopplung (ca. 11.4 Hz) ermittelt werden. Sie ist nicht direkt aus dem Spektrum ablesbar, da sie in den Fuß des Hauptsignals fällt.
IR (KBr):	$\tilde{\nu}$ = 1613 cm^{-1} (NO).
UV (Dichlormethan):	Substanzmenge: 1.9 mg auf 10 ml CH_2Cl_2, d = 0.1 cm λ = 283 nm, $\log_{10}$ ε = 3.0851 λ = 328 nm, $\log_{10}$ ε = 2.9797 λ = 406 nm, $\log_{10}$ ε = 2.4905.
MS (70 eV)	m/z = 996 (M^+, ^{184}W). Sehr schwache Signalgruppe, die sich kaum aus dem Rauschen abhebt.

$C_{38}H_{34}N_2O_3P_2W_2$	Ber.	C 45.81	H 3.44	N 2.81
(996.35)	Gef.	C 45.72	H 3.09	N 2.73

Kristallstrukturdaten siehe **E**.

2.3.5.3 Umsetzung von [(η^5-Cp)(CO)(NO)W=C=CHMe] (**17b**) mit Chlordiphenylphosphin (**19**) - Kristallographischer Nachweis des HCl-Addukts Dichlor-(η^5-cyclopentadienyl)-nitrosyl-[diphenyl-(*trans*-propenyl)-phosphin]-wolfram (**36**)

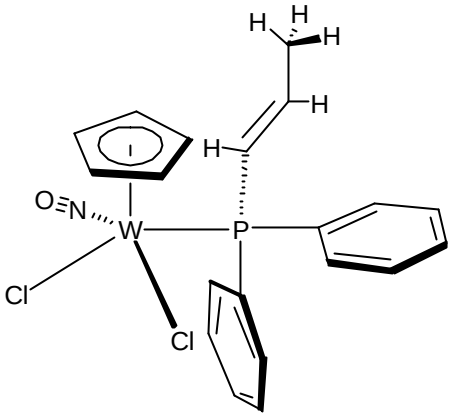
Eine Lösung von 1.5 g (4.3 mmol) [(η^5-Cp)(CO)(NO)W=C=CHMe] (**17b**) in 35 ml THF wurde bei –30 °C mit der äquimolaren Menge (0.80 ml) an Chlordiphenylphosphin (**19**) versetzt und 1 h bei –30 °C gerührt. Nachdem die Temperatur der Reaktionslösung innerhalb 5 h langsam auf 0 °C angestiegen war, wurde das THF bei RT unter vermindertem Druck entfernt. Chromatographie des rostbraunen, voluminösen Rohproduktes (2.8 g) an Kieselgel mit 15:1 CH_2Cl_2 / Diethylether ergab 1.0 g eines orangegelben Feststoffs. Davon wurden 100 mg in 1.5 ml CH_2Cl_2 gelöst und mit 15 ml Pentan überschichtet. Nach 5 Tagen waren verschieden aussehende Kristalle entstanden. Bei den wenigen rubinroten Kristallen handelte es sich um den Wolframkomplex **36**. Das Metallacyclopropan **31b**, das auf der DC-Karte (Kieselgel, 15:1 CH_2Cl_2 / Diethylether) kurz oberhalb vom HCl-Addukt **36** lag, kristallisierte in Form oranger und beiger Kristalle aus. Aufgrund der geringen Menge an rubinroten Kristallen, konnten außer der Kristallstruktur keine spektroskopischen Daten des Komplexes **36** erhalten werden.

Dichlor-(h^5-cyclopentadienyl)-nitrosyl-[diphenyl-(trans-propenyl)-phosphin]-wolfram

(34)

Rubinrote Kristalle

Ausbeute: wenige, kleine Kristalle



36

Kristallstrukturdaten siehe **E**.

E Ergebnisse der Röntgenkristallstrukturanalyse

1 Vorbemerkung

Im Abschnitt E 4 sind Tabellen mit ausgewählten interatomaren Abständen, Winkeln und Torsionswinkeln mit den zugehörigen Standardabweichungen in Klammern aufgeführt. Die IPDS-Datensätze der vermessenen Kristalle, CIF-files (**C**rystallographic **I**nformation **F**ile), die mit SHELXL-97[68] erstellten LST-und RES-files der Strukturlösungen sowie die vollständigen Tabellen mit Lageparametern und isotropen thermischen Auslenkungsparametern, Tabellen mit allen auftretenden Winkeln und interatomaren Abständen, Tabellen mit anisotropen thermischen Auslenkungsparametern der nicht-Wasserstoffatome, Tabellen mit den Koordinaten und isotropen Auslenkungsparametern der Wasserstoffe und Tabellen mit allen berechneten Torsionswinkeln[2] sind auf einer Begleit-CD gespeichert.

2 Züchtung von Einkristallen durch die Diffusionsmethode und Handhabung der Kristalle

Die zur Bestimmung der verschiedenen Kristallstrukturen benötigten Einkristalle wurden bis auf die Kristalle von Komplex **11** (s. eigene Diplomarbeit [53]) durch die Diffusionsmethode erhalten. Dazu wurden die nach chromatographischer Reinigung erhaltenen Wolframkomplexe in CH_2Cl_2 gelöst, die Lösung in das zuvor ausgeheizte und mit Argon geflutete Kristallisationsrohr gegeben (Abb. 40) und mit n-Pentan vorsichtig überschichtet. Beim Überschichten wurde ständig Argon über den seitlichen Einlaß in das Kristallisationsrohr eingeleitet. Außerdem mußte darauf geachtet werden, daß an der Grenzschicht der beiden unterschiedlich polaren Flüssigkeiten die Durchmischung zu Beginn möglichst gering war. Für die Kristallisation wurde das verschlossene und mit Aluminiumfolie gegen Lichteinstrahlung geschützte Kristallisationsrohr bei RT solange an einem ruhigen

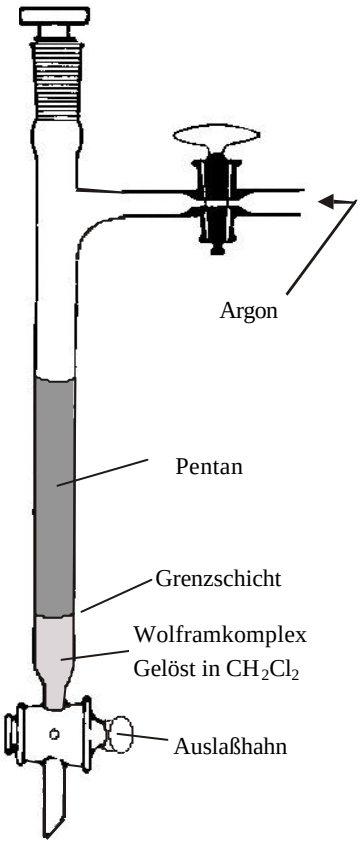


Abb. 40

[2] Alle Torsionswinkel wurden mit SHELXL-97 berechnet und entsprechen den Konventionen, definiert von F.H. Allen und P. Rogers, Acta Cryst., B25 (1969) 1326.

Platz stehengelassen (möglichst nicht in der Nähe von vibrierenden Pumpen), bis sich Kristalle gebildet hatten. Die Kristallbildung war meist nach zwei Tagen abgeschlossen, konnte aber auch, wie im Fall der Kristallisation von Komplex **33**, vier Tage dauern. Um zu vermeiden, daß sich nur verwachsene Konglomerate vieler kleiner Kristallite bildeten, bedurfte es bei der Auswahl der Kristallisationsbedingungen etwas Fingerspitzengefühl, weshalb hier nicht für jede Kristallisation die jeweiligen Bedingungen aufgelistet werden sollen. Die angegebene Faustregel dient nur zur Orientierung und kann auf die jeweils für die Kristallisation eingesetzte Menge des Wolframkomplexes umgerechnet werden. Bei geringen Stoffmengen (< 40 mg) wurden die Kristallisationsrohre mit einem Querschnitt von ca. 6.5 mm verwendet, da weniger Lösungsmittel benötigt wurde. Wichtig war auch, daß der untere Auslaßhahn (Abb. 40) nicht mit Baysilone-Paste (bayer-silicone), sondern mit K_aW_eS-Schliff-Fett gefettet wurde, da es sonst während der mehrtägigen Kristallisationsphase zu Undichtigkeiten des Auslaufhahns kommen konnte. Es hat sich gezeigt, daß das K_aW_eS-Fett auch nach mehreren Tagen nicht von Dichlormethan aufgelöst wurde.

Faustregel: 100 mg des zu kristallisierenden Wolframkomplexes wurden in
1.5 ml CH_2Cl_2 gelöst und mit
10 ml Pentan überschichtet.

Nach der Kristallisation wurden die Lösungsmittel (CH_2Cl_2, Pentan) über den Auslaßhahn vorsichtig abgelassen, wobei gleichzeitig Argon über den seitlichen Einlaß in das Kristallisationsrohr eingeleitet wurde. Nach mehrmaligem Waschen der an der Glaswand des Kristallisationsrohres haftenden Kristalle mit n-Pentan wurde mit der Membranpumpe Vakuum an das Kristallisationsrohr angelegt, um die restlichen, auf der Kristalloberfläche haftenden Lösungsmittelmoleküle zu entfernen. Anschließend wurde das Kristallisationsrohr belüftet, in die Waagrechte gebracht, die Kristalle mit einer langen Edelstahlkanüle vorsichtig von der Glaswand gelöst und über den oberen Schliff aus dem Kristallisationsrohr auf eine Petrischale geschüttet. Bei der Wolframverbindung **34** wurden bei der Kristallisation CH_2Cl_2-Moleküle in das Kristallgitter eingebaut, was dazu führte, daß beim Anlegen des Membranpumpenvakuums die Kristalle zum Teil zersprangen und die unterhalb der Lösungsmitteloberfläche noch transparent erscheinenden orangen Nadeln ihre Transparenz verloren. In einem solchen Fall wäre es also besser gewesen kein Vakuum anzulegen, da die in den Kristall eingebauten Lösungsmittelmoleküle unter Vakuumbedingungen aus ihrem Kristallverband gerissen werden, wodurch der Einkristall zerstört werden kann. Trotzdem

konnten in diesem Fall noch ein transparentes, gelboranges Bruchstück gefunden werden, das eine Bestimmung der Kristallstruktur ermöglichte.

Alle auf diese Weise erhaltenen Kristalle waren äußerst stabil und konnten problemlos an der Luft gehandhabt werden. Die in Abschnitt E 5 gezeigten Kristallphotos wurden entweder mit dem Mikroskop Olympus BH-2 oder dem Photoautomat WILD MPS 46/52 aufgenommen. Sie geben einen guten Eindruck von der bei der Kristallisation auftretenden Vielfalt der Formen und Intensität der Farben wieder.

Um für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle zu finden, wurden diese unter einem Stereomikroskop mit polarisiertem Licht durchstrahlt, wodurch festgestellt werden konnte, ob ein Einkristall frei von Verwachsungen, Einschlüssen, Rissen oder unsauberen Bruchkanten war, bzw. ob eine Verzwillingung vorlag. Die ausgewählten Kristalle sahen wie transparente, farbige Glasscherben aus, die das polarisiere Licht entweder passieren ließen oder, nach drehen der Kristalle, komplett auslöschten. Da nicht alle Verzwillingungen oder Verwachsungen mit polarisiertem Licht erkennbar sind, kam es auch vor, daß einige der nach den beschriebenen Kriterien ausgewählten Kristalle eine Verzwillingung zeigten. So war z. B. der Kristall der Verbindung **33** ein Achsenzwilling entlang [100]. Eine Verzwillingung bedeutet nicht automatisch, daß eine Kristallstruktur nicht gelöst werden kann, da man im einfachsten Fall den nach der Messung erhaltenen Datensatz wie den eines fehlerfreien Einkristalls behandeln kann. Möglicherweise kann das Gesetz der Verzwillingung auch herausgefunden werden, wodurch die Reflexe der Zwillingsindividuen getrennt integriert werden können, was meist zu einer erheblichen Verbesserung der Qualität der Strukturlösung führt. Außerdem kann es auch sein, daß die Kristallisation unter den verwendeten Bedingungen immer zu verzwillingten oder verwachsenen Kristallen führt, was in den chemischen und physikalischen Eigenschaften der kristallisierenden Substanz begründet ist.

Auch die Größe der Einkristalle spielt bei der Auswahl eine entscheidende Rolle, da mit zunehmender Kristallgröße auch die Wahrscheinlichkeit für Kristallbaufehler zunimmt. Aus diesem Grunde wurden, wenn mehrere Kristalle einer Verbindung für eine Messung geeignet erschienen, einer der kleineren in ein MARK-Röhrchen mit einem Außendurchmesser von 0.30 oder 0.20 mm gefüllt und das Glasröhrchen anschließend zugeschmolzen. Abb. 71 a) zeigt z. B. ein rautenförmiges Kristallplättchen, das eine Kantenlänge von nur 0.1 mm besitzt. Waren keine Kristalle geeigneter Größe vorhanden, so wurden Bruchstücke von größeren Kristallen verwendet, die man durch Zerdrücken oder Zerschneiden der großen Kristallgebilde erhielt.

3 Apparative Grundlagen der Datensammlung und verwendete Software für die Strukturermittlung, Datenbearbeitung sowie für die graphische Gestaltung der Kristallstrukturen

Die Vermessung aller Kristalle fand auf einem Diffraktometer mit Flächendetektor der Firma STOE & CIE GmbH (Darmstadt) statt. Bei diesem kurz als IPDS (**I**mage **P**late **D**iffraction **S**ystem) bezeichneten Gerät verwendet man als Röntgenstrahlung Mo K_α-Strahlung mit einer Wellenlänge von λ = 0.71073 Å, die mit Hilfe eines Graphitmonochromators von störender Strahlung anderer Wellenlängen befreit wird. Bei dem Detektorsystem handelt es sich um eine Bildplatte mit einer Eu^{2+}-dotierten Schicht aus BaClF, welche die durch Reflexion der Röntgenstrahlung an den Netzebenen (hkl) des Kristalls entstandenen Reflexe speichert. Die Reflexe können durch Abtasten mit einem Laserstrahl ausgelesen werden. Danach kann die auf der Bildplatte gespeicherte Information durch kurzes Belichten mit sichtbarem Licht wieder gelöscht werden, so daß die Platte für eine weitere Aufnahme bereit ist. Zur Bestimmung der Kristallstruktur des Komplexes **31a** wurden z. B. 240 Bildplatten aufgenommen. Bei einer Bestrahlungsdauer von 4.50 min pro Bild und einer Auslesedauer von 4.25 min pro Platte ergab sich insgesamt eine Meßdauer von 35 Stunden. Alle Messungen wurden bei einer Temperatur von 293 K (20 °C) durchgeführt. Die nach Abschluß der Messung erhaltenen Rohdatensätze wurden noch einer LP-Korrektur (L: Lorentzfaktor, P: Polarisationfaktor) unterzogen, bevor die Anordnung der Atome in der Elementarzelle und somit auch die Molekülstruktur der synthetisierten Wolframkomplexe bestimmt wurde. Mit dem Programm **SHELXS-97**[69] wurden zunächst, unter Verwendung der Direkten Methoden, die Startpunktlagen der W-, Cl- und P-Atome ermittelt. Mit den so gewonnenen Startpunklagen konnten dann mit Hilfe des Programms **SHELXL-97**[68] eine Verfeinerung des Strukturmodells durchgeführt werden. Die mathematische Methode, derer sich das Programm bei der Verfeinerung bedient ist die „Methode der kleinsten Fehlerquadrate“, auch „least-squares-Methode“ genannt. Alle nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, während die Positionen der Wasserstoffatome mit Hilfe des *Reitermodells* berechnet wurden. Bei keinem der Datensätze wurde eine Absorbtionskorrektur durchgeführt, da die Absorptionskoeffizienten μ in einer Größenordnung von 40–92 cm^{-1} lagen, also nie besonders groß waren. Auch auf eine Extinktionskorrektur konnte verzichtet werden. Wie schon unter E 1 erwähnt, lag im Falle des vermessenen Kristalls der Verbindung **33** eine Verzwillingung vor. Unter Verwendung der IPDS-Software **TWIN**[70] der Firma Stoe konnte das Gesetz der Verzwillingung herausgefunden und die Reflexe der beiden Zwillingsindividuen getrennt voneinander integriert werden, wodurch nach der Verfeinerung

mit SHELXL-97 ein erheblich verbesserter wR_2-Wert resultierte.

Die Qualität der Strukturlösungen wird durch Zuverlässigkeitsfaktoren wie $\mathbf{R_1}$, $\mathbf{wR_2}$ und **GooF** („goodness of fit“) beurteilt, wobei die Struktur dann als akzeptabel gelöst betrachtet wird, wenn der wR_2-Wert kleiner 0.15 ist, der R_1-Wert kleiner 0.05 beträgt und der GooF einen Wert von ungefähr 1 annimmt. Außerdem sollte noch auf den Flack-Parameter (nur bei Strukturen, die nicht zentrosymmetrisch sind), die Höhe der Restelektronendichte, die Größe der anisotropen thermischen Auslenkungsparameter und die Standardabweichung der Atomparameter geachtet werden. Am wichtigsten ist natürlich, daß die erhaltene Strukturlösung auch chemisch einen Sinn ergibt, d. h. die zwischen den Atomen im Kristallgitter auftretenden interatomaren Abstände und Winkel kristallographisch sinnvoll sind. Die Definitionen für R_1, wR_2 und GooF lauten:

$$\mathbf{R_1} = \frac{\sum_{hkl} \Delta_1}{\sum_{hkl} |F_o|} = \frac{\sum_{hkl} \left| |F_o| - |F_o| \right|}{\sum_{hkl} |F_o|}$$

$$\mathbf{wR_2} = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w \cdot \Delta_2^2}{\sum_{hkl} w \cdot \left(F_o^2\right)^2}} = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w \cdot \left(F_o^2 - F_c^2\right)}{\sum_{hkl} w \cdot \left(F_o^2\right)^2}}$$

$$\mathbf{GooF}\ \text{(Goodness of fit)} = S = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w \cdot \Delta_2^2}{m - n}}$$

$$w = \frac{k}{ó^2(F_o) + g \cdot F_o^2}$$

mit:

R_1	= konventioneller R-Wert
wR_2	= mit w gewichteter R-Wert
w	= Wichtungsfaktor
F_o	= gemessener Strukturfaktor
F_c	= berechneter Strukturfaktor
k, g	= zu verfeinernde Parameter
$\sigma(F_o)$	= Standardabweichung von F_o
$\sigma^2(F_o)$	= Varianz
S	= Goodness of fit
m	= Anzahl der Reflexe
n	= Anzahl der Parameter

Die graphische Darstellung der Molekülstrukturen erfolgte mit dem Programm **ORTEP-3 for Windows v1.05**[71]. Des weiteren konnten mit dem Programm **ATOMS Version 5.0.6**[72] die Molekülstrukturen direkt in das für die Darstellung mit **ISIS™/DRAW 2.2.1**[73] benötigte Format umgewandelt werden, was die Erstellung der für die Doktorarbeit benötigten Formelbilder erheblich vereinfachte. Die auf der Begleit-CD gespeicherten Tabellen wurden aus den CIF-Files mit Hilfe des Programms **CIFTAB- Release 97-2**[74] erstellt.

4 Kristallstrukturdaten

4.1 Bicyclische Diwolframkomplexe

4.1.1 Allgemeine Beschreibung dieses Strukturtyps

Die Komplexe **25**, **26** und **11**[53] (Abb. 44, 43,und 42) besitzen alle dasselbe, in Abb. 41 gezeigte Bauprinzip. Das bicyclische Grundgerüst ist ein 3-Phospha-1,6-diwolframa-bicyclo[3,1,0]hex-4-en, bei dem die beiden Wolframatome W1 und W2 im kleineren Dreiring durch eine Metall-Metall-Einfachbindung verbunden sind. Schneidet man wie in Abb. 41 den Bicyclus entlang der gedachten Trennlinie in zwei Hälften, so kann man leicht die beiden Vinylidene erkennen, aus denen das Molekül aufgebaut wurde, nur, daß an W2 ein CO-Ligand fehlt. Bei den sich an W1 befindenden Carbonylliganden der Komplexe **26**, **25** und **11** handelt es sich immer um unverbrückte, terminale CO-Liganden, was eindeutig durch die Lage der CO-Signale in den zugehörigen IR-Spektren (KBr) mit jeweils 1909 cm^{-1}, 1893 cm^{-1} und 1898 cm^{-1} untermauert wird. Die η^5-gebundenen Cyclopentadienylringe an W1 (C1–C5) und an W2 (C6–C10) stehen immer in *trans*-Position zueinander. Zwischen den Atomen C12 und C13 sowie C14 und C15 befinden sich Doppelbindungen. Beim Elektronenzählen kommt man für W1 auf achtzehn d-Elektronen und für W2 zunächst nur auf siebzehn. Bei genauerer Betrachtung wird jedoch deutlich, daß im Fünfring des Bicyclus ein vierfach koordiniertes P-Atom (P1) liegt, welches formal eine positive Ladung trägt. Um die Elektroneutralitätsbedingung zu erfüllen, muß noch eine negative Ladung vorhanden sein. Da bei den Kristallstrukturen der Komplexe **11**, **25** und **26** jedoch nie ein negativ geladenes Gegenion gefunden wurde, wird dem W2-Atom eine negative Ladung zugesprochen, wodurch die 18-Elektronen-Regel wieder erfüllt wird. Die folgende Tabelle erläutert die Bedeutungen für die in Abb. 41 angegebenen Reste R und R'.

Abb. 41:

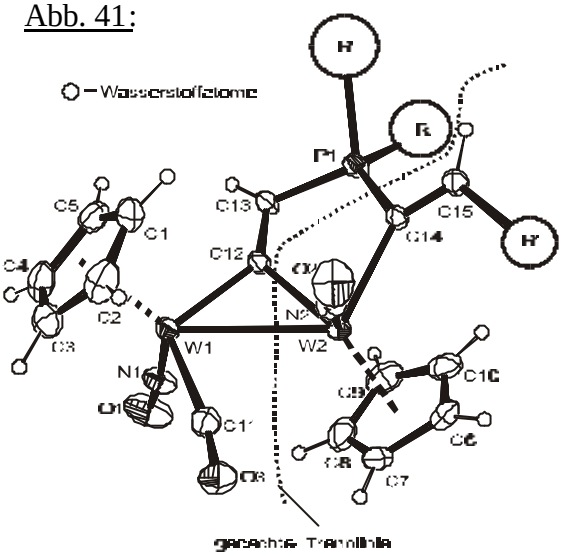
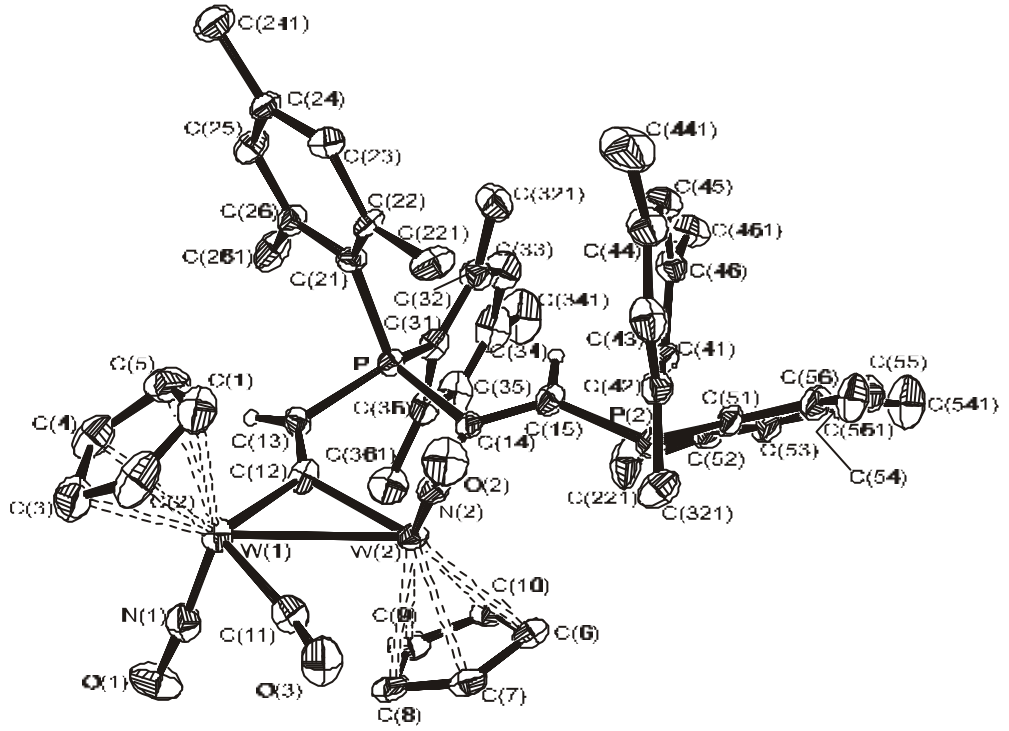


Tabelle 10:

Bicyclus	R	R'
11	Mes	$P(Mes)_2$
25	Ph	H
26	Ph	$P(Ph)_2$

Bei den Komplexen **11** und **26** kommt mit R' [$P(Ph)_2$ und $P(Mes)_2$] neben dem im bicyclischen Fünfring sitzenden vierfach koordinierten P-Atomen jeweils noch ein zweites, diesmal jedoch dreifach koordiniertes P-Atom hinzu. Die P-Atome sind in beiden Fällen *trans*-ständig, was durch die in den ^{31}P-NMR-Spektren auftretenden $^{3}J_{P-P}$-Kopplungen (ca. 64 Hz) bestätigt wird. Die entsprechenden Isomere mit P-Atomen in *cis*-Stellung zueinander wurden nie beobachtet.

Abb. 42:



4.1.2 Röntgenkristallstrukturanalyse von Komplex **26**

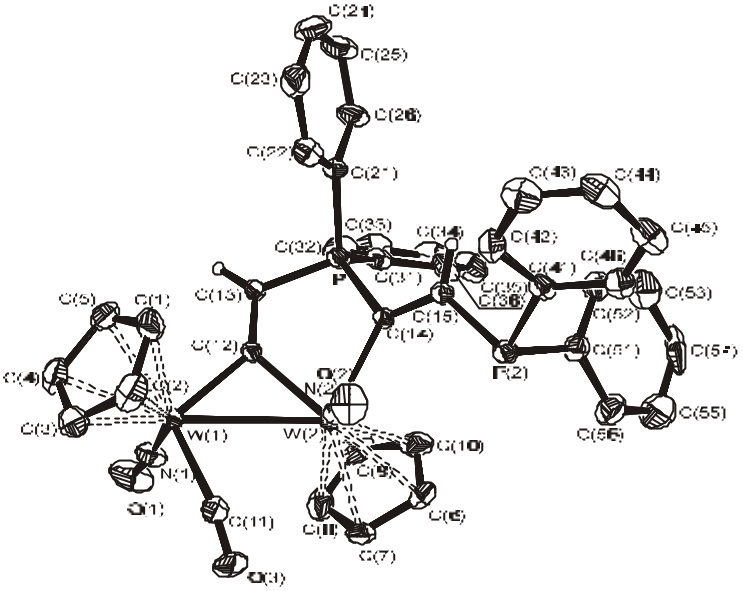


Abb. 43: Molekülstruktur (Ortep-Plot) von Komplex **26** einschließlich Benennung aller nicht-Wasserstoffatome. Die anisotropen thermischen Auslenkungsparameter sind durch Ellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% dargestellt. Die Protonen an Phenyl- und Cp-Ringen wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Die Positionen der H-Atome wurden mit Hilfe des Reitermodells verfeinert.

Tabelle 11: Kristallographische Daten von $C_{39}H_{32}N_2O_3P_2W_2$ 26

Kristalldimensionen	0.15 mm × 0.23 mm × 0.50 mm
Molekulargewicht	1006.349 g/mol
Farbe	Rubinrot, transparent
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$ (Nr. 14)
Gitterkonstanten	a = 12.795(1)Å
	b = 19.210(2)Å, b = 93.42(1)°
	c = 14.483(1)Å
Volumen der EZ	3553.27 Å^3
Formeleinheiten pro EZ	Z = 4
Röntgenographische Dichte (berechnet)	1.881 g/cm^3
Linearer Absorptionskoeffizient	66.0 cm^{-1}
Diffraktometer	IPDS (STOE)
Strahlungsquelle	Mo Kα (λ = 0.71073 Å)
Monochromator	Graphit
Meßbereich	8.1° ≤ 2θ ≤ 52.1°
	–15 ≤ h ≤ 15, –23 ≤ k ≤ 23,
	–17 ≤ l ≤ 17
Gemessene Reflexe	25486
Unabhängige Reflexe	6532
R_{int}	0.0539
Unabhängige Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$	5456
Temperatur	293 K
Parameter	433
wR_2	0.1129
R_1	0.0512
$R_1[F_o > 4\sigma(F_o)]$	0.0440
Max and min in $\Delta\sigma$(e·Å^{-3})	3.33
	–4.18

Röntgenkristallstrukturanalyse von Komplex **25**

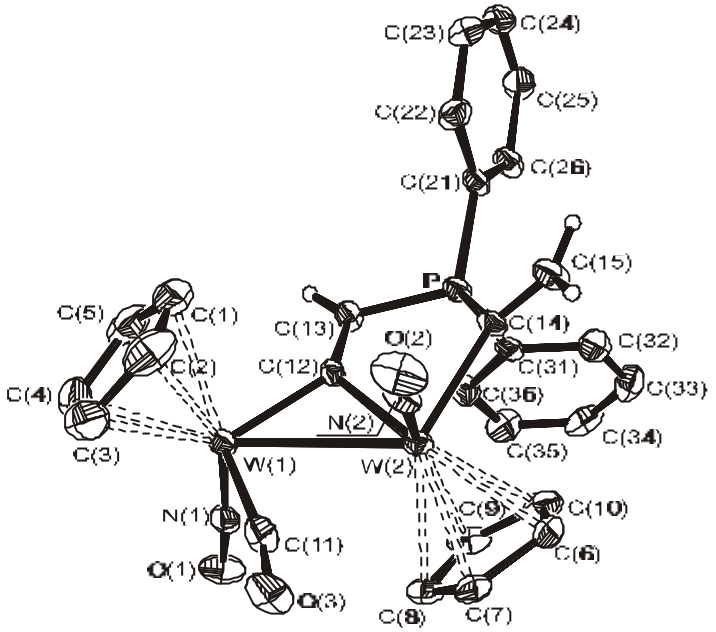


Abb. 44: Molekülstruktur (Ortep-Plot) von Komplex **25** einschließlich Benennung aller nicht-Wasserstoffatome. Die anisotropen thermischen Auslenkungsparameter sind durch Ellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% dargestellt. Protonen an Phenyl- und Cp-Ringen wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Die Positionen der H-Atome wurden mit Hilfe des Reitermodells verfeinert.

Tabelle 12: Kristallographische Daten von $C_{27}H_{23}N_2O_3PW_2$ 25

Kristalldimensionen	0.31 mm × 0.15 mm × 0.39 mm
Molekulargewicht	822.170 g/mol
Farbe	Rubinrot, transparent
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)
Gitterkonstanten	a = 12.023(1)Å
	b = 9.761(1)Å, b = 93.25(1)°
	c = 21.661(2)Å
Volumen der EZ	2537.85 Å^3
Formeleinheiten pro EZ	Z = 4
Röntgenographische Dichte (berechnet)	2.152 g/cm^3
Linearer Absorptionskoeffizient	91.5 cm^{-1}
Diffraktometer	IPDS (STOE)
Strahlungsquelle	Mo Kα (λ = 0.71073 Å)
Monochromator	Graphit
Meßbereich	$8.1° \leq 2\theta \leq 52.1°$
	$-14 \leq h \leq 14$, $-11 \leq k \leq 11$,
	$-26 \leq l \leq 26$
Gemessene Reflexe	18533
Unabhängige Reflexe	4703
R_{int}	0.0600
Unabhängige Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$	4103
Temperatur	293 K
Parameter	316
wR_2	0.1268
R_1	0.0554
$R_1[F_o > 4\sigma(F_o)]$	0.0503
Max and min in $\Delta\sigma$(e·Å^{-3})	3.13
	–4.83

4.1.3 Ausgewählte geometrische Daten der Komplexe **26**, **25** und **11**[53]

Abb. 45:

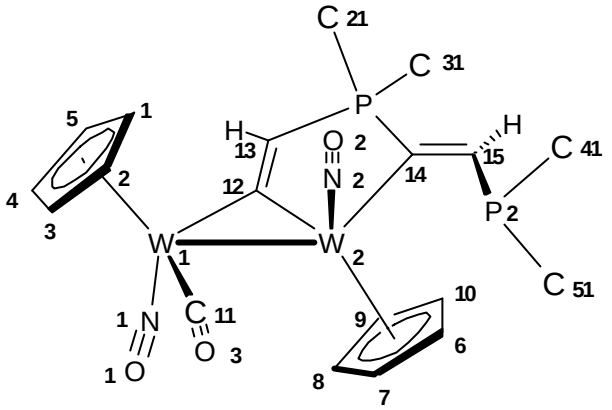


Tabelle 13: Charakteristische Winkel [°] und interatomare Abstände [Å] der Komplexe **26**, **25** und **11**

Abstände	**26**	**25**	**11**
W(1) – W(2)	3.003(1)	3.010(1)	2.995(1)
W(1) – N(1)	1.795(7)	1.783(8)	1.765(9)
W(1) – C(11)	2.000(8)	1.984(10)	2.005(11)
W(1) – C(12)	2.098(7)	2.100(8)	2.095(9)
N(1) – O(1)	1.196(9)	1.235(10)	1.237(11)
C(11) – O(3)	1.132(9)	1.163(12)	1.135(13)
W(2) – N(2)	1.777(6)	1.814(7)	1.783(8)
W(2) – C(12)	2.068(6)	2.102(8)	2.076(9)
W(2) – C(14)	2.199(6)	2.211(7)	2.230(9)
N(2) – O(2)	1.213(8)	1.177(10)	1.212(10)
P – C(13)	1.754(7)	1.767(9)	1.778(9)
P – C(14)	1.796(6)	1.786(9)	1.819(9)
P – C(21)	1.808(7)	1.809(8)	1.835(9)
P – C(31)	1.812(7)	1.801(8)	1.832(9)
P(2) – C(15)	1.826(7)	–	1.818(10)
P(2) – C(41)	1.845(8)	–	1.854(9)
P(2) – C(51)	1.830(8)	–	1.863(11)
C(12) – C(13)	1.337(9)	1.313(11)	1.338(13)
C(14) – C(15)	1.349(10)	1.318(13)	1.364(13)

Winkel			
W(1) – W(2) – C(12)	44.3(2)	44.2(2)	44.4(3)
W(1) – C(12) – W(2)	92.3(2)	91.5(3)	91.8(4)
W(2) – W(1) – C(12)	43.5(2)	44.3(2)	43.9(3)
W(2) – W(1) – N(1)	102.1(3)	98.5(3)	100.7(3)
W(2) – W(1) – C(11)	66.0(3)	63.6(3)	64.3(3)
W(1) – W(2) – N(2)	89.5(2)	91.4(3)	88.2(3)
W(1) – N(1) – O(1)	173.8(6)	176.4(8)	175.9(9)
W(1) – C(11) – O(3)	170.1(8)	168.4(9)	169.3(10)
W(1) – C(12) – C(13)	136.5(5)	130.6(6)	136.9(7)
W(2) – N(2) – O(2)	173.8(6)	171.9(9)	172.7(8)
W(2) – C(14) – P	112.2(3)	111.1(4)	114.6(4)
W(2) – C(14) – C(15)	130.5(5)	128.5(6)	132.3(7)
W(2) – C(12) – C(13)	131.2(5)	130.6(6)	131.2(7)
P(2) – C(15) – C(14)	123.0(5)	–	127.8(8)
P – C(14) – C(15)	117.1(5)	120.2(6)	113.1(7)
P – C(13) – C(12)	110.1(5)	110.5(7)	110.3(7)
N(1) – W(1) – C(12)	97.4(3)	96.4(3)	97.6(4)
N(1) – W(1) – C(11)	94.2(3)	91.8(4)	94.6(4)
N(2) – W(2) – C(14)	84.4(3)	90.1(3)	93.3(3)
N(2) – W(2) – C(12)	104.3(3)	106.1(3)	107.2(3)
C(14) – W(2) – C(12)	76.9(3)	75.7(3)	77.6(3)
C(14) – P – C(13)	102.4(3)	100.3(4)	101.5(4)
C(12) – W(1) – C(11)	109.5(3)	107.9(4)	108.2(4)
C(15) – P(2) – C(41)	100.3(3)	–	94.7(4)
C(15) – P(2) – C(51)	97.7.3	–	105.4(5)
C(41) – P(2) – C(51)	101.2(4)	–	108.1(5)
C(21) – P – C(13)	107.2(3)	113.5(4)	98.2(4)
C(21) – P – C(14)	115.5(3)	116.2(4)	121.9(4)
C(21) – P – C(31)	107.9(3)	105.4(4)	106.8(5)
C(31) – P – C(13)	114.6(4)	111.7(4)	121.7(5)
C(31) – P – C(14)	109.4(3)	110.0(4)	107.6(4)

Tabelle 14: Charakteristische Diederwinkel [°] vom Komplexe **26**, **25** und **11**[53]

	26	**25**	**11**
'C11'...'W1'...'C12'...'W2'	–2.6(4)	–1.7(4)	–0.1(4)
'C12'...'W1'...'W2'...'C14'	27.7(3)	21.1(4)	24.3(4)
'W1'...'C12'...'C13'...'P'	164.3(4)	179.4(6)	148.4(7)
'W2'...'C14'...'P'...'C13'	23.5(4)	34.3(4)	–7.5(5)
'C12'...'C13'...'P'...'C14'	–8.6(6)	–19.9(7)	18.6(8)
'C13'...'C12'...'W2'...'C14'	23.6(6)	21.9(8)	19.3(9)
'W2'...'C12'...'C13'...'P'	–13.4(8)	–4.6(10)	–28.1(11)
'W1'...'W2'...'C14'...'P'	–42.8(3)	–44.6(4)	–19.3(5)
'W2'...'C14'...'C15'...'P2'	13.7(9)	–	–6.5(14)
'C13'...'P'...'C14'...'C15'	–152.5(5)	–140.2(8)	169.0(7)
'C21'...'P'...'C13'...'C12'	–130.5(5)	–144.5(6)	–106.5(7)
'C12'...'C13'...'P'...'C31'	109.8(5)	96.6(6)	137.9(7)
'C14'...'C15'...'P2'...'C41'	–149.8(6)	–	–96.3(9)
'C14'...'C15'...'P2'...'C51'	107.3(6)	–	153.5(8)

4.2 Metallacyclopropane

4.2.1 Allgemeine Beschreibung dieses Strukturtyps

Die in Abb. 48 bis 52 dargestellten Molekülstrukturen besitzen alle das in Abb. 46 gezeigte Grundgerüst. Bei diesem ist an das W-Atom ein Cyclopentadienylring (C1–C5), eine terminale Nitrosylgruppe, ein terminales Chloratom sowie ein Phosphinovinylligand, der einen gespannten Dreiring ausbildet, gebunden. Das Chloratom liegt immer zwischen dem Nitrosylliganden und dem P-Atom, d.h. ein sich zum vierbindigen P-Atom in *trans*-Position befindliches Cl-Atom konnte nie beobachtet werden. Dies spricht für den unter B 3.6 diskutierten Mechanismus für die Bildung der Metallacyclopropane. Mit der folgenden Tabelle soll ein Überblick über die bei den synthetisierten Komplexen auftretenden Kombinationen der Reste R und R' sowie über die Stellung der an der Doppelbindung (C6=C7)befindlichen Reste R bezüglich des W-Atoms gegeben werden.

Abb. 46:

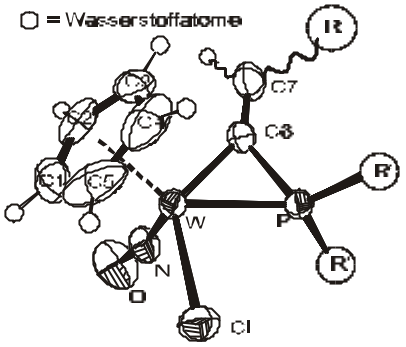


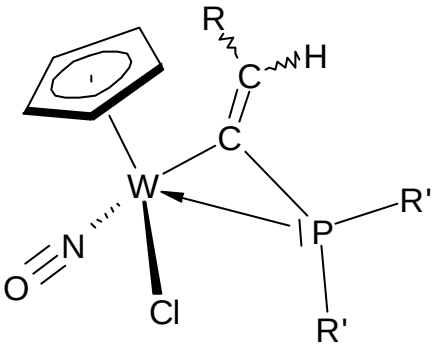
Tabelle 15:

Metalla-cyclopropan	R	R'	Position von R in bezug auf das W-Atoms
31a	H	Ph	–
31b	Me	Ph	(*E*)
31c	Ph	Ph	(*Z*)
33	H	*tert*-Bu	–
23	$P(Ph)_2$	Ph	(*E*)

Am auffälligsten an diesen metallacyclischen Systemen sind die langen W–P-Bindungen (s. Tab. 21) einerseits und die kurzen W–C(6) und P–C(6)-Bindungen auf der anderen Seite, was darauf hindeutet, daß Komplex **A** (Abb. 47) die bevorzugte Struktur im Kristallinen Zustand ist. Ähnliche Bindungslängen wurden auch in zweikernigen Komplexen gefunden[58,59,75a–b]. Die P–C(6)-Atomabstände der Komplexe **31b, c**, **33** und **23** liegen in einem Bereich von 1.75 bis 1.76 Å und besitzen somit eine Bindungsordnung größer als eins, was auch eine alternative Sichtweise des Liganden als Ph_2P=C=CHR-Einheit [54g,75c–d]

nahelegt. Der durchschnittliche W–P–C(6)-Winkel (58.9°) der in Tab. 21 aufgelisteten Komplexe, der P–W–C(6)-Winkel (44.4°) und der P–C(6)–W-Winkel (76.6°) zeigen eine signifikante Deformation der formal dreigliedrigen, heterocyclischen Struktur, was ebenfalls die Struktur **A** unterstützt. Der kleine N–W–C(6)-Winkel führt gleichzeitig zu einer Aufweitung des N–W–Cl-Winkels auf einen Wert von 95.9° im Durchschnitt. Anhand der Diederwinkel in Tab. 22 wird deutlich, daß die Atome Cl und C(7) der Komplexe **31a**, **31b** und **23** in der durch den Metallacyclopropanring W–P–C(6) aufgespannten Ebene liegen. Bei den Komplexen **31c** und **33** weichen die Torsionswinkel 'Cl'...'W'...'C6'...'P' und 'Cl'...'W'...'P'...'C(6)' [**31c**: −18.5(4)° und 166.1(3)°; **33**: 10.7(4)° und −171.7(3)°] deutlicher von 0° bzw. 180°ab. Aufgrund der sp^2-Hybridisierung des C(7) liegen auch die Atome C(31) der Komplexe **31c** und **33** und P(2) von Komplex **23** in dieser Ebene. Der sich beim Komplex **31c** an C(7) befindende Phenylring ist fast koplanar zum Metallacyclopropanring.

Abb. 47:



A

4.2.2 Röntgenkristallstrukturanalyse von Komplex **31a**

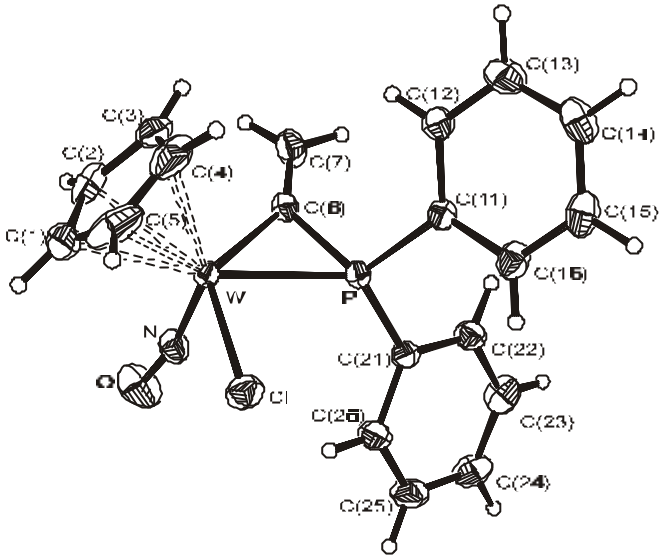


Abb. 48: Molekülstruktur (Ortep-Plot) von Komplex **31a** einschließlich Benennung aller nicht-Wasserstoffatome. Die anisotropen thermischen Auslenkungsparameter sind durch Ellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% dargestellt. Die Positionen der H-Atome wurden mit Hilfe des Reitermodells verfeinert.

