

***Primär*-Phosphankomplexe und sekundäre
Metallo-phosphane des Molybdäns und
Wolframs – Synthese und
Kopplungsreaktionen**

Dissertation zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades
der Bayerischen Julius-Maximilians-Universität Würzburg

vorgelegt von
Mihael Boras
aus Bad Mergentheim

Würzburg 2002

Eingereicht am:.....

bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie

1. Gutachter:.....

2. Gutachter:.....

der Dissertation

1. Prüfer:.....

2. Prüfer:.....

der mündlichen Prüfung

Tag der mündlichen Prüfung:.....

Doktorurkunde ausgehändigt am:.....

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 1998 bis Februar 2002 am
Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg
unter der Leitung von Prof. Dr. W. Malisch durchgeführt.

Inhaltsverzeichnis

Kapitel A	Synthese von primär-Phosphankomplexen des Molybdäns und Wolframs sowie ihrer korrespondierenden sekundären Metallo-phosphane	1
I.	Kenntnisstand und Aufgabenstellung	2
II.	Neue Ergebnisse	5
II.1	Primärphosphan-Molybdän- und Wolfram-Komplexe $\{C_5R_5(OC)_2(L)M[P(R')H_2]\}X$ [$R = H, Me; M = Mo, W; L = CO, Me_3P, Me(Ph)_2P, t-Bu(H)_2P; R' = Alkyl, Aryl; X = BF_4, AlCl_4$] (3a-i, 5a,b, 8, 9a,b)	5
II.2	Primärphosphan-Wolfram-Komplexe $\{C_5H_5(OC)[\eta^2-Ph_2P(CH_2)_nPPh_2]-W[P(R)H_2]\}BF_4$ ($n = 1, 2; R = Aryl$) (13a,b)	7
II.3	Sekundäre Molybdänio- und Wolframio-phosphane $C_5R_5(OC)_3M-P(R')H$ ($R = H, Me; M = Mo, W; R' = Alkyl, Aryl$) (14a-g)	9
II.3.1	Darstellung	9
II.3.2	Thermisches Verhalten	10
II.3.3	Reaktion mit Wasser	11
II.4	Pyridylphosphan-Komplexe $\{C_5H_5(Me_3P)(OC)_2W[P(2-Py)H_2]\}BF_4$ (19d), $\{C_5R_5(OC)_3M\{P(2-PyH)H\}\}BF_4$ ($R = H, Me; M = Mo, W$) (20a-c) und $\{C_5H_5(OC)_3M\{P(2-PyH)H_2\}\}(BF_4)_2$ ($R = Mo, W$) (22a,b)	12
III.	Spektroskopische Daten	16
	$\{C_5H_5(OC)_3M[P(R)H_2]\}BF_4$ ($M = Mo, W; R = t-Bu, Ph, o-Tol, C_6H_4F$) (3a-i), $[C_5H_5(OC)_3W[P(Mes)H_2]AlCl_4$ (8)	16
	<i>trans</i> - $\{C_5H_5(R_2MeP)(OC)_2M[P(R')H_2]\}BF_4$ ($M = Mo, W; R = Ph, Me; R' = Mes, 2-Py$) (5a,19d), <i>trans</i> - $[C_5H_5(Me_3P)(OC)_2W[P(Mes)H_2]AlCl_4$ (9a), <i>trans</i> - $\{C_5H_5[H_2(t-Bu)P](OC)_2Mo[P(Mes)H_2]\}AlCl_4$ (9b)	17
	$[C_5H_5(OC)(\eta^2-dppe)W-Cl$ (11b), $\{C_5H_5(OC)[\eta^2-Ph_2P(CH_2)_nPPh_2]W[P(R)H_2]\}AlCl_4$ ($n = 1, 2; R = C_6H_4F, Mes$) (13a,b)	18
	$C_5R_5(OC)_3M-P(R')H$ ($M = Mo, W; R = H, Me; R' = o-Tol, 2-Py, C_6H_4F, t-Bu, Mes$) (14a-g)	19

	P(Mes)(O)(R)H [R = H, C(CH ₃) ₂ OH] (17,18)	20
	{C ₅ R ₅ (OC) ₃ M[P[(2-PyH)H]}]BF ₄ (M = Mo, W; R = H, Me) (20a-c),	21
	{C ₅ Me ₅ (OC) ₃ Mo[P(2-PyD)D]}BF ₄ ([D]₂-20c)	
	{C ₅ H ₅ (OC) ₃ M[P(2-PyH)H ₂]}(BF ₄) ₂ (M = Mo, W) (22a,b)	22
IV.	Röntgenstrukturanalysen	34
1.	[Tricarbonyl(η ⁵ -cyclopentadienyl)(<i>o</i> -tolylphosphan)wolfram(II)]tetrafluoroborat (3e), [Tricarbonyl(η ⁵ -cyclopentadienyl)(mesitylphosphan)wolfram(II)]tetrafluoroborat (3g), [Tricarbonyl(η ⁵ -pentamethylcyclopentadienyl)(mesitylphosphan)wolfram(II)]tetrafluoroborat (3h), [Tricarbonyl(η ⁵ -cyclopentadienyl)(<i>p</i> -fluorphenylphosphan)wolfram(II)]tetrafluoroborat (3i)	34
2.	trans-[Dicarbonyl(η ⁵ -cyclopentadienyl)(trimethylphosphan)(mesitylphosphan) wolfram(II)]tetrafluoroborat (5b)	37
3.	[Tricarbonyl(η ⁵ -cyclopentadienyl)wolframio]mesitylphosphan (14e)	39
4.	[1-Hydroxy-1-methyl-ethyl]mesitylphosphanoxid (18)	40
V.	Experimenteller Teil	42
VI.	Tabellen	57
VII.	Literaturverzeichnis	74
VIII.	Ausklapptafel	76
Kapitel B	Oxidation von sekundären Metallophosphanen des Molybdäns und Wolframs mit Chalkogenen	77
I.	Kennntnisstand und Aufgabenstellung	78
II.	Neue Ergebnisse	80
II.1	Metallo-phosphanoxide C ₅ R ₅ (OC) ₃ M-P(O)(R')H (M = Mo, W; R = H, Me; R' = Ph, <i>o</i> -Tol, Mes) (6a-c)	80
II.2	Metallo-thiophosphorane C ₅ H ₅ (OC) ₃ M-P(S)(R)H (M = Mo, W; R = Ph, <i>o</i> -Tol, Mes) (7a-d)	81

II.3	Reaktivität der Metallo-thiophosphorane $C_5H_5(OC)_3W-P(S)(R)H$ ($R = o\text{-Tol, Mes}$) (7b,d)	82
II.4	Oxidation der Metallo-phosphane $C_5H_5(OC)_3W-P(R)H$ ($R = o\text{-Tol, Mes, Ph}$) (1b,d,f) mit Selen	83
III.	Spektroskopische Daten	86
	$C_5R_5(OC)_3M-P(X)(R')H$ ($M = Mo, W; R = H, Me; R' = Ph, o\text{-Tol, Mes}; X = O, S, Se$) (6a-c,7a-d,12)	86
	$\{C_5H_5(OC)_3W[P(R)(H)R']\}BF_4$ ($R = o\text{-Tol, Mes}; R' = SH, SMe, Me$) (9a,b,10,11)	87
	$C_5H_5(OC)_3W-Se-P(R)H$ ($R = o\text{-Tol, Mes}$) (13a,b), $C_5H_5(OC)_3W-Se^1-P(Se^2)(R)H$ ($R = o\text{-Tol, Ph}$) (14a,b)	87
IV.	Experimenteller Teil	94
V.	Literaturverzeichnis	101
VI.	Ausklapptafel	103
Kapitel C	Insertionsreaktionen organischer Mehrfachbindungssysteme in die P-H-Funktion von primär-Phosphan-komplexen des Molybdäns und Wolframs	104
I.	Kenntnisstand und Aufgabenstellung	105
II.	Neue Ergebnisse	109
II.1	Aryl(succinyl)phosphan-Komplexe $\{C_5R_5(OC)_3M[P(R')\{C(CO_2Me)(H)-C(CO_2Me)H_2\}H]\}BF_4$ ($M = Mo, W, R = H, Me, R' = Ph, o\text{-Tol, Mes, Py}$) (3a-g)	109
II.2	Sekundärphosphan-Wolfram-Komplexe $\{C_5H_5(OC)_3W\{P(Mes)[CH_2C(R)(R')H]\}BF_4$ ($R = CO_2Me, CN, R' = H, Me$) (7a-c)	111
II.3	Aryl(pyridinoethyl)phosphan-Wolfram-Komplexe $\{C_5H_5(OC)_3W\{P(R)[CH_2C(Py)H_2]_xH_{2-x}\}\}BF_4$ ($R = o\text{-Tol, Mes}; x = 1, 2$) (7d,e,9)	112
II.4	Hydroxyalkylphosphan-Komplexe $\{C_5H_5(OC)_3M\{P(R)-[C(R')(R'')OH]H\}\}BF_4$ [$M = Mo, W; R = Ph, o\text{-Tol, C}_6H_4F; R' = H, Me; R'' = Me, Ph, C_4H_3O, CH_2C(=O)Me$] (11a-h/11a-h')	113