Tabelle 16: Kristallographische Daten von $C_{19}H_{17}NOPClW$ 31a

Kristalldimensionen	0.31 mm × 0.15 mm × 0.27 mm
Molekulargewicht	525.630 g/mol
Farbe	Orange, transparent
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	Pbca (Nr. 61)
Gitterkonstanten	a = 15.144(1)Å
	b = 15.281(1)Å
	c = 16.010(2)Å
Volumen der EZ	3704.84 $Å^3$
Formeleinheiten pro EZ	Z = 8
Röntgenographische Dichte (berechnet)	1.885 g/cm^3
Linearer Absorptionskoeffizient	64.7 cm^{-1}
Diffraktometer	IPDS (STOE)
Strahlungsquelle	Mo Kα (λ = 0.71073 Å)
Monochromator	Graphit
Meßbereich	$9.5° \leq 2\theta \leq 56.3°$
	$-19 \leq h \leq 18$, $-19 \leq k \leq 20$,
	$-21 \leq l \leq 21$
Gemessene Reflexe	34172
Unabhängige Reflexe	4452
R_{int}	0.102
Unabhängige Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$	3103
Temperatur	293 K
Parameter	217
wR_2	0.0685
R_1	0.0508
$R_1[F_o > 4\sigma(F_o)]$	0.0292
Max and min in $\Delta\sigma(e \cdot Å^{-3})$	1.59
	–1.57

4.2.3 Röntgenkristallstrukturanalyse von Komplex **31b**

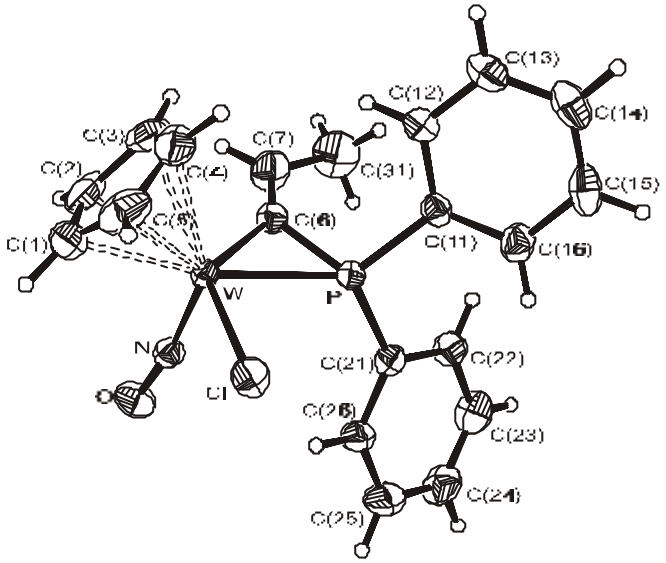


Abb. 49: Molekülstruktur (Ortep-Plot) von Komplex **31b** einschließlich Benennung aller nicht-Wasserstoffatome. Die anisotropen thermischen Auslenkungsparameter sind durch Ellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% dargestellt. Die Positionen der H-Atome wurden mit Hilfe des Reitermodells verfeinert.

Tabelle 17: Kristallographische Daten von $C_{20}H_{19}NOPClW$ 31b

Kristalldimensionen	0.35 mm × 0.27 mm × 0.34 mm
Molekulargewicht	539.657 g/mol
Farbe	Orange, transparent
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$ (Nr. 14)
Gitterkonstanten	a = 15.157(1)Å
	b = 7.850(1)Å, b = 110.32 (1)°
	c = 17.645(1)Å
Volumen der EZ	1968.87 Å^3
Formeleinheiten pro EZ	Z = 4
Röntgenographische Dichte (berechnet)	1.821 g/cm^3
Linearer Absorptionskoeffizient	60.9 cm^{-1}
Diffraktometer	IPDS (STOE)
Strahlungsquelle	Mo Kα (λ = 0.71073 Å)
Monochromator	Graphite
Meßbereich	$9.5° \leq 2\theta \leq 56.3°$
	$-19 \leq h \leq 19$, $-10 \leq k \leq 10$,
	$-23 \leq l \leq 23$
Gemessene Reflexe	17792
Unabhängige Reflexe	4715
R_{int}	0.0785
Unabhängige Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$	3988
Temperatur	293 K
Parameter	226
wR_2	0.0979
R_1	0.0468
$R_1[F_o > 4\sigma(F_o)]$	0.0387
Max and min in $\Delta\sigma$(e·Å^{-3})	3.24
	−1.98

4.2.4 Röntgenkristallstrukturanalyse von Komplex **31c**

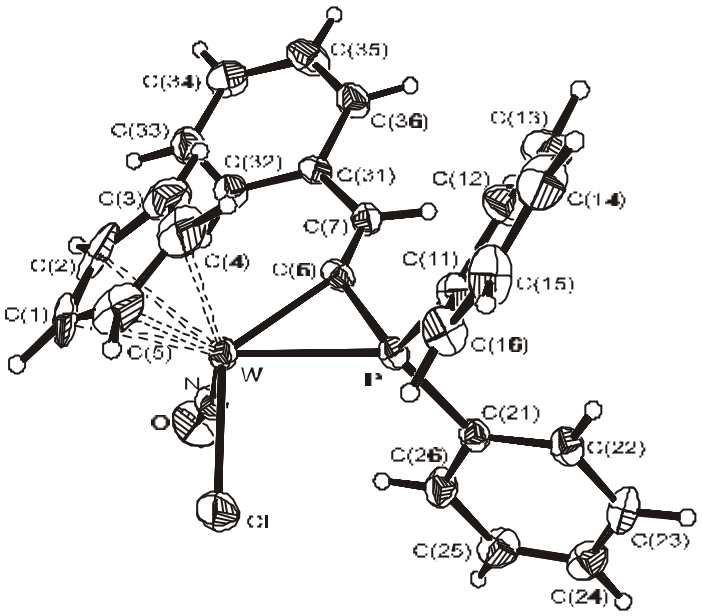


Abb. 50: Molekülstruktur (Ortep-Plot) von Komplex **31c** einschließlich Benennung aller nicht-Wasserstoffatome. Die anisotropen thermischen Auslenkungsparameter sind durch Ellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% dargestellt. Die Positionen der H-Atome wurden mit Hilfe des Reitermodells verfeinert.

Tabelle 18: Kristallographische Daten von $C_{25}H_{21}NOPClW$ 31c

Kristalldimensionen	0.35 mm × 0.46 mm × 0.42 mm
Molekulargewicht	601.729
Farbe	Orangerot, transparent
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	*Cc* (Nr. 15)
Gitterkonstanten	a = 17.123(3)Å
	b = 9.713(2)Å, b = 116.84(3)°
	c = 15.258(3)Å
Volumen der EZ	2264.09 Å^3
Formeleinheiten pro EZ	Z = 4
Röntgenographische Dichte (berechnet)	1.765 g/cm^3
Linearer Absorptionskoeffizient	53.1 cm^{-1}
Diffraktometer	IPDS (STOE)
Strahlungsquelle	Mo Kα (λ = 0.71073 Å)
Monochromator	Graphite
Meßbereich	8.1° ≤ 2θ ≤ 52.1°
	$-20 \le h \le 20$, $-11 \le k \le 11$,
	$-18 \le l \le 18$
Gemessene Reflexe	8294
Unabhängige Reflexe	3921
R_{int}	0.069
Unabhängige Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$	3731
Temperatur	293 K
Parameter	268
wR_2	0.0898
R_1	0.0361
$R_1[F_o > 4\sigma(F_o)]$	0.0347
Max and min in $\Delta\sigma$(e·Å^{-3})	2.30
	–3.04

4.2.5 Röntgenkristallstrukturanalyse von Komplex **33**

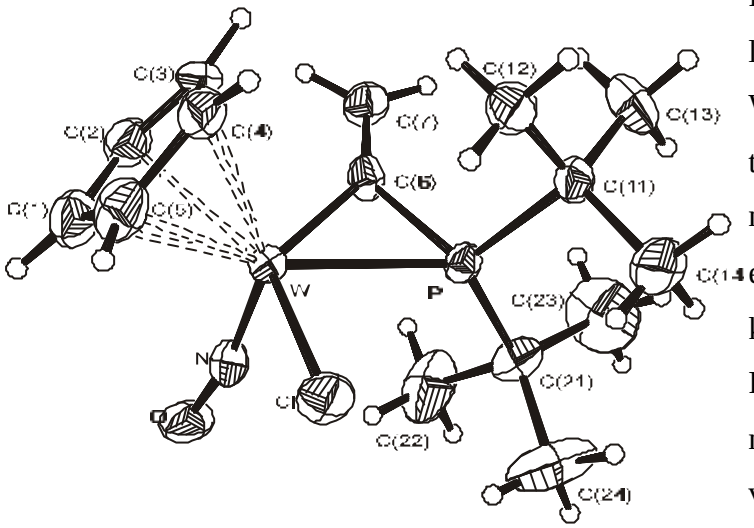


Abb. 51: Molekülstruktur (Ortep-Plot) von Komplex **33** einschließlich Benennung aller nicht-Wasserstoffatome. Die anisotropen thermischen Auslenkungsparameter sind durch Ellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% dargestellt. Die Positionen der H-Atome wurden mit Hilfe des Reitermodells verfeinert.

Tabelle 19: Kristallographische Daten von $C_{15}H_{25}NOPClW$ 33

	(Axenzwilling entlang [100])
Kristalldimensionen	0.08 mm × 0.08 mm × 0.23 mm
Molekulargewicht	485.648 g/mol
Farbe	Gelb, transparent
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)
Gitterkonstanten	a = 13.138(3)Å
	b = 12.995(3)Å, b = 91.61(3)°
	c = 10.420(2)Å
Volumen der EZ	1778.29 $Å^3$
Formeleinheiten pro EZ	Z = 4
Röntgenographische Dichte (berechnet)	1.814 g/cm^3
Linearer Absorptionskoeffizient	67.3 cm^{-1}
Diffraktometer	IPDS (STOE)
Strahlungsquelle	Mo Kα (λ = 0.71073 Å)
Monochromator	Graphit
Meßbereich	$8.1° \leq 2\theta \leq 52.1°$
	$-14 \leq h \leq 14$, $-14 \leq k \leq 14$,
	$-12 \leq l \leq 12$
Gemessene Reflexe	5659
Unabhängige Reflexe	1817
R_{int}	0.0676
Unabhängige Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$	1448
Temperatur	293 K
Parameter	181
wR_2	0.0688
R_1	0.0383
$R_1[F_o > 4\sigma(F_o)]$	0.0274
Max and min in $\Delta\sigma(e \cdot Å^{-3})$	0.62
	-0.73

4.2.6 Röntgenkristallstrukturanalyse von Komplex **23**

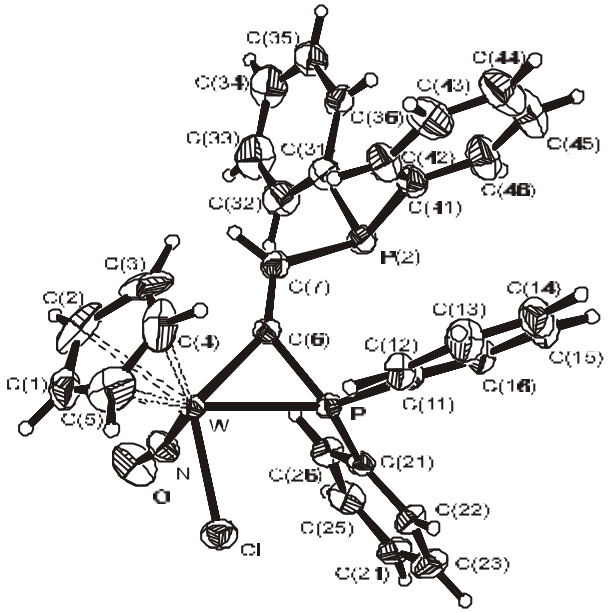


Abb. 52: Molekülstruktur (Ortep-Plot) von Komplex **23** einschließlich Benennung aller nicht-Wasserstoffatome. Die anisotropen thermischen Auslenkungsparameter sind durch Ellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% dargestellt. Die Positionen der H-Atome wurden mit Hilfe des Reitermodells verfeinert.

Tabelle 20: Kristallographische Daten von $C_{31}H_{26}NOPClW$ 23

Kristalldimensionen	0.39 mm × 0.46 mm × 0.58 mm
Molekulargewicht	709.809 g/mol
Farbe	Orange, transparent
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	*Pc* (Nr. 7)
Gitterkonstanten	*a* = 7.712(1)Å
	b = 11.940(1)Å, 93.20(1)°
	c = 15.365(2)Å
Volumen der EZ	1412.69 $Å^3$
Formeleinheiten pro EZ	Z = 2
Röntgenographische Dichte (berechnet)	1.669 g/cm^3
Linearer Absorptionskoeffizient	43.2 cm^{-1}
Diffraktometer	IPDS (STOE)
Strahlungsquelle	Mo Kα (λ = 0.71073 Å)
Monochromator	Graphit
Meßbereich	$9.5° \leq 2\theta \leq 56.3°$
	$-9 \leq h \leq 9$, $-15 \leq k \leq 15$,
	$-20 \leq l \leq 20$
Gemessene Reflexe	12526
Unabhängige Reflexe	6139
R_{int}	0.0528
Unabhängige Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$	5753
Temperatur	293K
Parameter	334
wR_2	0.0843
R_1	0.0343
$R_1[F_o > 4\sigma(F_o)]$	0.0316
Max and min in $\Delta\sigma(e \cdot Å^{-3})$	1.92
	–2.25

4.2.7 Ausgewählte geometrische Daten der Metallacyclopropane

Tabelle 21: Charakteristische Winkel [°] und interatomare Abstände [Å] der Metallacyclopropane

Abstände	**31a**	**31b**	**31c**	**33**	**23**
W – P	2.437(1)	2.448(1)	2.434(2)	2.467(2)	2.448(2)
W – C(6)	2.171(5)	2.139(5)	2.178(7)	2.142(8)	2.139(6)
P – C(6)	1.771(5)	1.755(6)	1.760(9)	1.760(7)	1.754(11)
W – N	1.774(4)	1.778(5)	1.774(8)	1.766(7)	1.785(6)
N – O	1.223(5)	1.201(7)	1.237(11)	1.216(9)	1.193(9)
W – Cl	2.455(1)	2.444(2)	2.440 (2)	2.437(2)	2.443(2)
C(6) – (C7)	1.312(8)	1.325(9)	1.328(11)	1.327(11)	1.341(10)
P – C(11)	1.813(4)	1.809(6)	1.808(9)	1.907(8)	1.819(5)
P – C(21)	1.807(4)	1.815(6)	1.820(8)	1.864(11)	1.802(5)
C(7) – C(31)	–	1.487(12)	1.448(13)	–	–
C(7) – P	–	–	–	–	1.835(7)
Bereich W – C(Cp)	2.298(6)–2.366(6)	2.282(6)–2.379(7)	2.289(11)–2.365(11)	2.307(10)–2.421(11)	2.308(11)–2.351(9)
Winkel					
P – W – C(6)	44.8(1)	44.4(2)	44.4(2)	44.2(2)	44.3(3)
P – C(6) – W	75.6(2)	77.2 (2)	75.5(3)	77.7(3)	77.2(3)
C(6) – P –W	59.6(2)	58.4(2)	60.0(3)	58.1(3)	58.5(2)
N – W – Cl	95.7(2)	94.6(1)	94.0(3)	98.0(3)	97.1(2)
C(6) – W – Cl	130.8(1)	131.6(2)	130.7(2)	129.6(2)	130.8(3)
C(6) – W – N	91.8(2)	91.0(2)	87.2(3)	95.1(3)	89.6(3)
W – P – C(11)	122.5(2)	124.7(2)	120.1(3)	119.3(3)	122.0(2)
W – P – C(21)	124.7(2)	122.3(2)	127.2(3)	124.1(4)	124.3(2)
W – N – O	168.2(4)	170.7(4)	170.5(8)	165.0(7)	168.9(8)
W – C(6) – C(7)	148.7(4)	147.8(5)	149.1(7)	145.2(7)	147.6(7)
P – C (6) – C(7)	135.2(4)	134.9(5)	134.8(7)	136.8(7)	134.9(7)
C(6) – C(7) – C(31)	–	126.6(8)	128.8(9)	–	–
C(6) – C(7) – P	–	–	–	–	122.0(7)
C(6) – P – C (11)	111.7(2)	113.2(3)	113.1(4)	111.1(4)	113.7(3)

C(6) – P – C(21)	118.2(2)	116.4(3)	116.8(4)	114.2(4)	117.2(3)
C(11) – P – C(21)	109.4(2)	110.1(3)	109.2 (4)	114.5(5)	110.3(3)

Tabelle 22: Charakteristische Diederwinkel [°] der Metallacyclopropane

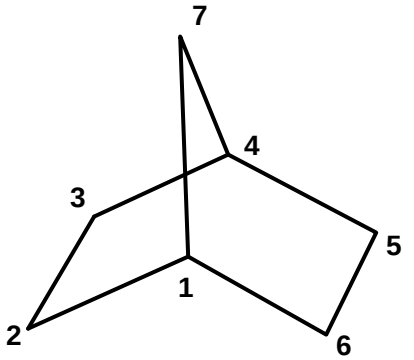
	31a	**31b**	**31c**	**33**	**23**
'Cl'...'W'...'C6'...'P'	1.0(2)	-1.3(3)	-18.5(4)	10.7(4)	3.3(4)
'Cl'...'W'...'P'...'C6'	-179.2(2)	179.0(2)	166.1(3)	-171.7(3)	-177.5(3)
'Cl'...'W'...'P'...'C11'	-81.5(2)	-83.2(2)	-93.1(3)	-73.8(3)	-78.7(2)
'Cl'...'W'...'P'...'C21'	75.7(2)	75.8(2)	63.6(3)	89.0(3)	78.0(2)
'N'...'W'...'C6'...'C7'	91.4(8)	84.7(10)	58.9(12)	91.7(12)	91.2(13)
'N'...'W'...'C6'...'P'	-98.1(2)	-98.4(2)	-111.4(3)	-94.0(3)	-95.8(4)
'N'...'W'...'P'...'C6'	85.5(2)	84.7(3)	72.5(4)	90.7(4)	85.6(4)
'N'...'W'...'P'...'C11'	-176.7(2)	-177.5(3)	173.3(4)	171.4(4)	-175.7(3)
'N'...'W'...'P'...'C21'	-75.1(2)	-18.6(4)	30.1(4)	-8.6(4)	-18.9(3)
'P'...'C6'...'C7'...'C31'	-	4.5(15)	174.3(6)	-	-
'W'...'C6'...'C7'...'C31'	-	-179.7(8)	7.7(17)	-	-
'C32'...'C31'...'C7'...'C6'	-	-	-19.9(13)	-	-
'C36'...'C31'...'C7'...'C6'	-	-	162.6(9)	-	-
'P'...'C6'...'C7'...'P2'	-	-	-	-	7.3(13)
'W'...'C6'...'C7'...'P2'	-	-	-	-	177.7(9)
'C6'...'C7'...'P2'...'C31'	-	-	-	-	159.7(7)
'C6'...'C7'...'P2'...'C41'	-	-	-	-	-94.4(7)

4.3 Sauerstoffverbrückte Diwolframkomplexe **34** und **35**

4.3.1 Allgemeine Beschreibung dieses Strukturtyps

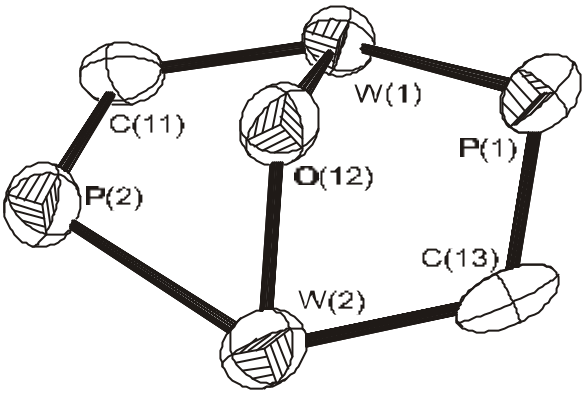
Die Komplexe **34** und **35** besitzen im Prinzip dasselbe Gerüst wie der in Abb. 53 dargestellte Bicyclus Norbornan. Der Unterschied besteht darin, daß bei den beiden sauerstoffverbrückten Wolframkomplexen die Brückenkopf-C-Atome 1 und 4 durch W-Atome, die Positionen 2 und 5 durch vierfach koordinierte P-Atome und das C7 der

Abb. 53:



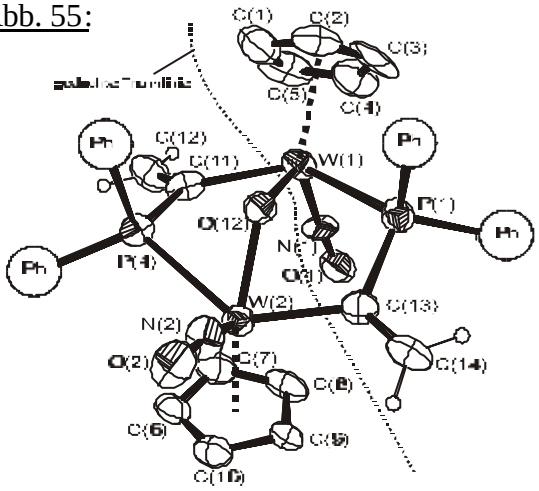
Norbornan (Bicyclo[2.2.1]heptan)

Abb. 54:



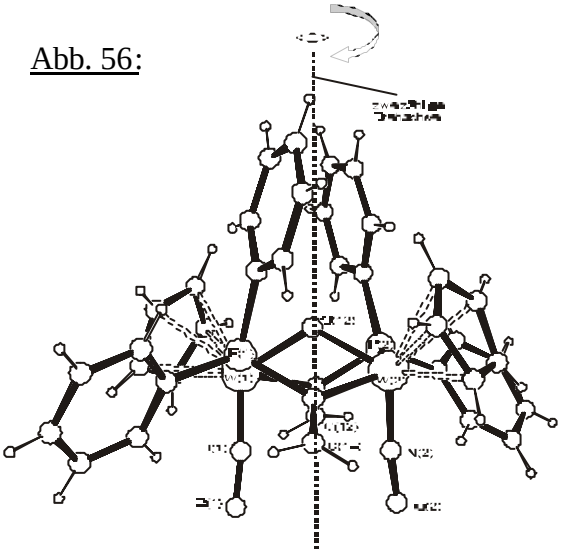
kleinsten Brücke durch ein μ_2-Sauerstoffatom ausgetauscht wurden (Abb. 54). Außerdem sind C(11) und C(13) sp^2-hybridisiert, da sich an ihnen noch jeweils eine Methylengruppe befinden. An jedem W-Atom koordinieren noch ein Nitrosyl- und ein η^5-gebundener Cyclo-

Abb. 55:



34

Abb. 56:



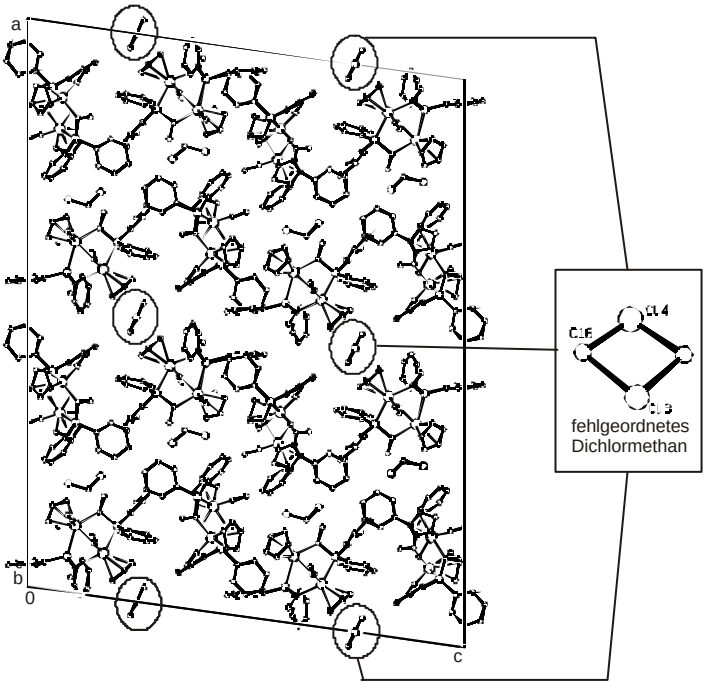
35

pentadienylligand, wobei die NO- bzw. Cp-Liganden entweder *trans*-ständig, wie bei Komplex **34**, oder *cis*-ständig, wie bei **35**, sein können. Dieser Unterschied in der Orientierung der Liganden an den Wolframatomen führt dazu, daß die Moleküle der

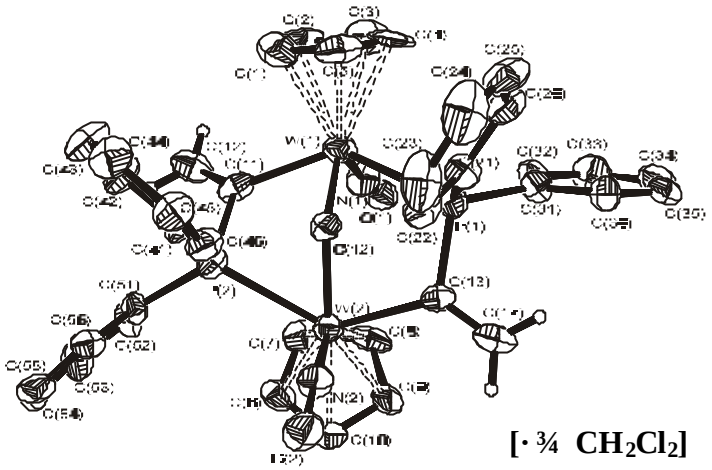
Verbindung **35** eine zweizählige Drehachse besitzen, wie Abb. 55 veranschaulicht. Diese Molekülsymmetrie hat einen erheblichen Einfluß auf die NMR-Spektren, was in Abschnitt B 3.9 diskutiert wird. Des weiteren soll die in Abb. 54 eingezeichnete Trennlinie verdeutlichen, wie der Komplex **34** aus zwei Metallacyclopropanmolekülen [(η^5-Cp)(Cl)(NO)W-(C=CH_2)(PPh_2)] (**31a**) aufgebaut wurde, was in Abschnitt B 4.2.1 beschrieben wird. Sowohl der *cis*-Komplex **35**, als auch der *trans*-Komplex **34** erfüllen die 18-Elektronen-Regel. Die interatomaren Abstände der Metallatome W1 und W2 liegen für beide Komplexe oberhalb dessen, was für eine W–W-Einfachbindung zu erwarten wäre, obwohl Molekül B der Verbindung **35** mit einem Wolfram-Wolfram-Abstand von 3.400 Å relativ dicht an der oberen Grenze für Mo–W-Bindungen [3.3102(4)-2.938(1)Å][58a] liegt. Gegen das Vorhandensein einer Bindung zwischen den W-Atomen in **34** und **35** spricht auch die schon erwähnte Edelgas-Regel.

Im Gegensatz zum Kristallisationsverhalten aller anderen in dieser Doktorarbeit beschriebenen Verbindungen, werden bei der Kristallisation von Komplex **34**, unter den in Abschnitt E 2 beschriebenen Bedingungen, CH_2Cl_2-Moleküle in das Kristallgitter eingebaut. Dadurch liegen in der EZ neben den sechzehn $C_{38}H_{34}N_2O_3P_2W_2$-Molekülen noch zwölf CH_2Cl_2-Moleküle vor, woraus die Summenformel $C_{38}H_{34}N_2O_3P_2W_2 \cdot ¾\ CH_2Cl_2$ resultiert. Abb. 57 zeigt die EZ mit der Blickrichtung entlang der Achse b und den fehlgeordneten (Lagefehlordnung) Dichlormethanmolekülen Cl 3–C 16–Cl 4.

Abb. 57:



4.3.2 Röntgenkristallstrukturanalyse von Komplex **34**



[· ¾ CH_2Cl_2]

Abb. 58: Ortep-Plot von Molekül A des Komplexes **34** einschließlich Benennung aller nicht-Wasserstoffatome. Die anisotropen thermischen Auslenkungsparameter sind durch Ellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% dargestellt. Die Protonen an Phenyl- und Cp-Ringen wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Die Positionen der H-Atome wurden mit Hilfe des Reitermodells verfeinert.

Tabelle 23: Kristallographische Daten von $C_{38}H_{34}N_2O_3P_2W_2$´3/4 CH_2Cl_2 34

Kristalldimensionen	0.08 mm × 0.04 mm × 0.27 mm
Molekulargewicht (ohne CH_2Cl_2)	996.353 g/mol
Farbe	gelborange, transparent
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	*C2/c* (Nr. 15)
Gitterkonstanten	a = 44.354(9)Å
	b = 9.976(2)Å, b = 98.02(3)°
	c = 34.402(7)Å
Volumen der EZ	15073.53 Å^3
Formeleinheiten pro EZ	Z = 16
Röntgenographische Dichte (berechnet)	1.868 g/cm^3
Linearer Absorptionskoeffizient	63.3 cm^{-1}
Diffraktometer	IPDS (STOE)
Strahlungsquelle	Mo Kα (λ = 0.71073 Å)
Monochromator	Graphit
Meßbereich	5.7° ≤ 2θ ≤ 42.0°
	–44 ≤ h ≤ 43, –9 ≤ k ≤ 9,
	–34 ≤ l ≤ 34
Gemessene Reflexe	28377
Unabhängige Reflexe	7846
R_{int}	0.0775
Unabhängige Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$	4974
Temperatur	293 K
Parameter	893
wR_2	0.0754
R_1	0.0785
$R_1[F_o > 4\sigma(F_o)]$	0.0381
Max and min in $\Delta\sigma$(e·Å^{-3})	0.79
	–0.67

4.3.3 Röntgenkristallstrukturanalyse von Komplex **35**

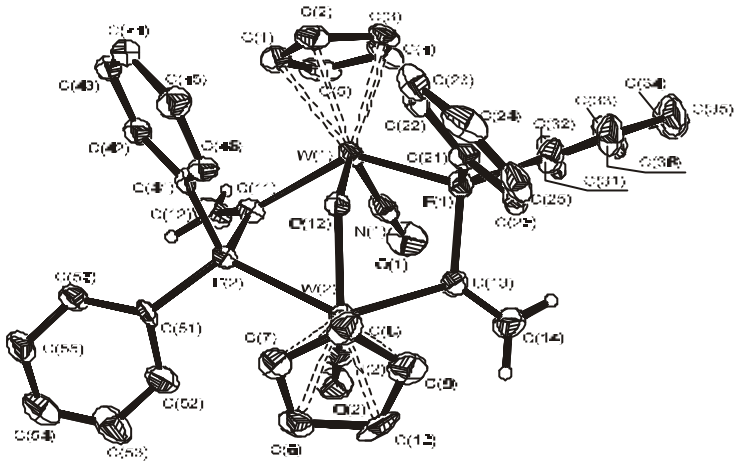


Abb. 59: Molekülstruktur (Ortep-Plot) von Komplex **35** einschließlich Benennung aller nicht-Wasserstoffatome. Die anisotropen thermischen Auslenkungsparameter sind durch Ellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% dargestellt. Die Protonen an Phenyl- und Cp-Ringen wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Die Positionen der H-Atome wurden mit Hilfe des Reitermodells verfeinert.

Tabelle 24: Kristallographische Daten von $C_{38}H_{34}N_2O_3P_2W_2$ 35

Kristalldimensionen	0.19 mm × 0.12 mm × 0.27 mm
Molekulargewicht	1.909 g/mol
Farbe	Orange, transparent
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$ (Nr. 14)
Gitterkonstanten	a = 11.235(1)Å
	b = 23.222(3)Å, b = 100.04(1)°
	c = 13.493(1)Å
Volumen der EZ	3466.26 Å^3
Formeleinheiten pro EZ	Z = 4
Röntgenographische Dichte (berechnet)	1.909 g/cm^3
Linearer Absorptionskoeffizient	67.6 cm^{-1}
Diffraktometer	IPDS (STOE)
Strahlungsquelle	Mo Kα (λ = 0.71073 Å)
Monochromator	Graphit
Meßbereich	8.1° ≤ 2θ ≤ 52.1°
	–12 ≤ h ≤ 13, –28 ≤ k ≤ 28,
	–16 ≤ l ≤ 16
Gemessene Reflexe	24389
Unabhängige Reflexe	6632
R_{int}	0.0611
Unabhängige Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$	4448
Temperatur	293 K
Parameter	424
wR_2	0.1668
R_1	0.0859
$R_1[F_o > 4\sigma(F_o)]$	0.0565
Max and min in $\Delta\sigma$(e·Å^{-3})	3.17
	–2.43

4.3.4 Ausgewählte geometrische Daten der Komplexe **34** und **35**

Abb. 60

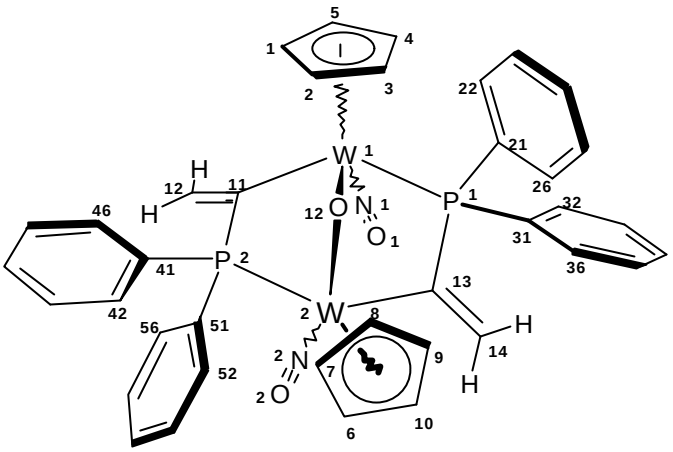


Tabelle 25: Charakteristische Winkel [°] und interatomare Abstände [Å] der sauerstoffverbrückten Diwolframkomplexe **34** und **35**

Abstände	**34** (*trans*)		**35** (*cis*)
	Molekül A	**Molekül B**	
W(1) – W(2)	3.466[*]	3.400[*]	3.560[*]
W(1) – N(1)	1.713(13)	1.711(11)	1.759(13)
W(1) – O(12)	1.973(9)	1.965(7)	2.025(7)
W(1) – C(11)	2.169(15)	2.152(14)	2.220(12)
W(1) – P(1)	2.545(4)	2.604(4)	2.507(3)
W(2) – N(2)	1.727(13)	1.753(11)	1.772(11)
W(2) – O(12)	2.011(8)	2.006(8)	2.023(7)
W(2) – C(13)	2.162(14)	2.126(15)	2.204(13)
W(2) – P(2)	2.508(4)	2.538(4)	2.483(3)
N(1) – O(1)	1.235(14)	1.244(11)	1.236(15)
N(2) – O(2)	1.223(14)	1.238(12)	1.208(14)
P(1) – C(13)	1.831(13)	1.825(14)	1.828(12)
P(1) – C(21)	1.845(17)	1.845(12)	1.853(12)
P(1) – C(31)	1.823(16)	1.823(14)	1.883(15)
P(2) – C(11)	1.828(15)	1.821(13)	1.800(11)
P(2) – C(51)	1.827(12)	1.834(12)	1.827(11)

[*] Mit dem Programm ORTEP-3 for Windows v1.05[71] bestimmt.

P(2) – C(41)	1.788(15)	1.827(13)	1.840(11)
C(11) – C(12)	1.331(18)	1.313(18)	1.337(19)
C(13) – C(14)	1.314(18)	1.316(18)	1.304(19)
Bereich W – C(Cp)	2.304(17) – 2.378(14)	2.26(2) – 2.397(11)	2.311(12) – 2.429(14)
Bereich C(Cp) – C(Cp)	1.33(3) – 1.40(2)	1.28(3) – 1.452(17)	1.36(2) – 1.43(2)
Bereich C(Ph) – C(Ph)	1.33(2) – 1.42(2)	1.31(2) – 1.40(2)	1.34(2) – 1.408(18)
Winkel			
N(1) – W(1) – O(12)	113.2(5)	118.5(4)	113.6(4)
N(1) – W(1) – C(11)	90.1(5)	84.2(5)	88.1(5)
O(12) – W(1) – C(11)	74.2(4)	76.4(4)	75.5(4)
N(1) – W(1) – P(1)	91.8(4)	89.2(4)	88.1(4)
O(12) – W(1) – P(1)	63.0(2)	69.9(2)	60.5(2)
C(11) – W(1) – P(1)	134.0(4)	137.2(4)	129.6(3)
N(2) – W(2) – O(12)	102.7(5)	101.8(4)	112.4(4)
N(2) – W(2) – C(13)	95.9(5)	93.7(5)	87.2(5)
O(12) – W(2) – C(13)	73.3(4)	72.0(4)	75.8(4)
N(2) – W(2) – P(2)	97.0(4)	98.4(4)	86.6(4)
O(12) – W(2) – P(2)	60.6(2)	63.5(2)	61.7(2)
C(13) – W(2) – P(2)	133.8(4)	135.4(4)	130.5(3)
W(2) – O(12) – W(1)	120.9.5(5)	117.8(3)	123.1(4)
O(1) – N(1) – W(1)	175.5(12)	176.8(10)	175.2(10)
O(2) – N(2) – W(2)	169.0(12)	167.9(10)	174.8(10)
C(13) – P(1) – C(21)	105.9(8)	110.4(6)	102.1(5)
C(13) – P(1) – C(31)	106.6(7)	108.4(7)	110.5(6)
C(21) – P(1) – C(31)	106.9(7)	99.5(6)	103.8(6)
C(13) – P(1) – W(1)	106.0(5)	102.2(5)	101.5(5)
C(21) – P(1) – W(1)	109.1(5)	107.0(4)	117.5(4)
C(31) – P(1) – W(1)	121.4(5)	119.3(5)	120.0(5)
C(11) – P(2) – C(51)	113.3(7)	109.7(6)	107.8(5)
C(11) – P(2) – C(41)	104.5(6)	106.4(7)	102.3(5)
C(51) – P(2) – C(41)	101.8(7)	101.1(6)	105.5(6)
C(11) – P(2) – W(2)	100.9(5)	100.9(5)	102.5(4)
C(51) – P(2) – W(2)	118.7(4)	123.0(5)	119.3(4)
C(41) – P(2) – W(2)	117.2(5)	114.9(5)	117.7(4)

C(12) – C(11) – P(2)	118.5(12)	117.3(11)	121.0(10)
C(12) – C(11) – W(1)	129.8(12)	129.4(10)	128.9(9)
P(2) – C(11) – W(1)	111.7(7)	113.1(6)	110.0(6)
C(14) – C(13) – P(1)	115.9(11)	116.9(11)	120.6(11)
C(14) – C(13) – W(2)	130.2(11)	127.3(10)	130.2(11)
P(1) – C(13) – W(2)	113.4(7)	115.3(8)	109.0(6)
C(22) – C(21) – P(1)	119.5(12)	119.8(9)	121.6(9)
C(26) – C(21) – P(1)	120.6(15)	122.4(11)	118.4(10)
C(36) – C(31) – P(1)	125.3(14)	121.3(13)	124.4(11)
C(32) – C(31) – P(1)	117.8(12)	121.9(13)	113.9(12)
C(46) – C(41) – P(2)	123.9(11)	120.7(11)	122.9(9)
C(42) – C(41) – P(2)	120.3(12)	121.5(13)	119.0(9)
C(52) – C(51) – P(2)	122.6(12)	121.9(9)	117.9(10)
C(56) – C(51) – P(2)	119.0(12)	121.4(9)	126.1(10)

Tabelle 26: Charakteristische Diederwinkel [°] vom Komplexe **34**, und **34**

	34 (*trans*)		**35** (*cis*)
	Molekül A	**Molekül B**	
'W1'...'C11'...'P2'...'W2'	–38.7(6)	–30.8(7)	–45.0(5)
'W1'...'P1'...'C13'...'W2'	–14.1(8)	16.4(6)	–46.9(6)
'O12'...'W1'...'C11'...'P2'	–2.7(6)	–9.0(6)	3.0(5)
'O12'...'W2'...'C13'...'P1'	–20.3(7)	–44.8(6)	4.4(5)
'O12'...'W2'...'P2'...'C11'	56.2(6)	53.0(4)	59.7(4)
'O12'...'W1'...'P1'...'C13'	41.9(6)	23.7(5)	61.0(5)
'W1'...'P1'...'C13'...'C14'	173.0(13)	–155.7(11)	129.5(14)
'W2'...'P2'...'C11'...'C12'	140.6(12)	144.3(12)	136.8(11)

4.4 Röntgenkristallstrukturanalyse von Komplex **24**

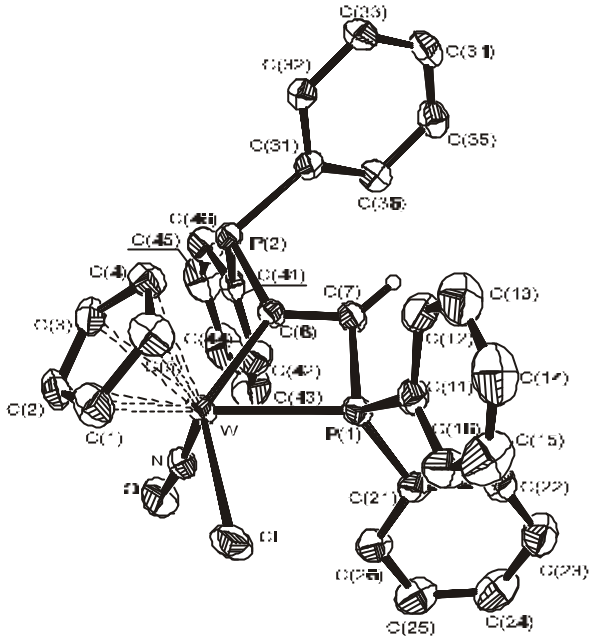


Abb. 61: Molekülstruktur (Ortep-Plot) von Komplex **24** einschließlich Benennung aller nicht-Wasserstoffatome. Die anisotropen thermischen Auslenkungsparameter sind durch Ellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% dargestellt. Die Protonen an Phenyl- und Cp-Ringen wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Die Position des H-Atoms wurden mit Hilfe des Reitermodells verfeinert.

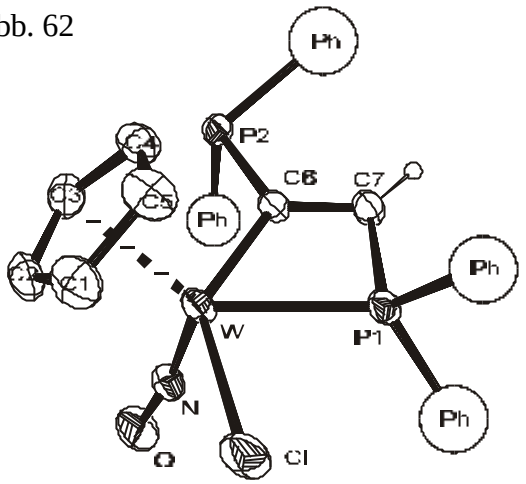
Tabelle 27: Kristallographische Daten von $C_{31}H_{26}NOP_2ClW$ 24

Kristalldimensionen	0.23 mm × 0.35 mm × 0.39 mm
Molekulargewicht	709.809 g/mol
Farbe	gelborange, transparent
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)
Gitterkonstanten	a = 9.400(1)Å
	b = 24.232(2)Å, b = 105.43(1)°
	c = 13.162(1)Å
Volumen der EZ	2889.99 Å^3
Formeleinheiten pro EZ	Z = 4
Röntgenographische Dichte (berechnet)	1.631 g/cm^3
Linearer Absorptionskoeffizient	42.2 cm^{-1}
Diffraktometer	IPDS (STOE)
Strahlungsquelle	Mo Kα (λ = 0.71073 Å)
Monochromator	Graphit
Meßbereich	8.1° ≤ 2θ ≤ 52.1°
	−10 ≤ h ≤ 11, −29 ≤ k ≤ 29,
	−16 ≤ l ≤ 16
Gemessene Reflexe	20970
Unabhängige Reflexe	5484
R_{int}	0.0483
Unabhängige Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$	4550
Temperatur	293K
Parameter	334
wR_2	0.0806
R_1	0.0390
$R_1[F_o > 4\sigma(F_o)]$	0.0312
Max and min in $\Delta\sigma$(e·Å^{-3})	1.43
	−2.13

4.4.1 Allgemeine Beschreibung dieses Strukturtyps

Gemäß der Röntgenkristallstrukturanalyse von Komplex **24** zeigt die in Abb. 62 dargestellte Struktur einen fast planaren Wofram-phospha-cyclobuten-ring mit einer Innenwinkelsumme von 359.3°. Am Wolframatom koordinieren außerdem noch ein η^5-gebundener Cp-Ring (C1–C5), ein terminaler Nitrosylligand sowie ein terminales Chloratom. Zwischen den beiden Ringkohlenstoffatomen C6 und C7 befindent sich eine Doppelbindung [1.343(5)Å]. Im Gegensatz zum vierfach koordinierten Ringphosphoratom P1, an dem zwei Phenylringe gebunden sind, weist das P2-Atom der Diphenylphosphingruppe an C6 eine Dreifach-Koordination auf. Auch dieser Komplex ist wieder koordinativ gesättigt, d. h. die d-Orbitale des Wolramatoms sind mit 18 Elektronen aufgefüllt. Die interatomaren Abstände (s. Tab. 28) W–Cl, W–P1 und W–C6 mit 2.451(1) Å, 2.498(1) Å und 2.233(4) Å sind vergleichbar mit den Einfachbindungen des Wolframcyclobutenolkomplexes [(h^5-Cp)(Cl)$_2$(CO)W{(HO)C=C(Me)(PPh$_2$)}][76] [W–Cl1: 2.493(2), W–Cl2: 2.459(2); W–P1: 2.475(2) und W–C2: 2.229(8)]. Die Torsionswinkel (s. Tab. 29) 'Cl'...'W'...'P1'...'C7', 'Cl'...'W'...'C6'...'C7', 'P1'...'C7'...'C6'...'P2' und 'P1'...'W'...'C6'...'P2' mit 180.0°, –13.9°, –177.0° und 179.0° zeigen, daß die Atome Cl und P2 in der durch den Cyclobutenring aufgespannten Ringebene liegen.

Abb. 62



4.4.2 Ausgewählte geometrische Daten von Komplex **24**

Tabelle 28: Charakteristische Winkel [°] und interatomare Abstände [Å] von Wolframkomplex **24**

Abstände	
W – N	1.766(4)
W – C(6)	2.233(4)
W – Cl	2.451(1)
W – P(1)	2.498(1)
N – O	1.213(5)
P(1) – C(7)	1.777(4)
P(1) – C(11)	1.811(4)
P(1) – C(21)	1.819(5)
P(2) – C(41)	1.828(5)
P(2) – C(31)	1.833(4)
P(2) – C(6)	1.840(4)
C(6) – C(7)	1.343(5)
Bereich W – C(Cp)	2.315(5) – 2.408(6)
Bereich C(Cp) – C(Cp)	1.387(7) – 1.411(8)
Bereich C(Ph) – C(Ph)	1.311(10) – 1.396(6)
Winkel	
N – W – C(6)	93.0(2)
N – W – Cl	92.4(1)
C(6) – W – Cl	137.4(1)
N – W – P(1)	103.5(1)
Cl – W – P(1)	76.5(1)
O – N – W	171.7(4)
C(6) – W – P(1)	61.2(1)
C(7) – C(6) – W	110.6(3)
C(6) – C(7) – P(1)	100.7(3)
C(7) – P(1) – W	86.8(1)
C(7) – P(1) – C(11)	111.3(2)
C(7) – P(1) – C(21)	110.6(2)
C(11) – P(1) – W	118.3(1)

C(21) – P(1) – W	121.3(1)
C(41) – P(2) – C(31)	103.1(2)
C(41) – P(2) – C(6)	101.6(2)
C(31) – P(2) – C(6)	102.0(2)
C(7) – C(6) – P(2)	123.1(3)
P(2) – C(6) – W	126.0(2)
C(16) – C(11) – C(12)	119.2(5)
C(16) – C(11) – P(1)	120.9(4)
C(12) – C(11) – P(1)	119.7(4)
C(26) – C(21) – C(22)	118.5(5)
C(26) – C(21) – P(1)	121.0(4)
C(22) – C(21) – P(1)	120.5(4)
C(32) – C(31) – C(36)	118.6(4)
C(32) – C(31) – P(2)	115.8(3)
C(36) – C(31) – P(2)	125.6(3)
C(42) – C(41) – C(46)	117.9(5)
C(42) – C(41) – P(2)	125.4(4)
C(46) – C(41) – P(2)	116.5(4)

Tabelle 29: Charakteristische Diederwinkel [°] vom Komplex **24**

'W'...'P1'...'C7'...'C6'	–7.3(3)
'W'...'C6'...'C7'...'P1'	8.7(4)
'C6'...'W'...'P1'...'C7'	4.9(2)
'P1'...'W'...'C6'...'C7'	–6.9(3)
'Cl'...'W'...'C6'...'C7'	–13.9(4)
'Cl'...'W'...'C6'...'P2'	172.0(2)
'Cl'...'W'...'P1'...'C7'	180.0(2)
'P1'...'C7'...'C6'...'P2'	–177.0(2)
'N'...'W'...'C6'...'P7'	–110.7(3)
'N'...'W'...'C6'...'P2'	75.1(3)

4.5 Röntgenkristallstrukturanalyse von Komplex **30**

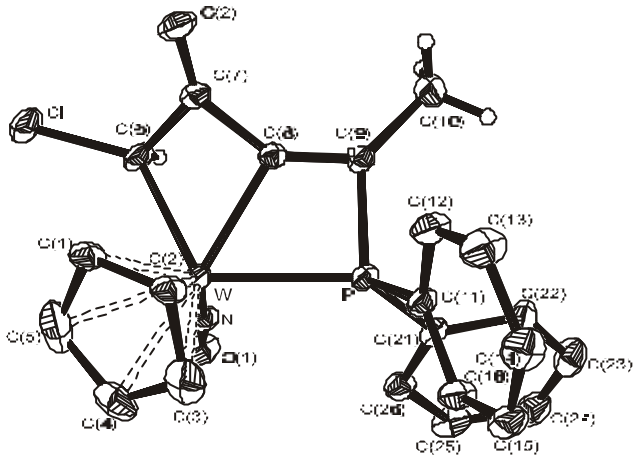


Abb. 63: Molekülstruktur (Ortep-Plot) von Komplex **30** einschließlich Benennung aller nicht-Wasserstoffatome. Die anisotropen thermischen Auslenkungsparameter sind durch Ellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% dargestellt. Die Protonen an Phenyl- und Cp-Ringen wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Die Positionen der H-Atome wurden mit Hilfe des Reitermodells verfeinert. C1 und C2 wurden wegen „Non Positive Definite“ isotrop mit U = 0.03 Å^2 dargestellt.

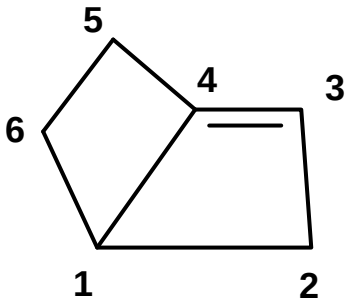
Tabelle 30: Kristallographische Daten von $C_{22}H_{19}NO_2PClW$ 30

Kristalldimensionen	0.39 mm × 0.35 mm × 0.42 mm
Molekulargewicht	579.679 g/mol
Farbe	Orange, transparent
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
Gitterkonstanten	a = 9.700(1)Å, a = 104.50(2)°
	b = 10.030(1)Å, b = 92.36(2)°
	c = 11.989(2)Å, g = 110.69(2)°
Volumen der EZ	1045.52 Å^3
Formeleinheiten pro EZ	Z = 2
Röntgenographische Dichte (berechnet)	1.841 g/cm^3
Linearer Absorptionskoeffizient	57.5 cm^{-1}
Diffraktometer	IPDS (STOE)
Strahlungsquelle	Mo Kα (λ = 0.71073 Å)
Monochromator	Graphit
Meßbereich	9.5° ≤ 2θ ≤ 56.3°
	−12 ≤ h ≤ 11, −13 ≤ k ≤ 13,
	−15 ≤ l ≤ 15
Gemessene Reflexe	9301
Unabhängige Reflexe	4546
R_{int}	0.0595
Unabhängige Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$	4108
Temperatur	293 K
Parameter	254
wR_2	0.1106
R_1	0.0479
$R_1[F_o > 4\sigma(F_o)]$	0.0436
Max and min in $\Delta\sigma$(e·Å^{-3})	3.21
	−4.08

4.5.1 Allgemeine Beschreibung dieses Strukturtyps

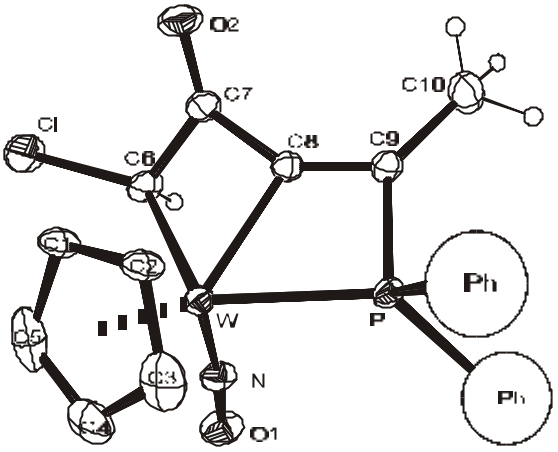
Der in Abb. 65 dargestellte Komplex **30** besitzt ein dem Bicyclo[2.2.0]hex-3-en (Abb. 64) vergleichbares Grundgerüst, bei dem die Positionen 1 durch ein W-Atom und 2 durch ein P-Atom ersetzt sind. Das Wolframatom hat eine verzerrt quadratisch-pyramidale

Abb. 64



Bicyclo[2.2.0]hex-3-en

Abb. 65:



Geometrie mit einem η^5-gebundenen Cp-Liganden in apikaler Stellung und den die Basisfläche bildenden Atomen N, P, C6 und C8. An dem vierfach koordinierten Ring-P-Atom binden zwei Phenylringe. Zwischen den Atomen C8 und C9 befindet sich eine Doppelbindung mit einem Atomabstand von 1.343(8) Å. Die den Bicyclus aufbauenden Atome C8, C9, P und W liegen in einer Ebene, was durch die Innenwinkelsumme des Woframa-phospha-cyclobuten-rings (359.8°) und die entsprechenden Diederwinkel (s. Tab 32) untermauert wird. Bis auf das Atom C6 liegen alle Atome des bicyclischen Grundgerüstes in dieser Ebene. Das gilt auch für das an C9 gebundene Methylkohlenstoffatom C10. In einem für C=O-Bindungen typischen Abstand von 1.209(9) Å bindet am sp^2-hybridisierten C7 das Sauerstoffatom O2. Schließlich knüpft an den Ringkohlenstoff C6 noch ein terminales Chloratom.

4.5.2 Ausgewählte geometrische Daten von Komplex **30**

Tabelle 31: Charakteristische Winkel [°] und interatomare Abstände [Å] von Wolframkomplex **30**

Abstände	
W – N	1.782(6)
W – C(8)	2.160(5)
W – C(6)	2.286(6)
W – P	2.521(1)
P – C(9)	1.805(6)
P – C(11)	1.828(6)
P – C(21)	1.828(7)
P – C(8)	2.321(5)
Cl – C(6)	1.789(7)
N – O(1)	1.220(8)
O(2) – C(7)	1.209(9)
C(6) – C(7)	1.496(9)
C(7) – C(8)	1.478(7)
C(8) – C(9)	1.343(8)
C(9) – C(10)	1.485(9)
Bereich W – C(Cp)	2.297(9) – 2.363(9)
Bereich C(Cp) – C(Cp)	1.362(13) – 1.418(17)
Bereich C(Ph) – C(Ph)	1.364(12) – 1.411(8)
Winkel	
N – W – C(8)	107.2(3)
N – W – C(6)	88.0(3)
C(8) – W – C(6)	60.8(2)
N – W – P	95.2(2)
C(8) – W – P	58.9(1)
C(6) – W – P	117.6(2)
C(9) – P – C(11)	108.8(3)
C(9) – P – C(21)	112.8(3)
C(11) – P – C(21)	103.0(3)

C(9) – P – W	87.9(2)
C(11) – P – W	119.7(2)
C(21) – P – W	123.4(2)
O(1) – N – W	173.7(6)
C(7) – C(6) – Cl	113.6(5)
C(7) – C(6) – W	90.9(4)
Cl – C(6) – W	126.3(4)
O(2) – C(7) – C(8)	128.8(6)
O(2) – C(7) – C(6)	129.8(6)
C(8) – C(7) – C(6)	98.5(5)
C(9) – C(8) – C(7)	144.4(5)
C(9) – C(8) – W	119.1(4)
C(7) – C(8) – W	96.5(4)
C(8) – C(9) – C(10)	132.5(5)
C(8) – C(9) – P	93.9(4)
C(10) – C(9) – P	133.7(5)
C(12) – C(11) – C(16)	119.5(6)
C(12) – C(11) – P	120.3(4)
C(16) – C(11) – P	120.1(5)
C(26) – C(21) – C(22)	119.6(7)
C(26) – C(21) – P	121.5(5)
C(22) – C(21) – P	118.9(5)

Tabelle 32: Charakteristische Diederwinkel [°] vom Komplex **30**

'W'...'P'...'C9'...'C8'	3.9(4)
'W'...'C8'...'C9'...'P'	–5.2(6)
'C8'...'W'...'P'...'C9'	–2.8(3)
'P'...'W'...'C8'...'C9'	4.3(5)
'W'...'C8'...'C7'...'C6'	–32.7(6)
'W'...'C6'...'C7'...'C8'	30.4(5)
'C7'...'C6'...'W'...'C8'	–23.1(4)
'C6'...'W'...'C8'...'C7'	23.6(5)
'N'...'W'...'C8'...'C9'	–81.3(18)
'N'...'W'...'C8'...'C7'	101.2(5)

'N'...'W'...'C6'...'Cl'	105.3(5)
'N'...'W'...'C6'...'C7'	–134.1(5)
'W'...'C6'...'C7'...'O2'	–131.4(9)
'C7'...'C8'...'W'...'P'	–173.2(5)
'C6'...'W'...'C8'...'C9'	–158.9(7)
'C9'...'P'...'W'...'C6'	13.7(4)
'C7'...'C6'...'W'...'P'	–39.3(6)

4.6 Röntgenkristallsrukturanalyse von Komplex **36**

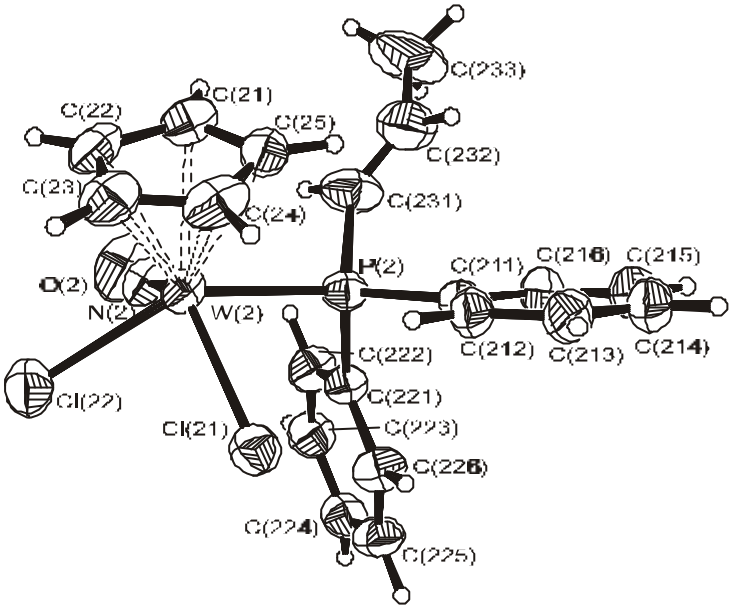


Abb. 66: Molekülstruktur (Ortep-Plot) von Molekül A der Verbindung **36** einschließlich Benennung aller nicht-Wasserstoffatome. Die anisotropen thermischen Auslenkungsparameter sind durch Ellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% dargestellt. Die Positionen der H-Atome wurden mit Hilfe des Reitermodells verfeinert.

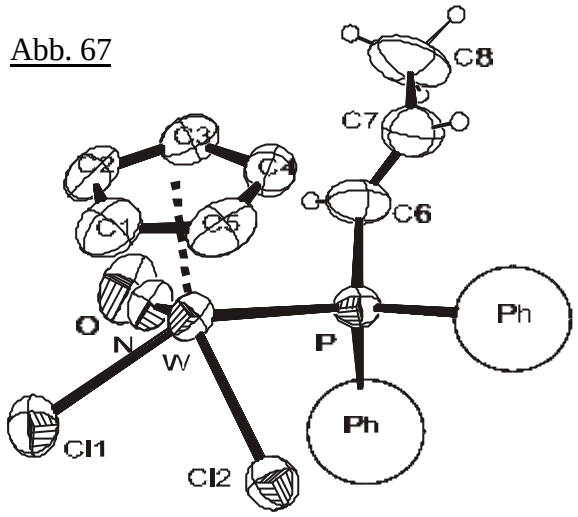
Tabelle 33: Kristallographische Daten von $C_{20}H_{20}NOPCl_2W$ 36

Kristalldimensionen	0.08 mm × 0.12 mm × 0.15 mm
Molekulargewicht	552.095 g/mol
Farbe	rubinrot, transparent
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	*C2/c* (Nr. 15)
Gitterkonstanten	a = 17.344(1)Å
	b = 18.191(1)Å, b = 100.05(1)°
	c = 26.987(2)Å
Volumen der EZ	8383.95 Å^3
Formeleinheiten pro EZ	Z = 16
Röntgenographische Dichte (berechnet)	1.826 g/cm^3
Linearer Absorptionskoeffizient	58.5 cm^{-1}
Diffraktometer	IPDS (STOE)
Strahlungsquelle	Mo Kα (λ = 0.71073 Å)
Monochromator	Graphit
Meßbereich	7.1° ≤ 2θ ≤ 48.4°
	–19 ≤ h ≤ 19, –20 ≤ k ≤ 20,
	–30 ≤ l ≤ 30
Gemessene Reflexe	25268
Unabhängige Reflexe	6613
R_{int}	0.0565
Unabhängige Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$	4577
Temperatur	293 K
Parameter	496
wR_2	0.0749
R_1	0.0627
$R_1[F_o > 4\sigma(F_o)]$	0.0343
Max and min in $\Delta\sigma$(e·Å^{-3})	1.13
	–0.56

4.6.1 Allgemeine Beschreibung dieses Strukturtyps

Das Ergebnis der Röntgenkristallstrukturanalyse zeigt in Abb. 67 Komplex **36** als einen koordinativ gesättigten „Pianostuhl“-Komplex. An das zentrale Wolframatom koordinieren ein η^5-gebundener Cp-Ligand (C1–C5), eine terminale Nitrosylgruppe, zwei *cis*-

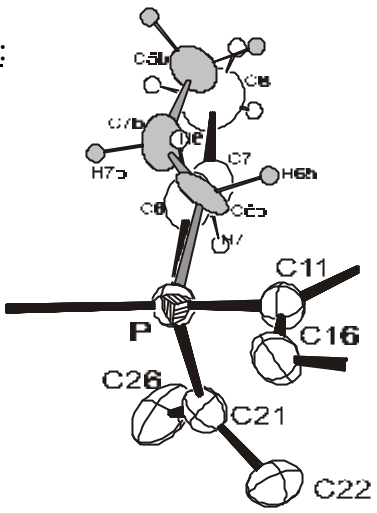
Abb. 67



Molekül A

36

Abb. 68:



Ausschnitt aus Molekül B

ständige terminale Chloratome und über eine P–W-Einfachbindung [2.515(2) Å, Molekül A] ein Diphenyl-(*trans*-propenyl)-phosphin-ligand. Trotz der eher für eine C≡C-Bindung sprechenden interatomaren Abstände zwischen den Atomen C6 und C7 bzw. C6b und C7b [s. Tab. 34 Molekül A und B, C6–C7: 1.241(15) Å und 1.18(6) Å; Molekül B, C6b–C7b: 1.19(7) Å], handelt es sich um Doppelbindungen, was anhand mehrerer Kriterien belegt werden kann. Die Winkel (Tab. 34) und Diederwinkel (Tab. 35) des Propenylrestes zeigen eindeutig, daß an den Atome C6 und C7 bzw. C6b und C7b eine sp^2-Hybridisierung vorliegt. Des weiteren bedingt der in Kapitel B 4.5 beschriebene Mechanismus, bei dem Komplex **36** durch Addition von HCl an das Metallacyclopropan [(***h***^{5}-Cp)(Cl)(NO)W{C=CH(Me)}(PPh_2)] entsteht, das Vorhandensein einer Doppelbindung. Abb. 68 zeigt eine Orientierungsfehlordnung, bei der die zwei alternativen Orientierungen des Propenylrestes durch ein *Splitatom-Modell* beschrieben werden. Im Vergleich zu den durchschnittlichen Atomabständen W–N [1.762(8)] und N–O [1.222(10)] der in diesem Kapitel beschriebenen Komplexe weisen Molekül A [W–N: 1.828(8) Å, N–O: 1.064(9) Å] und Molekül B [W–N: 1.854(8) Å, N–O: 1.065(8) Å] einen auffällig längeren W–N und eine deutlich kürzeren N–O-Abstand auf.

4.6.2 Ausgewählte geometrische Daten von Komplex **36**

Abb. 69:

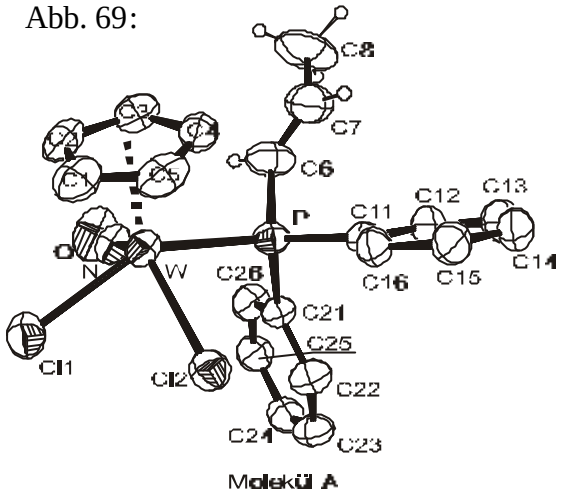


Abb. 70:

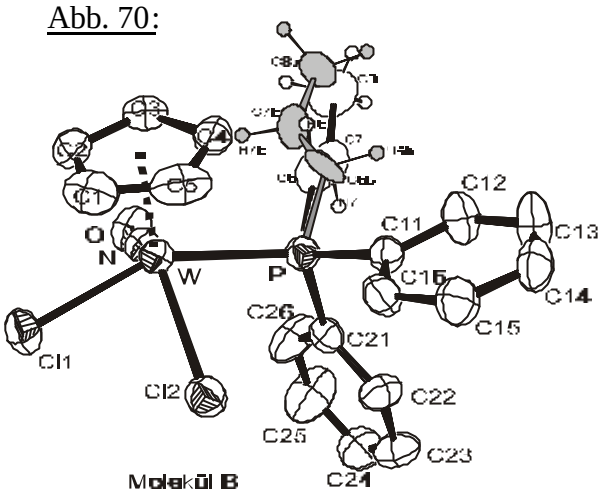


Tabelle 34: Charakteristische Winkel [°] und interatomare Abstände [Å] von Wolframkomplex **36**

Abstände	**Molekül A**	**Molekül B**
W-N	1.828(8)	1.854(8)
W-Cl(2)	2.429(3)	2.436(2)
W-Cl(1)	2.452(3)	2.450(2)
W-P	2.515(2)	2.516(2)
P-C(6)	1.780(11)	1.77(6)
P-C(6b)	–	1.81(6)
P-C(11)	1.814(8)	1.823(7)
P-C(21)	1.815(8)	1.821(8)
N-O	1.064(9)	1.065(8)
C(6)-C(7)	1.241(15)	1.18(6)
C(7)-C(8)	1.555(17)	1.51(5)
C(6b)-C(7b)	–	1.19(7)
C(7b)-C(8b)	–	1.47(7)
Bereich W – C(Cp)	2.283(10) – 2.403(8)	2.297(8) – 2.417(8)
Bereich C(Cp) – C(Cp)	1.371(12) – 1.421(14)	1.364(14) – 1.410(13)
Bereich C(Ph) – C(Ph)	1.331(14) – 1.392(11)	1.334(14) – 1.385(11)
Winkel		
N – W – Cl(2)	119.0(2)	112.4(2)

N – W – Cl(1)	86.0(3)	87.8(2)
Cl(2) – W – Cl(1)	79.7(1)	79.8(1)
N – W – P	81.0(2)	83.2(2)
Cl(2) – W – P	78.3(1)	76.4(1)
Cl(1) – W – P	144.7(1)	148.9(1)
C(6) – P – C(11)	106.7(5)	108.9(15)
C(6) – P – C(11)	–	102.2(19)
C(6) – P – C(21)	102.5(4)	103.3(19)
C(6b) – P – C(21)	–	105(2)
C(11) – P – C(21)	105.3(4)	103.3(4)
C(6) – P – W	110.0(4)	109.0(17)
C(6b) – P – W	–	113(2)
C(11) – P – W	120.7(3)	118.0(3)
C(21) – P – W	110.1(3)	113.4(3)
O – N – W	172.1(9)	171.3(8)
C(12) – C(11) – C(16)	117.5(8)	118.1(7)
C(12) – C(11) – P	119.9(7)	119.5(6)
C(16) – C(11) – P	122.6(6)	122.3(6)
C(22) – C(21) – C(26)	118.2(8)	117.8(8)
C(22) – C(21) – P	121.2(7)	121.9(6)
C(26) – C(21) – P	120.6(7)	120.4(7)
C(7) – C(6) – P	132.2(10)	138(5)
C(7b) – C(6b) – P	–	139(5)
C(6) – C(7) – C(8)	124.8(13)	130(4)
C(6b) – C(7b) – C(8b)	–	136(4)

Tabelle 35: Charakteristische Diederwinkel [°] vom Komplex **36**

	Molekül A	**Molekül B**
'P'...'C6'...'C7'...'C8'	170.9(12)	178(4)
'P'...'C6b'...'C7b'...'C8b'	–	–171(5)
Cl1'...'W'...'P'...'C6'	125.3(4)	124.3(18)
Cl1'...'W'...'P'...'C6b'	–	130(2)
Cl2'...'W'...'P'...'C6'	177.8(4)	165.2(18)
Cl2'...'W'...'P'...'C6'	–	171(2)
'N'...'W'...'P'...'C6'	55.6(5)	50.1(18)
'N'...'W'...'P'...'C6b'	–	56(2)
'Cl1'...'W'...'P'...'C11'	–109.9(3)	–111.0(3)
'Cl2'...'W'...'P'...'C11'	–57.4(3)	–70.0(3)
'N'...'W'...'CP'...'C11'	–179.6(8)	174.8(4)
'Cl1'...'W'...'P'...'C21'	13.1(3)	9.9(3)
'Cl2'...'W'...'P'...'C21'	65.6(3)	50.9(3)
'N'...'W'...'CP'...'C21'	–56.7(4)	–64.3(4)

5 Kristallphotos

Abb. 71: Kristalle von Komplex **10** (Vergr.: a) 100-fach, b) 50-fach, Mikroskop Olympus BH-2)

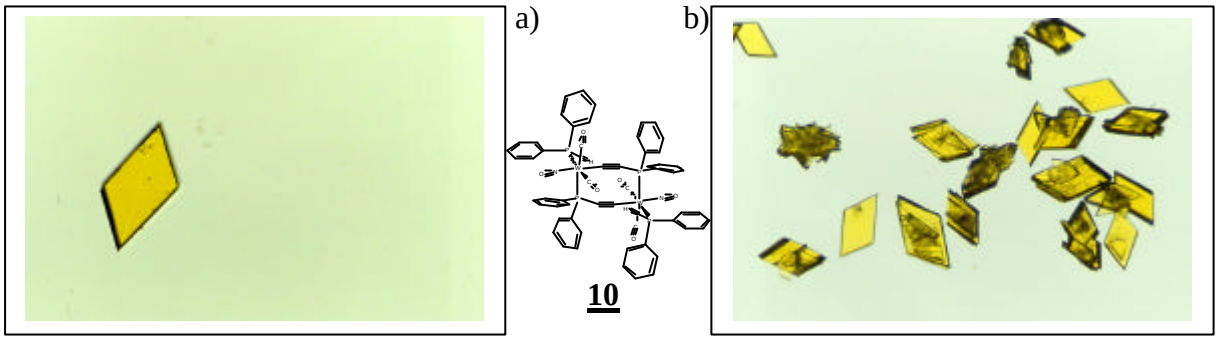


Abb. 72: Kristalle von Komplex **11** (Vergr.: a) 25-fach, b) 25-fach, Mikroskop Olympus BH-2)

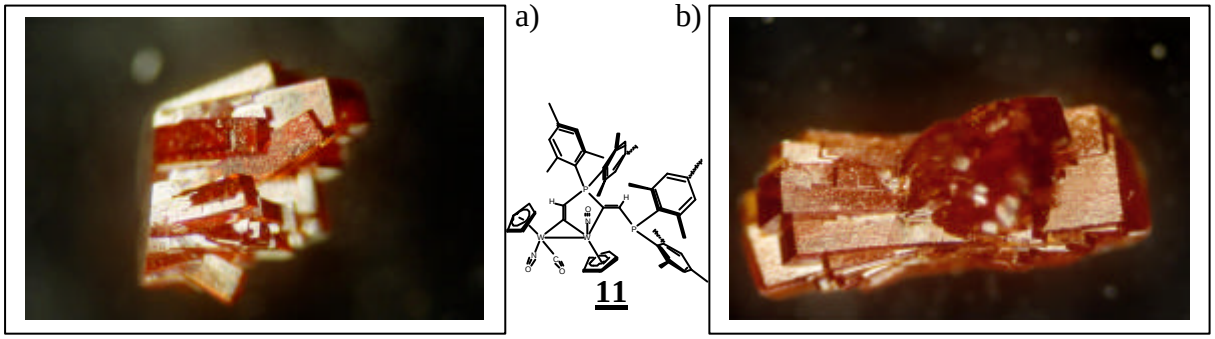


Abb. 73: Kristalle von Komplex **31a** (Vergr.: a) 27-fach, b) 10-fach, Photoautomat WILD MPS 46/52)

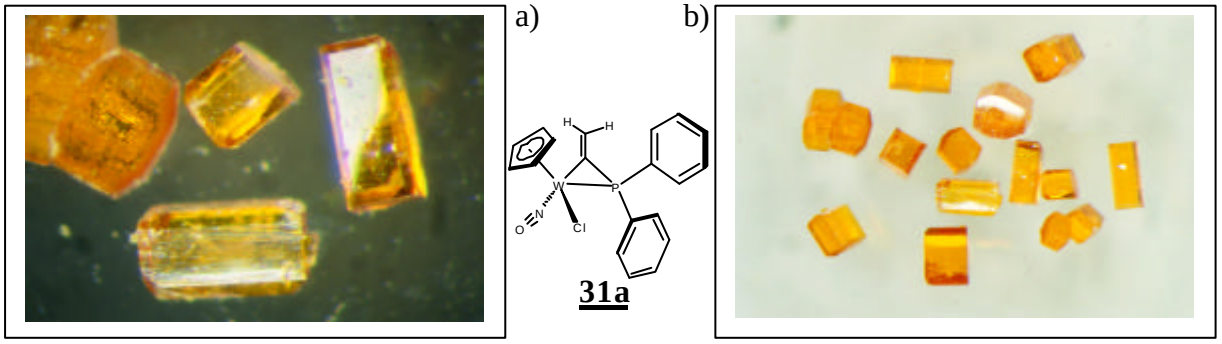


Abb. 74: Kristalle von Komplex **31b** (Vergr.: a) 3.5-fach, b) 14-fach, Photoautomat WILD MPS 46/52)

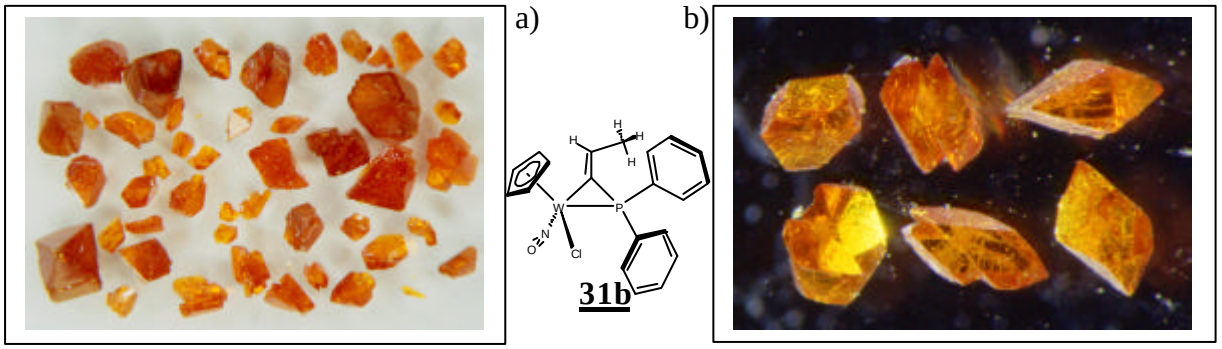
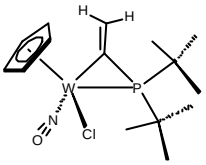


Abb. 75: Kristalle von Komplex **33** (Vergr.: a) 4-fach, b) 30-fach, Photoautomat WILD MPS 46/52)

a) b)



33

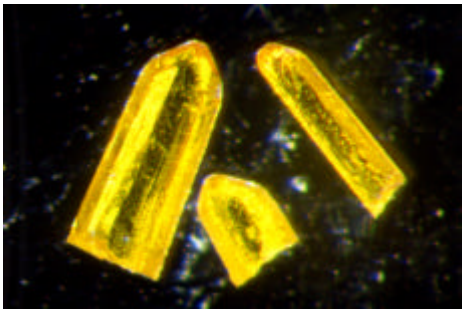
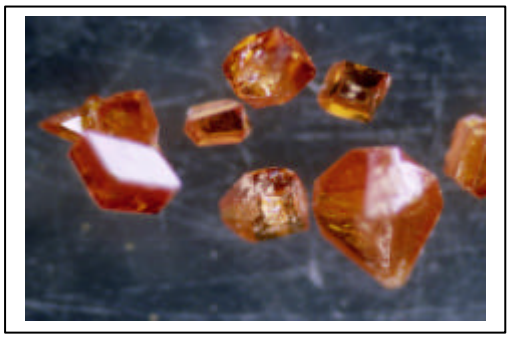
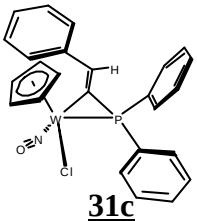


Abb. 76: Kristalle von Komplex **31c** (Vergr.: a) 25-fach, b) 25-fach, Mikroskop Olympus BH-2)



a) b)



31c

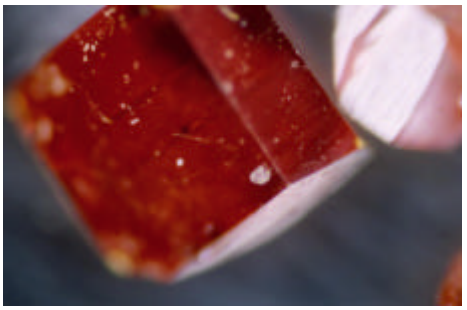
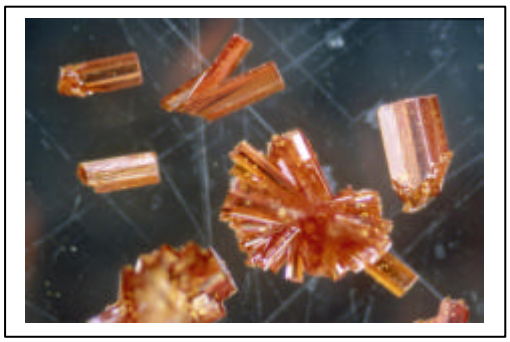
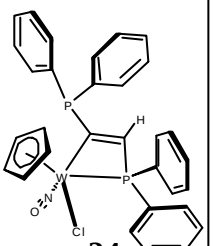


Abb. 77: Kristalle von Komplex **24** (Vergr.: a) 25-fach, b) 50-fach, Mikroskop Olympus BH-2)



a) b)



24

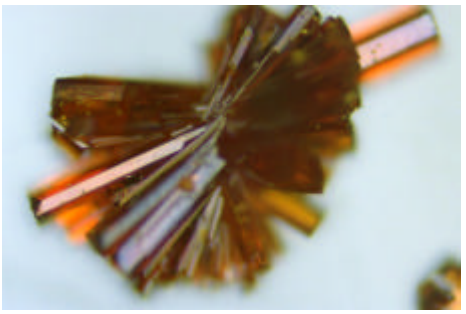
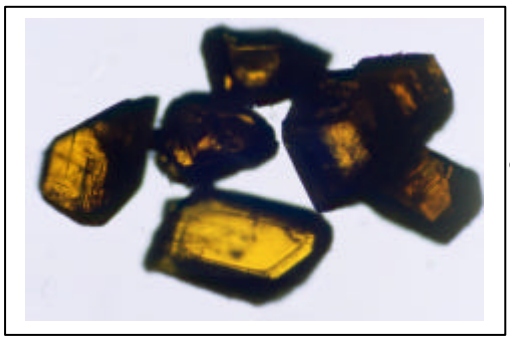
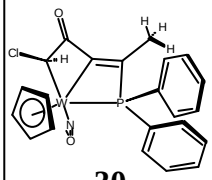


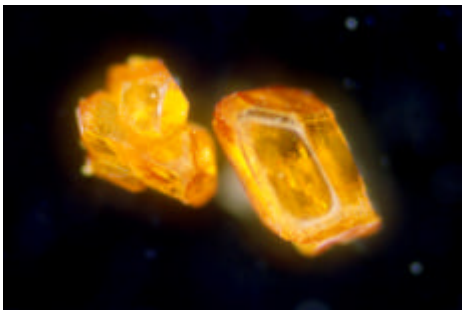
Abb. 78: Kristalle von Komplex **30** (Vergr.: a) 25-fach, b) 25-fach, Mikroskop Olympus BH-2)



a) b)



30



F Spektren

1 ^{1}H-NMR-Spektren

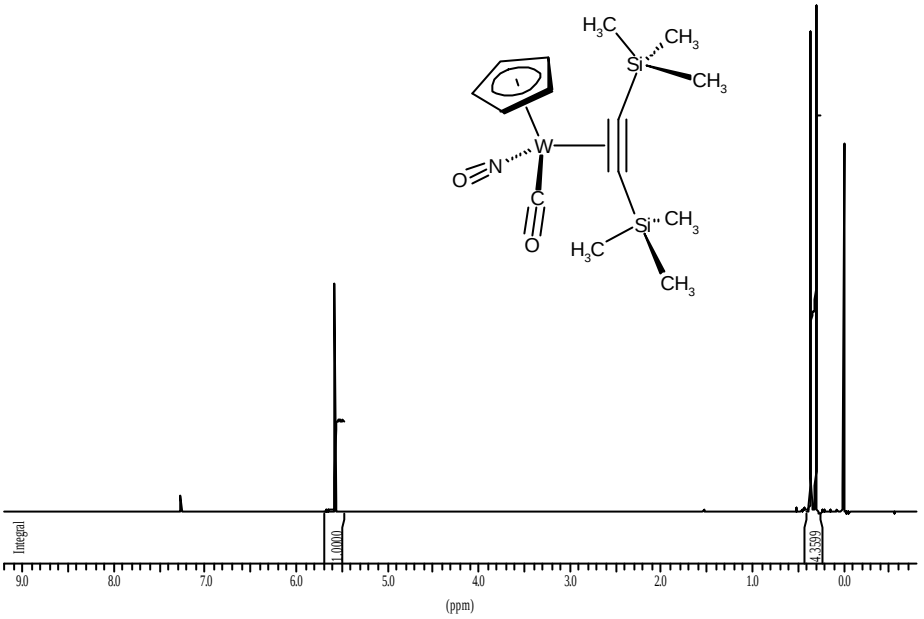


Abb. 79: ^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) Carbonyl-(η^5-cyclopentadienyl)-nitrosyl-[η^2-bis(tri-methylsilyl)-acetylen]-wolfram (**18**)

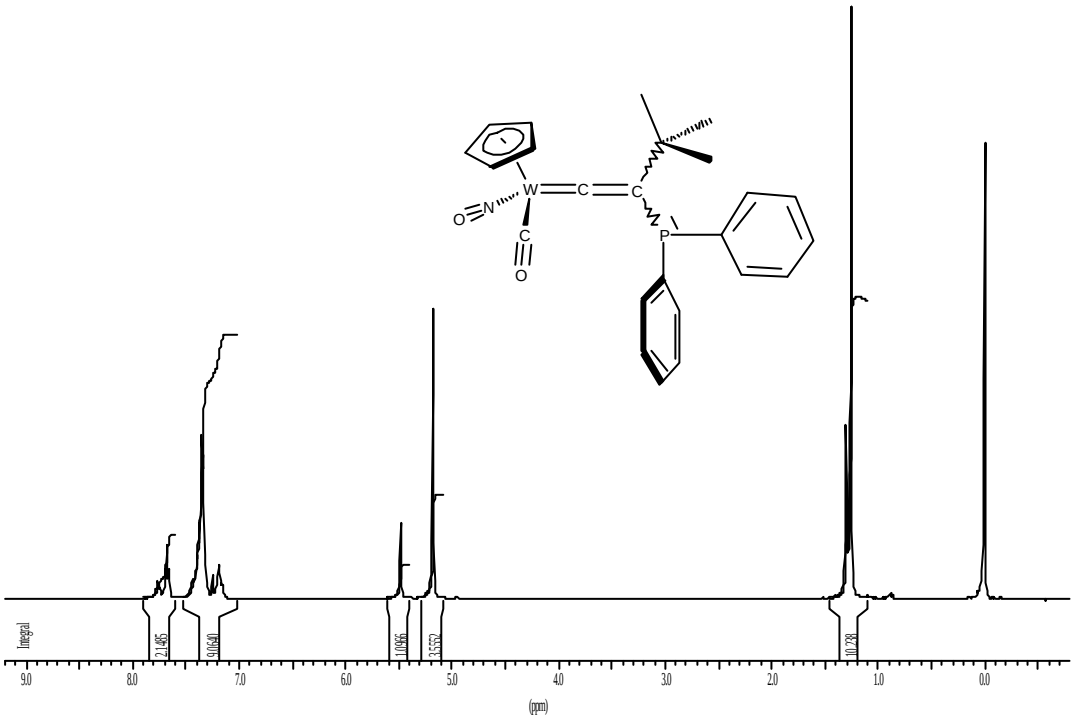


Abb. 80: ^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) Carbonyl-(η^5-cyclopentadienyl)-nitrosyl-*tert*-butyl-(diphenylphosphinyl)vinyliden- wolfram (**8c**)

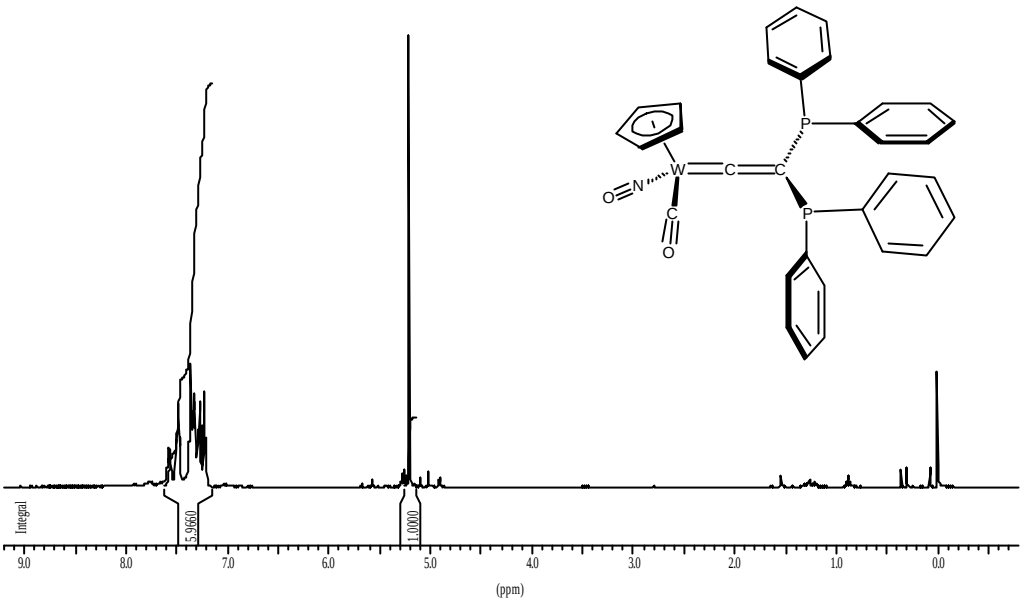


Abb. 81: ^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) Carbonyl-(η^5-cyclopentadienyl)-nitrosyl-bis(diphenylphosphinyl)vinyliden- wolfram (**22**)

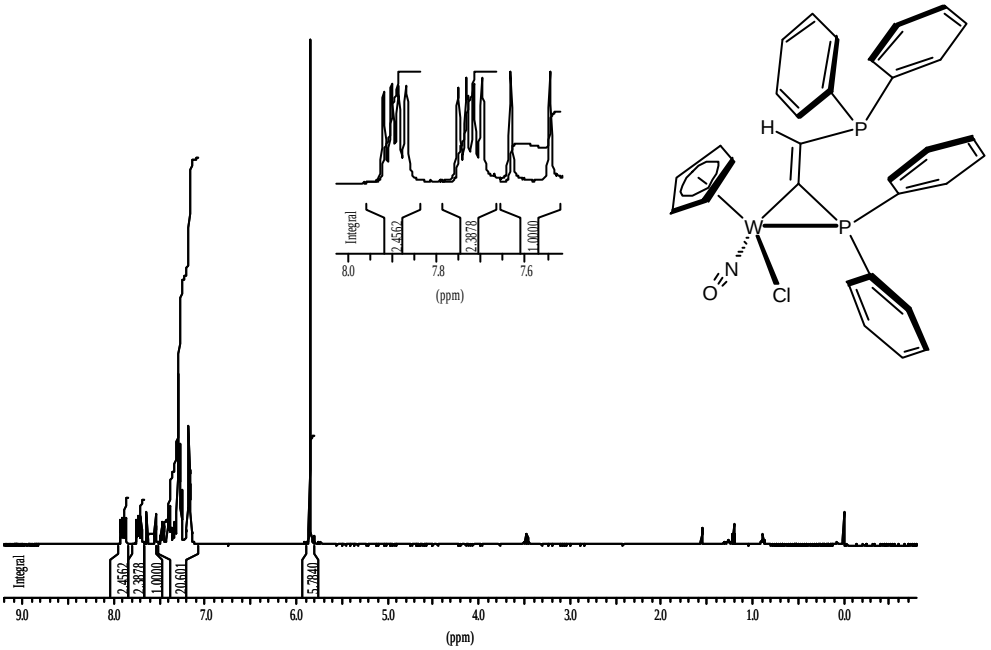


Abb. 82: ^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) (*E*)-3-Chlor-3-(η^5-cyclopentadienyl)-3-nitrosyl-1,1-diphenyl-2-[(diphenylphosphinyl)methylen]-1-phospha-3-wolframa-cyclopropan (**23**)