II.5	<i>Bis(hydroxy)phenyl-mesitylphosphan-Wolframkomplex</i> {C ₅ H ₅ (OC) ₃ W{P(Mes)[2,5-(HO) ₂ C ₆ H ₃]H}}BF ₄ (13/13')	115
II.6	<i>Formamidato-mesityl-phosphan-Wolfram-Komplexe</i> {C ₅ R ₅ (OC) ₃ W{P(Mes)[C(=O)N(H)R']H}}BF ₄ (R = H, Me; R' = Et, Ph) (15a,b)	116
II.7	<i>Studien zur Reaktivität der sekundär-Phosphan-Metallkomplexe</i> [C ₅ H ₅ (OC) ₃ W-P(Mes)(CH ₂ CH ₂ R)H]BF ₄ [R = CO ₂ Me (7a), CN (7c): Methylierung und Ablösung vom Metall	117
III.	Spektroskopische Daten	119
	{C ₅ R ₅ (OC) ₃ M{P(R')[C(CO ₂ Me)(H)C(CO ₂ Me)]H ₂]H}}BF ₄ (M = Mo, W; R = H, Me; R' = Ph, o-Tol, Mes, 2-Py) (3a-g/3a-g')	119
	{C ₅ H ₅ (OC) ₃ W{P(R)[CH ₂ C(R')(R'')]H}}BF ₄ (R = o-Tol, Mes; R' = CO ₂ Me, CN, 2-Py; R'' = H, Me) (7a-e), {C ₅ H ₅ (OC) ₃ W{P(Mes)[CH ₂ C(2-Py)H ₂] ₂ }}BF ₄ (9), C ₅ H ₅ (OC) ₃ W-P(Mes)CH ₂ C(CO ₂ Me)H ₂ (16), {C ₅ H ₅ (OC) ₃ W{P(Mes)(Me)CH ₂ C(CO ₂ Me)H ₂ }}BF ₄ (17)	120
	{C ₅ H ₅ (OC) ₃ M{P(R)[C(R')(R'')]OH]H}}BF ₄ [M = Mo, W; R = Ph, o-Tol, C ₆ H ₄ F; R' = H, Me; R'' = Me, Ph, C ₄ H ₃ O, CH ₂ C(=O)Me] (11a-h/11a-h')	122
	{C ₅ H ₅ (OC) ₃ W{P(Mes)[2,5-(HO) ₂ C ₆ H ₃]H}}BF ₄ (13/13'), {C ₅ R ₅ (OC) ₃ W{P(Mes)[C(=O)N(H)R']H}}BF ₄ (R = H, Me; R' = Et, Ph) (15a,b)	123
	{C ₅ H ₅ (OC)(MeCN)[P(Ph) ₂ C(H) ₂ C(H) ₂ P(Ph) ₂]W}BF ₄ (20)	123
IV.	Röntgenstrukturanalysen	143
1.	{(Tricarbonyl)(η ⁵ -pentamethylcyclopentadienyl)[(mesityl)(succinyldimethylester)-phosphan]molybdän(II)}tetrafluorborat (<i>like-3e</i>), [Tricarbonyl(η ⁵ -cyclopentadienyl){mesityl[2-(2-pyridyl)ethyl]phosphan}wolfram(II)]tetrafluorborat (7e), [Tricarbonyl(η ⁵ -cyclopentadienyl)[mesityl(ethylformamidato)phosphan] wolfram(II)]tetrafluorborat (15a)	143
V.	Experimenteller Teil	147
VI.	Tabellen	159
VII.	Literaturverzeichnis	168
VIII.	Ausklapptafel	170

Kapitel D	Cycloadditionsreaktionen des sekundären Wolframio- phosphans $C_5H_5(OC)_3W-P(Mes)H$ mit Alkinen	171
I.	<i>Kennntnisstand und Aufgabenstellung</i>	172
II.	<i>Neue Ergebnisse</i>	174
II.1	Wolframio-phospha-cyclopentadiene $C_5H_5(OC)_2W[P(Mes)$ $=C(R)C(CO_2Me)=COH]$ ($R = H, CO_2Me$) (3a,b)	174
II.2	Wolframio-phospha-cyclopropane $[C_5H_5(OC)_2W[P(Mes)C(H)$ $=C(CO_2Me)C(OH)=C(CO_2Me)CR]$ ($R = H, CO_2Me$) (4a/4a',4b)	174
II.3	Phosphacyclohexadien-Chloro-Wolframkomplex <i>cis-/trans-</i> $C_5H_5(OC)_2(Cl)W-P(Mes)C(H)C(CO_2Me)C(OH)C(CO_2Me)CH_2$ (5)	176
II.4	Freisetzung des Phosphacyclohexadiens 7	177
III.	<i>Spektroskopische Daten</i>	179
	$C_5H_5(OC)_2W[P(Mes)=C(R)C(CO_2Me)=COH]$ ($R = H, CO_2Me$) (3a,b)	179
	$[C_5H_5(OC)_2W[P(Mes)C(H)=C(CO_2Me)C(OH)=C(CO_2Me)CR]$ ($R =$ H, CO_2Me) (4a/4a',4b), <i>cis-/trans-</i> $C_5H_5(OC)_2(Cl)W-$ $P(Mes)C(H)C(CO_2Me)C(OH)C(CO_2Me)CH_2$ (5), $P(Mes)C(H)C(CO_2Me)C(OH)C(CO_2Me)CH_2$ (7) $\{C_5H_5(OC)(MeCN)[P(Ph)_2C(H)_2C(H)_2P(Ph)_2]W\}Cl$ (8)	180 181
IV.	<i>Röntgenstrukturanalysen</i>	187
1.	$C_5H_5(OC)_2W-P(Mes)=C(CO_2Me)-C(CO_2Me)=C-OH$ (3b)	187
2.	$[C_5H_5(OC)_2W[P(Mes)C(H)C(CO_2Me)C(OH)C(CO_2Me)C(H)]$ (4a/4a')	189
V.	<i>Experimenteller Teil</i>	191
VI.	<i>Tabellen</i>	196
VII.	<i>Literaturverzeichnis</i>	202
VIII.	<i>Ausklapptafel</i>	203
	<i>Zusammenfassung</i>	204
	<i>Summary</i>	212
	<i>Anhang</i>	220

Erläuterungen

- Die vorliegende Arbeit ist in vier abgeschlossene Kapitel unterteilt
- Im Text weisen hochgestellte, arabische Zahlen in eckigen Klammern auf das Literaturverzeichnis am Ende des jeweiligen Kapitels hin.
- Im Text beziehen sich hochgestellte, arabische Zahlen auf Fußnoten.
- Fettgedruckte Zahlen beziehen sich auf synthetisierte bzw. verwendete Verbindungen des jeweiligen Kapitels hin, mit Ausnahme des Kenntnisstandes, wo mit einer eigenen Nummerierung auf literaturbekannte Verbindungen verwiesen wird.
- Fettgedruckte Buchstaben beziehen sich auf postulierte Zwischenstufen.
- Bei diastereomeren Verbindungen ist das in geringerer Menge auftretende Stereoisomer bei gleicher Nummerierung durch ein Apostroph gekennzeichnet.
- Aus den in den Gleichungen dargestellten Strukturen ist die absolute Konfiguration nur bei entsprechenden Vermerken direkt zu entnehmen.
- Folgende Abkürzungen werden verwendet:

Me = Methyl

Et = Ethyl

t-Bu = *tert.*-Butyl

Ph = Phenyl

o-Tol = 2-Methylphenyl

Mes = 2,4,6-Trimethylphenyl

s-Mes = 2,4,6,-Tri(*tert.*-butyl)phenyl

C₅H₅ = η⁵-Cyclopentadienyl

C₅H₅ = η⁵-Pentamethylcyclopentadienyl

Publikationen

Ein Teil der Ergebnisse wurde bereits auf wissenschaftlichen Tagungen vorgestellt:

1. XIIIth FEICHEM Conference on Organometallic Chemistry, Lisbon 1999.
„Insertion reactions of Primary Phosphane Complexes of Molybdenum and Tungsten
with Alkenes and Heteroallenes“

M. Boras, W. Malisch, Book of Abstracts, 101.

2. IXth International Conference on Inorganic Ring Systems", Saarbrücken 2000.
„Phosphorus and Metal Containing Heterocycles from Metallo Phosphines and
Alkynes“

M. Boras, M. Nieger, W. Malisch, Book of Abstracts, P-11

Kapitel A

**Synthese von *primär*-Phosphankomplexen des Molybdäns
und Wolframs sowie ihrer korrespondierenden sekundären
Metallo-phosphane**

I. Kennntnisstand und Aufgabenstellung

Seit der Entdeckung der katalytischen Hydrierung von Olefinen mittels $[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{PPh}_3)_3]$ durch *Wilkinson* im Jahre 1965 hat die Chemie der Phosphan-Metall-Komplexe eine rapide Entwicklung erfahren^[1]. Im Zusammenhang mit einer stereokontrollierten Reaktionsführung wurden von *Knowles* und *Sabacky* erstmals Rhodiumkomplexe mit P-chiralen Liganden verwendet^[2]. Dies führte im Folgenden zu einem großen Interesse an chiralen Phosphanen, das bis zum heutigen Tag anhält, und immer wieder neuartige Ansätze zur Darstellung dieser Verbindungen hervorbringt. Neben den klassischen Varianten zur Einführung von organischen Resten, wie z.B. der Reaktion von Phosphorhalogen-Verbindungen mit Grignardreagentien oder Lithiumorganylen^[3], ist die Hydrophosphinierung von Alkenen mit P-H-funktionellen Phosphanen eine noch vergleichsweise wenig beschrittene Route^[4-6]. Vor allem eine Metallassistenz, die für eine Stereokontrolle sorgen könnte, fand hierbei kaum Beachtung.