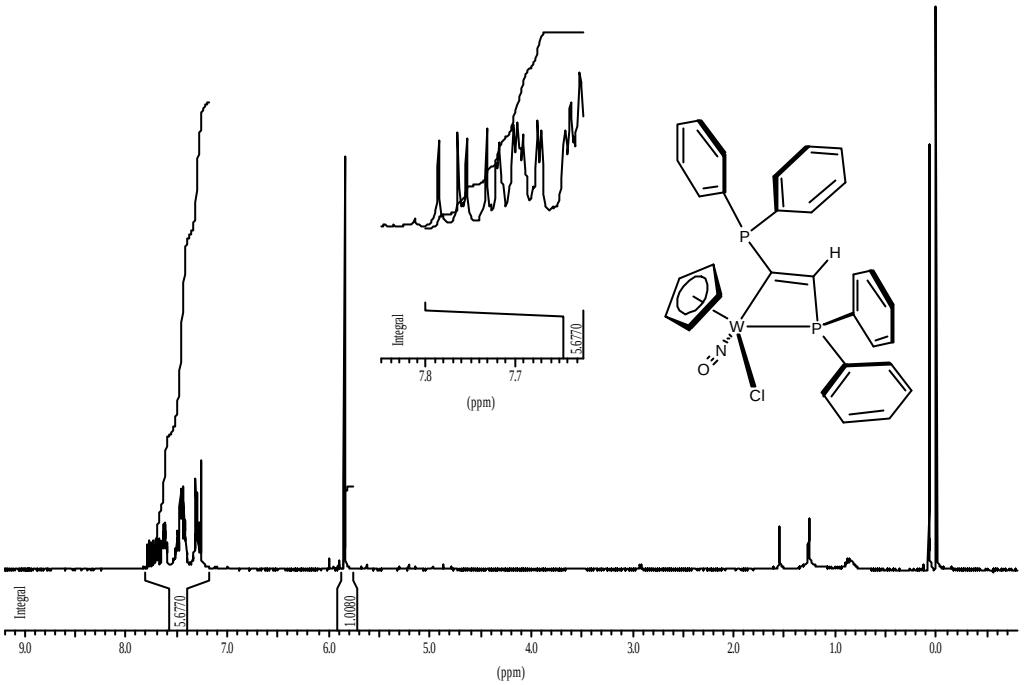


Abb. 83: ^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) 4-Chlor-4-(η^5-cyclopentadienyl)-4-nitrosyl-1,1-diphenyl-3-diphenylphosphinyl-1-phospha-4-wolframa-cyclobut-2-en (**24**)

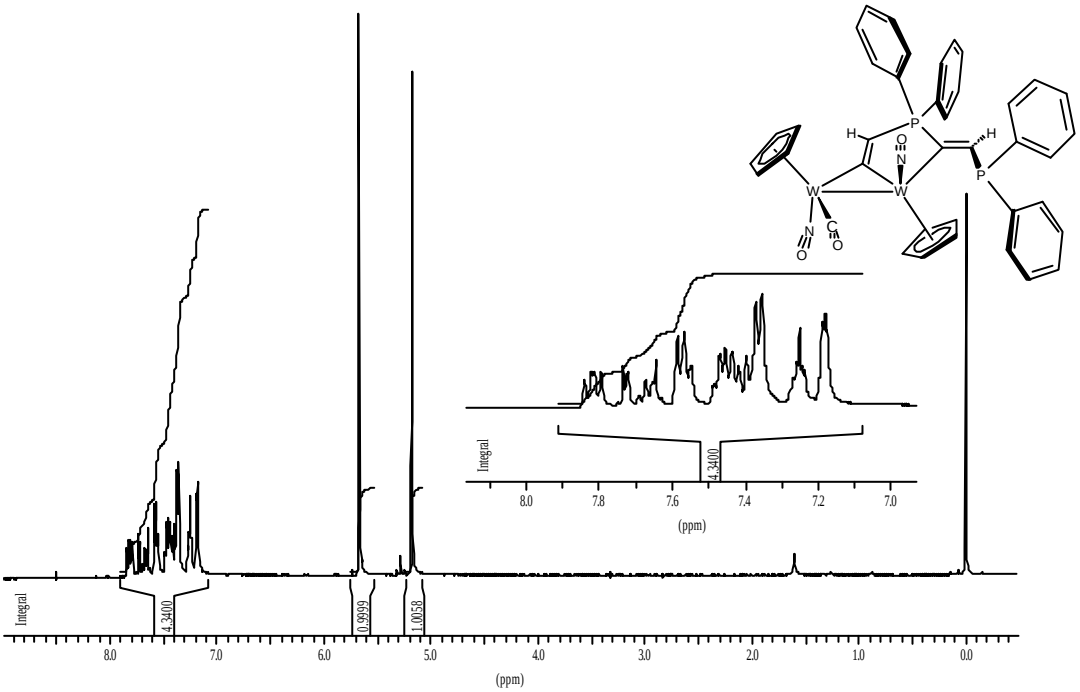


Abb. 84: ^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) (*Z*)-6-Carbonyl-1-*trans*, 6-bis(η^5-cyclopentadienyl)-2-diphenylphospinylmethylen-1,6-dinitrosyl-3,3-diphenyl-3-phospha-1,6-diwolframa-bicyclo[3.1.0]hex-4-en (**26**)

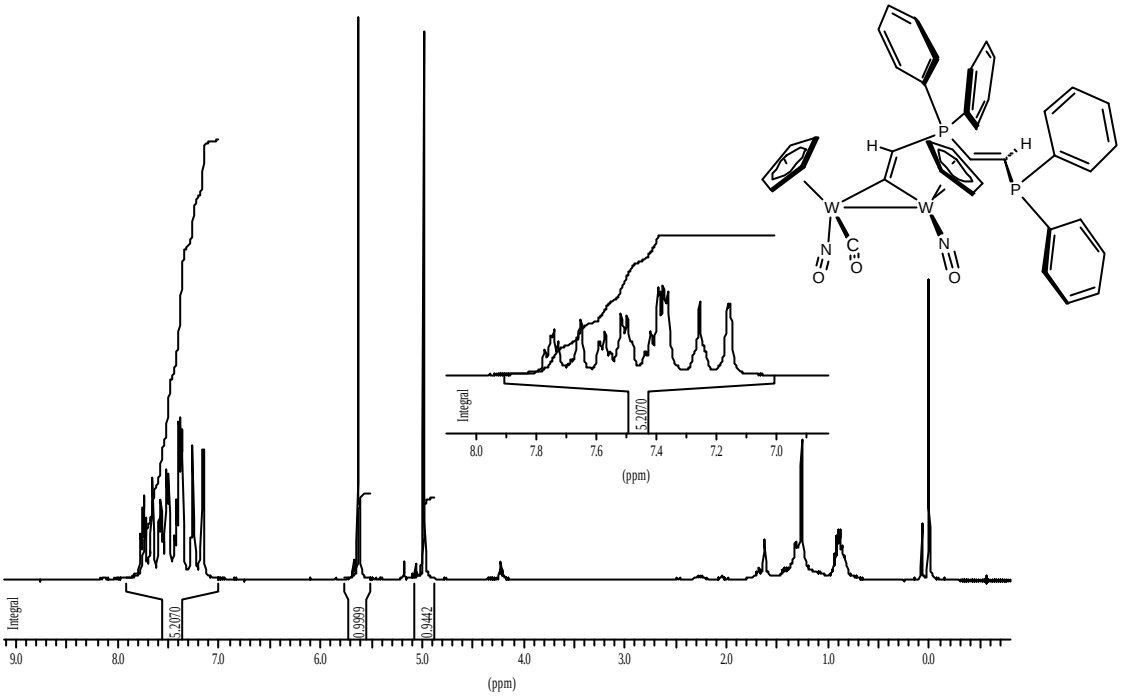


Abb. 85: ^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) (*E*)-6-Carbonyl-1-*cis*, 6-bis(η^5-cyclopentadienyl)-2-diphenylphospinylmethylen-1,6-dinitrosyl-3,3-diphenyl-3-phospha-1,6-diwolframa-bicyclo[3.1.0]hex-4-en (**27**)

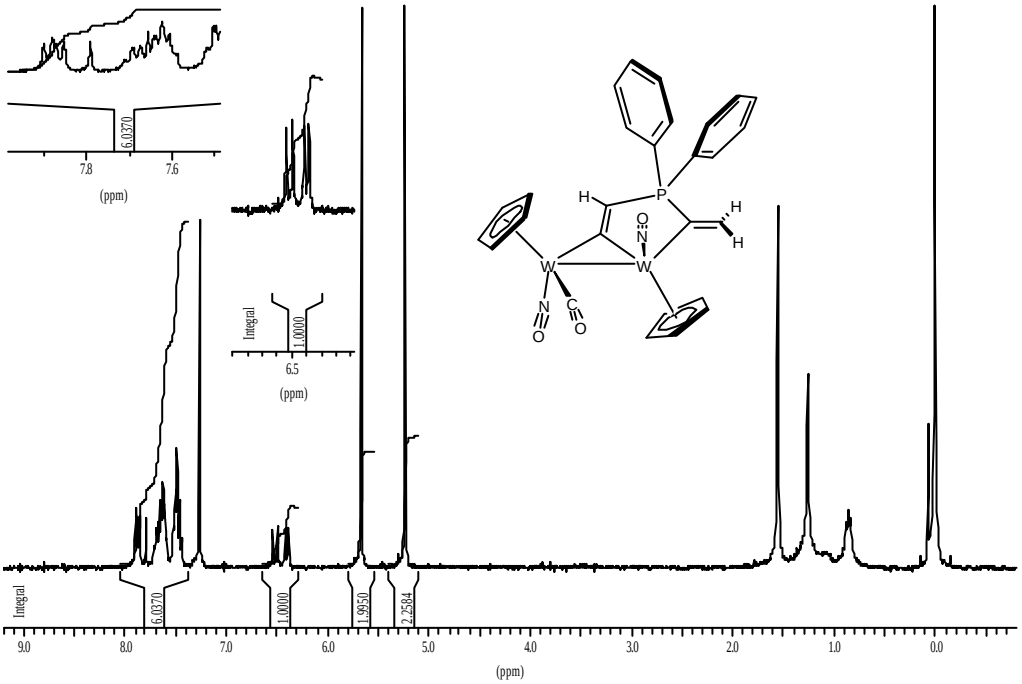


Abb. 86: ^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) 6-Carbonyl-1-*trans*, 6-bis(η^5-cyclopentadienyl)-2-methylen-1,6-dinitrosyl-3,3-diphenyl-3-phospha-1,6-diwolframa-bicyclo[3.1.0]hex-4-en (**25**)

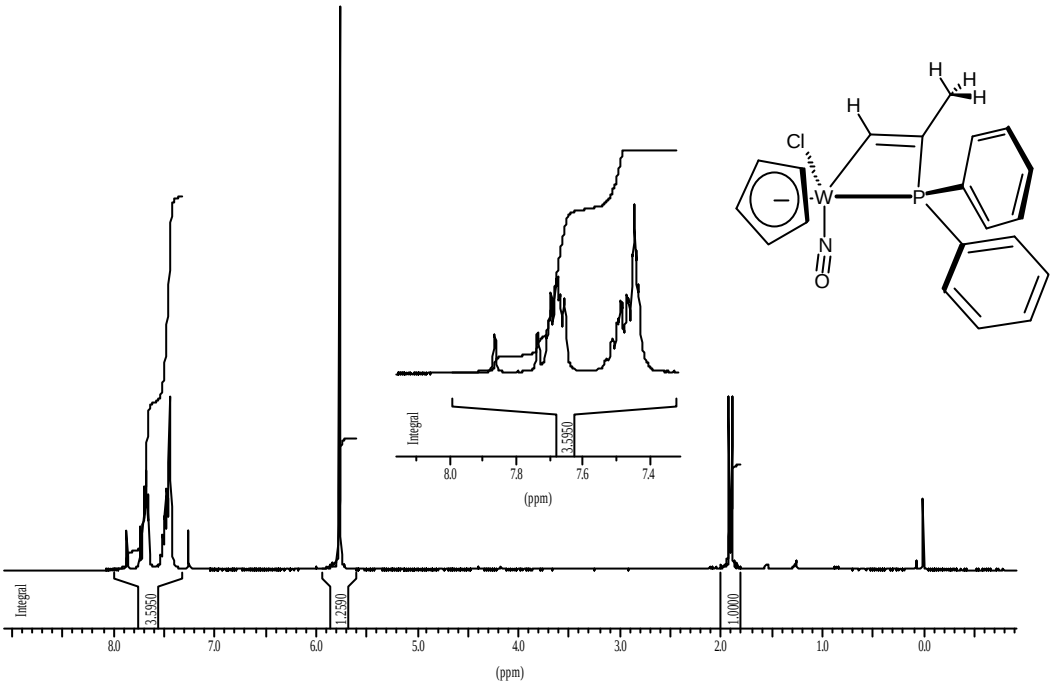


Abb. 87: ^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) 4-Chlor-4-(η^5-cyclopentadienyl)-2-methyl-4-nitrosyl-1,1-diphenyl-1-phospha-4-wolframa-cyclobut-2-en (**28**)

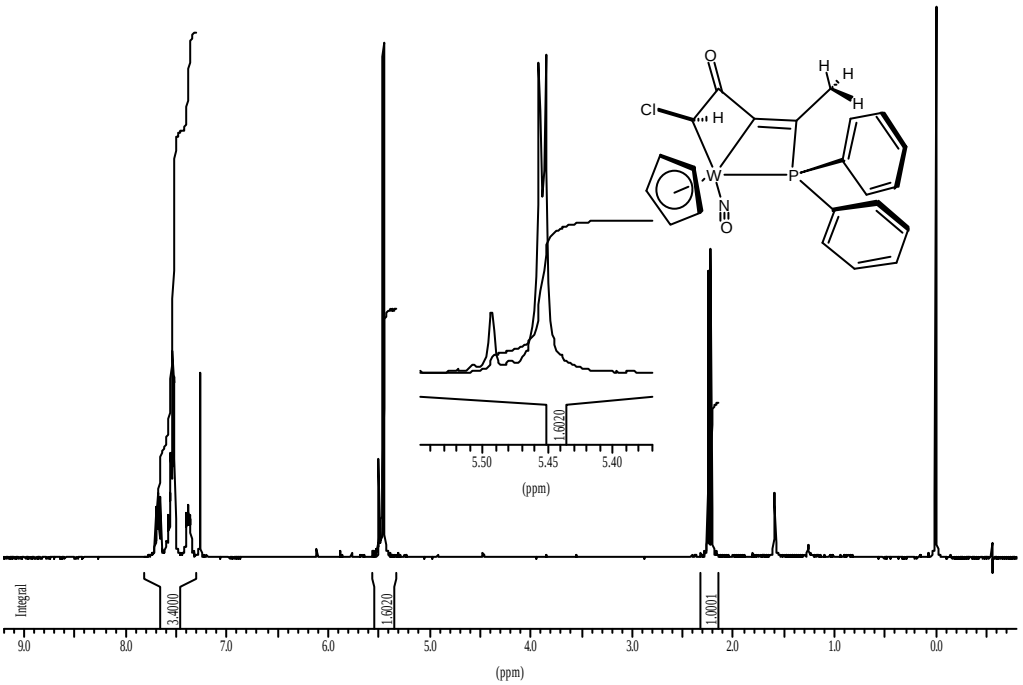


Abb. 88: ^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) 6-Chlor-1-(η^5-cyclopentadienyl)-3-methyl-5-oxo-2,2-diphenyl-2-phospha-1-wolframa-bicyclo[2.2.0]hex-3-en (**30**)

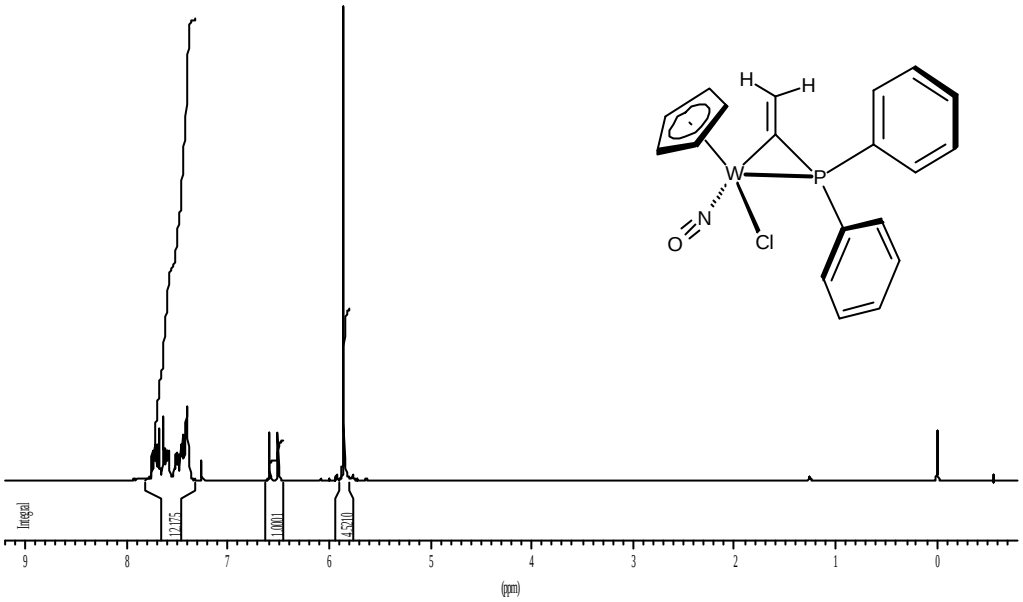


Abb. 89: ^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) von 3-Chlor-3-(η^5-cyclopentadienyl)-2-methylen-3-nitrosyl-1,1-diphenyl-1-phospha-3-wolframa-cyclopropan (**31a**)

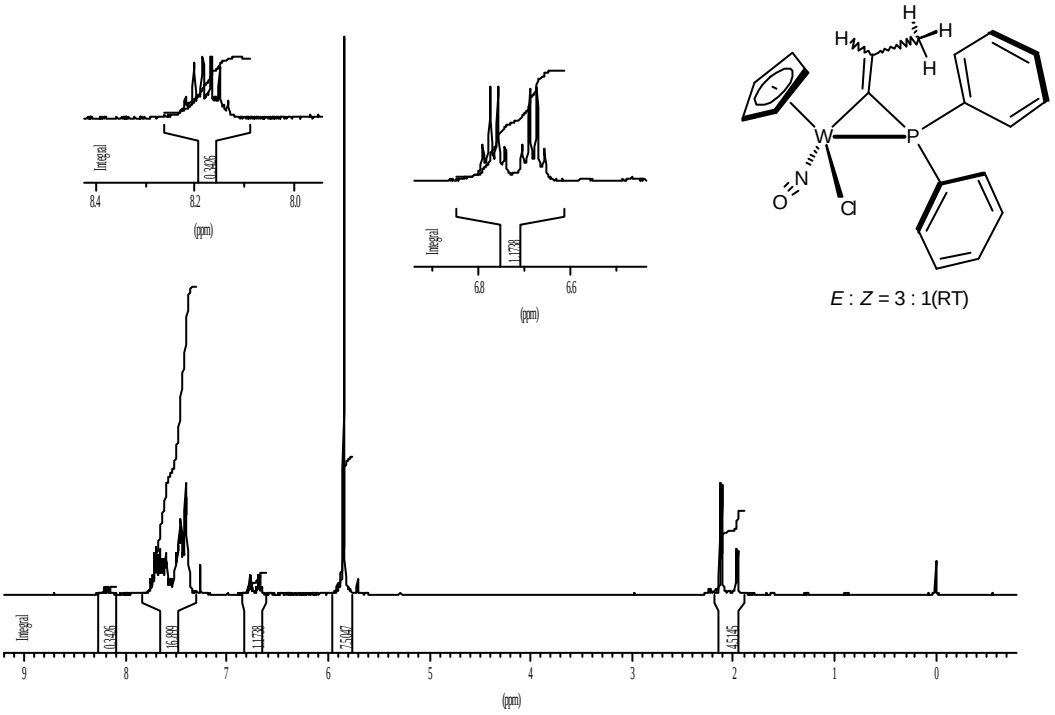


Abb. 90: ^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) 3-Chlor-3-(η^5-cyclopentadienyl)-2-ethyliden-3-nitrosyl-1,1-diphenyl-1-phospha-3-wolframa-cyclopropan (**31b**)

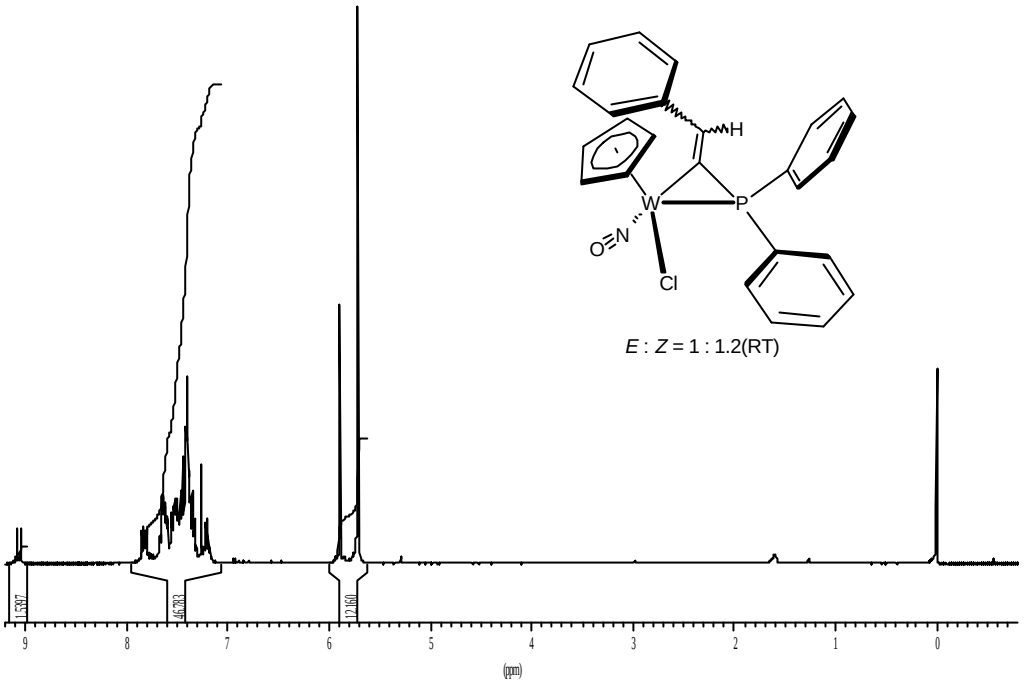


Abb. 91: ^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) 2-Benzyliden-3-chlor-3-(η^5-cyclopentadienyl)-3-nitrosyl-1,1-diphenyl-1-phospha-3-wolframa-cyclopropan (**31c**)

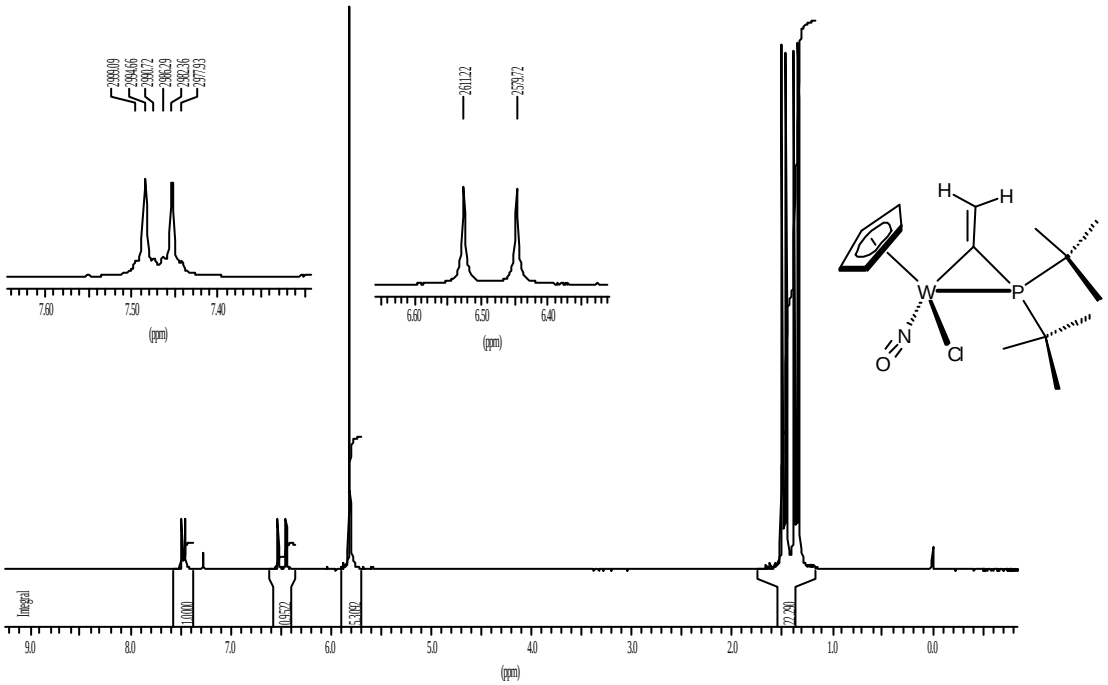


Abb. 92: ^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) 1,1-Di-tert-butyl-3-Chlor-3-(η^5-cyclopentadienyl)-2-methylen-3-nitrosyl-1-phospha-3-wolframa-cyclopropan (**33**)

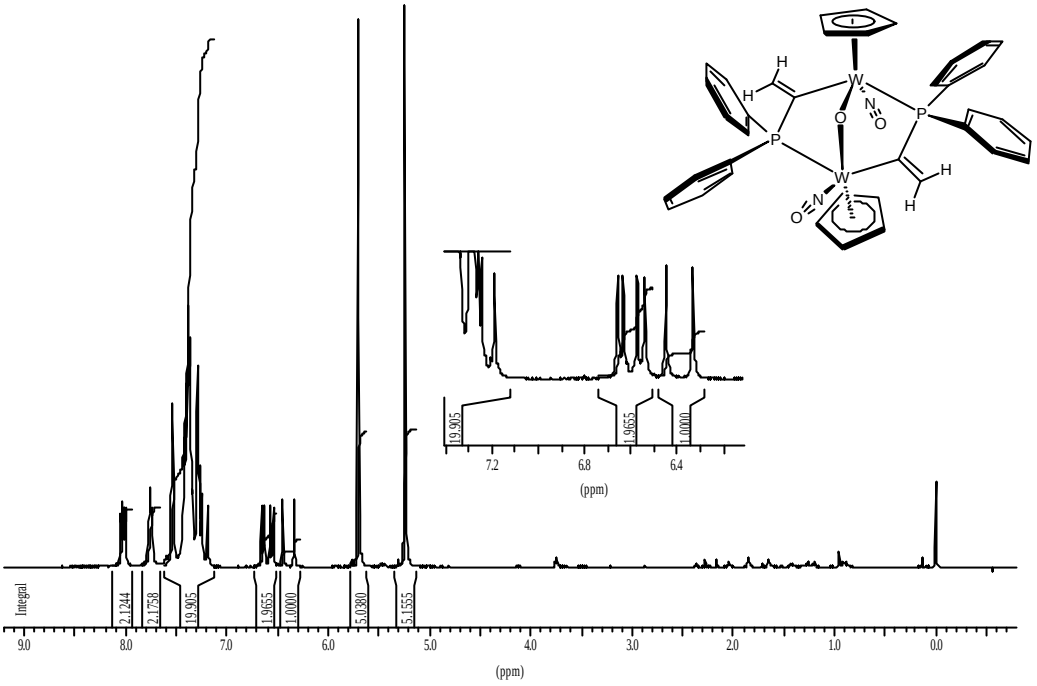


Abb. 93: ^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) 1-*trans*, 4-Bis(η^5-cyclopentadienyl)-3,6-dimethylen-1,4-dinitrosyl-2,2,5,5-tetra-phenyl-7-oxa-2,5-diphospha-1,4-diwolframa-bicyclo[2.2.1]hexan (**34**)

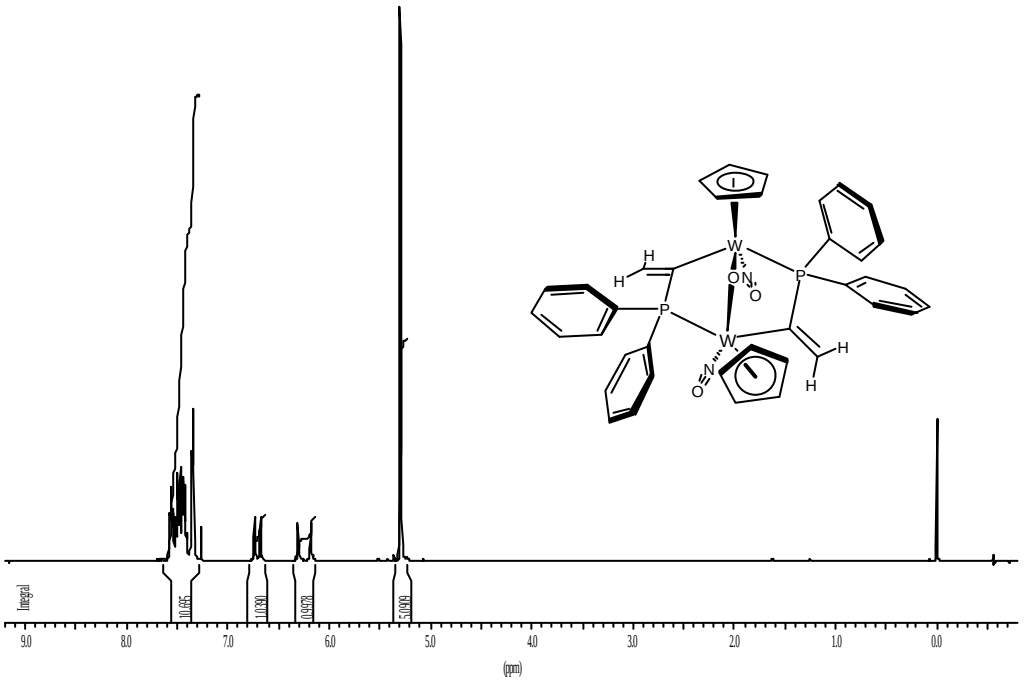


Abb. 94: ^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) 1-*cis*, 4-Bis(η^5-cyclopentadienyl)-3,6-dimethylen-1,4-dinitrosyl-2,2,5,5-tetraphenyl-7-oxa-2,5-diphospha-1,4-diwolframa-bicyclo[2.2.1]hexan (**35**)

2 ^{31}P-NMR-Spektren

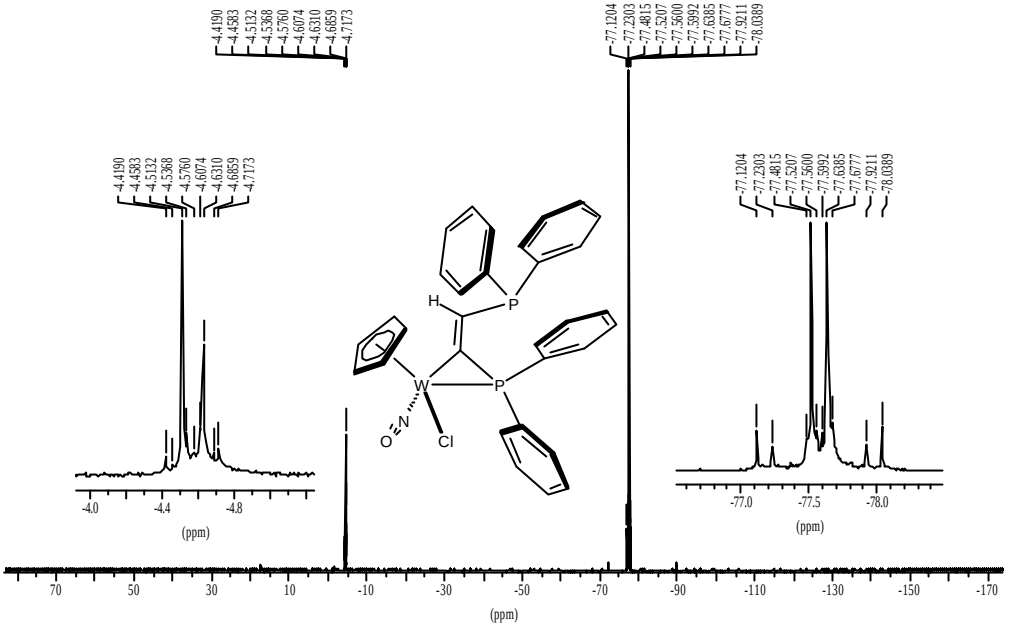


Abb. 95: ^{31}P-NMR (162 MHz, $CDCl_3$) (*E*)-3-Chlor-3-(η^5-cyclopentadienyl)-3-nitrosyl-1,1-diphenyl-2-[(diphenylphosphinyl)methylen]-1-phospha-3-wolframa-cyclopropan (**23**)

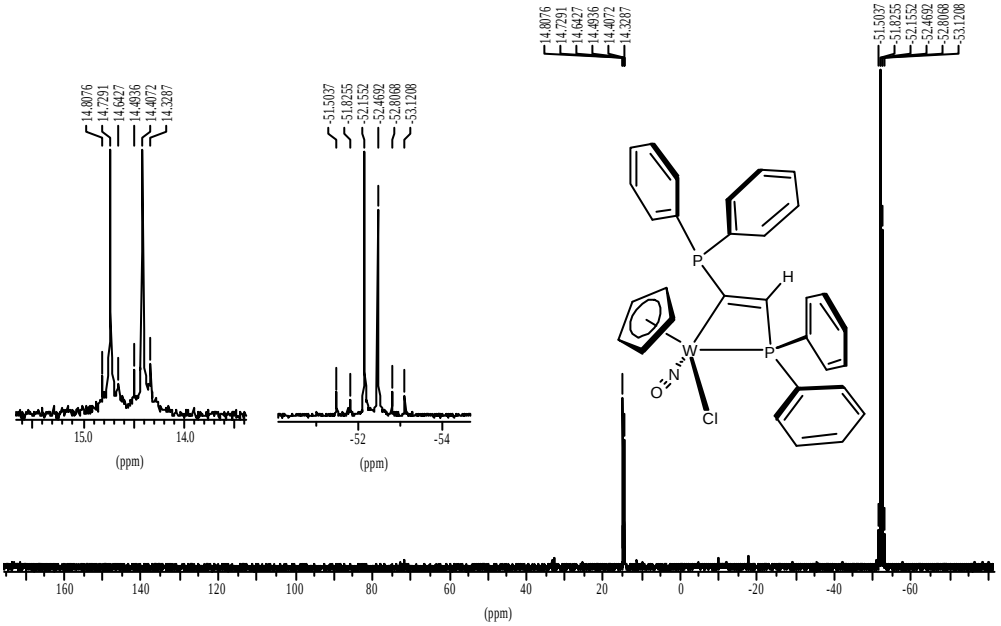


Abb. 96: ^{31}P-NMR (162 MHz, $CDCl_3$) 4-Chlor-4-(η^5-cyclopentadienyl)-4-nitrosyl-1,1-diphenyl-3-diphenylphosphinyl-1-phospha-4-wolframa-cyclobut-2-en (**24**)

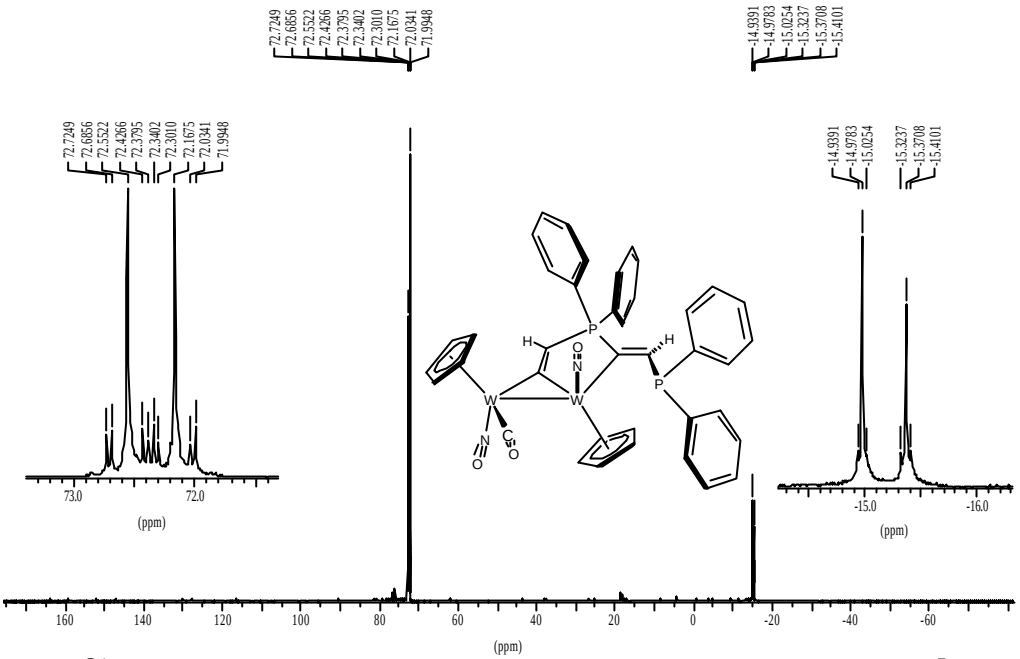


Abb. 97: ^{31}P-NMR (162 MHz, $CDCl_3$) (*Z*)-6-Carbonyl-1-*trans*, 6-bis(η^5-cyclopentadienyl)-2-diphenylphospinylmethylen-1,6-dinitrosyl-3,3-diphenyl-3-phospha-1,6-diwolframa-bicyclo[3.1.0]hex-4-en (**26**)

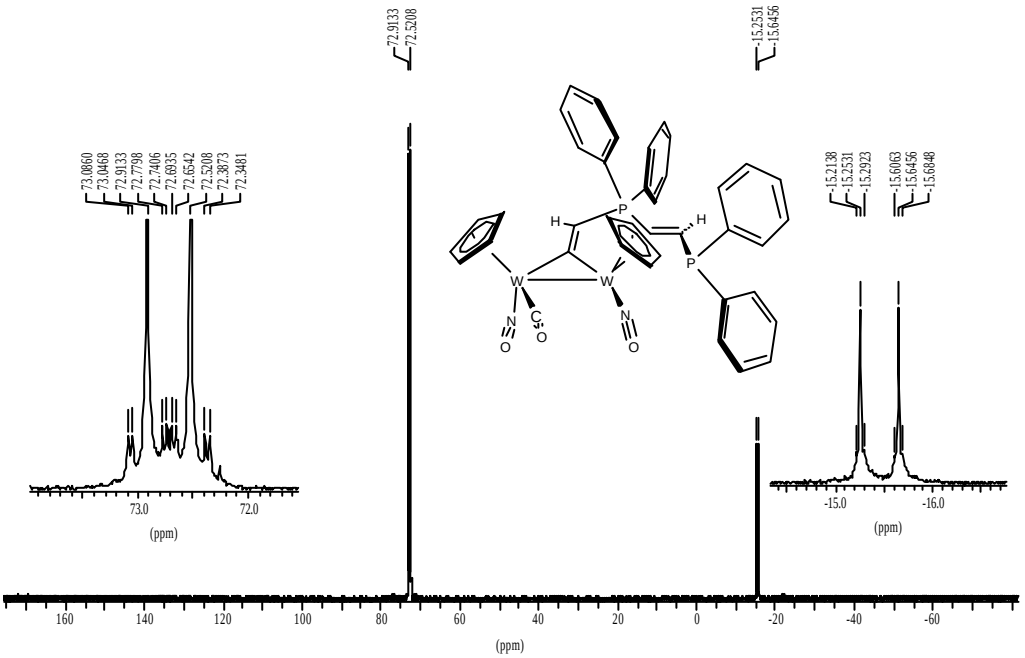


Abb. 98: ^{31}P-NMR (162 MHz, $CDCl_3$) (*E*)-6-Carbonyl-1-*trans*, 6-bis(η^5-cyclopentadienyl)-2-diphenylphospinylmethylen-1,6-dinitrosyl-3,3-diphenyl-3-phospha-1,6-diwolframa-bicyclo[3.1.0]hex-4-en (**27**)

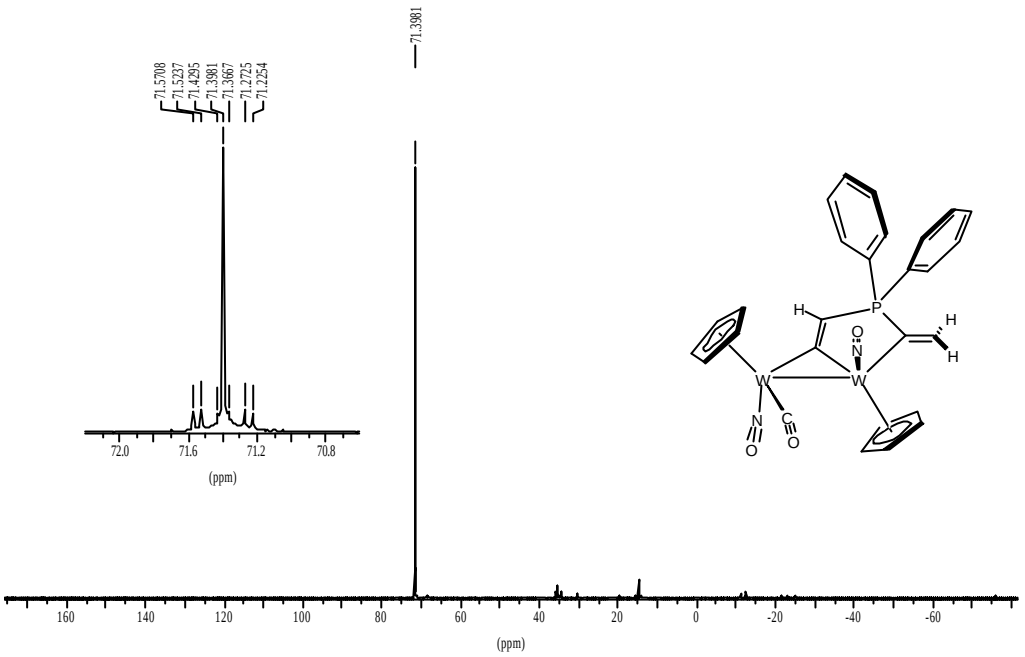


Abb. 99: ^{31}P-NMR (162 MHz, $CDCl_3$) 6-Carbonyl-1-*trans*, 6-bis(η^5-cyclopentadienyl)-2-methylen-1,6-dinitrosyl-3,3-diphenyl-3-phospha-1,6-diwolframa-bicyclo[3.1.0]hex-4-en (**25**)

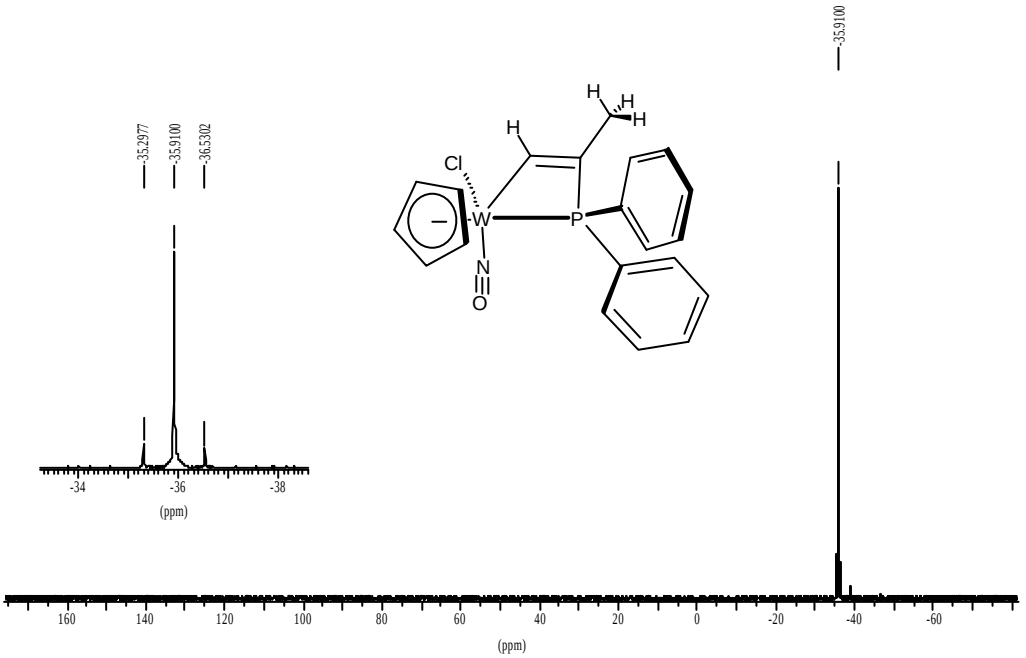


Abb. 100: ^{31}P-NMR (162 MHz, $CDCl_3$) 4-Chlor-4-(η^5-cyclopentadienyl)-2-methyl-4-nitrosyl-1,1-diphenyl-1-phospha-4-wolframa-cyclobut-2-en (**28**)

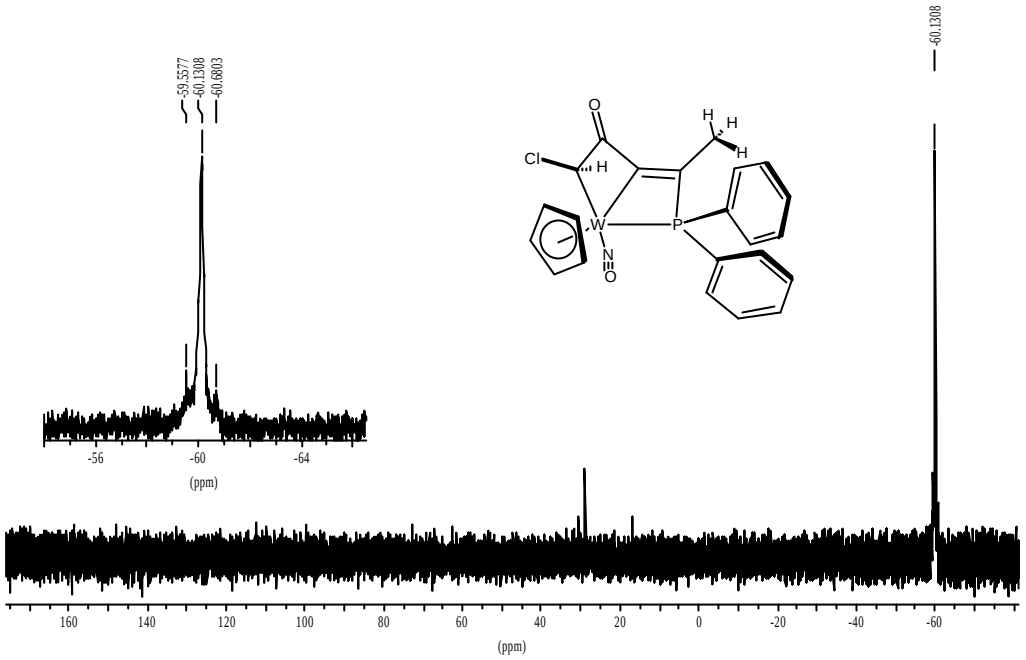


Abb. 101: ^{31}P-NMR (162 MHz, $CDCl_3$) 6-Chlor-1-(η^5-cyclopentadienyl)-3-methyl-5-oxo-2,2-diphenyl-2-phospha-1-wolframa-bicyclo[2.2.0]hex-3-en (**30**)

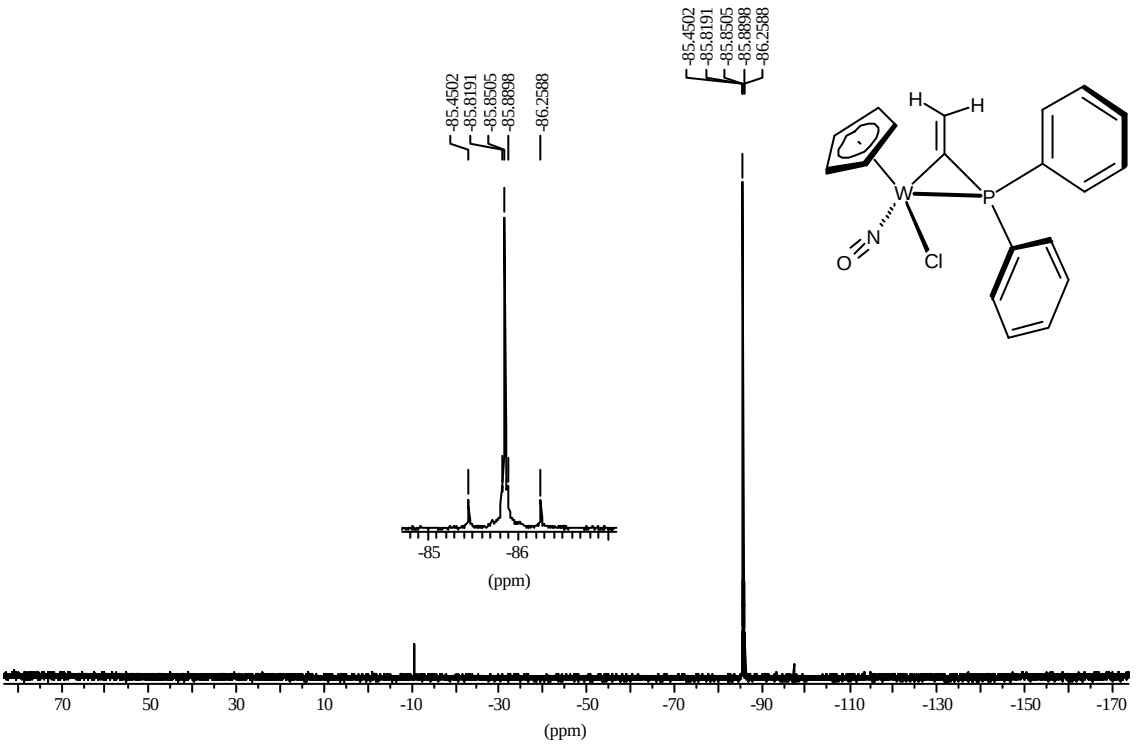


Abb. 102: ^{31}P-NMR (162 MHz, $CDCl_3$) von 3-Chlor-3-(η^5-cyclopentadienyl)-2-methylen-3-nitrosyl-1,1-diphenyl-1-phospha-3-wolframa-cyclopropan (**31a**)

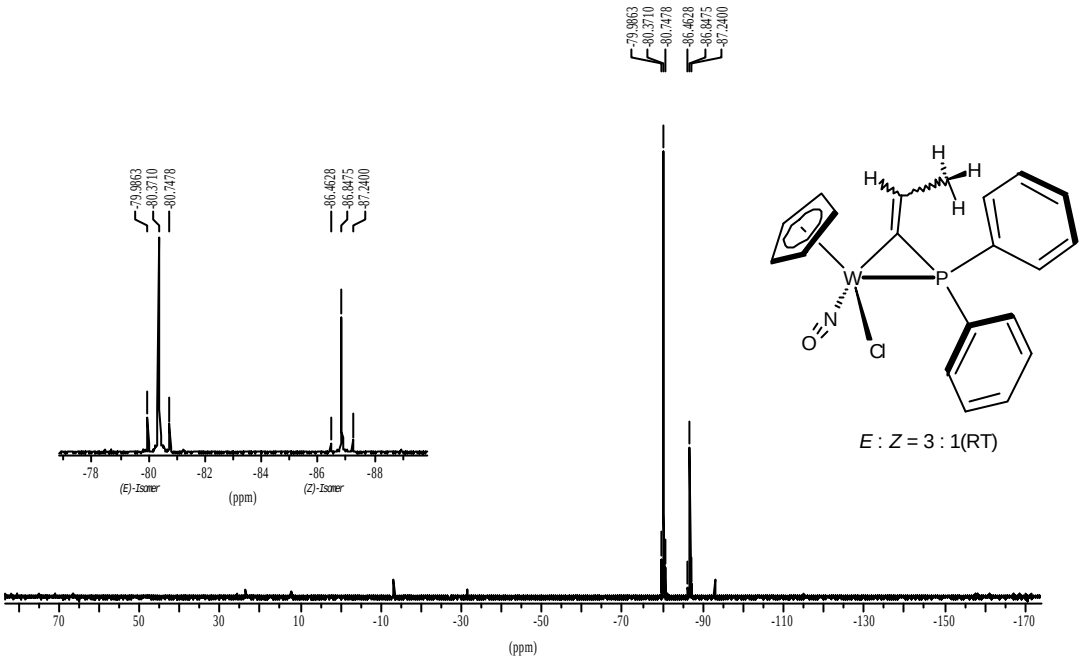


Abb. 103: ^{31}P-NMR (162 MHz, $CDCl_3$) 3-Chlor-3-(η^5-cyclopentadienyl)-2-ethyliden-3-nitrosyl-1,1-diphenyl-1-phospha-3-wolframa-cyclopropan (**31b**)

Konzentration des (*E*)-Isomers so gering, da das Spektrum kurz nach dem Lösen des kristallinen (*Z*)-Isomers aufgenommen wurde. Bei RT würde sich mit der Zeit das Verhältnis *E* : *Z* = 1 : 1.2 einstellen.

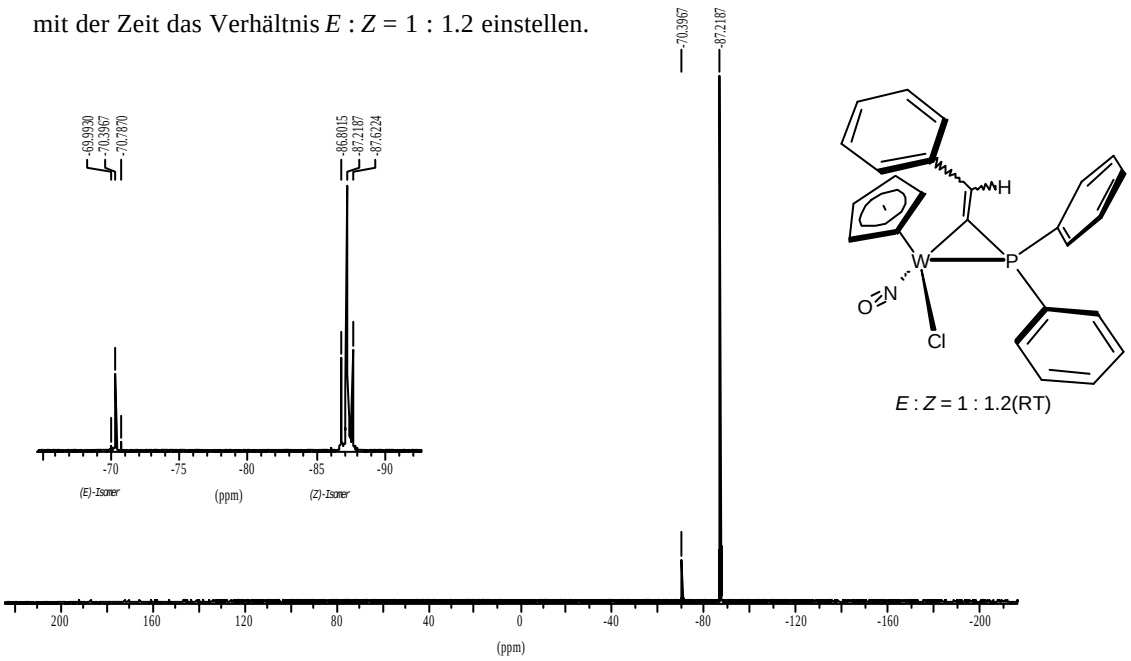


Abb. 104: ^{31}P-NMR (162 MHz, $CDCl_3$) 2-Benzyliden-3-chlor-3-(η^5-cyclopentadienyl)-3-nitrosyl-1,1-diphenyl-1-phospha-3-wolframa-cyclopropan (**31c**)

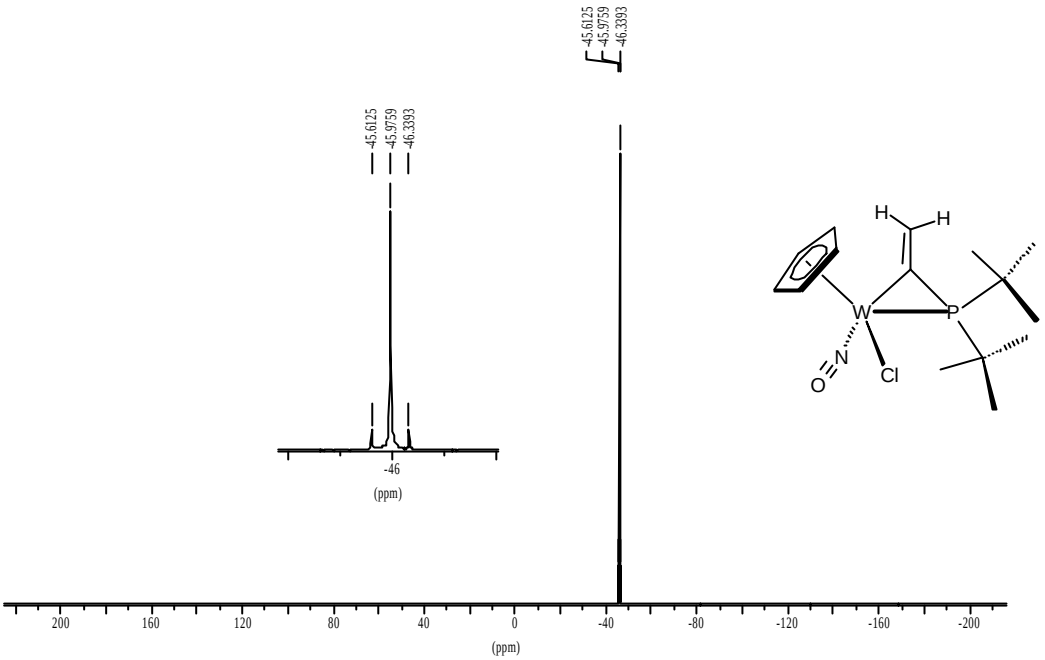


Abb. 105: ^{31}P-NMR (162 MHz, $CDCl_3$) 1,1-Di-tert-butyl-3-Chlor-3-(η^5-cyclopentadienyl)-2-methylen-3-nitrosyl-1-phospha-3-wolframa-cyclopropan (**33**)

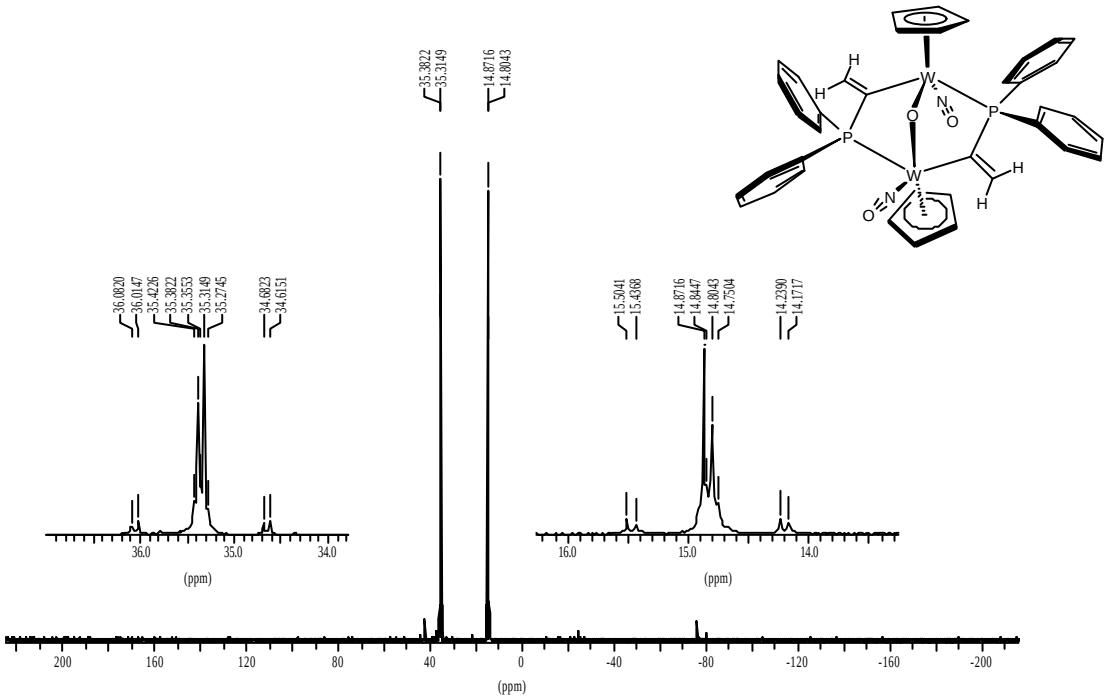


Abb. 106: ^{31}P-NMR (162 MHz, $CDCl_3$) 1-*trans*, 4-Bis(η^5-cyclopentadienyl)-3,6-dimethylen-1,4-dinitrosyl-2,2,5,5-tetra-phenyl-7-oxa-2,5-diphospha-1,4-diwolframa-bicyclo[2.2.1]hexan (**34**)

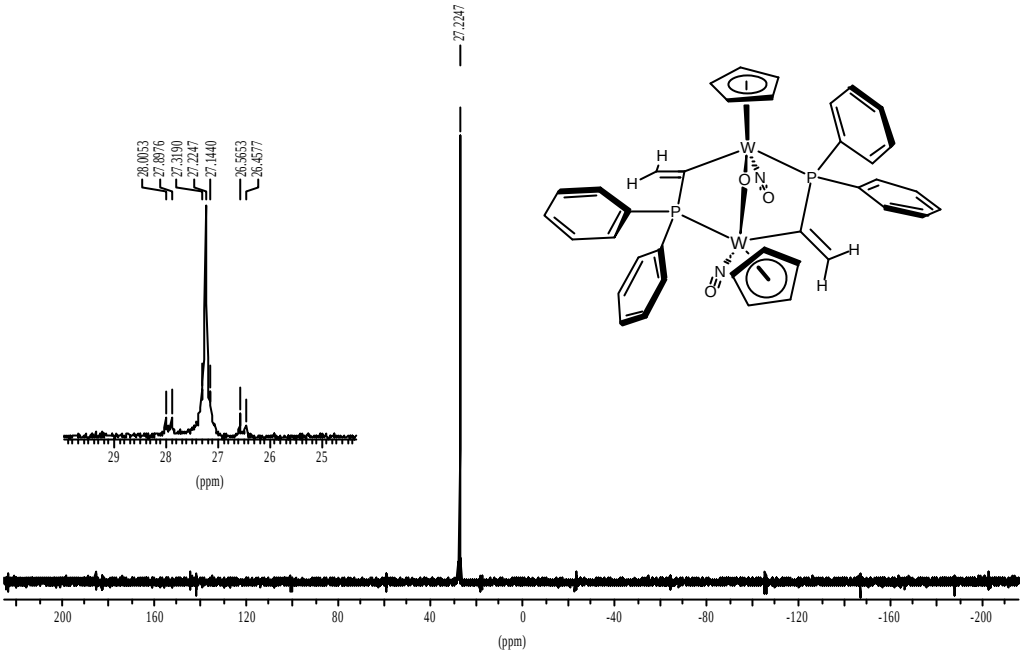


Abb. 107: ^{31}P-NMR (162 MHz, $CDCl_3$) 1-*cis*, 4-Bis(η^5-cyclopentadienyl)-3,6-dimethylen-1,4-dinitrosyl-2,2,5,5-tetraphenyl-7-oxa-2,5-diphospha-1,4-diwolframa-bicyclo[2.2.1]hexan (**35**)

3 ^{13}C-NMR-Spektren

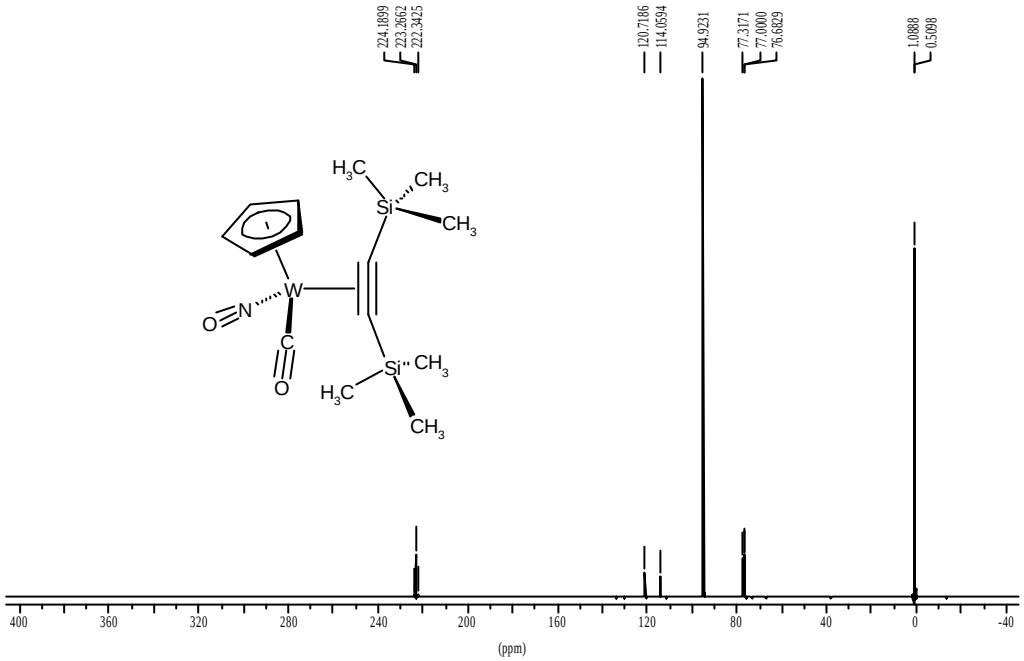


Abb. 108: ^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) Carbonyl-(η^5-cyclopentadienyl)-nitrosyl-[η^2-bis(tri-methylsilyl)-acetylen]-wolfram (**18**)

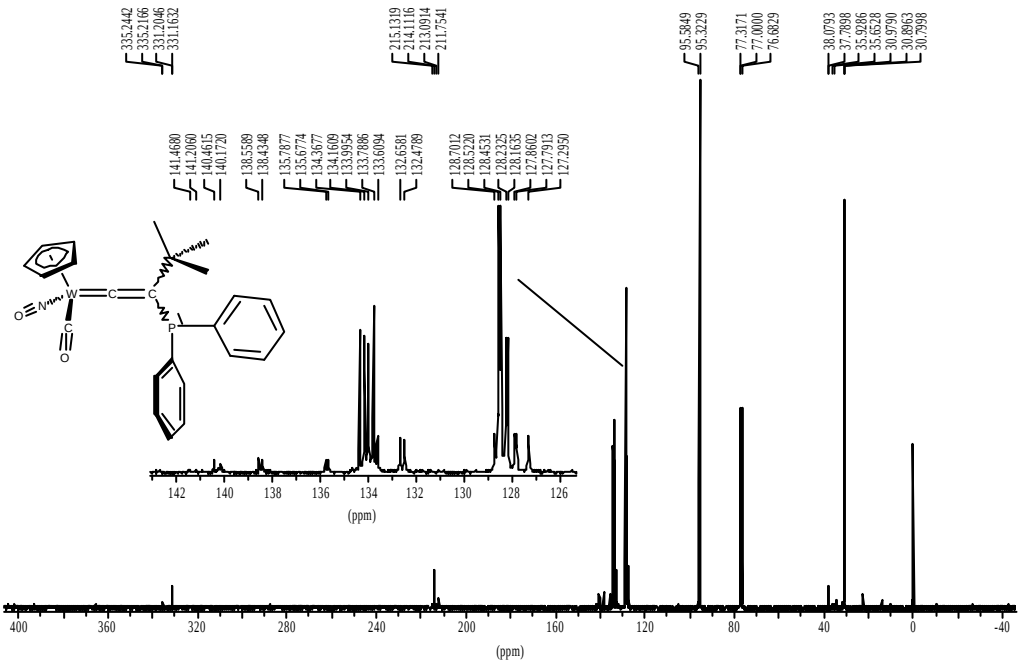


Abb. 109: ^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) Carbonyl-(η^5-cyclopentadienyl)-nitrosyl-*tert*-butyl-(diphenylphosphinyl)vinyliden- wolfram (**8c**)

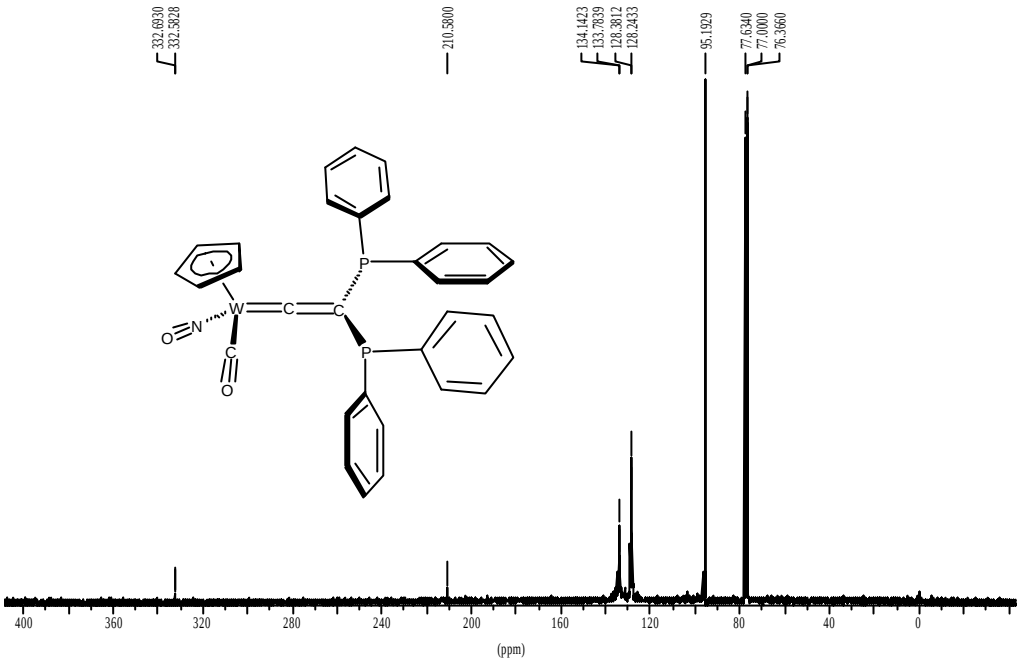


Abb. 110: ^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) Carbonyl-(η^5-cyclopentadienyl)-nitrosyl-bis(diphenylphosphinyl)vinyliden- wolfram (**22**)

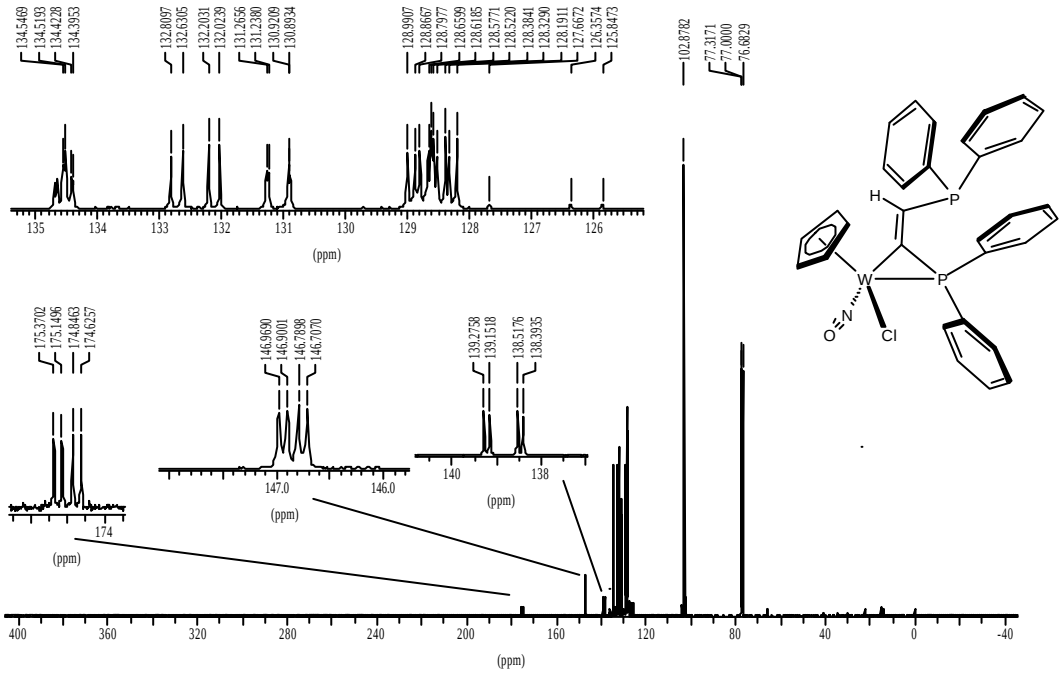


Abb. 111: ^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$) (*E*)-3-Chlor-3-(η^5-cyclopentadienyl)-3-nitrosyl-1,1-diphenyl-2-[(diphenylphosphinyl)methylen]-1-phospha-3-wolframa-cyclopropan (**23**)

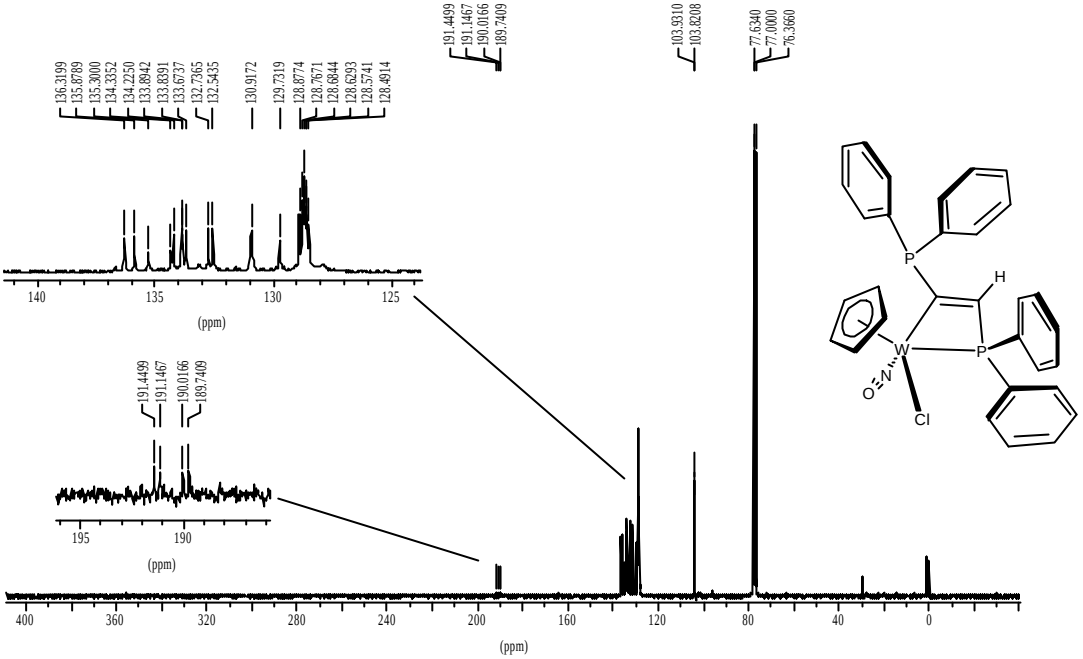


Abb. 112: ^{13}C-NMR (50 MHz, $CDCl_3$) 4-Chlor-4-(η^5-cyclopentadienyl)-4-nitrosyl-1,1-diphenyl-3-diphenylphosphinyl-1-phospha-4-wolframa-cyclobut-2-en (**24**)

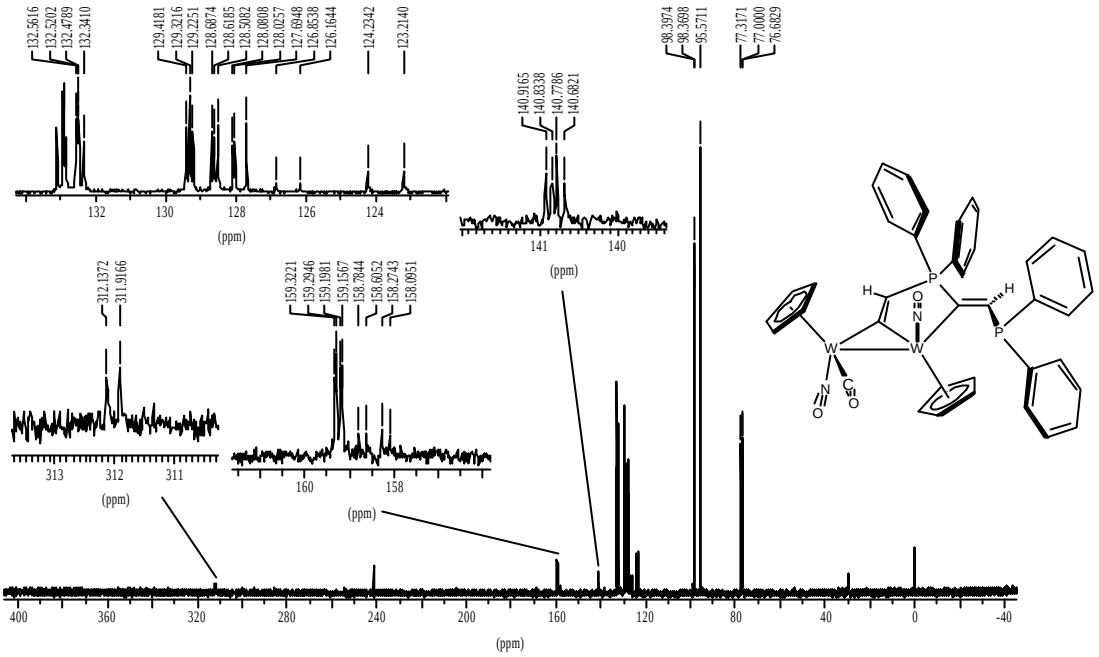


Abb. 113: ^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$) (*Z*)-6-Carbonyl-1-*trans*, 6-bis(η^5-cyclopentadienyl)-2-diphenylphospinylmethylen-1,6-dinitrosyl-3,3-diphenyl-3-phospha-1,6-diwolframa-bicyclo[3.1.0]hex-4-en (**26**)

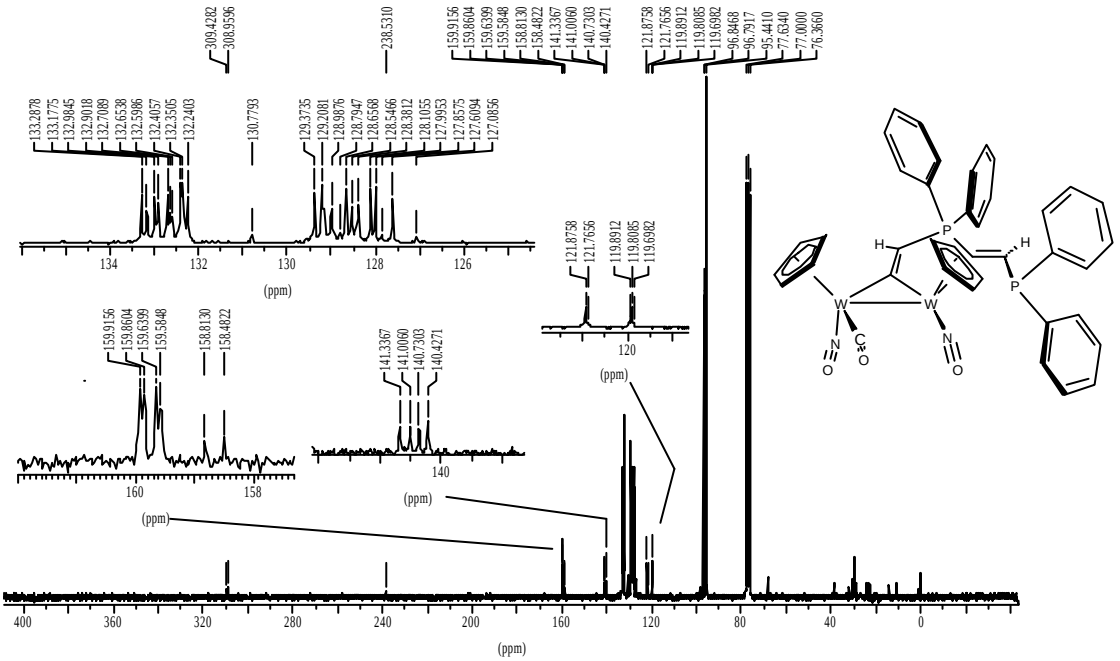


Abb. 114: ^{13}C-NMR (50 MHz, $CDCl_3$) (*E*)-6-Carbonyl-1-*cis*, 6-bis(η^5-cyclopentadienyl)-2-diphenylphospinylmethylen-1,6-dinitrosyl-3,3-diphenyl-3-phospha-1,6-diwolframa-bicyclo[3.1.0]hex-4-en (**27**)

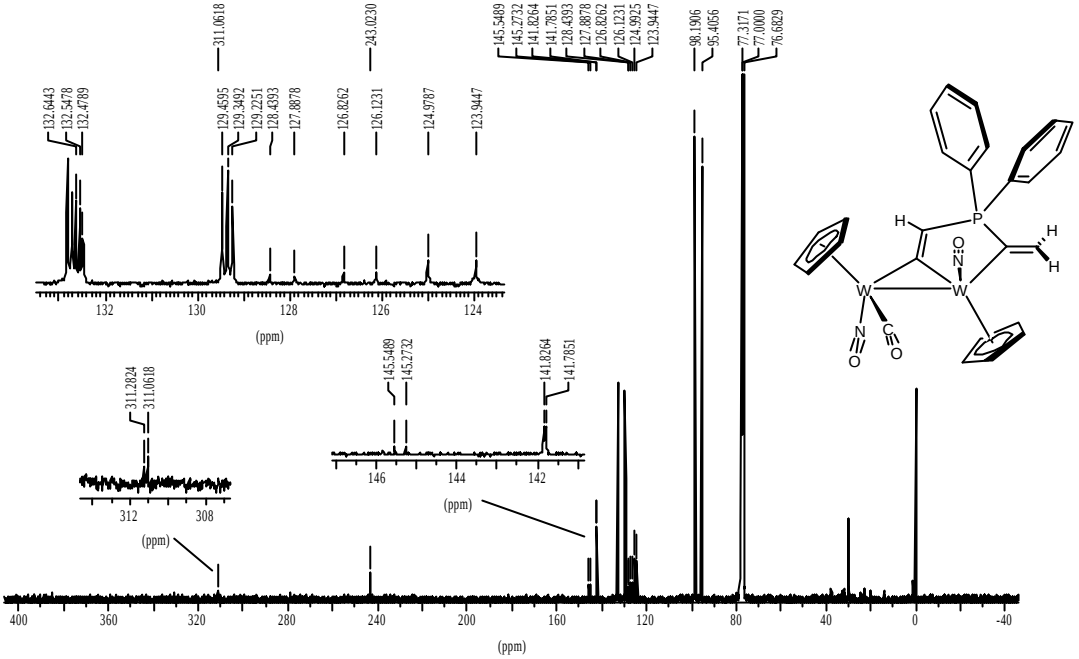


Abb. 115: ^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$) 6-Carbonyl-1-*trans*, 6-bis(η^5-cyclopentadienyl)-2-methylen-1,6-dinitrosyl-3,3-diphenyl-3-phospha-1,6-diwolframa-bicyclo[3.1.0]hex-4-en (**25**)

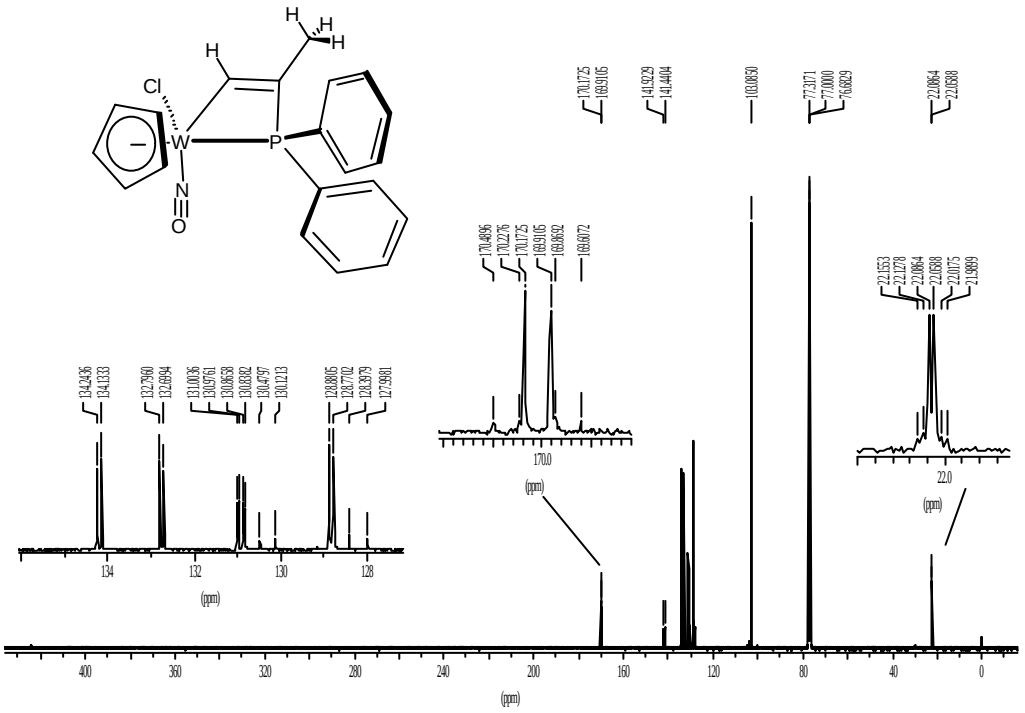


Abb. 116: ^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$) 4-Chlor-4-(η^5-cyclopentadienyl)-2-methyl-4-nitrosyl-1,1-diphenyl-1-phospha-4-wolframa-cyclobut-2-en (**28**)

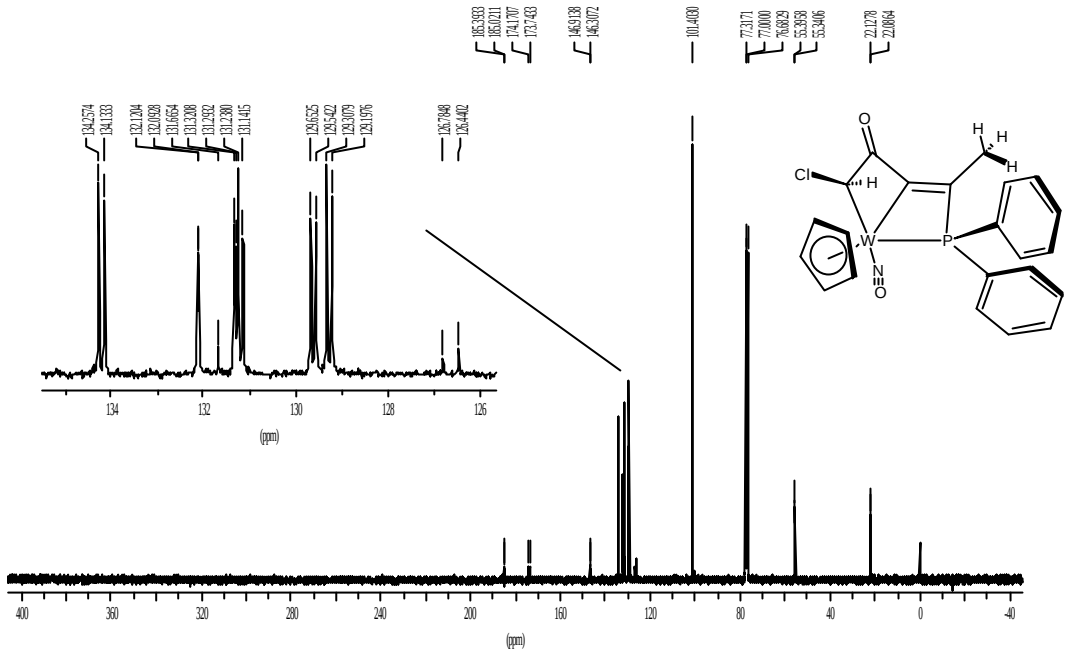


Abb. 117: ^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$) 6-Chlor-1-(η^5-cyclopentadienyl)-3-methyl-5-oxo-2,2-diphenyl-2-phospha-1-wolframa-bicyclo[2.2.0]hex-3-en (**30**)

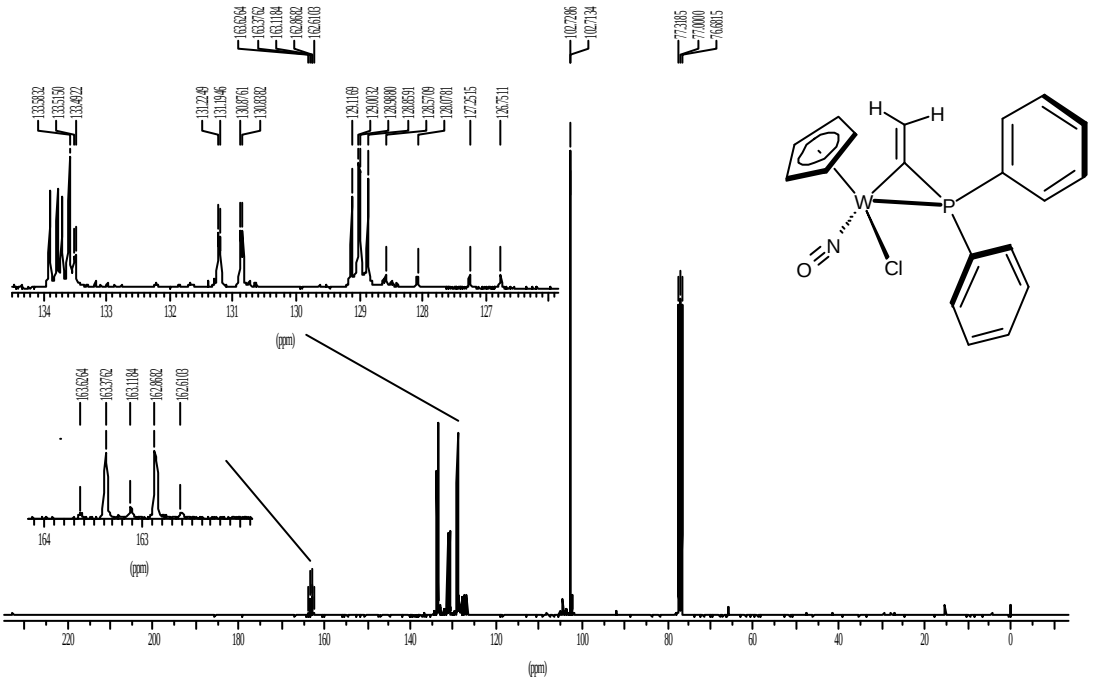


Abb. 118: ^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$) von 3-Chlor-3-(η^5-cyclopentadienyl)-2-methylen-3-nitrosyl-1,1-diphenyl-1-phospha-3-wolframa-cyclopropan (**31a**)