Die in diesem Zusammenhang benötigten Primärphosphan-Metall-Komplexe sind bereits seit geraumer Zeit bekannt^[7], spektroskopisch gut untersucht^[8] und lassen sich meist analog zu den im allgemeinen wesentlich stabileren *tert.r*-Phosphan-Komplexen darstellen^[9]. Die Deprotonierbarkeit solcher Komplexe unter Beanspruchung einer P-H-Funktion eröffnet den Zugang zu terminalen Phosphanido-Metallspezies^[10]. In neueren Arbeiten spielen dabei $\text{C}_5\text{H}_5(\text{OC})_3\text{M}$ -Fragmente mit Metallen der Chromreihe eine bedeutende Rolle^[11], wobei auch erstmals mit $\text{MeC}_5\text{H}_4(\text{Cl})_4\text{Mo-P}(\text{R})\text{H}_2$ ($\text{R} = 2,4,6\text{-}i\text{-Pr}_3\text{C}_6\text{H}_2, \text{Cy}$) über einen Primärphosphan-Molybdän(V)-Komplex mit 17 Valenzelektronen berichtet wurde^[12-16].

Die Reaktivität der aus Primärphosphan-Komplexen $\{\text{C}_5\text{R}_5(\text{OC})_3\text{M}[\text{P}(\text{R}')\text{H}_2]\}\text{BF}_4$ durch Deprotonierung gewonnenen sekundären Metallo-phosphate $\text{C}_5\text{R}_5(\text{OC})_3\text{M-P}(\text{R}')\text{H}$ ist aufgrund deren geringen thermischen Stabilität nur ansatzweise untersucht. So konnte im Falle des Supermesityl-Vertreters $\text{C}_5\text{H}_5(\text{OC})_3\text{W-P}(\text{s-Mes})\text{H}$ eine Decarbonylierung zum Phospheniumkomplex $\text{C}_5\text{H}_5(\text{OC})_2\text{W}=\text{P}(\text{s-Mes})\text{H}$ beobachtet werden, während das analoge Metallo-*tert*-butylphosphan bei thermischer Beanspruchung Umwandlung in den Diphosphametallacyclus $\text{C}_5\text{H}_5(\text{OC})_2\text{W}-\overline{\text{P}(\text{t-Bu})(\text{H})-\text{P}(\text{t-Bu})}$ erfährt^[17].

Primärphosphan-Übergangsmetall-Komplexe, die anstelle von Kohlenmonoxid Phosphanliganden tragen, sind mit Komplexen vom Typ $\{C_5R_5(OC)_2(Me_3P)M[P(R')H_2]\}BF_4$ ($R' = \text{Alkyl, Aryl}$) realisiert, die die Phosphordonen in *trans*-Stellung tragen. Der Versuch, weitere Carbonylgruppen durch Phosphane zu substituieren und somit die Elektronendichte am Metall zu erhöhen, wurde bislang jedoch nicht unternommen. Dies ist zum einen aufgrund der zu erwartenden erhöhten Nucleophilie des Phosphanido-Phosphors in den korrespondierenden Metallo-phosphanen von Bedeutung, und zum anderen auch im Hinblick auf eine Ablösung am Metall aufgebaute funktionalisierter Phosphane. Für erste Versuche wurden die tertiären Bisphosphane Bis(diphenylphosphino)methan (dppm) bzw. Bis(diphenylphosphino)ethan (dppe) gewählt, die in tetragonal-monopyramidal konfigurierten Komplexen der Chromreihe $\{C_5H_5(OC)[\eta^2\text{-Ph}_2P(CH_2)_n\text{PPh}_2]W[P(R)H_2]\}BF_4$ ($n = 1, 2$) aufgrund der *cis*-Stellung der Phosphordonorzentren Chiralität am Metallzentrum garantieren.

In vorangehenden Studien^[19] wurde bereits der Austausch von zwei Carbonylgruppen an Wolframkomplexen $C_5H_5(OC)_3W\text{-X}$ ($X = H, Cl$) durch dppm untersucht. Dabei zeigte sich, daß im Falle des Hydrido-Vertreters weder thermische noch photochemische Behandlung in Gegenwart von dppm zum gewünschten dppm-chelatisierten Produkt führt, sondern lediglich die η^1 -dppm-substituierte Verbindung $C_5H_5(OC)_2(\eta^1\text{-dppm})W\text{-H}$ gebildet wird, während der η^2 -Vertreter $C_5H_5(OC)(\eta^2\text{-dppm})W\text{-Cl}$ durch Bestrahlung des Chlorokomplexes $C_5H_5(OC)_3W\text{-Cl}$ gut zugänglich ist. Auf diesem photoinitierten Weg sind auch die entsprechenden η^2 -dppe-substituierten Molybdän- und Wolfram-Komplexe synthetisierbar^[20]. Die Darstellung von Primärphosphan-Wolfram-Komplexen $\{C_5H_5(OC)[\eta^2\text{-Ph}_2P(CH_2)_n\text{PPh}_2]W\text{-P(R)H}_2\}BF_4$ ($n = 1, 2$; $R = \text{Aryl}$), ausgehend von $C_5H_5(OC)[\eta^2\text{-Ph}_2P(CH_2)_n\text{PPh}_2]W\text{-Cl}$, sollte auf eine ähnliche Weise wie für die entsprechenden Triscarbonyl-Vertreter möglich sein, indem das Chloratom mit einer Lewisäure, z.B. $AlCl_3$ abstrahiert und der intermediär entstehende 16-Valenzelektronen-Komplex $\{C_5H_5(OC)[\eta^2\text{-Ph}_2P(CH_2)_n\text{PPh}_2]W\}BF_4$ durch $P(R)H_2$ abgesättigt wird. Erste diesbezügliche Untersuchungen gehen auf *Treichel* zurück, der an den komplexen Molybdän- und Wolframchloriden $C_5H_5(OC)_3M\text{-Cl}$ ($M = Mo, W$) auf diese Weise einen Austausch des Chloroliganden gegen tertiäre Phosphane herbeiführen konnte^[21].

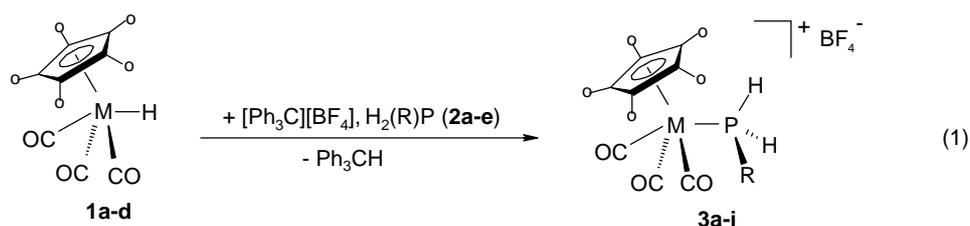
Aufgabe dieser Arbeit war es, zunächst verschiedene Aryl-Primärphosphan-Komplexe von Molybdän und Wolfram darzustellen, wobei auch der Einsatz von 2-Pyridylphosphan geplant war. Für die erwarteten Komplexsalze $\{C_5R_5(OC)_3M[P(2-Py)H_2]\}BF_4$ stellt sich die Frage nach einer Tautomerie unter Einbeziehung des Stickstoffdonorzentrums. Daneben sollte der Einfluß des organischen Substituenten am Phosphor sowie zusätzlicher tertiärer Phosphanliganden auf die Stabilität als auch das Verhalten der Primärphosphan-Metall-Komplexe in weiterführenden Reaktionen, wie z.B. der Deprotonierung, untersucht werden.

Zusätzliches Interesse galt den korrespondierenden Metallo-phosphanen, die spektroskopisch charakterisiert und vor dem Hintergrund ihres weiteren synthetischen Einsatzes (s. Kap. B und D) bezüglich ihres thermischen Verhaltens studiert werden sollten.

II. Neue Ergebnisse

II.1 Primärphosphan-Molybdän- und Wolfram-Komplexe $\{C_5R_5(OC)_2(L)M[P(R')H_2]\}X$
 $[R = H, Me; M = Mo, W; L = CO, Me_3P, Me(Ph)_2P, t-Bu(H)_2P; R' = Alkyl, Aryl; X =$
 $BF_4, AlCl_4]$ (**3a-i, 5a,b, 8, 9a,b**)

Primärphosphan-Komplexe des Typs $\{C_5R_5(OC)_3M[P(R')H_2]\}BF_4$ ($R = H, Me; M =$
 $Mo, W; R' = Alkyl, Aryl$) sind aus den Metallhydriden **1a-d** darstellbar, indem man
 mittels Hydridabstraktion durch Trityliumtetrafluoroborat den 16-Valenzelektronen-
 Kationenkomplex $[C_5R_5(OC)_3M]BF_4$ bildet, der durch Anlagerung der primären
 Phosphane **2a-e** stabilisiert wird^[17,18]. Nach Gl. (1) sind die Primärphosphan-
 Komplexe **3a-i** in Dichlormethan nach einer Reaktionszeit von 4 h bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ in
 Ausbeuten von 68 – 95 % als gelbe, mikrokristalline Feststoffe erhältlich.

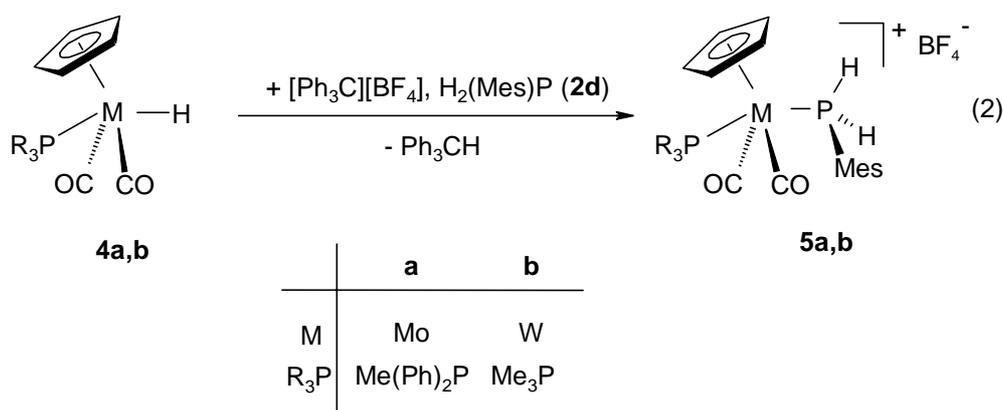


	a	b	c	d		a	b	c	d	e		a	b	c	d	e	f	g	h	i
M	Mo	W	Mo	W	R	t-Bu	Ph	o-Tol	Mes	C ₆ H ₄ F	M	Mo	Mo	W	Mo	W	Mo	W	W	W
o	H	H	Me	Me							o	Me	H	H	H	H	H	H	Me	H
											R	t-Bu	Ph	Ph	o-Tol	o-Tol	Mes	Mes	Mes	C ₆ H ₄ F

3a-i sind in Petrolether (30-50), Toluol oder Diethylether sehr schlecht, in
 Dichlormethan oder Acetonitril dagegen recht gut löslich. Die komplexen Salze
 können kurzzeitig an Luft gehandhabt werden, zur längeren Aufbewahrung empfiehlt
 sich hingegen Schutzgasatmosphäre und Lichtausschluß.

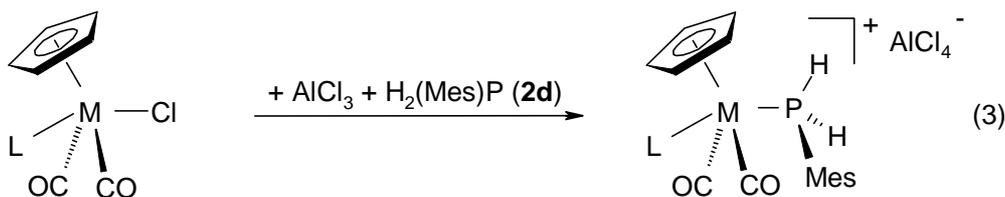
Um den Einfluß des Metallfragments auf die Reaktivität der P-H-Funktion genauer zu
 untersuchen, wurden auch zu **3** analoge Vertreter dargestellt, in denen eine
 Carbonylgruppe durch ein tertiäres Phosphan ersetzt ist. Zu diesem Zweck wurden
 die Phosphan-substituierten Metallhydride **4a,b** analog Gl. (1) mit Mesitylphosphan

(**2d**) umgesetzt. Es resultieren die Mesitylphosphan-Komplexe **5a,b** in Ausbeuten von 83 – 88 %, die als rote, relativ luftstabile mikrokristalline Feststoffe anfallen und in ihren physikalischen Eigenschaften den entsprechenden Triscarbonyl-Vertretern **3** ähneln.



5a,b werden ausschließlich als *trans*-Isomere isoliert, wobei das *cis*-Isomer intermediär spektroskopisch nachweisbar ist.

Einen alternativen Zugang zu kationischen Primärphosphan-Komplexen eröffnet die Chloridabstraktion an den komplexen Metallchloriden $C_5H_5(OC)_2(L)M-Cl$, wodurch analog zu Gl. (1) die elektronisch ungesättigte Komplexspezies $[C_5H_5(OC)_2(L)M]AlCl_4$ entsteht, die anschließend mit einem zugesetzten Primärphosphan rasch abreagiert. Umsetzung der Chlorokomplexe **6** und **7a,b** mit Aluminiumtrichlorid in Gegenwart von Mesitylphosphan bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ ergibt die korrespondierenden Mesitylphosphan-Komplexe in Form der Tetrachloroaluminatate als gelbe (**8**) bzw. rote (**9a,b**) mikrokristalline Feststoffe in Ausbeuten von 82 – 90 %.



	6	7a	7b
M	W	W	Mo
L	CO	Me ₃ P	<i>t</i> -Bu(H) ₂ P

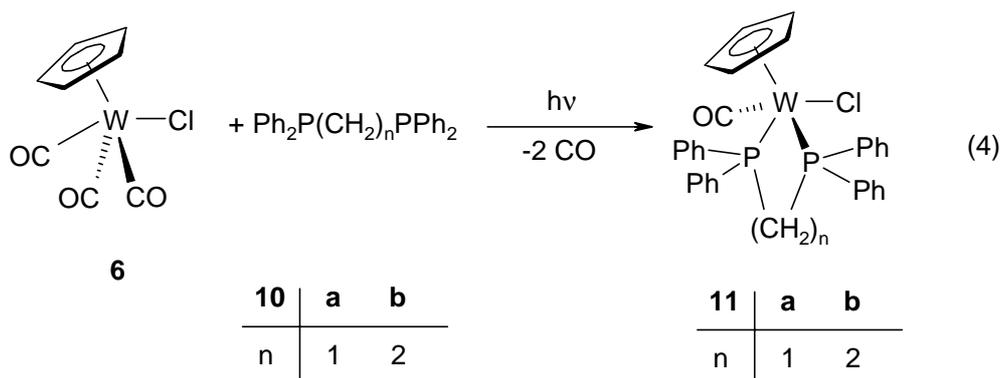
	8	9a	9b
M	W	W	Mo
L	CO	Me ₃ P	<i>t</i> -Bu(H) ₂ P

In ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften unterscheiden sich die AlCl₄-Salze kaum von den BF₄-Analoga, d.h. sie sind nur in polaren Lösungsmitteln gut löslich und sind gegenüber Luftsauerstoff oder Feuchtigkeit nur wenig empfindlich.

II.2 Primärphosphan-Wolfram-Komplexe {C₅H₅(OC)[η²-Ph₂P(CH₂)_nPPh₂]-W[P(R)H₂]}BF₄ (n = 1, 2; R = Aryl) (**13a,b**)

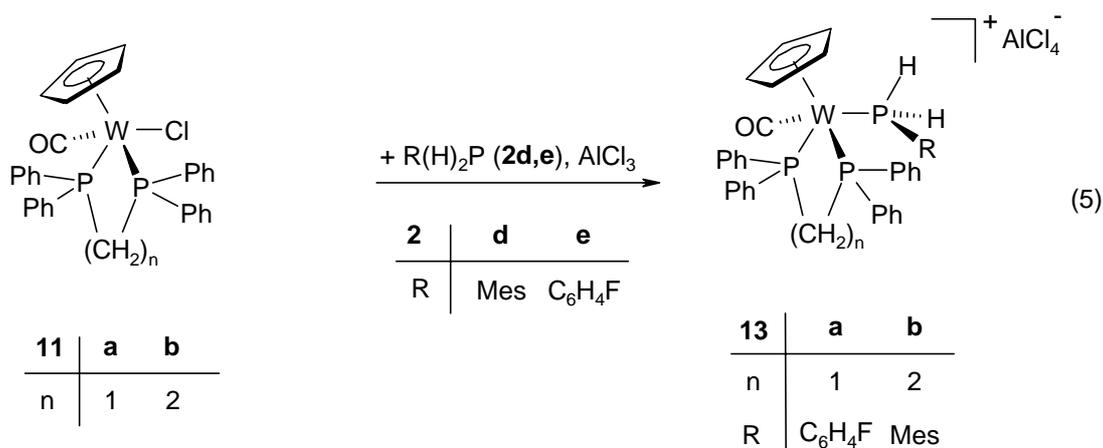
Für die Synthese von Primärphosphan-Komplexen mit chelatisierenden Bisphosphanliganden der Art {C₅H₅(OC)[η²-Ph₂P(CH₂)_nPPh₂]}W[P(R)H₂]}BF₄ ist die von den komplexen Metallhydriden ausgehende Route weniger ergiebig, da die benötigten Komplexe C₅H₅(OC)[η²-Ph₂P(CH₂)_nPPh₂]}W-H (n = 1, 2) nur schwer zugänglich sind. Als Alternative wurde daher eine zu Gl. (3) analoge Darstellung von 16-Valenzelektron-Spezies durch Chloridabstraktion an C₅H₅(OC)[η²-Ph₂P(CH₂)_nPPh₂]}W-Cl [n = 1 (**11a**), n = 2 (**11b**)] ins Auge gefaßt.

Durch einen photochemisch induzierten CO/Phosphan-Austausch an **6** in THF sind die Chelatphosphan-Komplexe **11a,b** gemäß Gl. (4) nach 20 h in guten Ausbeuten [71% (**a**) bzw. 83% (**b**)] als hellbraune, mikrokristalline Feststoffe erhältlich.