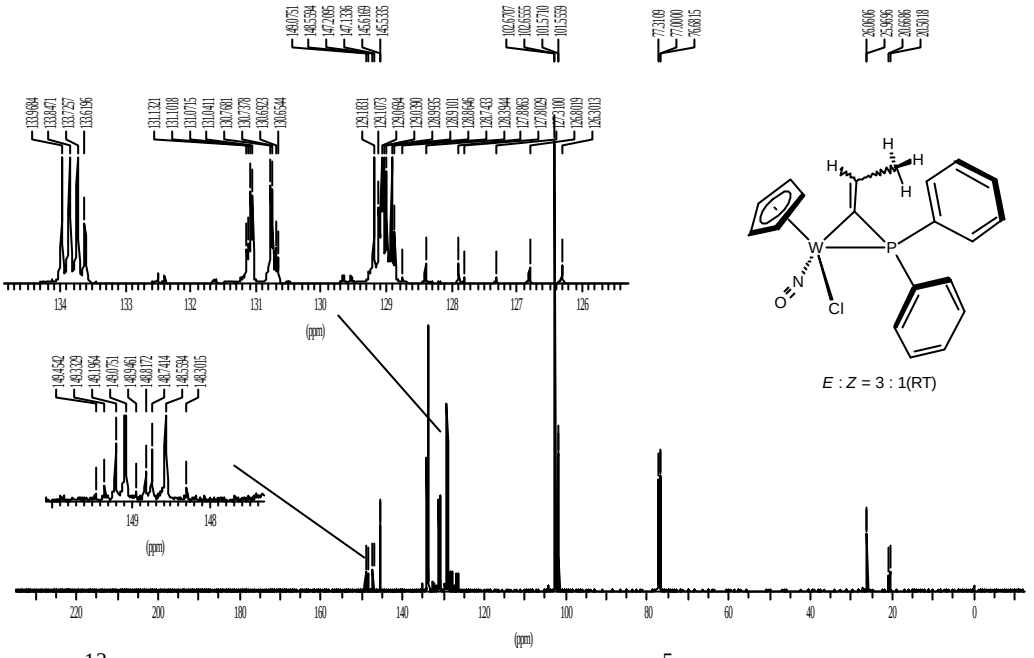


Abb. 119: ^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$) 3-Chlor-3-(η^5-cyclopentadienyl)-2-ethyliden-3-nitrosyl-1,1-diphenyl-1-phospha-3-wolframa-cyclopropan (**31b**)

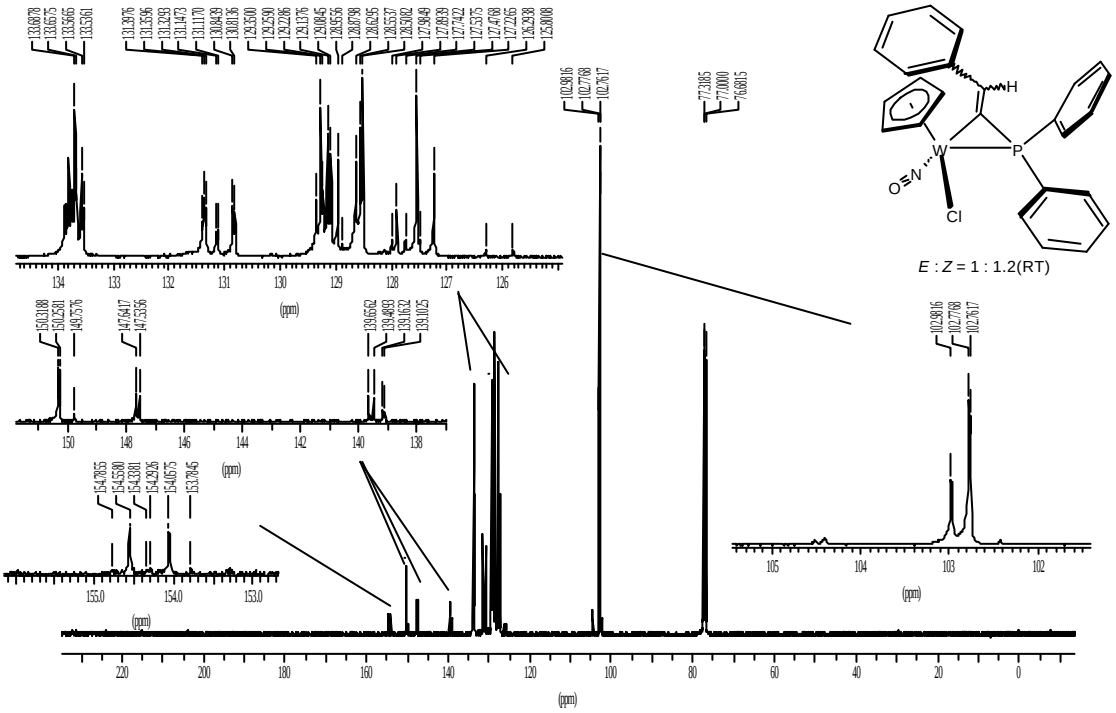


Abb. 120: ^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$) 2-Benzyliden-3-chlor-3-(η^5-cyclopentadienyl)-3-nitrosyl-1,1-diphenyl-1-phospha-3-wolframa-cyclopropan (**31c**)

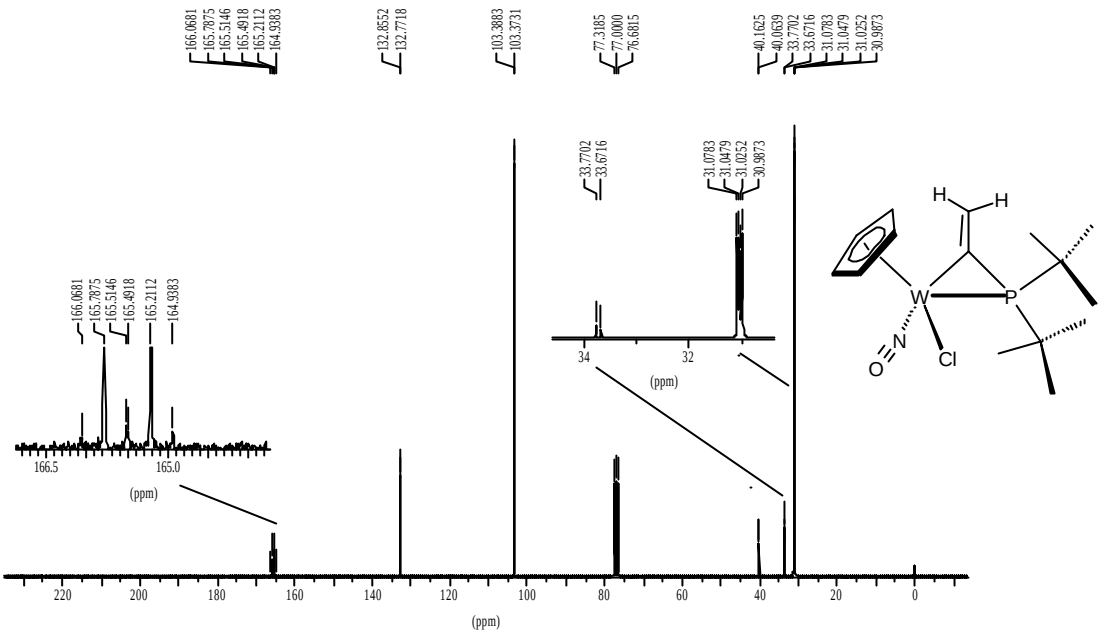


Abb. 121: ^{31}P-NMR (162 MHz, $CDCl_3$) 1,1-Di-tert-butyl-3-Chlor-3-(η^5-cyclopentadienyl)-2-methylen-3-nitrosyl-1-phospha-3-wolframa-cyclopropan (**33**)

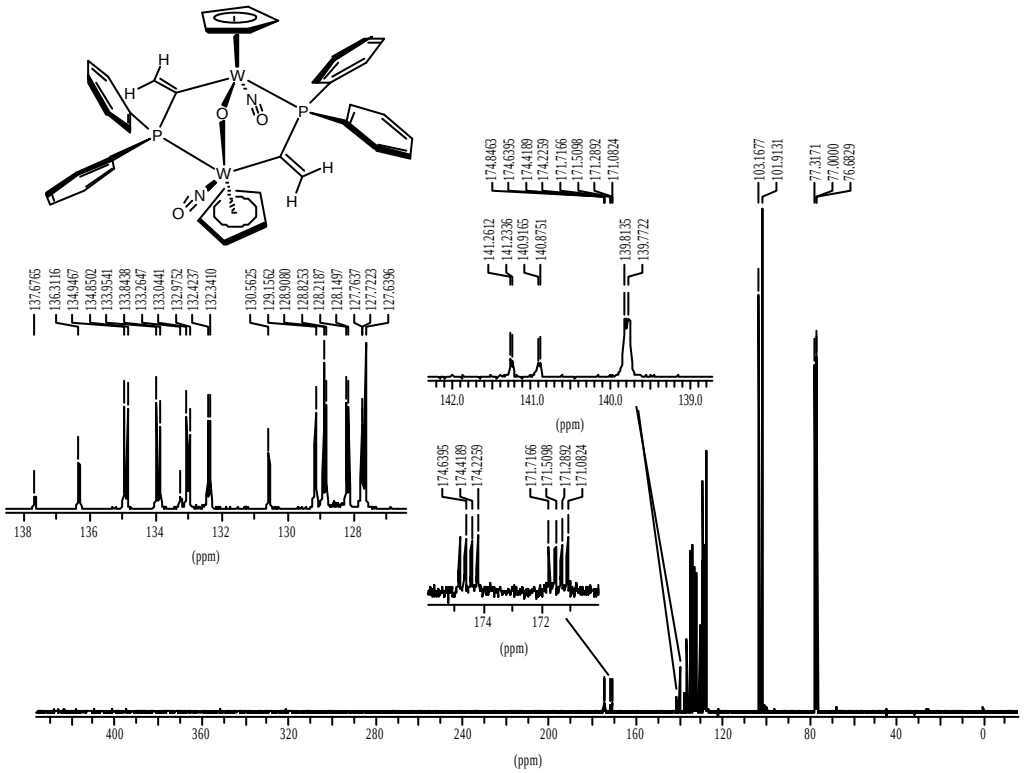


Abb. 122: DEPT (101 MHz, $CDCl_3$) 1-*trans*, 4-Bis(η^5-cyclopentadienyl)-3,6-dimethylen-1,4-dinitrosyl-2,2,5,5-tetra-phenyl-7-oxa-2,5-diphospha-1,4-diwolframa-bicyclo[2.2.1]hexan (**34**)

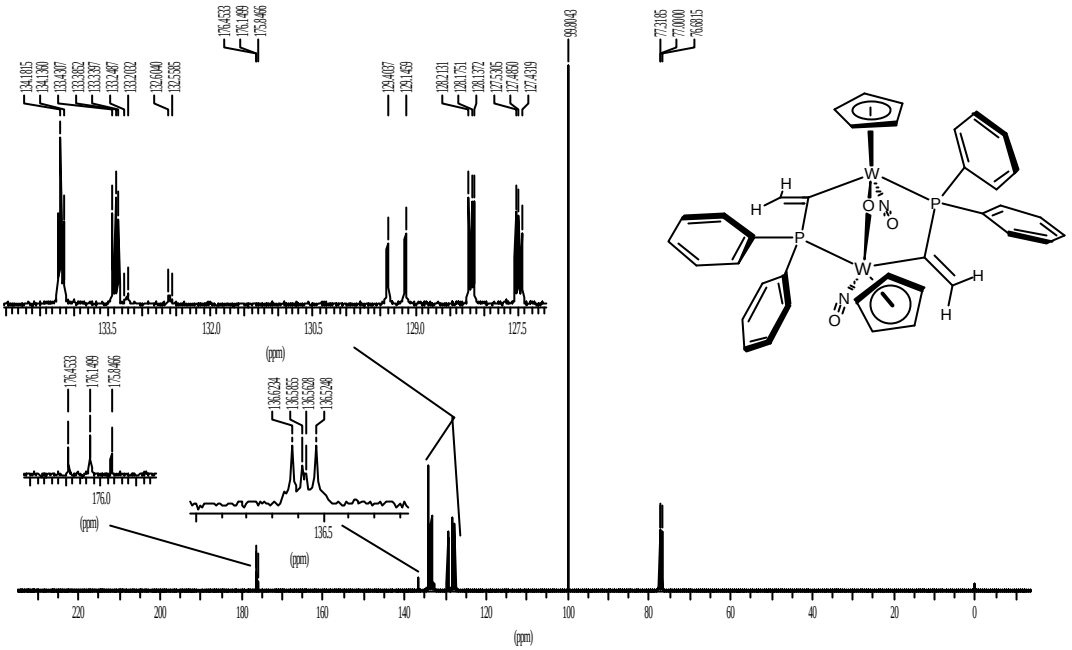


Abb. 123: ^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$) 1-*cis*, 4-Bis(η^5-cyclopentadienyl)-3,6-dimethylen-1,4-dinitrosyl-2,2,5,5-tetraphenyl-7-oxa-2,5-diphospha-1,4-diwolframa-bicyclo[2.2.1]hexan (**35**)

4 DEPT- und PENDANT-Spektren

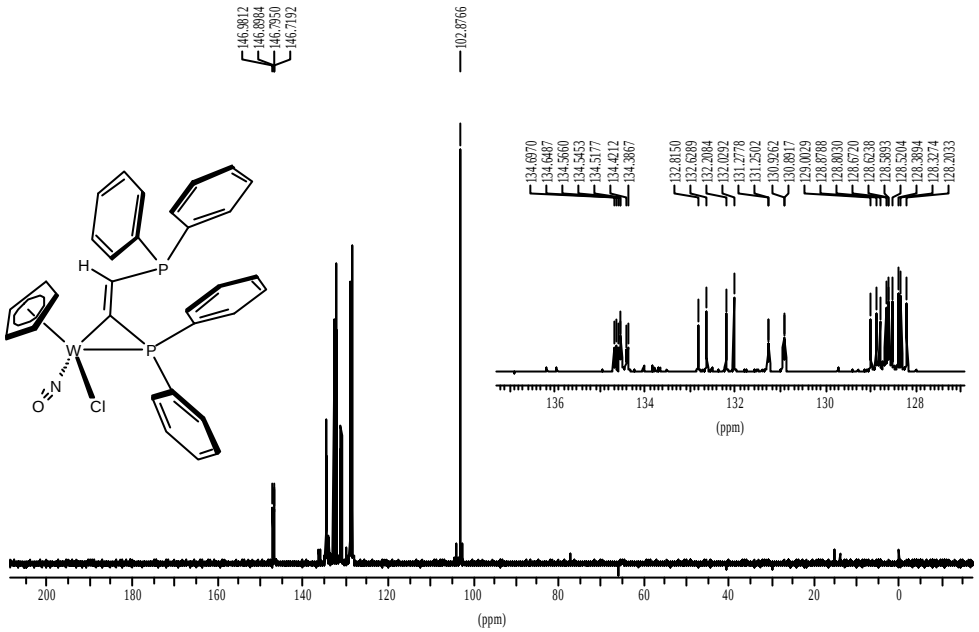


Abb. 124: DEPT (101 MHz, $CDCl_3$) (*E*)-3-Chlor-3-(η^5-cyclopentadienyl)-3-nitrosyl-1,1-diphenyl-2-[(diphenylphosphinyl)methylen]-1-phospha-3-wolframa-cyclopropan (**23**)

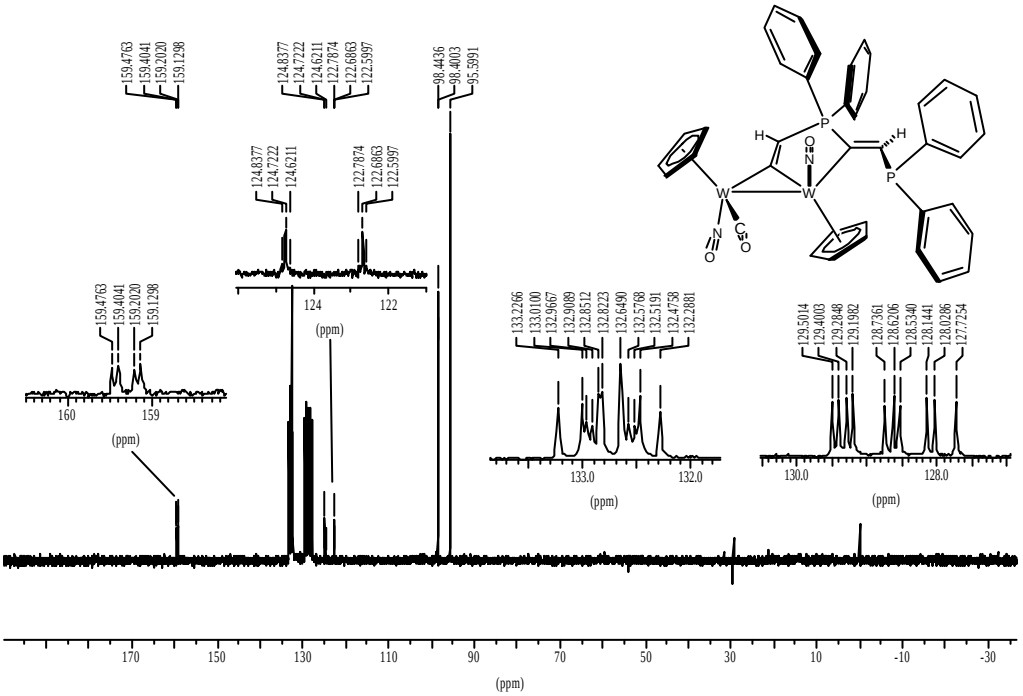


Abb. 125: DEPT (50 MHz, $CDCl_3$) (*Z*)-6-Carbonyl-1-*trans*, 6-bis(η^5-cyclopentadienyl)-2-diphenylphospinylmethylen-1,6-dinitrosyl-3,3-diphenyl-3-phospha-1,6-diwolframa-bicyclo[3.1.0]hex-4-en (**26**)

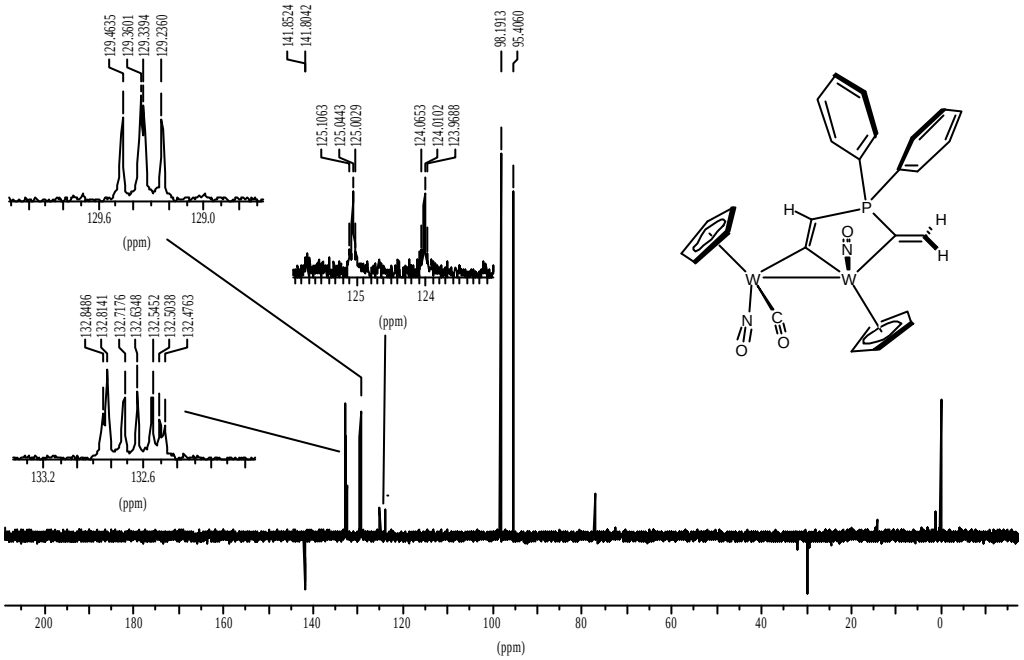


Abb. 126: DEPT (101 MHz, $CDCl_3$) 6-Carbonyl-1-*trans*, 6-bis(η^5-cyclopentadienyl)-2-methylen-1,6-dinitrosyl-3,3-diphenyl-3-phospha-1,6-diwolframa-bicyclo-[3.1.0]hex-4-en (**25**)

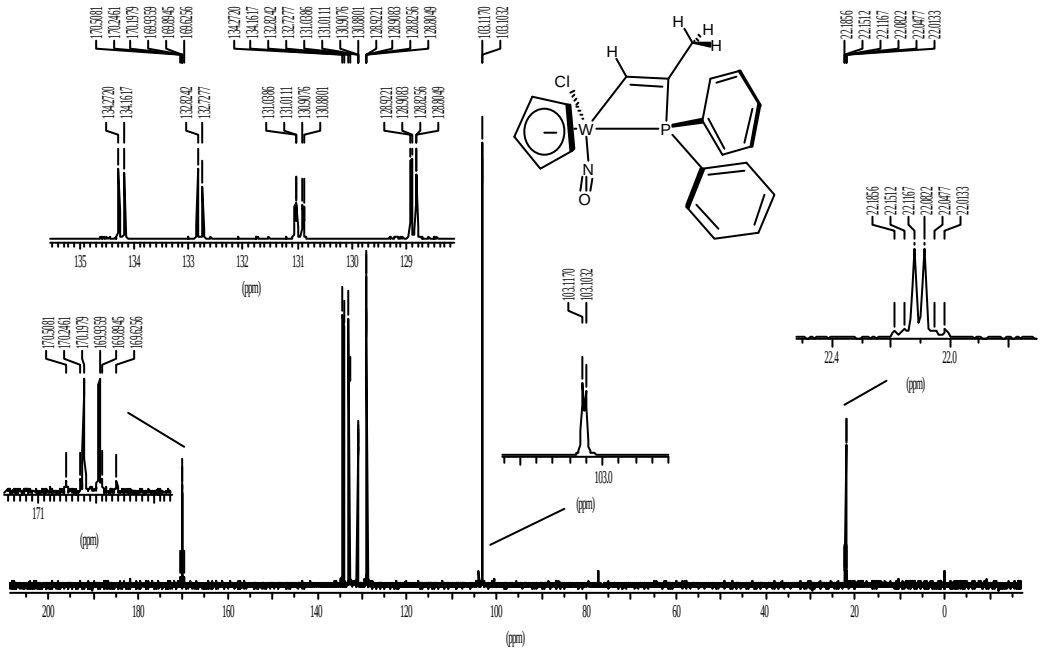


Abb. 127: DEPT (101 MHz, $CDCl_3$) 4-Chlor-4-(η^5-cyclopentadienyl)-2-methyl-4-nitrosyl-1,1-diphenyl-1-phospha-4-wolframa-cyclobut-2-en (**28**)

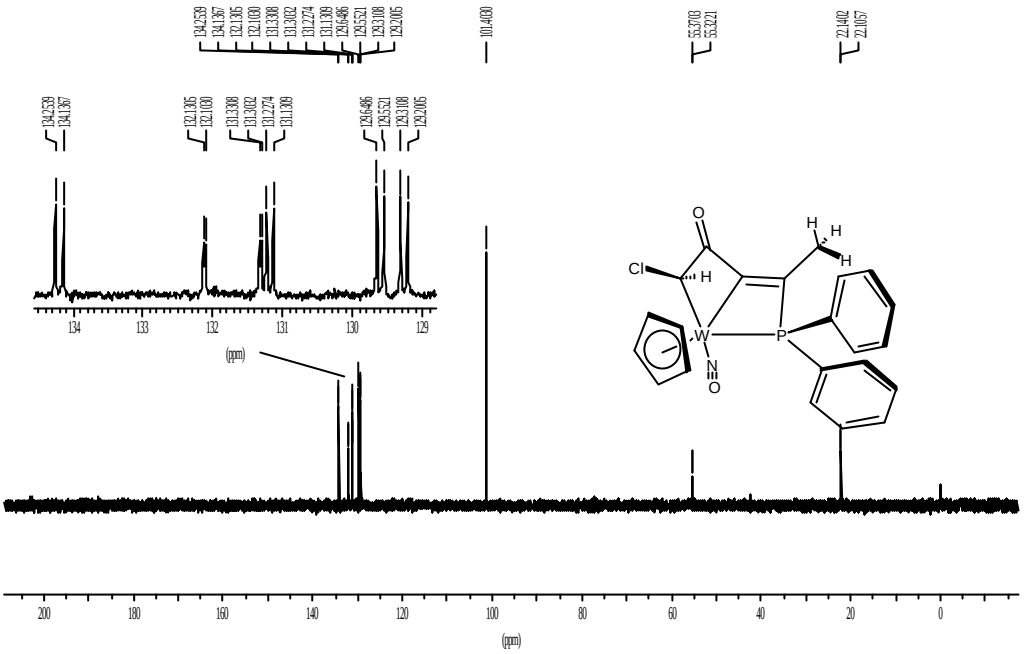


Abb. 128: DEPT (101 MHz, $CDCl_3$) 6-Chlor-1-(η^5-cyclopentadienyl)-3-methyl-5-oxo-2,2-diphenyl-2-phospha-1-wolframa-bicyclo[2.2.0]hex-3-en (**30**)

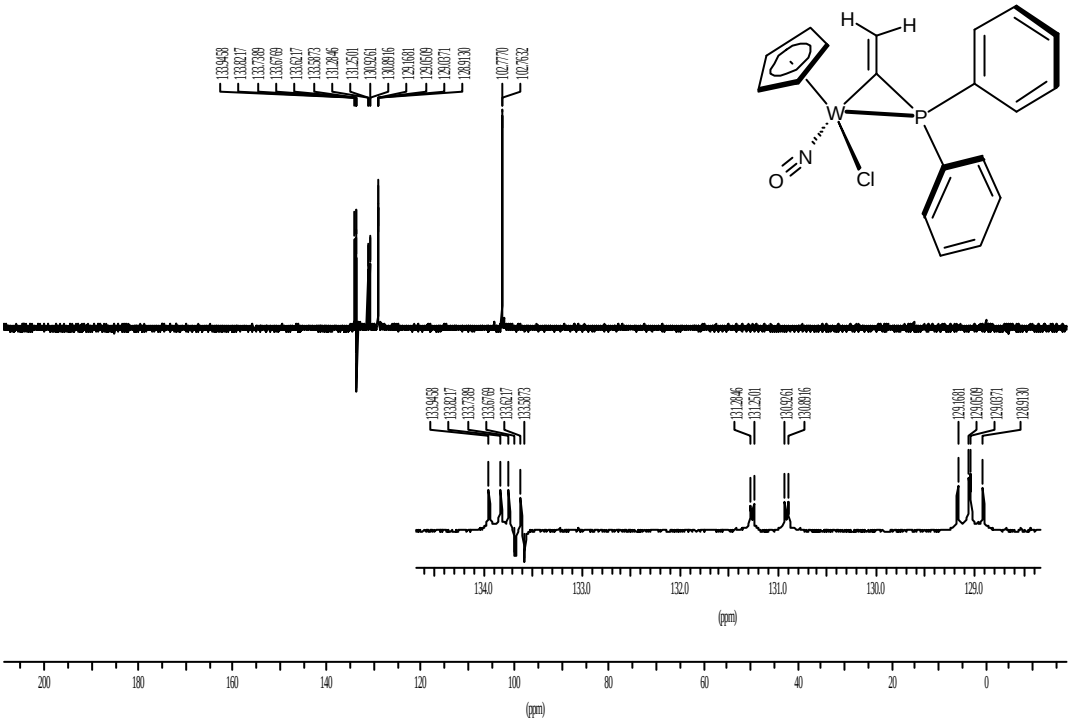


Abb. 129: DEPT (101 MHz, $CDCl_3$) von 3-Chlor-3-(η^5-cyclopentadienyl)-2-methylen-3-nitrosyl-1,1-diphenyl-1-phospha-3-wolframa-cyclopropan (**31a**)

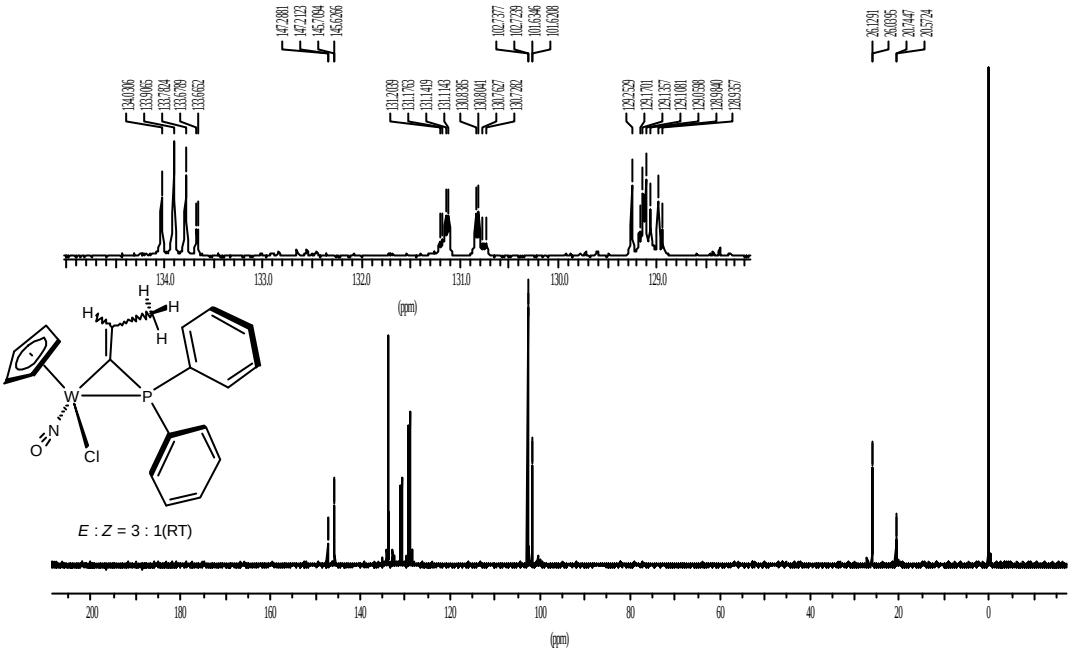


Abb. 130: DEPT (101 MHz, $CDCl_3$) 3-Chlor-3-(η^5-cyclopentadienyl)-2-ethyliden-3-nitrosyl-1,1-diphenyl-1-phospha-3-wolframa-cyclopropan (**31b**)

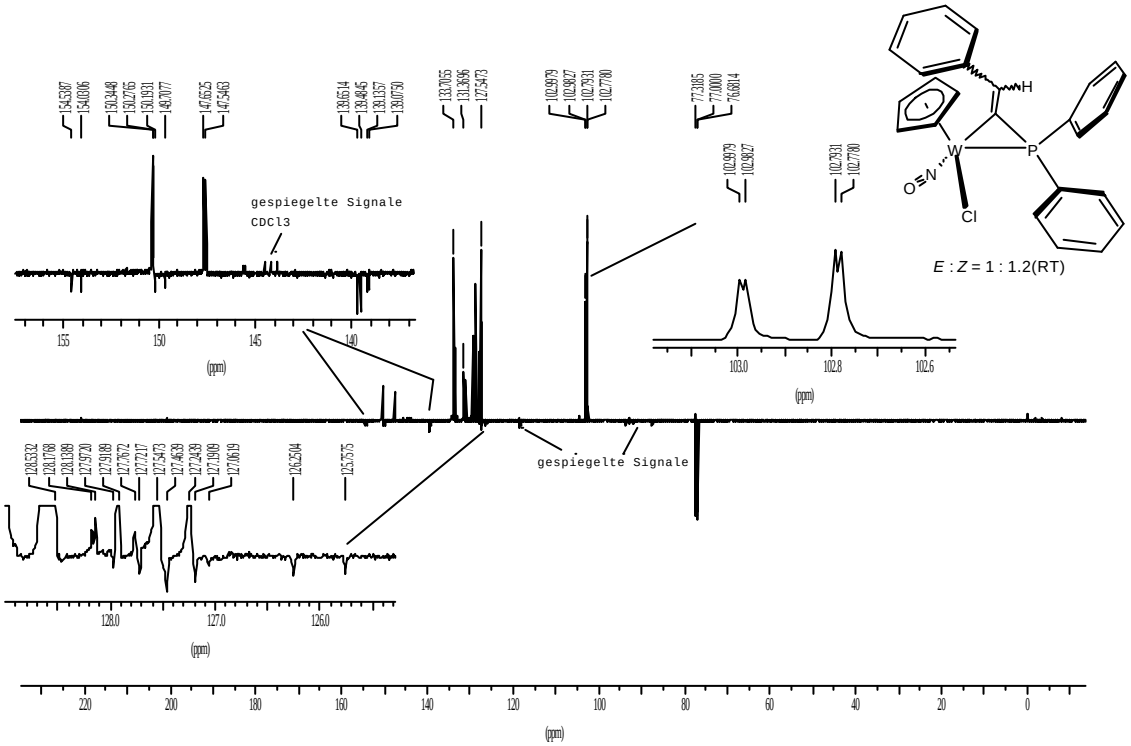


Abb. 131: PENDANT (101 MHz, $CDCl_3$) 2-Benzyliden-3-chlor-3-(η^5-cyclopentadienyl)-3-nitrosyl-1,1-diphenyl-1-phospha-3-wolframa-cyclopropan (**31c**)

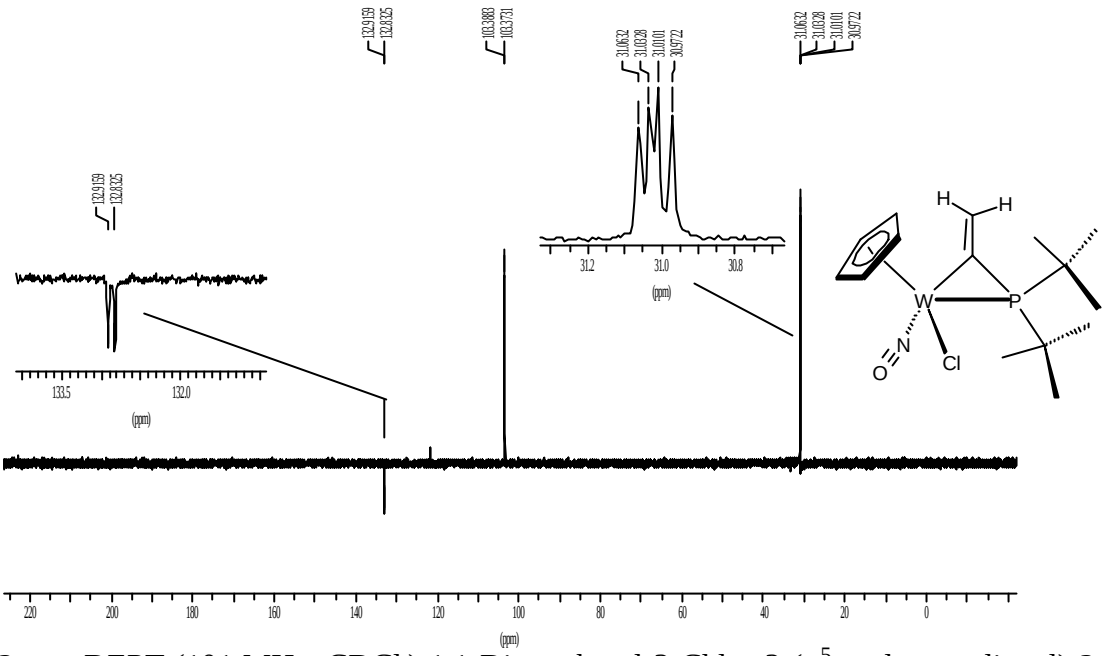


Abb. 132: DEPT (101 MHz, $CDCl_3$) 1,1-Di-tert-butyl-3-Chlor-3-(η^5-cyclopentadienyl)-2-methylen-3-nitrosyl-1-phospha-3-wolframa-cyclopropan (**33**)

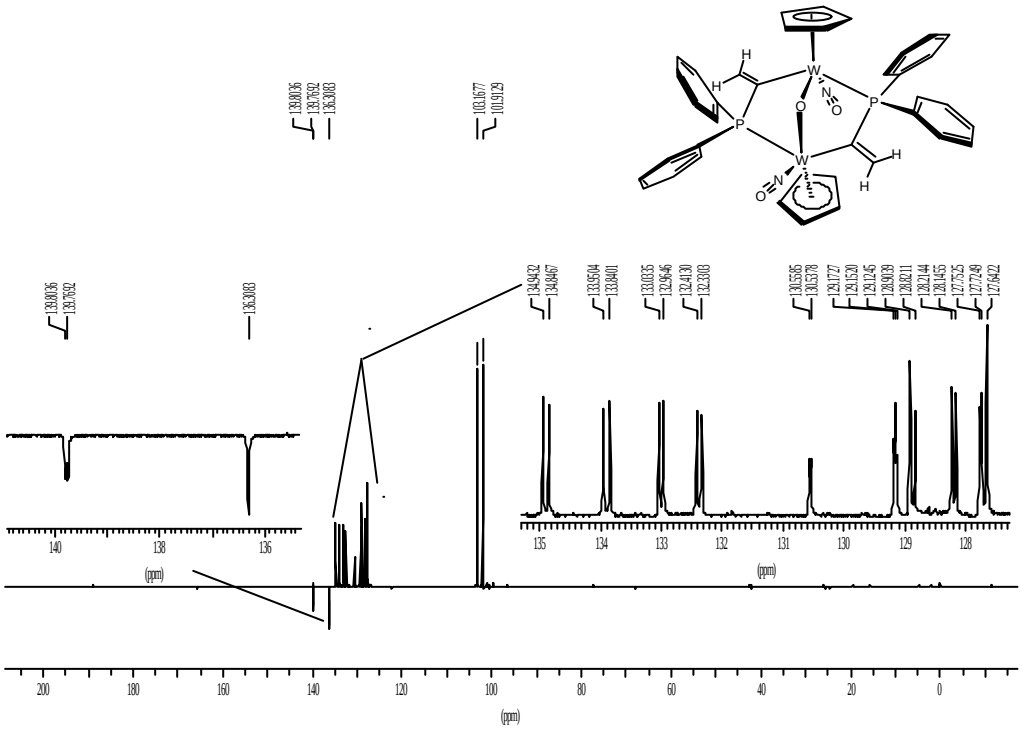


Abb. 133: DEPT (101 MHz, $CDCl_3$) 1-*trans*, 4-Bis(η^5-cyclopentadienyl)-3,6-dimethylen-1,4-dinitrosyl-2,2,5,5-tetra-phenyl-7-oxa-2,5-diphospha-1,4-diwolframa-bicyclo[2.2.1]hexan (**34**)

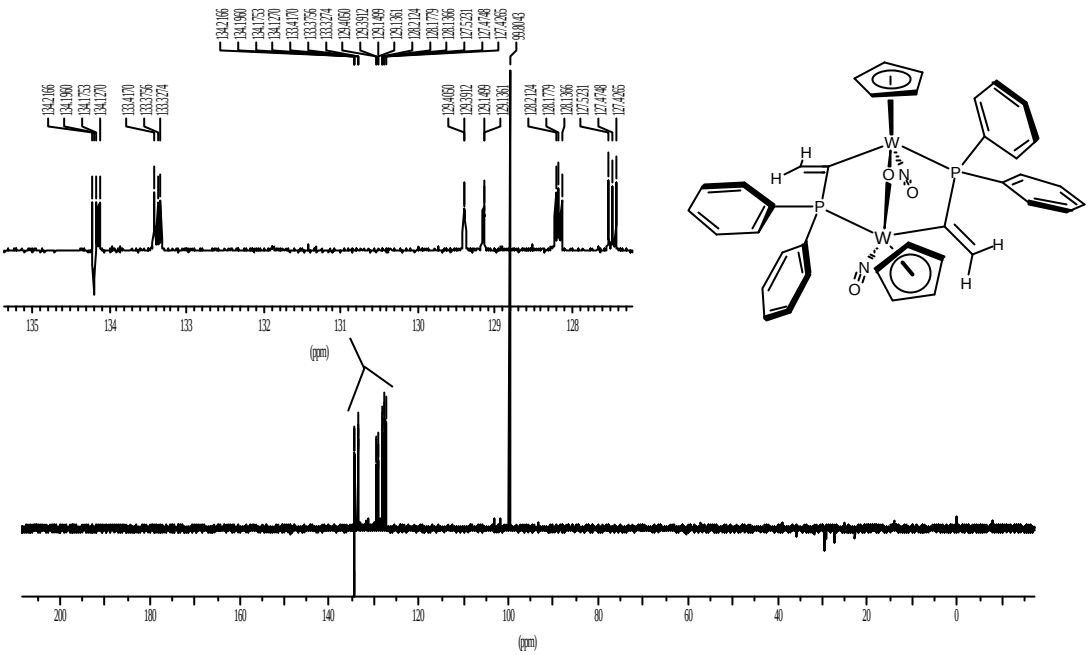


Abb. 134: DEPT (101 MHz, $CDCl_3$) 1-*cis*, 4-Bis(η^5-cyclopentadienyl)-3,6-dimethylen-1,4-dinitrosyl-2,2,5,5-tetraphenyl-7-oxa-2,5-diphospha-1,4-diwolframa-bicyclo[2.2.1]hexan (**35**)

5 IR-Spektren

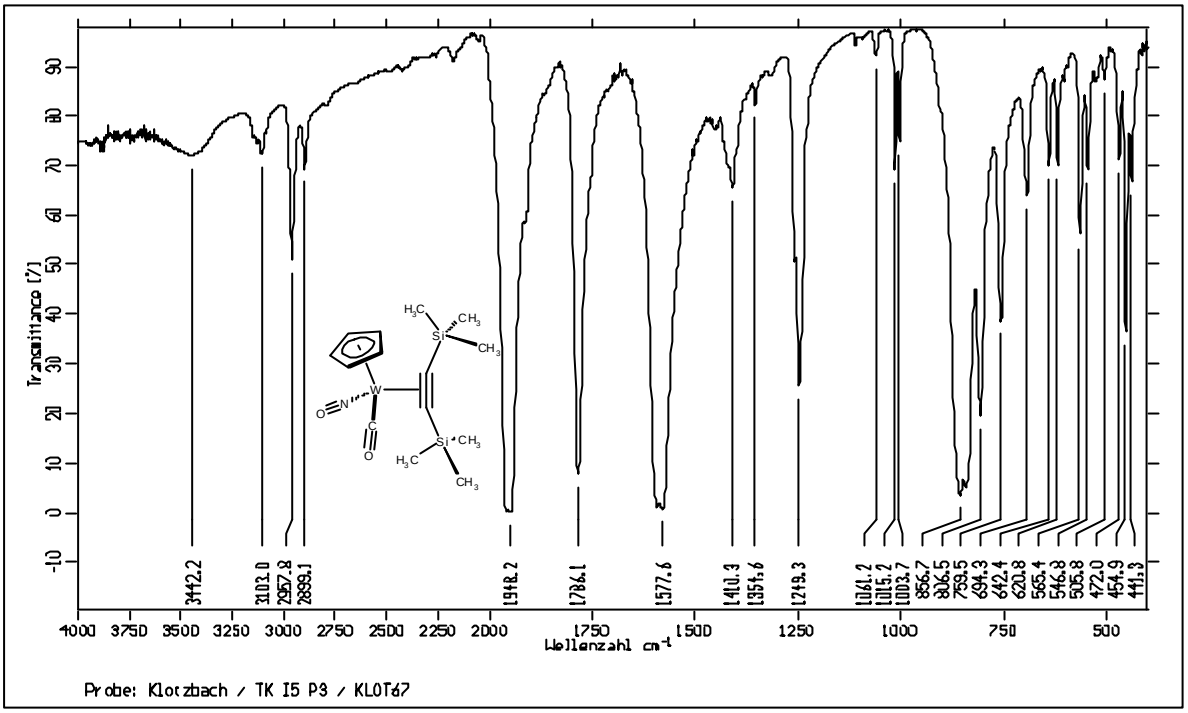


Abb. 135: IR (KBr-Pellet) Carbonyl-(η^5-cyclopentadienyl)-nitrosyl-[η^2-bis(trimethylsilyl)-acetylen]-wolfram (**18**)