Wichtig ist hierbei eine hohe Verdünnung der Reaktionslösung, da sonst im Falle der Umsetzung von **6** mit **10b** in erheblichem Ausmaß der dppe-verbrückte binukleare Chlorokomplex $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{OC})_2(\text{Cl})\text{W}-\text{P}(\text{Ph})_2\text{CH}_2]_2$ (**12**) entsteht. Die schlechtere Löslichkeit von **12** in Toluol ermöglicht die Isolierung von **11** durch Extraktion. **12** ist in einer Ausbeute von 88 % als orangefarbener, mikrokristalliner Feststoff zugänglich, wenn bei sonst zu Gl. (4) analogen Reaktionsbedingungen in konzentrierterer Lösung gearbeitet wird. **11a,b** und **12** zeichnen sich wie die meisten Molybdän- und Wolframchloro-Komplexe durch eine relativ hohe Stabilität aus, so daß sie auch kurzzeitig an Luft handhabbar sind.

Versetzt man eine Lösung der Wolframchloro-Komplexe **11a,b** in Dichlormethan bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ mit Aluminiumtrichlorid, so beobachtet man sofort eine intensive rot-bräunliche Verfärbung der Reaktionslösung. Zugabe von Mesitylphosphan (**2d**) bzw. *p*-Fluorphenylphosphan (**2e**) liefert beim langsamen Erwärmen des Reaktionsgemisches auf Raumtemperatur die kationischen Primärphosphan-Komplexe **13a,b** in 77 bzw. 72% Ausbeute als rötliche, mikrokristalline Feststoffe.

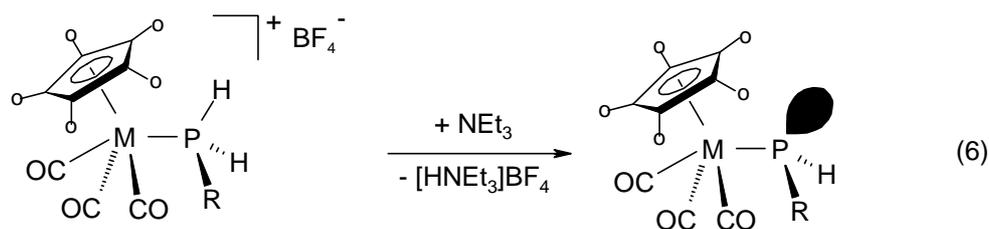


13a,b sind selbst in polaren Lösungsmitteln wie Acetonitril nur mäßig löslich, so daß sich ihre spektroskopische Untersuchung aufwendig gestaltet.

*II.3 Sekundäre Molybdänio- und Wolframio-phosphane C₅R₅(OC)₃M-P(R')H (R = H, Me; M = Mo, W; R' = Alkyl, Aryl) (**14a-g**)*

II.3.1 Darstellung

Kationische Primärphosphan-Metall-Komplexe lassen sich in der Regel problemlos zu den korrespondierenden sekundären Metallo-Phosphanen deprotonieren. Versetzt man eine Suspension der Molybdän- und Wolfram-Komplexe **3a,d-g,i** in Toluol mit Triethylamin, so werden nach 8 h Rühren bei Raumtemperatur und Abtrennen von gebildetem Ammoniumsalz **14a-f** als leuchtend gelbe, mikrokristalline Feststoffe in Ausbeuten von 78 – 89 % isoliert.

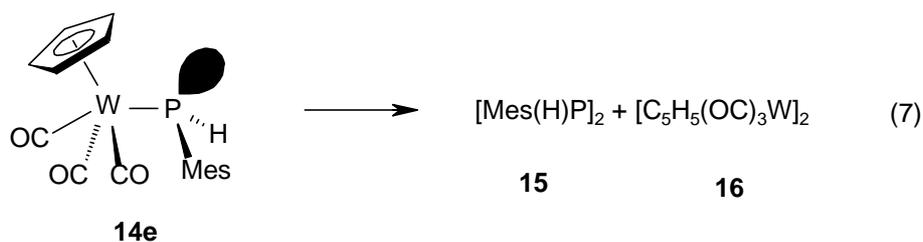

3a,d-g,i

14	a	b	c	d	e	f
M	Mo	Mo	W	Mo	W	W
o-	Me	H	H	H	H	H
R	<i>t</i> -Bu	<i>o</i> -Tol	<i>o</i> -Tol	Mes	Mes	C ₆ H ₄ F

Im Vergleich zu den kationischen Primärphosphan-Komplexen **3** zeigen sich für **14** die erwarteten deutlichen Unterschiede in den NMR-Parametern. So reduziert sich die $^1J(\text{PH})$ -Kopplungskonstante von etwa 400 Hz bei **3** auf nur noch ca. 200 Hz bei **14**. Charakteristisch ist weiterhin die drastische Abnahme der $^1J(\text{WP})$ -Kopplungskonstante von 200 auf 60 Hz beim Übergang von **3** nach **14** sowie die im IR-Spektrum um etwa 50 cm^{-1} niedrigeren $\nu(\text{CO})$ -Werte.

II.3.2 Thermisches Verhalten

Wichtig für den weiteren Einsatz der Metallo-Phosphane ist die Kenntnis ihrer Existenzfähigkeit. Es zeigt sich, dass **14a-f** durch eine äußerst geringe thermische Stabilität charakterisiert sind und sich sowohl in Lösung als auch in Reinsubstanz bei Raumtemperatur innerhalb 5 min bis 1 h zersetzen. Eine Ausnahme bildet das Wolframio-mesitylphosphan **14e**^[17], für das sich beim Erhitzen in Toluol auf $70 \text{ }^\circ\text{C}$ über einen Zeitraum von fünf Tagen als Zersetzungsprodukte quantitativ 1,2-Bismesityldiphosphan^[22] (**15**) und der binukleare Wolframkomplex $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{OC})_3\text{W}]_2$ (**16**) finden, was eine bevorzugte Spaltung der W-P-Bindung anzeigt.

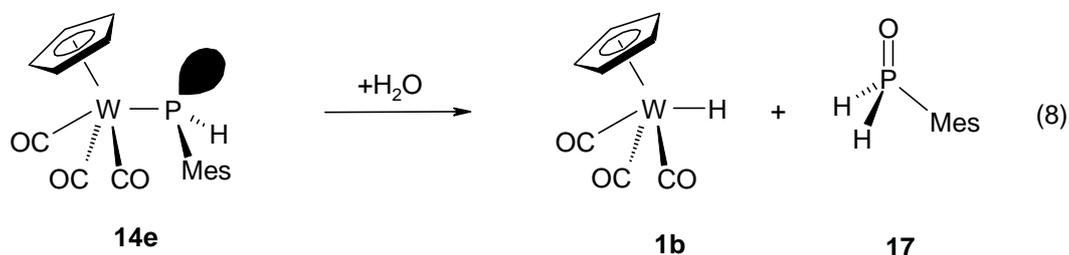


Für **14a-d,f** lässt sich bei Raumtemperatur nach kurzer Zeit ^{31}P -NMR-spektroskopisch ebenfalls das entsprechende Diphosphan H(R)P-P(R)H nachweisen, das allerdings im Gemisch mit weiteren Phosphor-haltigen Zersetzungsprodukten anfällt, die nicht näher identifiziert werden konnten.

Damit weicht das Zerfallsverhalten der Metallo-arylphosphane **14** deutlich von dem des *tert.*-Butyl-Vertreters $\text{C}_5\text{H}_5(\text{OC})_3\text{W-P}(t\text{-Bu})\text{H}$ ab, der eine kontrollierte Umwandlung zum Diphosphametallacyclus $\text{C}_5\text{H}_5(\text{OC})_2\text{W-P}(t\text{-Bu})(\text{H})\text{-P}(t\text{-Bu})$ ^[17] erfährt.

II.3.3 Reaktion mit Wasser

Wie am Beispiel des Metallo-mesitylphosphans **14e** nachgewiesen, zeichnet die Metallo-phosphane auch eine hohe H_2O -Empfindlichkeit aus. Versetzt man eine Lösung des Metallo-phosphans **14e** in Dichlormethan mit einer äquimolaren Menge an entgastem Wasser, so erhält man unter W-P-Bindungsspaltung quantitativ das komplexe Wolframhydrid **1b** und Mesitylphosphanoxid (**17**).



Vermutlich verläuft die Reaktion über eine W-P-Bindungsspaltung nach Protonierung des Übergangsmetalls und Hydroxylierung des Phosphors. Das nur in polaren Lösungsmitteln lösliche Mesitylphosphanoxid **17** dürfte aus einer Umlagerung der zunächst gebildeten Mesitylphosphonigsäure P(OH)(H)Mes hervorgehen.

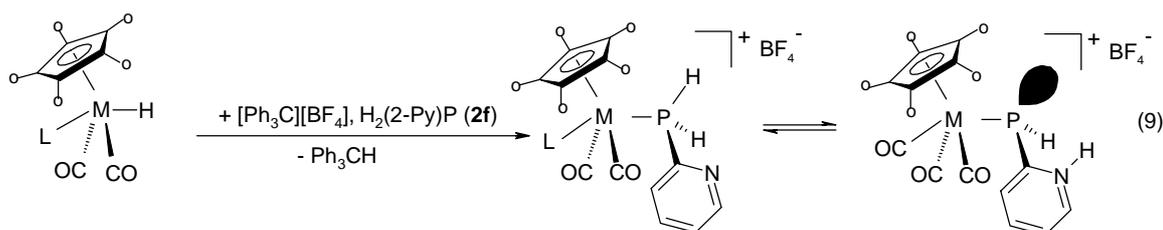
Führt man die analoge Reaktion in Aceton aus, erfolgt zusätzliche Insertion von Aceton in die P-H-Bindung von **17** unter Bildung des Phosphanoxids $P(O)(Mes)[C(CH_3)_2(OH)]H$ (**18**). Eine entsprechende Reaktion wurde kürzlich für Ethylphosphanoxid $P(O)(Et)H_2$ beobachtet, das durch Aceton in Ethyl(1-hydroxy-1-methyl-ethyl)phosphanoxid $P(O)(Et)[C(CH_3)_2(OH)]H$ überführt wird^[23].

*II.4 Pyridylphosphan-Komplexe $\{C_5H_5(Me_3P)(OC)_2W[P(2-Py)H_2]\}BF_4$ (**19d**),*

*$\{C_5R_5(OC)_3M\{P(2-PyH)H\}\}BF_4$ ($R = H, Me; M = Mo, W$) (**20a-c**) und*

*$\{C_5H_5(OC)_3M\{P(2-PyH)H_2\}\}(BF_4)_2$ ($R = Mo, W$) (**22a,b**)*

Die zu Gl. (1) analoge Umsetzung der komplexen Metallhydride **1a-c**, **4b** mit Trityliumtetrafluoroborat und 2-Pyridylphosphan (**2f**) führt zur Generierung der kationischen 2-Pyridylphosphan-Wolfram-Komplexe **19a-d** [Gl. (9)]. Im Falle der Tricarbonylvertreter **19a-c** liegen diese allerdings infolge einer raschen Tautomerisierung unter Phosphor \rightarrow Stickstoff-Protonenübertragung im Gemisch mit den Pyridinium-phosphanido-Metall-Komplexen **20a-c** vor. Weiterhin kommt es bei diesen Umsetzungen zur Bildung zahlreicher Nebenprodukte¹, so daß über diese Syntheseroute nur **20c** durch mehrmaliges Waschen mit Diethylether in reiner Form erhalten werden kann (Ausbeute 40 %).



	1a	1b	1c	4b
M	Mo	W	Mo	W
o-	H	H	Me	H
L	CO	CO	CO	PMe ₃

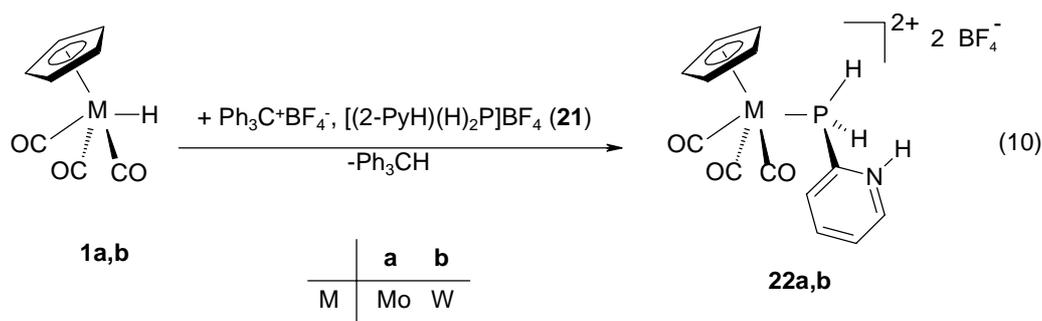
19	a	b	c	d
M	Mo	W	Mo	W
o-	H	H	Me	H
L	CO	CO	CO	PMe ₃

20	a	b	c
M	Mo	W	Mo
o-	H	H	Me

¹ Vermutlich handelt es sich bei besagten Nebenprodukten um die zweikernigen Verbindungen $\{[C_5R_5(OC)_3M]_2P(H)Py\}BF_4$, da die als Phosphanidospezies vorliegenden Verbindungen **20a-c** mit dem freien Phosphan **2f** in Konkurrenz treten und sich an den ungesättigten 16-Valenzelektronenkomplex $[C_5R_5(OC)_3M]BF_4$ anlagern.

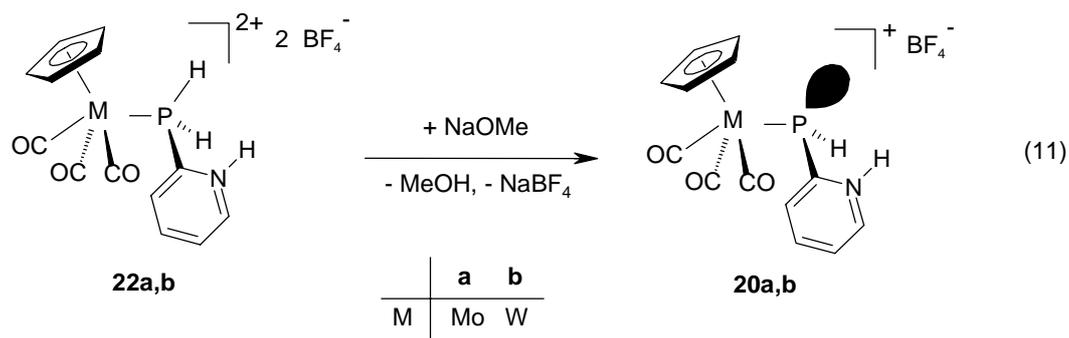
Bemerkenswert ist die Tatsache, daß der Trimethylphosphan-substituierte Vertreter **19d** nicht als Phosphanidospezies anfällt. Anscheinend ist die Acidität der P-H-Funktion durch das elektronenreichere Metallfragment im Gegensatz zu **20a-c** so stark abgesenkt, daß eine Deprotonierung durch den Pyridylsubstituenten nicht stattfindet.

Als alternativer und wesentlich effektiverer Zugang zu den Pyridinium-phosphanido-Metall-Komplexen **20a,b** erweist sich der Weg über die dikationischen Pyridinium-Phosphan-Komplexe **22a,b**, der aus den entsprechenden Metallhydriden **1a,b** und dem Pyridiniumphosphansalz **21** generierbar sind. **22a,b** werden nach 4 h in Dichlormethan als gelbe, mikrokristalline Feststoffe in 74 – 78 % Ausbeute isoliert.



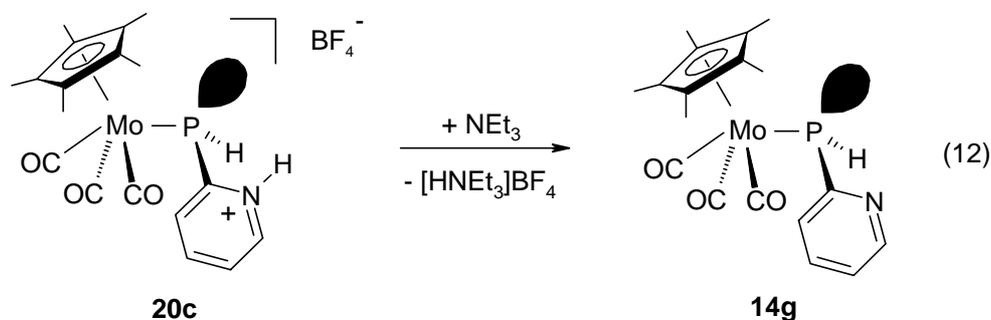
Im Einklang mit ihrem dikationischen Charakter sind **22a,b** nicht mehr in Dichlormethan, sondern nur noch in Acetonitril löslich. Im IR-Lösungsspektrum werden zwei $\nu(\text{CO})$ -Bandenpaare beobachtet, wobei das bei niederen Wellenzahlen erscheinende Paar von **20a,b** hervorgerufen wird. Offensichtlich liegt **22a,b** in Acetonitril infolge einer Deprotonierung an der P-H-Funktion durch das Lösungsmittel im Gemisch mit **20a,b** vor. Aufgrund der auf der NMR-Zeitskala raschen Protonenwanderung können selbst bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ nur breite Signale in den NMR-Spektren erhalten werden.

20a,b lassen sich gezielt aus **22a,b** durch äquimolaren Umsatz mit Natriummethanolat bei heterogener Reaktionsführung in Dichlormethan nach 3 d als orangefarbene, mikrokristalline Feststoffe in Ausbeuten bis zu 65 % generieren.



20a,b liegen in der Phosphanidostruktur vor, wie zweifelsfrei aus den ^1H -gekoppelten ^{31}P -NMR-Spektren ersichtlich wird, die ein Dublettsignal mit der für Metallophosphane typischen $^1J(\text{PH})$ -Kopplungskonstante von ca. 210 Hz zeigen. Ebenso läßt sich im ^1H -NMR-Spektrum ein Signal für die N-H-Funktion beobachten, dessen Integration im Vergleich zum P-H-Signal im Verhältnis von 1:1 steht. Die Verbreiterung beider Signale deutet auf einen dynamischen Austauschprozeß zwischen P-H- und N-H-Funktion hin.

Versetzen einer NMR-Probe des C_5Me_5 -substituierten Molybdänvertreterers **20c** in CD_3CN mit Deuteriumoxid lässt infolge des Verschwindens der P-H- und N-H-Signale auf einen schnellen H/D-Austausch sowohl am Phosphor als auch am Stickstoff schließen. Dieser wird auch durch die $^1J(\text{PD})$ -Kopplung von 32 Hz belegt. Der Pyridinium-Vertreter **20c** ist durch Zusatz von Triethylamin in das Molybdänio-2-Pyridylphosphan **14g** überführbar, das als beiger, mikrokristalliner Feststoff in einer Ausbeute von 78 % isoliert werden kann.