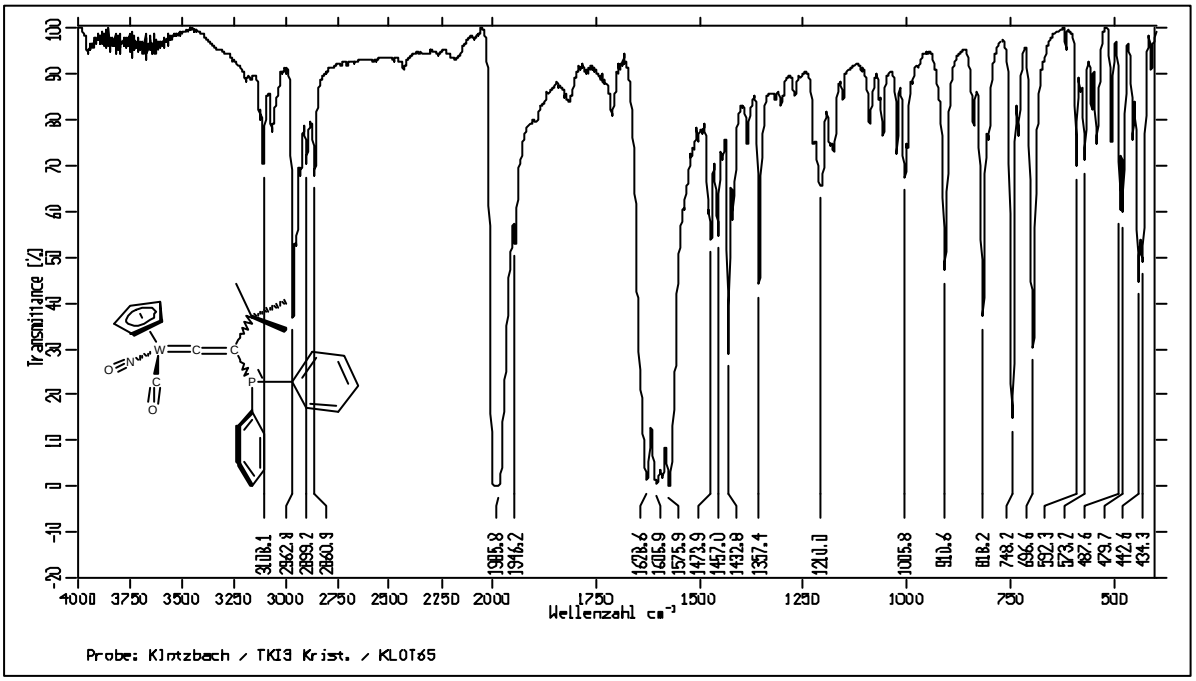


Abb. 136: ^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) Carbonyl-(η^5-cyclopentadienyl)-nitrosyl-*tert*-butyl-(diphenylphosphinyl)vinyliden- wolfram (**8c**)

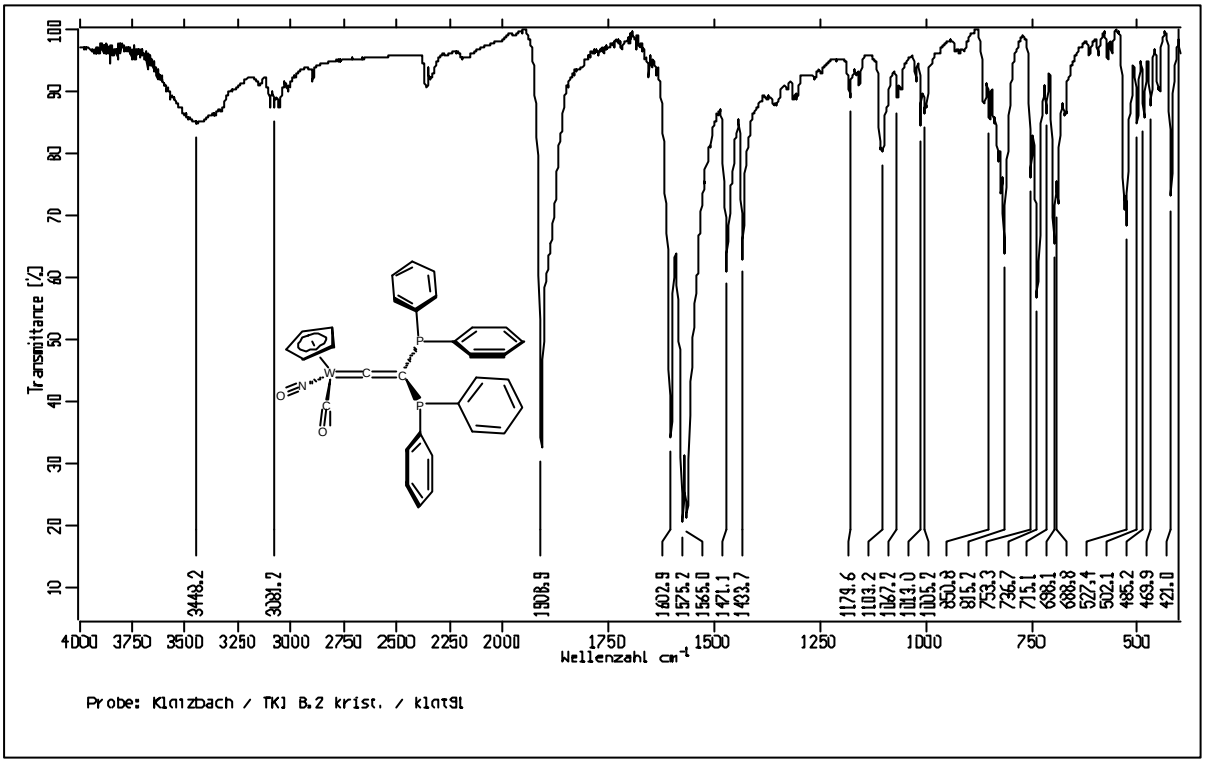


Abb. 137: IR (KBr-Pellet) Carbonyl-(η^5-cyclopentadienyl)-nitrosyl-bis(diphenylphosphinyl)-vinyliden- wolfram (**22**)

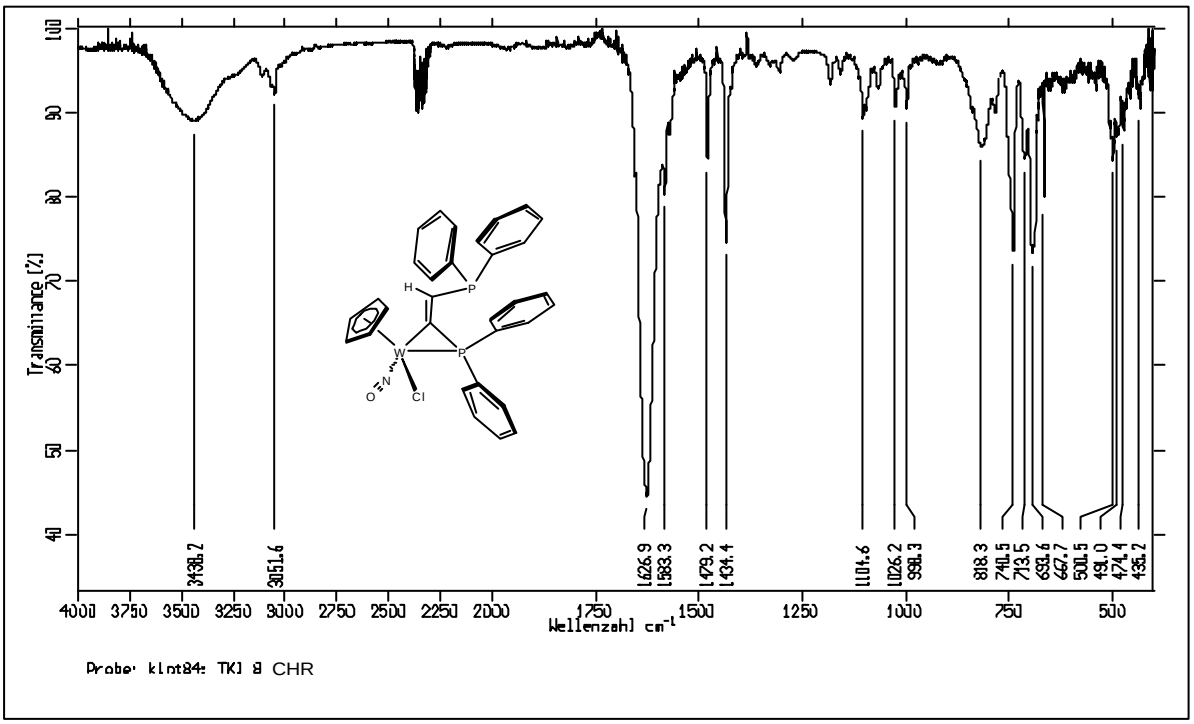


Abb. 138: IR (KBr-Pellet) (*E*)-3-Chlor-3-(η^5-cyclopentadienyl)-3-nitrosyl-1,1-diphenyl-2-[(diphenylphosphinyl)methylen]-1-phospha-3-wolframa-cyclopropan (**23**)

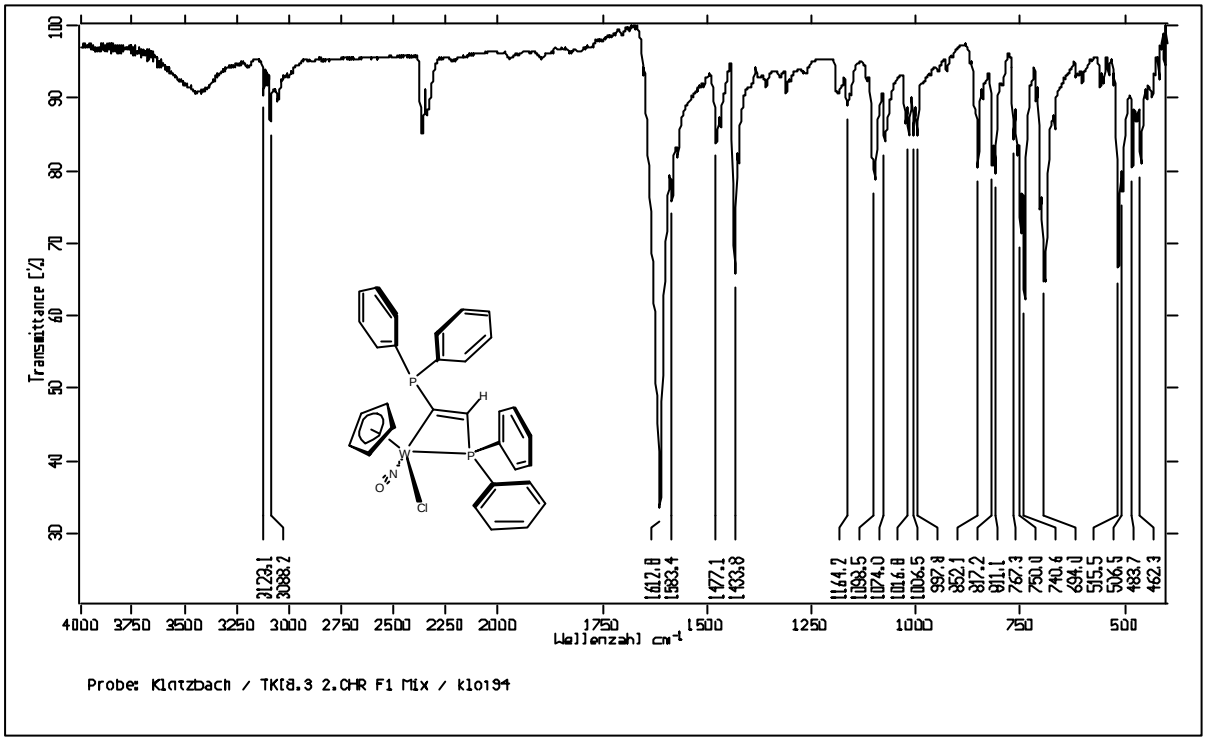


Abb. 139: IR (KBr-Pellet) 4-Chlor-4-(η^5-cyclopentadienyl)-4-nitrosyl-1,1-diphenyl-3-diphenylphosphinyl-1-phospha-4-wolframa-cyclobut-2-en (**24**)

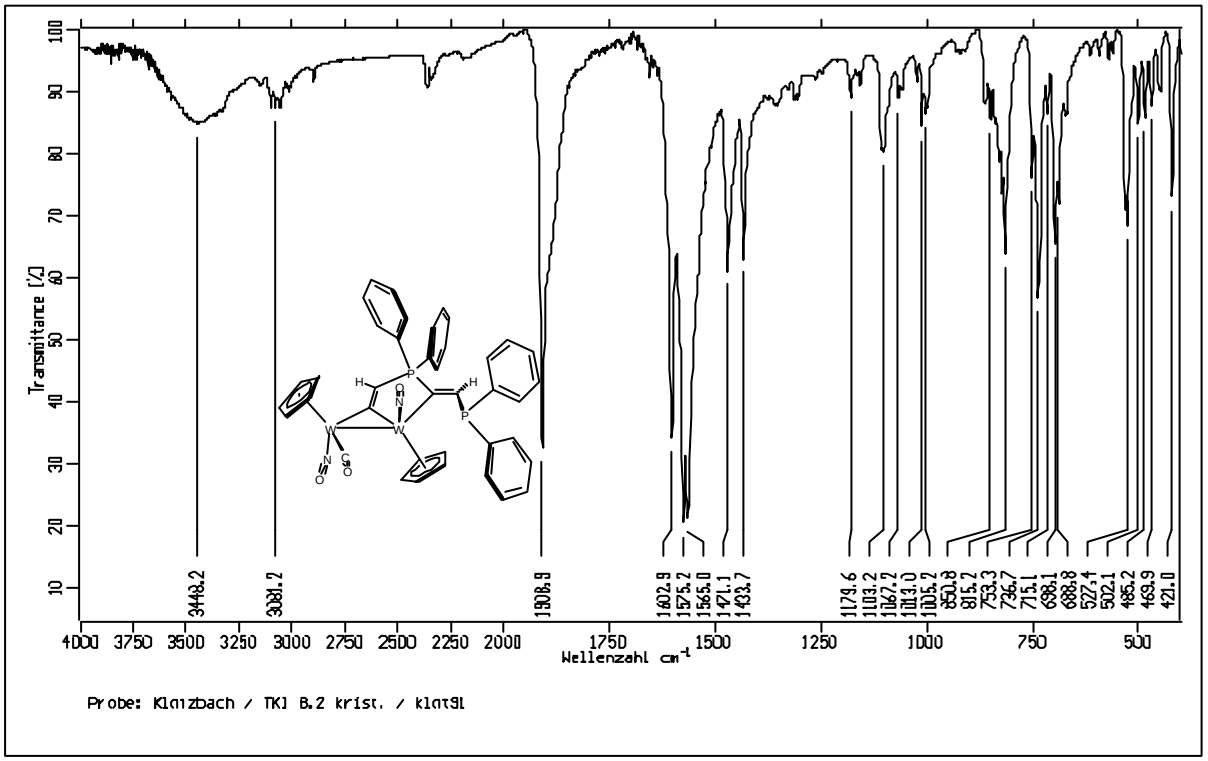


Abb. 140: IR (KBr-Pellet) (*Z*)-6-Carbonyl-1-*trans*, 6-bis(η^5-cyclopentadienyl)-2-diphenylphospinylmethylen-1,6-dinitrosyl-3,3-diphenyl-3-phospha-1,6-diwolframa-bicyclo[3.1.0]hex-4-en (**26**)

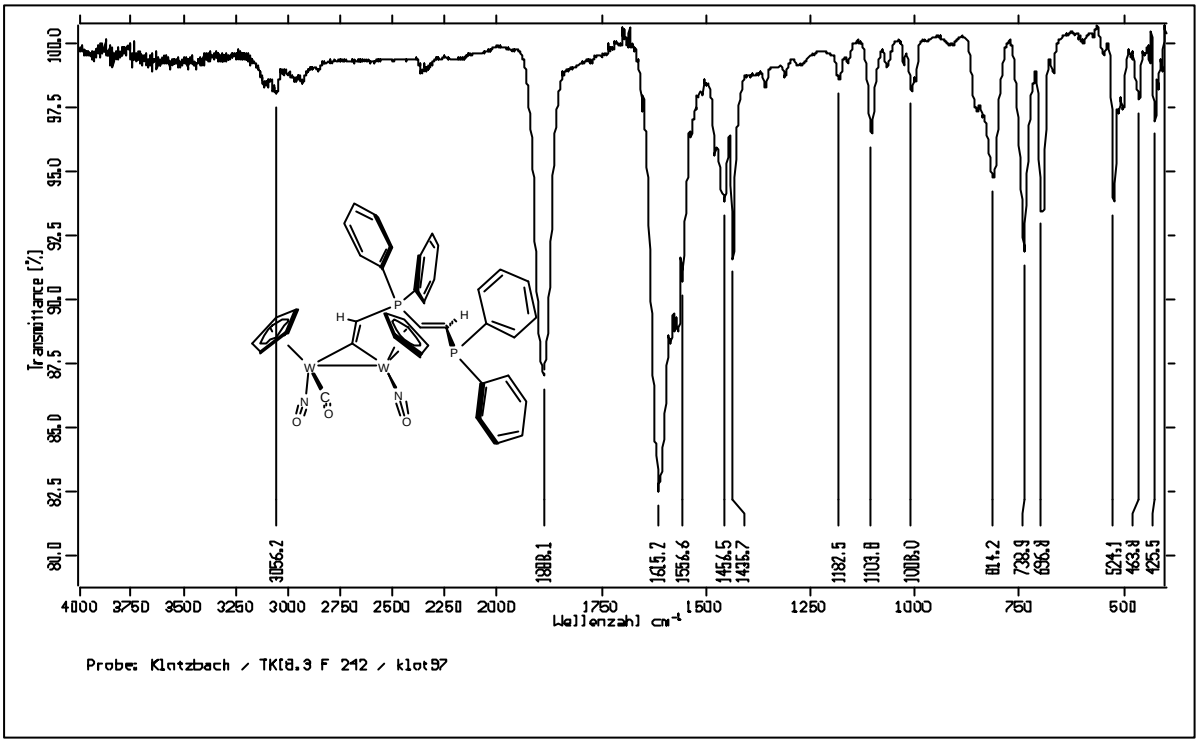


Abb. 141: IR (Film aus CH_2Cl_2) (*E*)-6-Carbonyl-1-*cis*, 6-bis(η^5-cyclopentadienyl)-2-diphenylphospinylmethylen-1,6-dinitrosyl-3,3-diphenyl-3-phospha-1,6-diwolframa-bicyclo[3.1.0]hex-4-en (**27**)

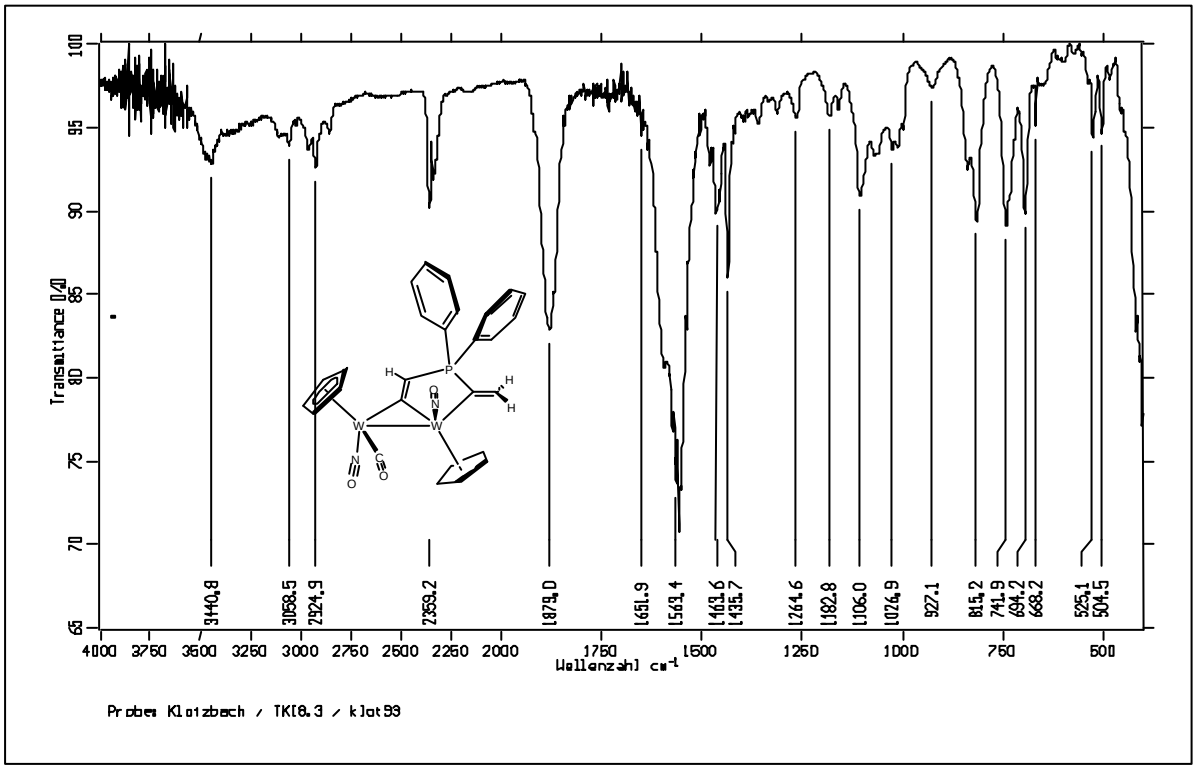


Abb. 142: IR (Film aus CH_2Cl_2) 6-Carbonyl-1-*trans*, 6-bis(η^5-cyclopentadienyl)-2-methylen-1,6-dinitrosyl-3,3-diphenyl-3-phospha-1,6-diwolframa-bicyclo[3.1.0]hex-4-en (**25**)

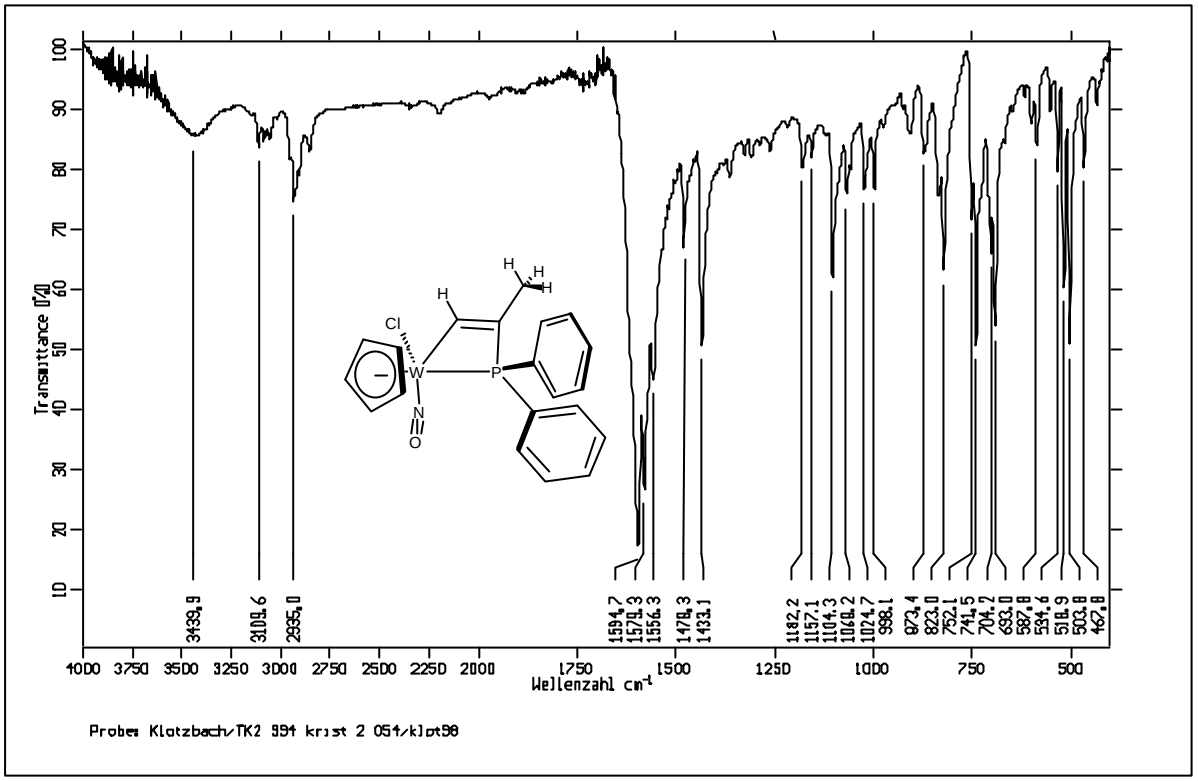


Abb. 143: IR (KBr-Pellet) 4-Chlor-4-(η^5-cyclopentadienyl)-2-methyl-4-nitrosyl-1,1-diphenyl-1-phospha-4-wolframa-cyclobut-2-en (**28**)

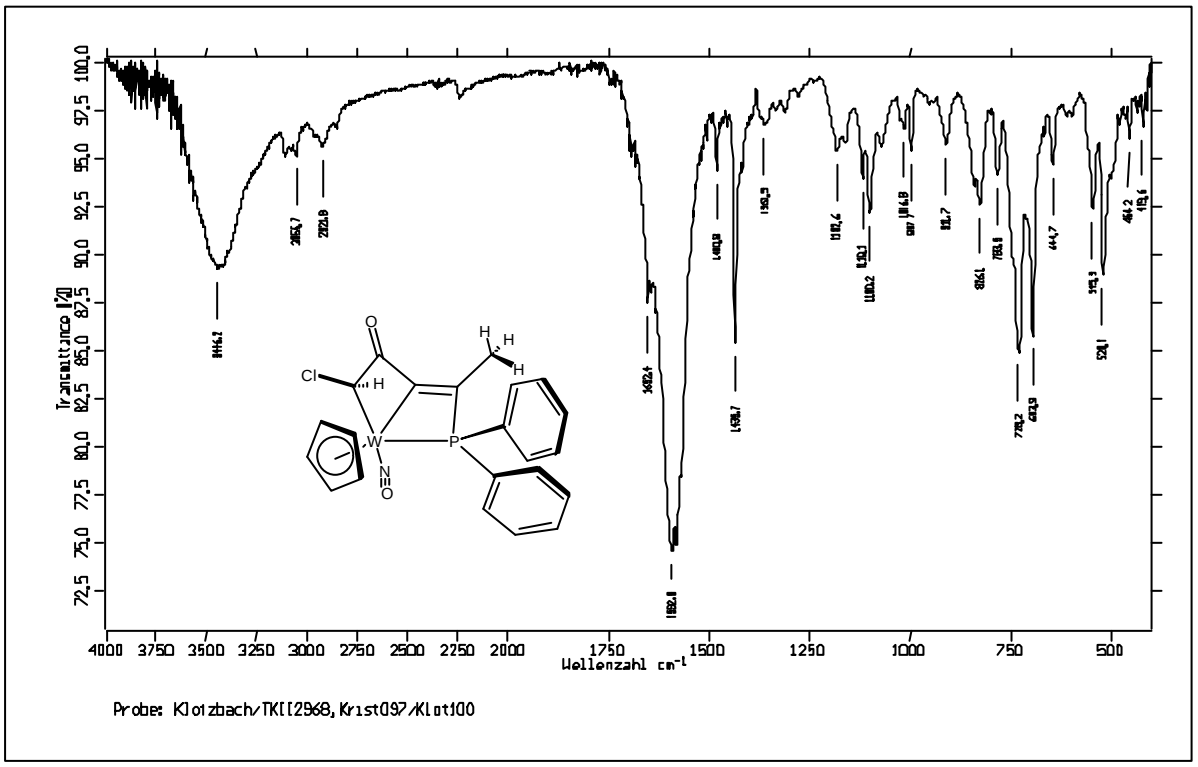


Abb. 144: IR (KBr-Pellet) 6-Chlor-1-(η^5-cyclopentadienyl)-3-methyl-5-oxo-2,2-diphenyl-2-phospha-1-wolframa-bicyclo[2.2.0]hex-3-en (**30**)

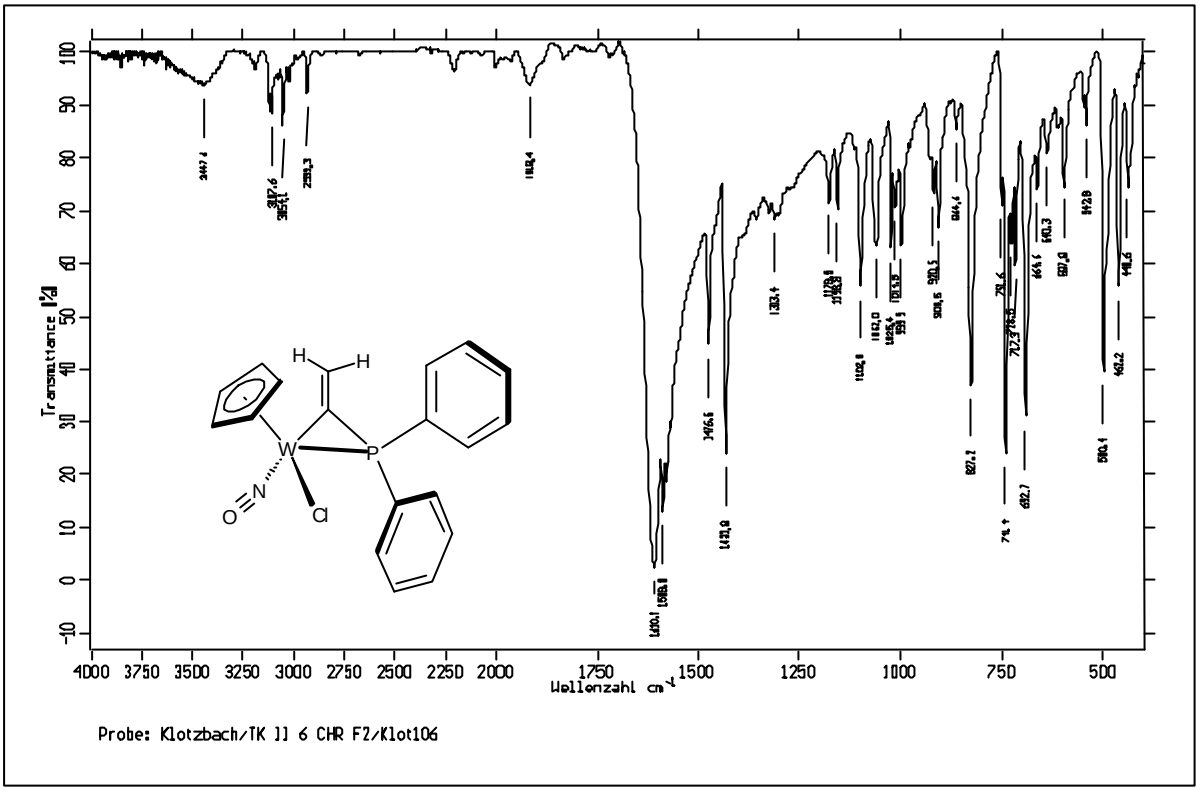


Abb. 145: IR (KBr-Pellet) von 3-Chlor-3-(η^5-cyclopentadienyl)-2-methylen-3-nitrosyl-1,1-diphenyl-1-phospha-3-wolframa-cyclopropan (**31a**)

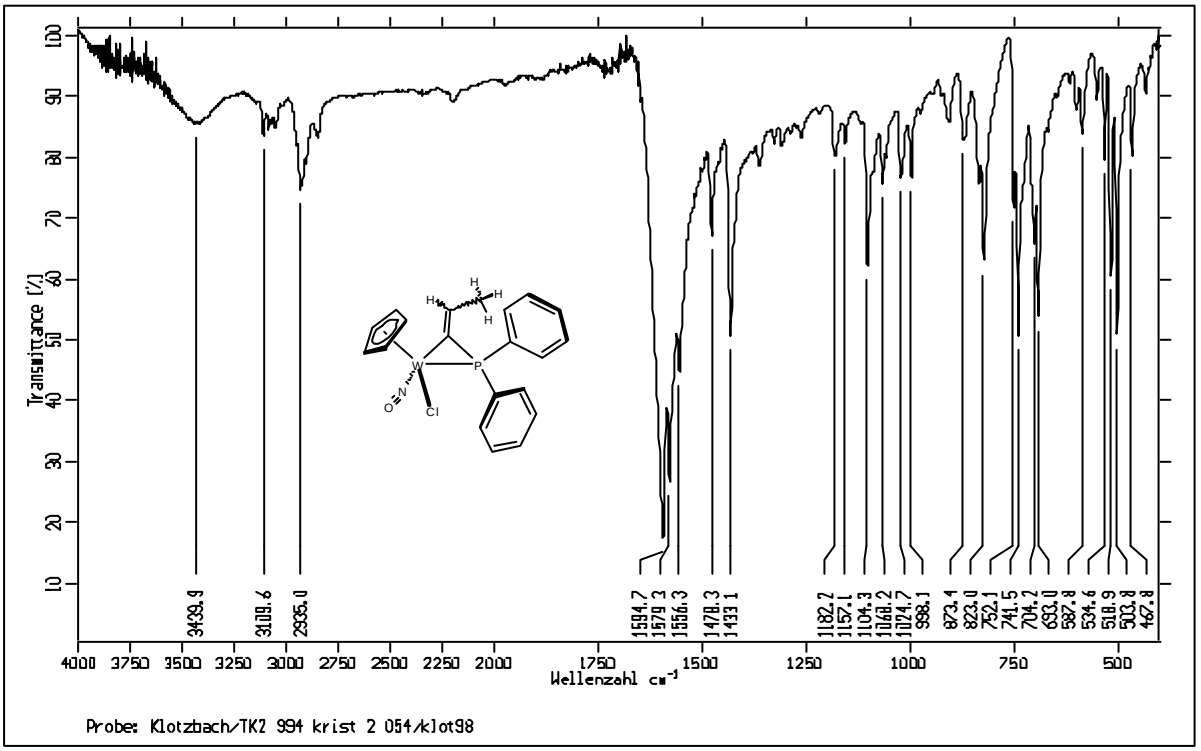


Abb. 146: IR (KBr-Pellet) 3-Chlor-3-(η^5-cyclopentadienyl)-2-ethyliden-3-nitrosyl-1,1-diphenyl-1-phospha-3-wolframa cyclopropan (**31b**)

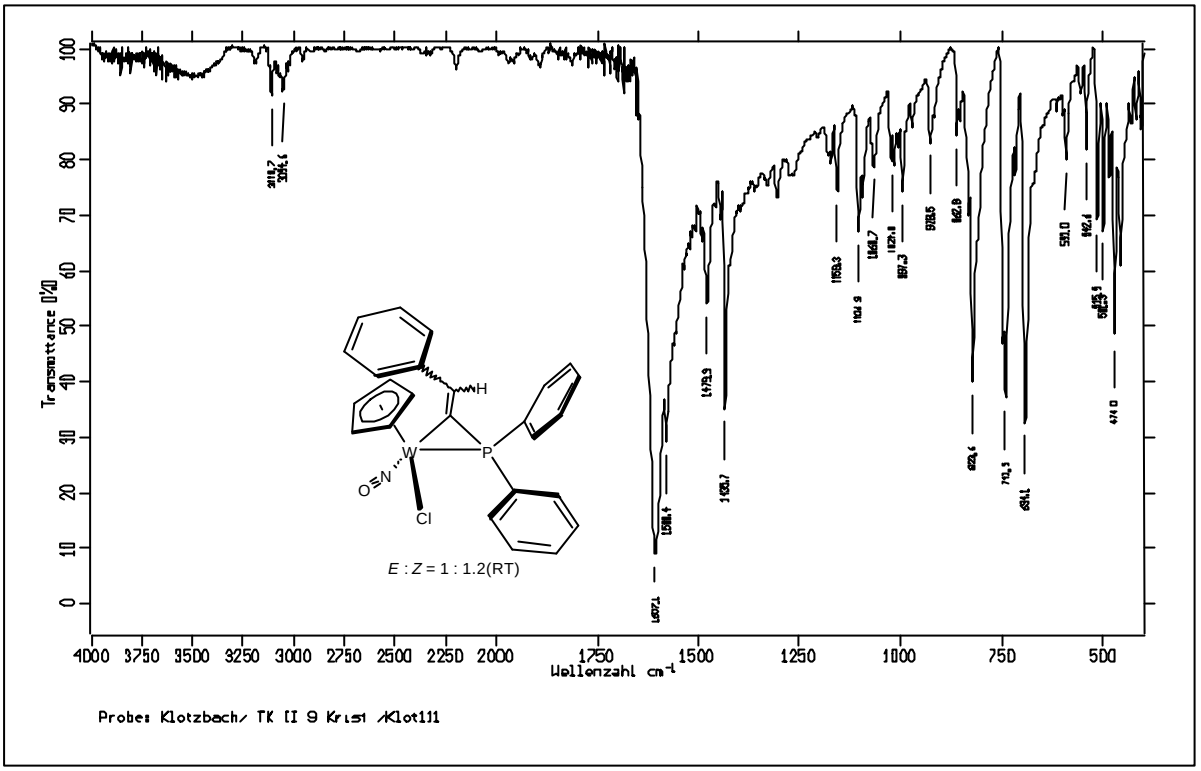


Abb. 147: IR (KBr-Pellet) 2-Benzyliden-3-chlor-3-(η^5-cyclopentadienyl)-3-nitrosyl-1,1-diphenyl-1-phospha-3-wolframa-cyclopropan (**31c**)

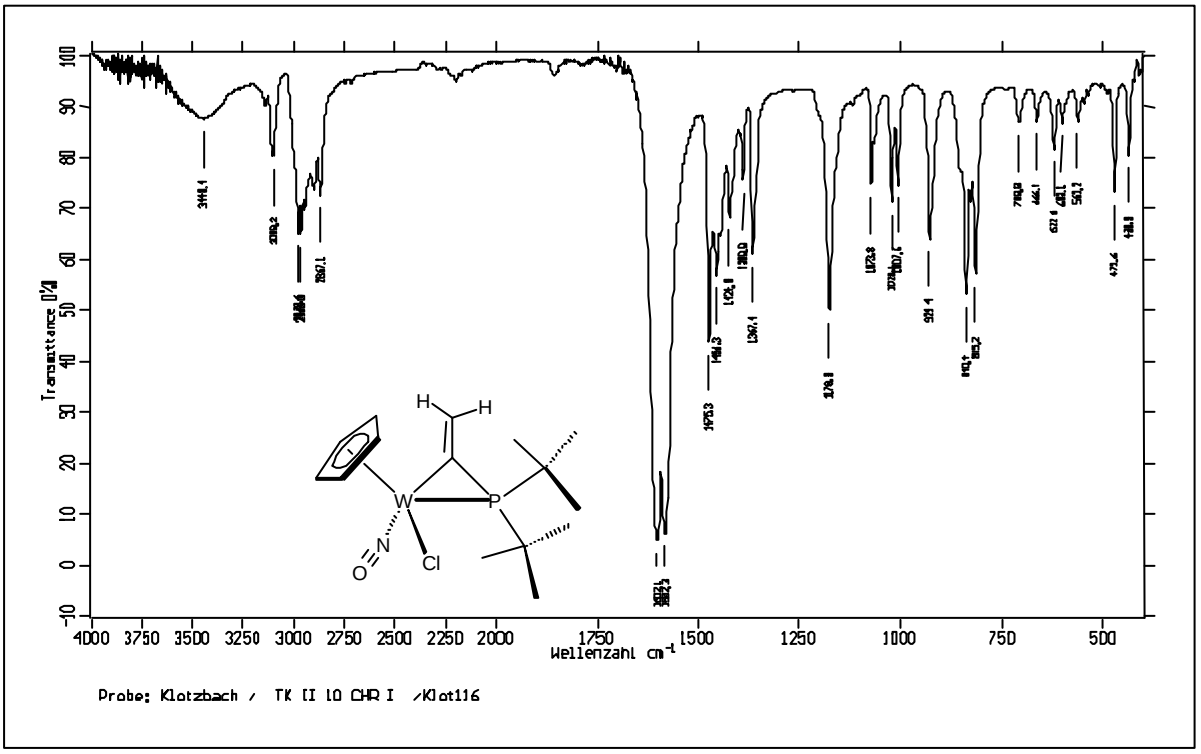


Abb. 148: IR (KBr-Pellet) 1,1-Di-tert-butyl-3-Chlor-3-(η^5-cyclopentadienyl)-2-methylen-3-nitrosyl-1-phospha-3-wolframa-cyclopropan (**33**)

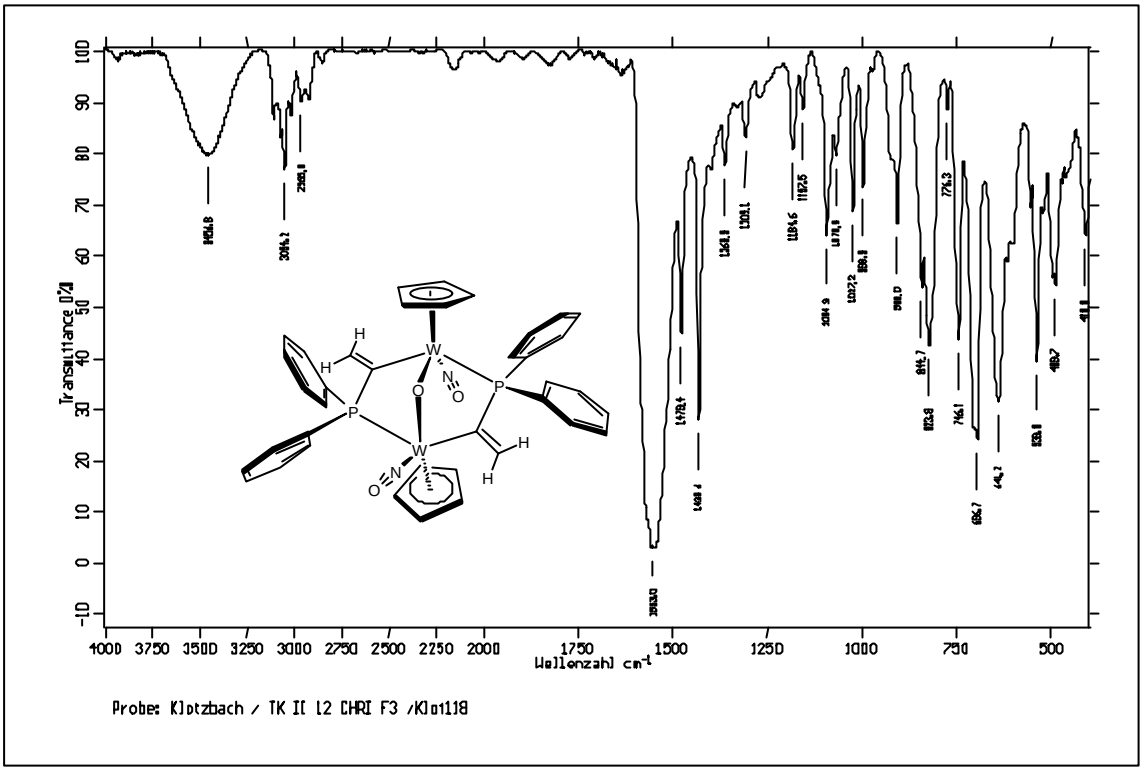


Abb. 149: IR (KBr-Pellet) 1-*trans*, 4-Bis(η^5-cyclopentadienyl)-3,6-dimethylen-1,4-dinitrosyl-2,2,5,5-tetra-phenyl-7-oxa-2,5-diphospha-1,4-diwolframa-bicyclo[2.2.1]hexan (**34**)

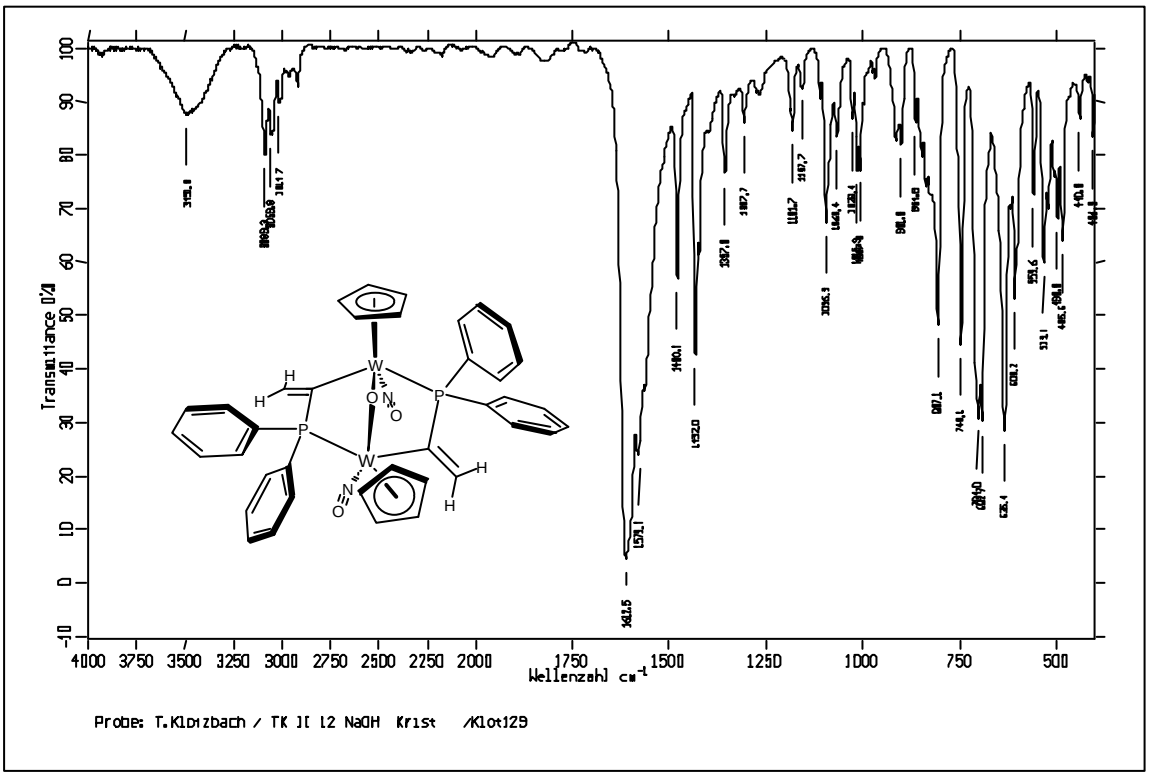


Abb. 150: IR (KBr-Pellet) 1-*cis*, 4-Bis(η^5-cyclopentadienyl)-3,6-dimethylen-1,4-dinitrosyl-2,2,5,5-tetraphenyl-7-oxa-2,5-diphospha-1,4-diwolframa-bicyclo[2.2.1]hexan (**35**)

G Literaturverzeichnis

[1] Parschal, G. W. *Organometallics* **1987**, *6*, 687–692.