Ähnlich den Metallo-phosphanen **14a-f** ist **14g** besonders in Lösung sehr instabil und zersetzt sich bereits nach 1 h zu einem Gemisch mehrerer Phosphor- und Cyclopentadienyl-haltiger Verbindungen von bislang ungeklärter Struktur.

III. Spektroskopische Daten

$\{C_5H_5(OC)_3M[P(R)H_2]\}BF_4$ ($M = Mo, W$; $R = t-Bu, Ph, o-Tol, C_6H_4F$) (**3a-i**),
 $[C_5H_5(OC)_3W[P(Mes)H_2]AlCl_4$ (**8**)

In den 1H -NMR-Spektren der Phosphankomplexe **3a-i,8** erscheint das Signal der Cyclopentadienyl-Wasserstoffatome im Bereich zwischen 5.82 und 6.28 ppm, wobei für **3d** eine $^3J(PMoCH)$ -Kopplungskonstante beobachtet wird (1.1 Hz). Es findet sich die für metall-kordinierte Primär-Phosphane typische, große $^1J(PH)$ -Kopplungskonstante von 350 bis 415 Hz. Die Resonanz tritt zwischen 6.15 und 6.62 ppm auf, beim *t*-Butylphosphan-Vertreter **3a** bei 4.64 ppm.

Die ^{13}C -NMR-Spektren zeigen die Carbonylgruppen der Molybdänvertreter **3a,b,d,f** bei 223.76 bis 230.43 ppm, die der Wolframvertreter **3c,e,g-i,8** dazu hochfeldverschoben bei 210.35 bis 213.78 ppm, wobei in allen Fällen ein Singulett- oder Dublettsignal mit kleiner Kopplung [$^2J(PMC) = 3.1$ bis 4.1 Hz] für das *trans*-CO gefunden wird, während ein Dublettsignal doppelter Intensität mit einer wesentlich größeren Kopplung [$^2J(PMC) = 24.1$ bis 31.6 Hz] für die Resonanz der *cis*-Carbonylgruppen charakteristisch ist. Auffälliges Merkmal sind die $J(PC)$ -Kopplungskonstanten des Phosphoratoms zu den organischen Substituenten, wobei bei den aromatischen Resten die bekannte Abnahme des $J(PC)$ -Wertes in der Reihe *ipso*-, *meta*-, *ortho*- und *para*-C-Atom eintritt. So liegen die $^1J(PC)$ -Kopplungskonstanten zwischen 55.5 und 62.0 Hz, während $^4J(PCCCC)$, sofern aufgelöst, 2.0 bis 3.1 Hz beträgt. Für den Fluorphenyl-substituierten Vertreter **3i** ergeben sich zusätzlich Fluor-Kohlenstoff-Kopplungen, die mit Werten von 3.0 Hz [$^4J(FCCCC)$, *i*-C] bis 258.3 Hz [$^1J(FC)$, *p*-C] nur unwesentlich von denen für Fluorbenzol abweichen.

In den ^{31}P -NMR-Spektren erscheinen die Signale zwischen -1.18 ppm für den *tert*-Butylphosphan- und -116.23 ppm für den Mesitylphosphan-Vertreter, mit der typischen $^1J(WP)$ -Kopplungskonstante von 178.6 bis 213.4 Hz für die Wolframvertreter **3c,e,g-i, 8**. Für **3b,c** bzw. **3d,e** sind die Signale der jeweiligen Molybdän-Vertreter bei gleichem organischen Substituenten um ca. 30 ppm tieffeldverschoben, während der Übergang von den Phenyl- zu den *o*-Tolylphosphan-Vertretern bei gleichem Metallfragment in einer Verschiebung von ca. 12 ppm zu

höherem Feld resultiert. Der Fluorsubstituent in **3i** scheint nur geringen Einfluß auf das Phosphoratom zu haben, so daß die entsprechende Resonanz im gleichen Bereich wie die des Phenyl-Vertreters **3c** bei -84 ppm erscheint.

Die **IR-Lösungsspektren** zeigen die beiden erwarteten Carbonylvalenzschwingungsbanden bei 2038 bis 2064 cm^{-1} [$\nu(\text{CO})_{\text{sym}}$] und bei 1959 bis 1980 cm^{-1} [$\nu(\text{CO})_{\text{asym}}$], wobei letztere eine stärkere Intensität aufweist. Wenig Varianz zeigt der Wert der $\nu(\text{PH})$ -Bande, die mit sehr schwacher Intensität zwischen 2304 und 2338 cm^{-1} auftritt.

trans- $\{\text{C}_5\text{H}_5(\text{R}_2\text{MeP})(\text{OC})_2\text{M}[\text{P}(\text{R}')\text{H}_2]\}\text{BF}_4$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{R} = \text{Ph}, \text{Me}$; $\text{R}' = \text{Mes}, 2\text{-Py}$)
(5a, 19d), *trans*- $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{Me}_3\text{P})(\text{OC})_2\text{W}[\text{P}(\text{Mes})\text{H}_2]\text{AlCl}_4$ (**9a**), *trans*- $\{\text{C}_5\text{H}_5[\text{H}_2(\text{t-Bu})\text{P}](\text{OC})_2\text{Mo}[\text{P}(\text{Mes})\text{H}_2]\}\text{AlCl}_4$ (**9b**)

Im **$^1\text{H-NMR-Spektrum}$** der kationischen Komplexe **5a, 19d** und **9a, b** erscheinen die P-H-Resonanzen bei 5.13 bis 6.18 ppm als breites Dublettsignal mit einer $^1\text{J}(\text{PH})$ -Kopplung von 322.8 bis 414.0 Hz. Das Signal der Cyclopentadienylwasserstoffatome findet sich bei 5.26 bis 5.62 ppm, wobei nur für **5a** und **9a** eine Aufspaltung zu einem Dublettsignal [$^3\text{J}(\text{PMCH}) = 1.3/1.7$ Hz] beobachtet wird. Die P-gebundene Methylgruppe von **5a** erscheint als Dublett mit einer $^2\text{J}(\text{PCH})$ -Kopplung von 9.3 Hz bei 2.44 ppm. Die PMe_3 -Resonanz von **19d** und **9a** tritt bei 1.70 bzw. 1.79 ppm in Erscheinung [$^2\text{J}(\text{PCH}) = 9.3/12.7$ Hz]. In **9a** tritt eine zusätzliche Kopplung von 2.0 Hz zum Mesitylphosphan-Phosphor auf. Die *tert.*-Butylgruppe in **9b** weist die charakteristisch große $^3\text{J}(\text{PCCH})$ -Kopplung von 18.7 Hz auf und tritt bei 1.39 ppm in Resonanz.

Die **$^{13}\text{C-NMR-Spektren}$** zeigen jeweils ein dd-Signal für die Carbonylgruppen bei 220.90 bis 232.45 ppm [$^2\text{J}(\text{PMC}) = 22.8$ bis 26.7 Hz]. Die große Kopplungskonstante belegt das Vorliegen der Form mit *trans*-ständigen CO-Gruppen. Für die Aryl-Substituenten am Phosphor finden sich die charakteristisch großen $^1\text{J}(\text{PC})$ -Kopplungskonstanten von 56.0 bis 61.2 Hz, im Falle von Alkylsubstituenten fällt $^1\text{J}(\text{PC})$ mit 29.5 bis 38.7 Hz deutlich kleiner aus.

In den **$^{31}\text{P-NMR-Spektren}$** tritt die Phosphorresonanz des *primär*-Phosphanliganden als Dublett [$^2\text{J}(\text{PMP}) = 14.6$ bis 19.4 Hz] bei -61.22 bis -24.46 ppm in Resonanz,

während das Phosphoratom des R₃P-Liganden bei -15.88 bis 39.22 ppm erscheint. Im Falle der Wolframvertreter **19d** und **9a** ergibt sich eine ¹J(PW)-Kopplungskonstante von 213.8 bzw. 200.5 Hz für den primären Phosphordonor, während der PMe₃-Ligand eine Kopplung von 162.8 bzw. 193.2 Hz aufweist.

Die **IR-Lösungsspektren** zeigen jeweils zwei ν(CO)-Banden ähnlicher Intensität bei 1983 bzw. 1972 und 1908 bzw. 1868 cm⁻¹. Die ν(PH)-Bande kann bei 2276 bis 2338 cm⁻¹ beobachtet werden.

$[C_5H_5(OC)(\eta^2-dppe)W-Cl$ (**11b**), $\{C_5H_5(OC)[\eta^2-Ph_2P(CH_2)_nPPH_2]W[P(R)H_2]\}AlCl_4$ ($n = 1, 2$; $R = C_6H_4F$, *Mes*) (**13a,b**)

In den **¹H-NMR-Spektren** treten die Wasserstoffatome der Cyclopentadienylliganden zwischen 4.60 und 5.21 ppm in Resonanz, während die Methylenprotonen der dpmm-Gruppe als Multiplett bei ca. 3.2 ppm und die dppe-Gruppe in Form von zwei Multiplettsignalen bei ca. 2.8 und 1.7 ppm erscheint. Für **13a,b** tritt der P-gebundene Wasserstoff als ddd-Signal bei 5.30 bzw. 6.27 ppm in Resonanz, wobei die ¹J(PH)-Kopplungskonstante von ca. 400 Hz wenig von der in den analogen Triscarbonylvertretern [Cp(OC)₃W-PH₂R]AlCl₄ abweicht. Die ³J(PWPH)-Kopplung zu den Phosphoratomen des Chelatliganden unterscheiden sich erwartungsgemäß kaum und betragen ca. 9 (**13a**) bzw. 4 (**13b**) Hz.