[2] Pruett, R. L. *J. Chem. Educ.* **1986**, *63*, 196–198.

[3] a) Forster, D.; Dekleva, T.W. *J. Chem. Educ.* **1986**, *63*, 204–206.

b) Forster, D. *Adv. Organomet. Chem.* **1979**, *17*, 255–267.

[4] Smid, J.; Hafner, W.; Jira, R.; Sedlmeier, J; Sieber, R.; Rüttinger, R; Kojer, H. *Angew. Chem.* **1959**, *71*, 176–182.

[5] Herrmann, W. A. *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 118–131.

[6] a) Goodall, B. L. *J. Chem. Educ.* **1986**, *63*, 191–195.

b) Ziegler, K. *Adv. Organomet. Chem* **1968**, *6*, 1–17.

c) Natta, G. *Scientific American* **1961**, *205*, 33–41.

d) Ziegler, K.; Holzkamp, E.; Breil, H.; Martin, H. *Angew. Chem.* **1955**, *67*, 541–547.

[7] Mond, L.; Langer, C.; Quincke, F. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1890**, *57*, 749–753.

[8] Parshall, G. W. *Homogenous Catalysis*; J. Wiley & Sons, New York, 1980.

[9] Knowles, W. S. *Acc. Chem. Res.* **1983**, *16*, 106–112.

[10] Bruce, M. I. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 197–257.

[11] Ipaktschi, J.; Müller, B. G.; Glaum, R. *Organometallics* **1994**,*13*, 1044–1046.

[12] a) Elschenbroich, Ch.; Salzer, A. *Organometallchemie (3., durchges. Aufl., 1. Korr. Nachdr.)*;Teubner Studienbücher Chemie, B. G. Teubner Stuttgart, 1993, 262.

b) Werner, H. *Nachr. Chem. Technol. Lab.* **1992**, *40*, 435–444.

[13] a) Kostic, N. M.; Fenske, R. F. *Organometallics* **1982**, *1*, 974–982.

b) Schilling, B. E. R; Hoffmann. R.; Lichtenberger, D. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 585–591.

[14] Kline, E. S.; Kafafi, Z. H.; Hauge, R. H.; Margrave, J. L. *J. Am. Chem. Soc* **1987**, *109*, 2402–2409.

[15] Hills, M. M.; Parameter, J. E.; Weinberg, W. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 597–599.

[16] a)Kelley, C.; Lugan, N.; Terry, M. R.; Geoffroy, G. L.; Haggerty, B. S.; Rheingold, A. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6735–6749.

b) Mayr, A.; Schaefer, K. C.; Huang, E. Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1517–1518.

c) Berke, H. *Z. Naturforsch.* **1980**, *35b*, 86–90.

[17] a) Werner, H.; Baum, M.; Schneider, D.; Windmüller, B. *Organometallics* **1994**, *13*, 1089–1097.

b) Schumann, H.; Admiraal, G.; Beurskens, P. T. *Z. Naturforsch.* **1992**, *47b*, 1125–

1133.

c) Birdwhistell, K. R.; Nieter Burgmayer, S. J.; Templeton, J. L. 1983, 105, 7789–7790.

[18] a)Carter, J. D.; Schoch; T. K.; McElwee-White, L *Organometallics* **1992**, *11*, 3571–3578.

b) Birdwhistell, K. R.; Tonker, T. L.; Templeton, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4474–4483.

[19] a) Boland-Lussier, B. E.; Rowen Churchill, M.; Hughes, R. P.; Rheingold, A. L. *Organometallics* **1982**, *1*, 628–634.

b) Boland, B. E.; Fam; S. A.; Hughes, R. P. *J. Organomet. Chem.* **1979**, *172*, C29–C32.

[20] a) Weinand, R.; Werner, H. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, *17*, 1145–1146.

b) Van Asselt, A.; Burger, B. J.; Gibson, V. C.; Bercaw, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 5347–5349.

[21] a) Schubert, U.; Grönen, J. *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1237–1245.

b) Collman, J. P.; Brothers, P. J.; McElwee-White, L.; Rose, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6110–6111.

[22] a) Höhn, A.; Otto, H.; Dziallas, M.; Werner. H. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 852–854.

b) Kolobova, N. E.; Antonova, A. B.; Khitrova, O. M. *J. Organomet. Chem.* **1978**, *146*, C17–C18.

[23] Consiglio, G.; Schwab, R.; Morandini, F. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 25–26.

[24] Beevor, R. G.; Green, M.; Guy Orpen, A.; Williams, I. D. *J. Chem Soc., Chem. Commun.* **1983**, 673–675.

[25] Senn, D. R.; Wong, A.; Patton, A. T.; Marsi, M.; Strouse, C. E.; Gladysz, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6096–6109.

[26] Fischer, H.; Podschadly, O.; Früh, A.; Troll, C.; Stumpf, R.; Schlageter, A. *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2667–2673.

[27] Iyer, R. S.; Selegue, J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 910–911.

[28] Bruce M. I.; Wallis; R. C. *Aust. J. Chem.* **1979**, *32*, 1471–1485.

[29] Morris Bullock, R. *J. Chem. Soc.,Chem. Commun.* **1989**, 165–167.

[30] Wolf, J.; Werner, H.; *J. Organomet. Chem.* **1987**, *336*, 413–428.

[31] Wolf, J.; Zolk, R.; Schubert, U.; Werner, H. *J. Organomet. Chem.* **1988**, *340*, 161–178.

[32] a) Höhn, A.; Werner, H. *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 881–886.

b) Werner, H.; Brekau, U.; Dziallas, M.; *J. Organomet. Chem.* **1991**, *406*, 237–260.

[33] Werner, H.; Garcia Alonso, F. H.; Otto, H.; Peters, K.; von Schnering, H. G. *Chem. Ber.*

1988, *121*, 1565–1573.

[34] Werner, H.; Wolf, J.; Müller, G.; Krüger, C. *J. Organomet. Chem.* **1988**, *342*, 381–398.

[35] Bianchini, C.; Masi, D.; Romerosa, A.; Zanobini, F.; Peruzzini, M. *Organometallics* **1999**, *18*, 2376–2386.

[36] a)Bianchini, C.; Marchi, A.; Marvelli, L.; Peruzzini, M.; Romerosa, A.; Rossi, R. *Organometallics* **1996**, *15*, 3804–3816 and references therein.

b) Bianchini, C.; Casares, J. A.; Peruzzini, M.; Romerosa, A.; Zanobini, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4585–4594.

c) Knaup, W.; Werner, H. *J. Organomet. Chem.* **1991**, *411*, 471–489.

d) Mountassir, C.; Ben-Hadda, T.; Le Bozec, H. *J. Organomet. Chem.* **1990**, *388*, C13–C16.

e) Boland-Lussier, B. E.; Hughes, R. P. *Organometallics* **1982**, *1*, 635–639.

f) Sullivan, B. P.; Smythe, R. S.; Kober, E. M.; Meyer, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4701–4703.

g) Bruce, M. I.; Swincer, A. G. *Aust. J. Chem.* **1980**, *33*, 1471–1483.

[37] Bruce, M. I.; Swincer, A. G.; Wallis, R. C. *J. Organomet. Chem.* **1979**, *171*, C5–C8.

[38] Bianchini, C.; Glendenning, L.; Peruzzini, M.; Romerosa, A.; Zanobini, F. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 2219–2220.

[39] a) Bianchini, C.; Meli, A.; Peruzzini, M; Zanobini, F.; Zanello, P. *Organometallics* **1990**, *9*, 241–250.

b) Senn, D. R.; Wong, A.; Patton, A. T.; Marsi, M.; Strouse, C. E.; Gladysz, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6096–6109.

c) Boland-Lussier, B. E.; Churchill, M. R.; Hughes, R. P.; Rheingold, A. L. *Organometallics* **1982**, *1*, 628–634.

[40] a) Mills, O. S.; Redhouse, A. D. *Chem. Commun.* **1966**, 444–445; *J. Chem. Soc.* **1968**, *A*, 1282–1292.

b) King, R. B.; Saran, M. S. *J. Am. Chem Soc.* **1972**, *94*, 1784–1785.

[41] King, R. B.; Saran, M. S. *Chem. Commun.* **1972**, 1053–1054.

[42] For general reviews see:

a) Werner, H. *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1109–1121; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1990**, *29*, 1077.

b) Davies, S. G.; McNally, J. P.; Smallridge, A. J. *Adv. Organomet. Chem.* **1990**, *30*, 1–76.

c) Antonova, A. B.; Johansson, A. A.; *Russ. Chem. Rev.* **1989**, *58*, 693–710.

d) Bruce, M. I.; Swincer, A. G. *Adv. Organomet. Chem.* **1983**, *22*, 59–128.

[43] Landon, S. J.; Shulman, P. M.; Geoffroy, G. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6739–6740.

[44] a) Barrett, A. G. M.; Mortier, J.; Sabat, M.; Sturgess, M. A. *Organometallics* **1988**, *7*, 2553–2561.

b) Barrett, A. G. M.; Sturgess, M. A. J. Org. Chem. **1987**, *52*, 3940–3941.

c) Barrett, A. G. M.; Sturgess, M. A. *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 3811–3814.

[45] a) Del Río, I.; van Koten, G *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 1401–1404.

b) Katayama, H.; Ozawa, F. *Chemistry Letters* **1998**, 67–68.

[46] Erley. W, McBreen, P. H., Ibach, H. *J. Catal.* **1983**, *84*, 229–234.

[47] Mc Candlish, L. *J. Catal.* **1983**, *83*, 362–370.

[48] Hahn, D. U. *Diplomarbeit*, Justus-Liebig-Universität Gießen, **1995**.

[49] Demuth-Eberle, G. *Dissertation*, Justus-Liebig-Universität Gießen, **1996**.

[50] Müller, B. G. *Dissertation*, Justus-Liebig-Universität Gießen, **1996**.

[51] Mirzaei, F. *Dissertation*, Justus-Liebig-Universität Gießen, **1998**.

[52] a) Ipaktschi, J.; Demuth-Eberle, G. J.; Mirzaei, F.; Beck, J.; Serafin, M. *Organometallics*, **1995**, *14*, 3335–3341.

b) Ipaktschi, J.; Mirzaei, F.; Müller, B. G.; Beck, J.; Serafin, M. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *526*, 563–570.

c) Ipaktschi, J.; Mirzaei, F.; Demuth-Eberle, G. J.; Beck, J.; Serafin, M. *Organometallics*, **1997**, *16*, 3965–3972.

d) Ipaktschi, J.; Mirzaei, F.; Reimann, K.; Beck, J.; Serafin, M. *Organometallics*, **1998**, *17*, 5086–5090.

[53] Klotzbach, T.. *Diplomarbeit*, Justus-Liebig-Universität Gießen, **1997**.

[54] a)Reisacher, H.-U.; Duesler, E. N.; Paine, R. T. *J. Organomet. Chem.* **1997**, *539*, 37–44.

b) Baker, R. T.; Calabrese, J. C.; Harlow, R. L.; Williams, I. D. *Organometallics* **1993**, *12*, 830–841.

c) Weber, L.; Matzke, T.; Boese, R. *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 739–745.

d) Carrano, C. J.; Cowley, A. H.; Nunn, C. M.; Pakulski, M.; Quashie S. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 170–171.

e) Lindner, E.; Küster, E. U.; Hiller, W.; Fawzi, R. *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 127–141.

f) Lindner, E.; Starz, K. A.; Eberle, H.-J.; Hiller, W. *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 1209–1218.

[55] a) Lehotkay, Th.; Ostermeier, J.; Ogric, C.; Kreißl, F. R *J. Organomet. Chem.* **1996**,

520, 59–62.

b) Ostermeier, J; Hiller, W; Kreißl, F. R. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *491*, 283–289.

[56] Kessler, H. *Angew. Chem.* **1970**, *82*, 237–253.

[57] Braun; S.; Kalinowski, H.-O.; Berger, S. *150 and More Basic NMR Experiments: A Practical Course – Second Expanded Edition*; Wiley-VCH: Weinheim; New York; Chichister; Brisbane; Singapore; Toronto, 1998.

[58] Acum, G. A.; Mays, M. J.; Raithby, P. R.; Solan, G. A. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 3049–3056.

[59] Mays, M. J.; Reinisch, P. F.; Solan, G. A.; McPartlin, M.; Powell, H. R. *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.* **1995**, 1597–1606.

[60] L´vova, S. D.; Kozlov, Yu. P.; Gunar, V. I. *Zh. Obshch. Khim.* **1977**, *47* 1251–1256; *Journal of General Chemistry of the USSR* **1977**, *47*, *2*, 1153–1157.

[61] Duncan, M.; Gallagher, M. J. *Org. Magn. Reson.* **1981**, *15*, 37–42.

[62] Cobas, J. C.; Sardina, F. J.; Cruces, J , *MestRe-C 2.1*, Programm zur Berarbeitung und Visualisierung von 1d-NMR-Datensätzen für Windows 95/NT, Universidade de Santiago de Compostela.

[63] Carriedo, G. A.; Riera, V.; Luz Rodriguez, M. *J Organomet. Chem.* **1986**, *314*, 139–149.

[64] Ipaktschi, J.; Klotzbach, T.; Dülmer, A. *Organometallics* **2000**, *19*, 5281–5286.

[65] De Boer, T. J.; Backer, H. J. *Org. Synth.* **1963**, 4, 943.

[66] Holmes, B.; Sporikou, C. N. *Org. Synth.* **1983**, *Coll. Vol. VIII*, 606–609.

[67] Chin, T. T.; Hoyano, J. K.; Legzdins, P.; Malito, J. T. *Inorg. Synth.* **1990**, *28*, 196.

[68] Sheldrick, G. M. *SHELXL-97*, Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturen, Universität Göttingen 1997.

[69] Sheldrick, G. M. *SHELXS-97*, Programm zur Lösung von Kristallstrukturen, Universität Göttingen 1997.

[70] *TWIN*, IPDS-Software der Firma Stoe zur weiteren Bearbeitung von Einkristalldatensätzen

[71] Farrugia, L. J. *ORTEP-3 for Windows v1.05*, Programm zur graphischen Darstellung von Kristallstrukturen, University of Glasgow

[72] Dowty, E. *ATOMS Version 5.0.6*, Programm zur Darstellung von Atomstructuren, 1999.

[73] *ISIS^{TM}/DRAW 2.2.1*, Programm zur Darstellung chemischer Strukturen, MDL Information Systems, Inc., 1990–1999.

[74] Sheldrick, G. M. *CIFTAB- Release 97–2*; Programm, das automatisch aus den mit

Shelxl erstellten CIF-Files Tabellen erstellt.

[75] a) Acum, G. A.; Mays, M. J.; Raithby, P. R.; Solan, G. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 3049–3056.

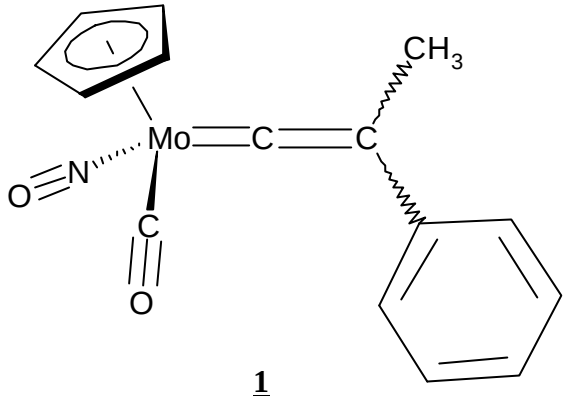
b) Mays, M. J.; Reinisch, P. F.; Solan, G. A.; McPartlin, M.; Powell, H. R *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.* **1995**, 1597–1606.

c) Conole, G.; Hill, K. A.; McPartlin, M.; Mays, M. J.; Morris. M. J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 688–690.

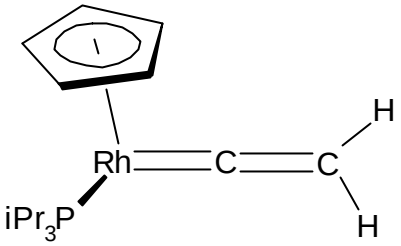
d) Grist, N. J.; Hogarth, G.; Knox, S. A. R.; Lloyd, B. R.; Morton, D. A. V.; Orpen, A. G. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 673–675.

[76] Ostermeier, J.; Heckel, M.; Hiller, W.; Kreissel, K. R. *Z. Naturforsch. Teil B* **1994**, *49*, 1640–1644.

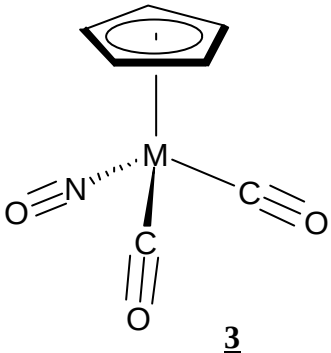
H Formelverzeichnis



1

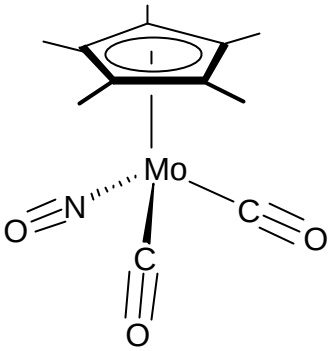


2

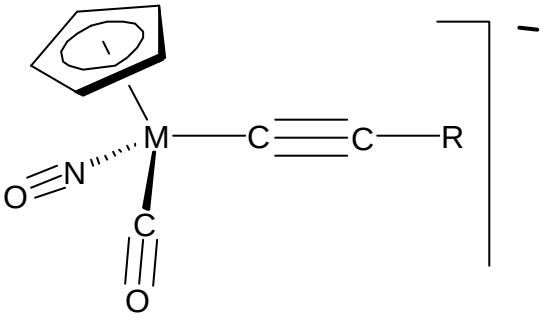


	M
3a	Cr
3b	Mo
3c	W

3

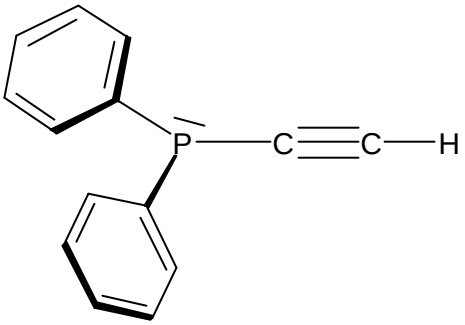


4

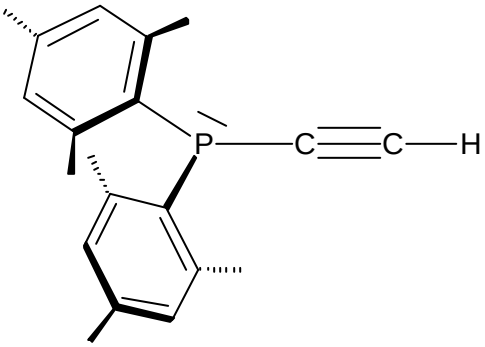


	M
5a	Cr
5b	Mo
5c	W

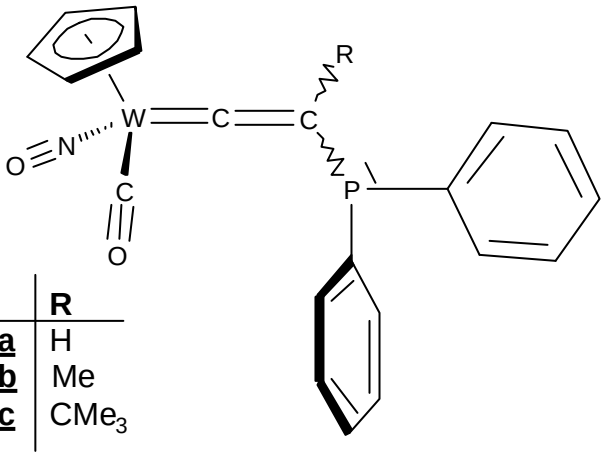
5



6

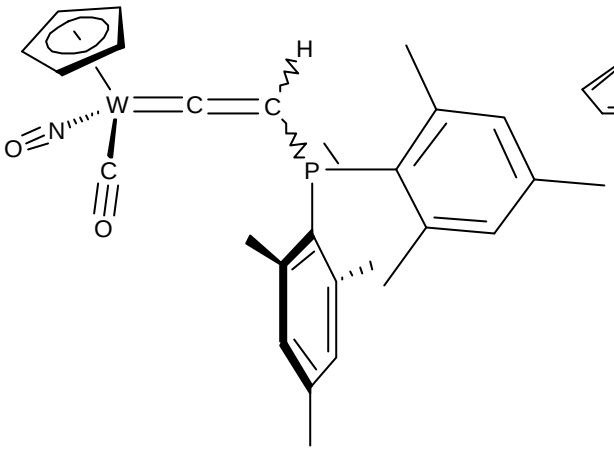


7

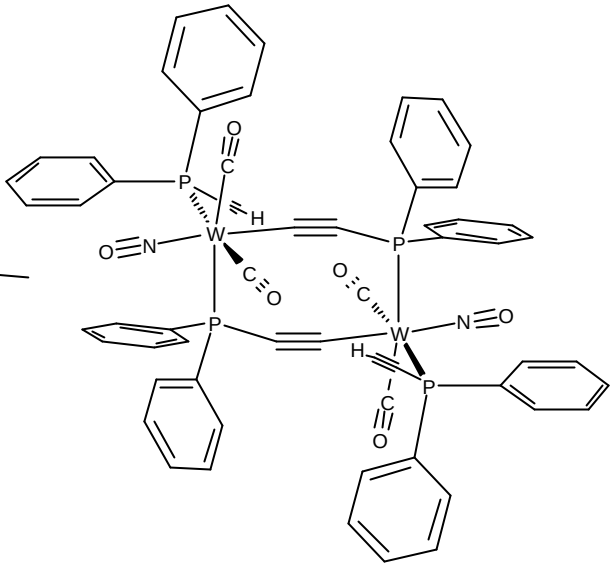


	R
8a	H
8b	Me
8c	CMe_3

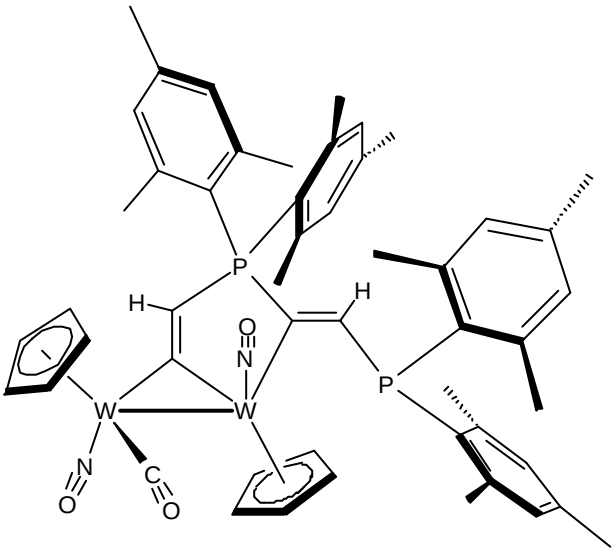
8



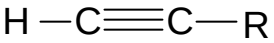
9



10

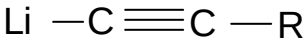


11



	R
12b	Me
12c	CMe_3
12d	Ph
12e	$SiMe_3$

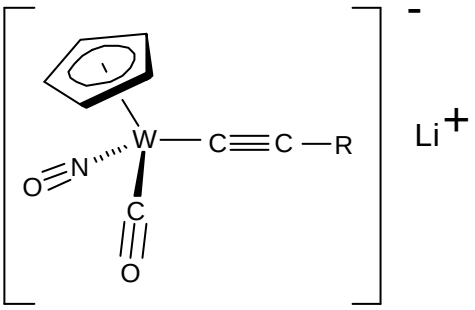
12



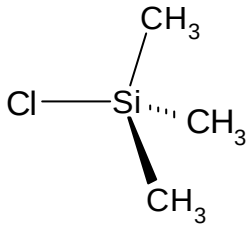
	R
13b	Me
13c	CMe_3
13d	Ph
13e	$SiMe_3$

13

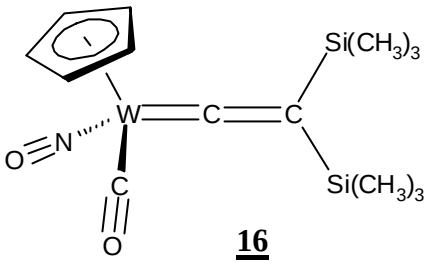
	R
14a	H
14b	Me
14c	CMe_3
14d	Ph
14e	$SiMe_3$



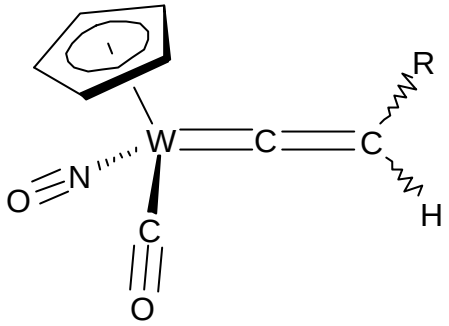
14



15

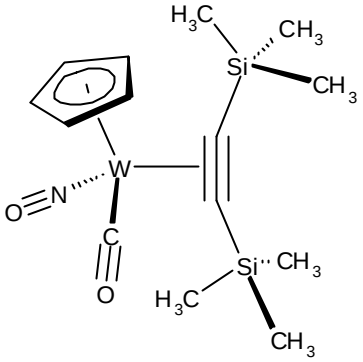


16

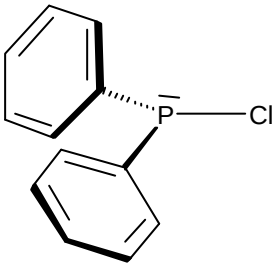


	R
17a	H
17b	Me
17c	CMe_3
17d	Ph

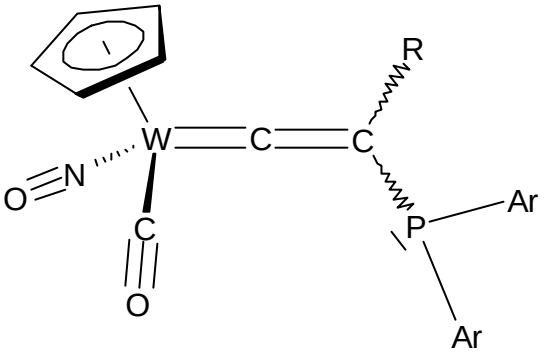
17



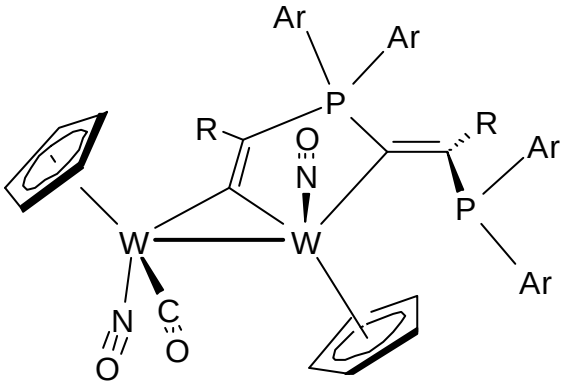
18



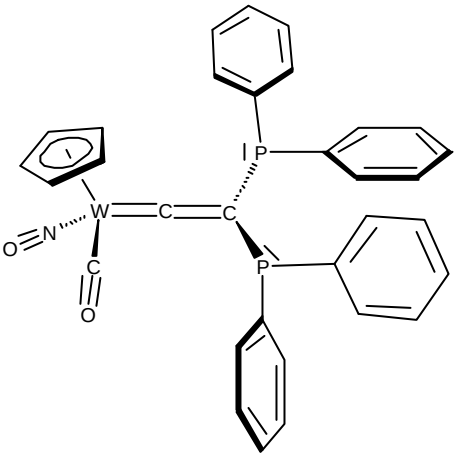
19



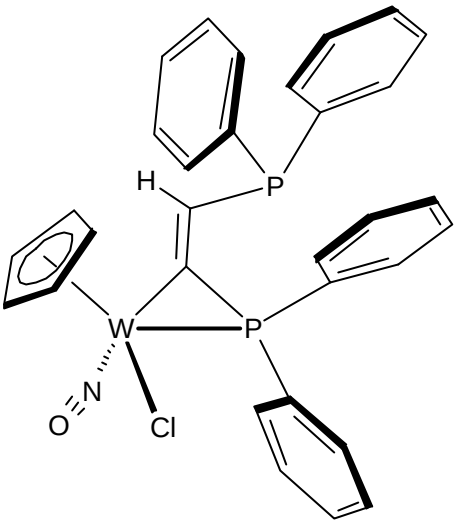
20



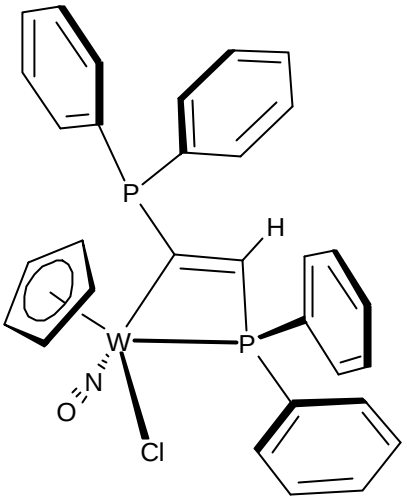
21



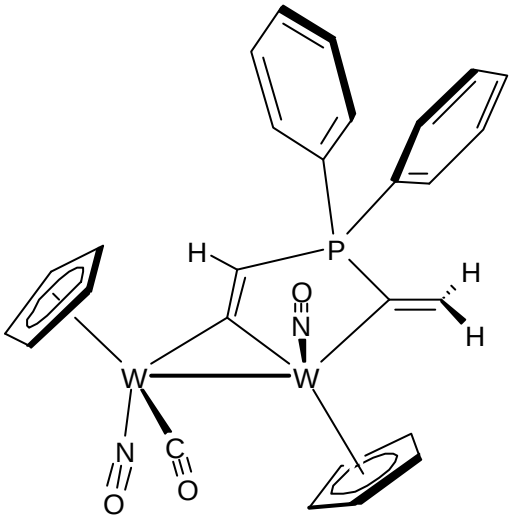
22



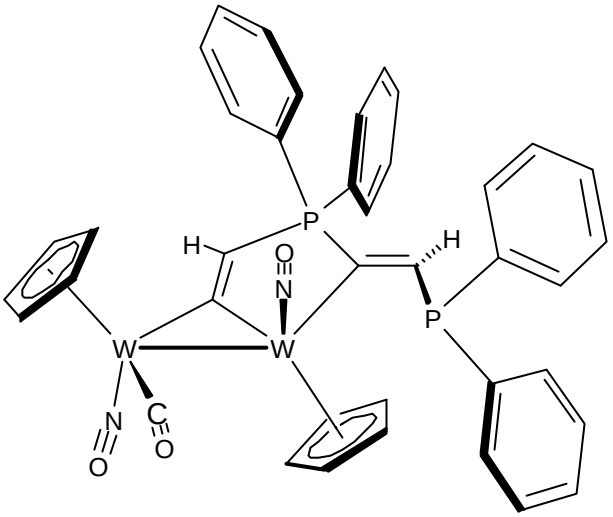
23



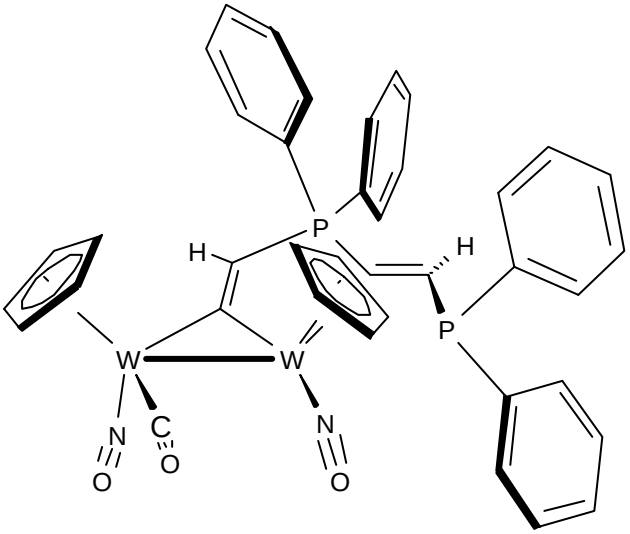
24



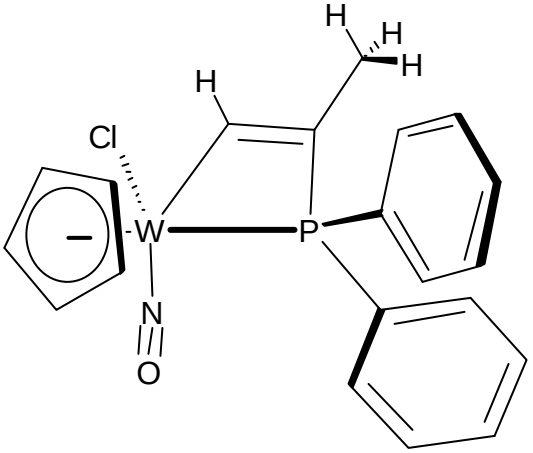
25



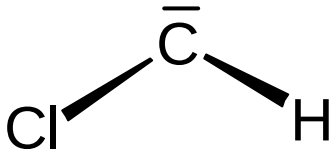
26



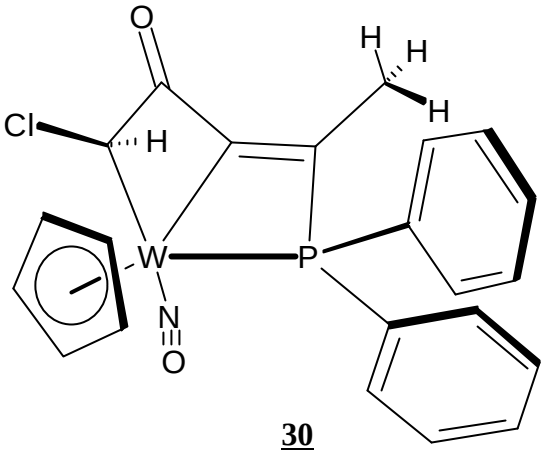
27



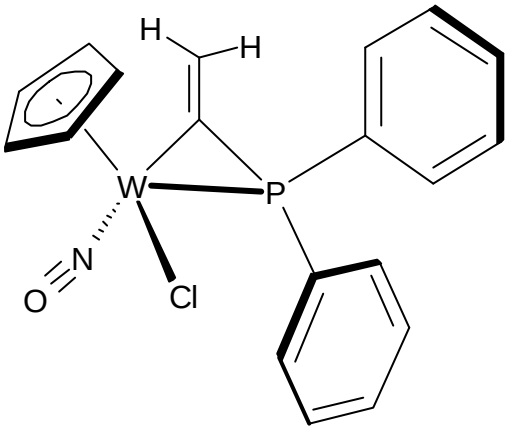
28



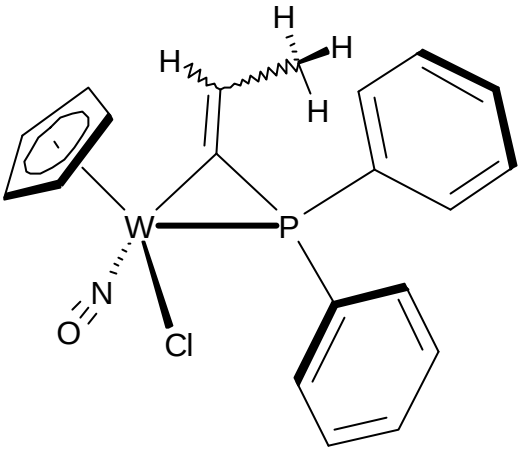
29



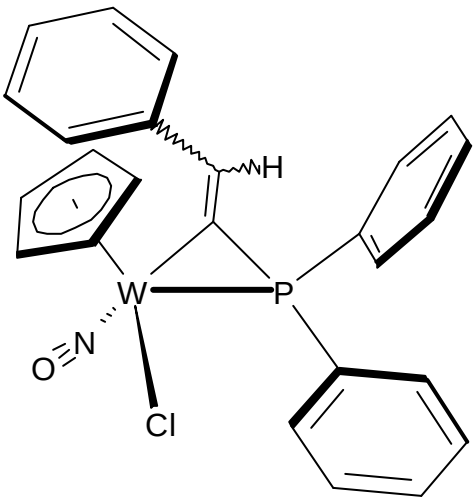
30



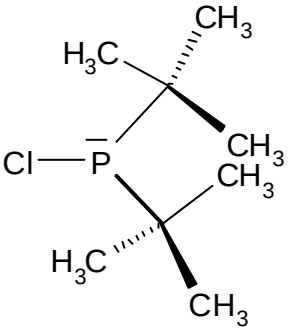
31a



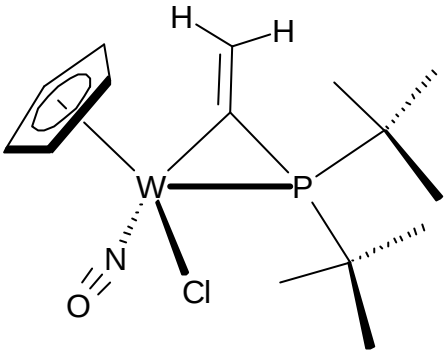
31b



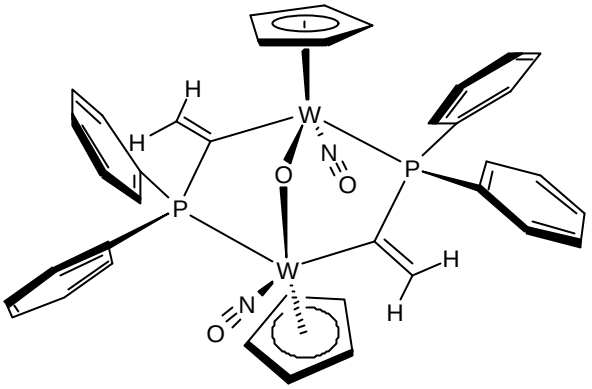
31c



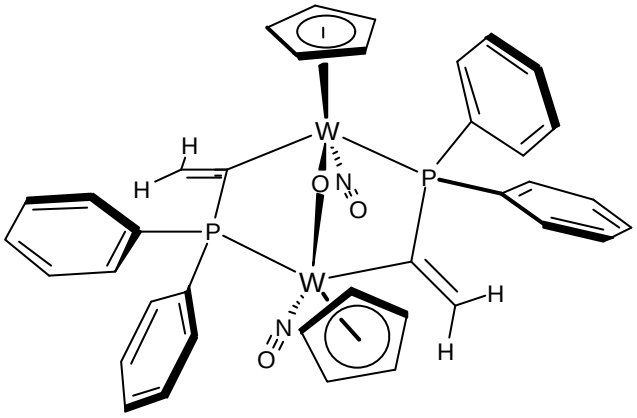
32



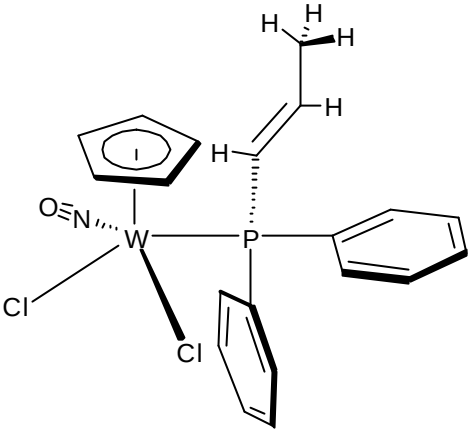
33



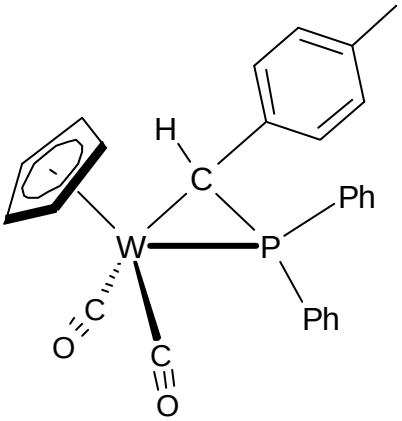
34



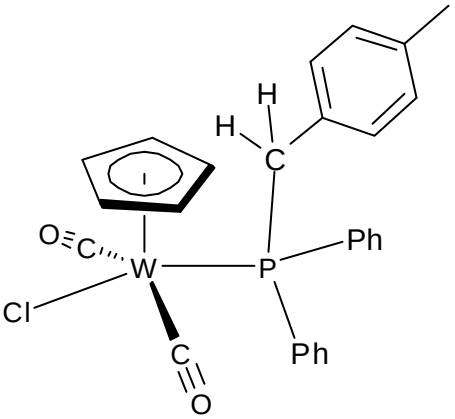
35



36



37



trans

38

LEBENSLAUF

Persönliche Daten

geboren am	22. Oktober 1970 in Hünfeld
Staatsangehörigkeit	deutsch
Familienstand	ledig

Schulbildung

08/1977–07/1981	Grundschule Asbach
08/1981–07/1983	Gesamtschule Geistal in Bad Hersfeld, Förderstufe
08/1983–07/1987	Gesamtschule Geistal, Gymnasialzweig
08/1987–06/1990	Modellschule Obersberg in Bad Hersfeld, Abitur

Wehrdienst

07/1990–07/1991	Wehrdienst im 4./PZGRENBTL 51 in Hessisch Lichtenau, Tätigkeit als Richtschütze im Kampfpanzer Leopard 1A5

Chemiestudium

10/1991–05/1997	Studium der Chemie an der Justus-Liebig-Universität in Gießen
06/1997–12/1997	Diplomarbeit in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. J. Ipaktschi am Institut für Organische Chemie der Justus-Liebig-Universität Gießen, Titel: „Mono- und bicyclische, phosphororganische Diwolframkomplexe: Synthese, Struktur und Eigenschaften“
01/1998–07/2001	Dissertation in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. J. Ipaktschi, Titel: „Reaktionen von Wolfram-Vinylidenkomplexen mit Chlorphosphinen als Nucleophil sowie Addition von Chlordiphenylphosphin an η^1-Alkinyl-Komplexe des Wolframs: Synthese, Kristallstrukturen und Eigenschaften von mononuklearen-, monocyclischen- und bicyclischen Wolframkomplexen“

Berufliche Tätigkeiten

12/1997	Studentische Hilfskraft an der Justus-Liebig-Universität
04/1998–05/1998	Wissenschaftlicher Bediensteter
05/1998–07/1998 sowie 10/1998–07/1999	Wissenschaftliche Hilfskraft
seit 10/1999–07/2001	Wissenschaftlicher Bediensteter

Hiermit versichere ich an Eides statt, daß ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfaßt und die verwendeten Hilfsmittel angegeben habe.

Gießen, den ....
Unterschrift

INHALT DER BEGLEIT-CD

Auf der beigefügten Begleit-CD sind die vollständigen Kristallstrukturdaten [Strukturlösungen; CIF-files (**C**rystallographic **I**nformation **F**ile); vollständigen Tabellen mit Lageparametern und isotropen thermischen Auslenkungsparametern, Tabellen mit allen auftretenden Winkeln und interatomaren Abständen, Tabellen mit anisotropen thermischen Auslenkungsparametern der nicht-Wasserstoffatome, Tabellen mit den Koordinaten und isotropen Auslenkungsparametern der Wasserstoffe und Tabellen mit allen berechneten Torsionswinkeln] sowie die FID's der in der Dissertation abgebildeten NMR-Spektren gespeichert. Die FID's können mit den gängigen NMR-Programmen [z. B. MestRe-C 2.3[62] oder Win-NMR (Bruker)] bearbeitet werden. Die Daten der verschiedenen Wolframkomplexe, lassen sich über die im Formelverzeichnis (S. 191–196) unter den Strukturbildern angegebenen Nummern zuordnen.