Die **¹³C-NMR-Spektren** zeigen die Kohlenstoffresonanz des Carbonylliganden zwischen 221.97 und 242.52 ppm als dd-Signale mit einer ²J(PWC)-Kopplung von 13.3 Hz und 2.2 Hz für **11b**, wobei die kleinere Kopplung zum *trans*-ständigen Phosphoratom auftritt. Für **13a,b** findet man zwei ähnlich große Kopplungen zu den unterschiedlichen *cis*-ständigen Phosphoratomen [²J(PWC) zwischen 19.4 und 27.9 Hz], die Kopplung zum *trans*-Phosphoratom konnte nicht aufgelöst werden. Nur im Falle von **11b** ergibt die Alkylgruppe zwei klar aufgelöste dd-Signale bei 35.65 [¹J(PC) = 33.1 Hz, ²J(PCC) = 12.2 Hz] und 26.91 ppm [¹J(PC) = 32.0 Hz, ²J(PCC) = 10.8 Hz]. Für **13a,b** sind nur breite Multiplettsignale erkennbar, die für das dppe-substituierte **13b** (39.72-39.60 und 30.16-30.02 ppm) im ähnlichen Verschiebungsbereich wie bei **11b** erscheinen.

Die Signale der Phosphoratome im $^{31}\text{P-NMR-Spektrum}$ von **11b** sind jeweils zu einem Dublett aufgespalten und erscheinen bei 62.85 und 48.08 ppm mit $^1J(\text{WP})$ -Kopplungskonstanten von 257.6 und 296.5 Hz [$^2J(\text{PWP}) = 10.9$ Hz]. Im Spektrum von **13a,b** finden sich ausschließlich dd-Signale, wobei die Kopplungskonstanten erwartungsgemäß beim dppm-Vertreter **13a** größer ausfallen. Anhand von ^1H -gekoppelten $^{31}\text{P-NMR-Spektren}$ können die Signale bei -47.14 ppm (**13a**) bzw. 86.18 ppm (**13b**) anhand der Triplettaufspaltung eindeutig dem Primärphosphan zugeordnet werden.

Die **IR-Lösungsspektren** zeigen jeweils nur eine $\nu(\text{CO})$ -Carbonyl-Bande zwischen 1845 und 1896 cm^{-1} , wobei die im Vergleich zu den Tricarbonylvertretern **3a-i,8** stark niederfrequente Verschiebung einen durch das elektronenreiche Metallfragment bedingte hohe Rückbindung zum Carbonylliganden anzeigt.

$\text{C}_5\text{R}_5(\text{OC})_3\text{M-P}(\text{R}')\text{H}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{R} = \text{H}, \text{Me}$; $\text{R}' = o\text{-Tol}, 2\text{-Py}, \text{C}_6\text{H}_4\text{F}, t\text{-Bu}, \text{Mes}$)
(**14a-g**)

In den $^1\text{H-NMR-Spektren}$ treten die P-gebundenen Wasserstoffatome im Bereich von 3.51 bis 4.47 ppm als Dublettsignale mit einer $^1J(\text{PH})$ -Kopplung von 158.5 Hz bis 204.2 Hz in Resonanz. Die Signale der Cyclopentadienylliganden erscheinen bei 4.53 bis 5.51 ppm und spalten mit einer $^3J(\text{PMCH})$ -Kopplung von 1.5 bis 1.8 Hz zu einem Dublettsignal auf. Die C_5Me_5 -Wasserstoffatome finden sich hingegen bei 1.99 bzw. 1.88 ppm als Singulettsignal.

Aufgrund der hohen thermischen Empfindlichkeit konnte nicht in allen Fällen ein $^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ erhalten werden. Sie zeigen als Gemeinsamkeit zwei breite Signale für die Carbonylgruppen, auch bei tiefen Temperaturen, womit nur eine versuchsweise Zuordnung für den Wolframkomplex **14c** mit *cis*-CO bei 214.87 ppm bzw. *trans*-CO bei 211.49 ppm möglich ist. Bei den Molybdän-Vertretern **14d,g** erscheinen die entsprechenden Resonanzen bei 232.10 bzw. 236.60 und 230.98 bzw. 236.48 ppm. Im Falle von **14g** handelt es sich beim letztgenannten Signal um ein Dublett mit einer $^2J(\text{PMoC})$ -Kopplungskonstanten von 4.4 Hz. Alle weiteren Resonanzen sind scharf und korrelieren abgesehen vom *ipso*-Kohlenstoffatom, das im Vergleich zum entsprechenden Primärphosphan-Komplex etwa 15 ppm tieffeldverschoben erscheint, mit den Werten der Vorläuferkomplexe **3**.

Die $^{31}\text{P-NMR-Spektren}$ weisen jeweils ein Singulettsignal auf, das im Vergleich zum entsprechenden Primärphosphan-Komplex um 10 ppm für den $\text{C}_5\text{Me}_5\text{Mo-Vertreter 14a}$, 40 ppm für die $\text{C}_5\text{H}_5\text{W-Vertreter 14c,e,f}$ und 55 bis 65 ppm für die $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo-Vertreter 14b,d}$ hochfeldverschoben erscheint. Für den 2-Pyridylphosphanido-Komplex **14g** beobachtet man eine Tieffeldverschiebung von ca. 10 ppm, wie sie auch bei Übergang von $\{\text{P}[(\text{N-H})2\text{-Py}]\text{H}_2\}\text{BF}_4$ zu $\text{P}(2\text{-Py})\text{H}_2$ eintritt. Für die Wolframkomplexe **14c,e** findet sich eine $^1J(\text{WP})$ -Kopplungskonstante von 52.3 bzw. 53.5 Hz, die damit der bekannter sekundärer Metallo-phosphane entspricht^[17].

In den **IR-Lösungsspektren** findet man die $\nu(\text{CO})_{\text{sym}}$ -Bande bei 1983 bis 2003 cm^{-1} , die $\nu(\text{CO})_{\text{asym}}$ -Bande bei 1908 bis 1919 cm^{-1} , wobei letztere die höhere Intensität zeigt. Die schwache $\nu(\text{PH})$ -Bande tritt zwischen 2301 und 2354 cm^{-1} auf.

P(Mes)(O)(R)H [R = H, C(CH₃)₂OH] (17,18)

Die $^1\text{H-NMR-Spektren}$ weisen jeweils ein Dublettsignal bei 8.97 ([D]₆-Benzol) bzw. 7.63 ppm ([D]₃-Acetonitril) mit einer charakteristisch großen $^1J(\text{PH})$ -Kopplung von 416.7 bzw. 404.3 Hz auf, wobei sich der deutliche Unterschied in der chemischen Verschiebung durch das unterschiedliche Lösungsmittel erklärt. Der OH-Wasserstoff von **18** erscheint als Singulettsignal bei 4.08 ppm, während die diastereotopen Methylgruppen des Alkylsubstituenten zwei Dublettsignale bei 1.41 [$^3J(\text{PCCH}) = 15.3$ Hz] und 1.33 ppm [$^3J(\text{PCCH}) = 13.8$ Hz] ergeben.

Im $^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ von **18** findet sich das Phosphor-gebundene Kohlenstoffatom bei relativ tiefem Feld (72.56 ppm) und weist eine außergewöhnlich große $^1J(\text{PC})$ -Kopplung von 84.1 Hz auf. Die Methylgruppen von **18** ergeben aufgrund ihrer Diastereotopie zwei Signale, die als Singulett bei 22.53 und 22.46 ppm beobachtet werden.

Die $^{31}\text{P-NMR-Spektren}$ zeigen jeweils ein breites Singulettsignal bei -14.86 bzw. 33.37 ppm, was gut mit Literaturwerten für Phosphanoxide korreliert^[24].

In den **IR-Lösungsspektren** beobachtet man die $\nu(\text{PH})$ -Bande bei 2315 bzw. 2309 cm^{-1} , die $\nu(\text{P=O})$ -Bande erscheint in beiden Fällen bei 1280 cm^{-1} .

$\{C_5R_5(OC)_3M[P[(2-PyH)H]]BF_4$ ($M = Mo, W; R = H, Me$) (**20a-c**), $\{C_5Me_5(OC)_3Mo[P(2-PyD)D]]BF_4$ (**[D]₂-20c**)

Die **¹H-NMR-Spektren** von **20a-c** weisen die Protonen der N-H-Funktion als breite Singulettssignale zwischen 12.71 und 12.83 ppm auf und belegen somit das Vorliegen einer Pyridiniumeinheit. Die Cyclopentadienyl-Wasserstoffatome von **20a** erscheinen als Dublett [$^3J(\text{PMoCH}) = 1.8$ Hz], während die analoge Wolframverbindung **20b** ein Singulettssignal liefert. Das Signal der Protonen des C_5Me_5 -Liganden von **20c** spaltet ebenfalls zu einem Dublett auf [$^4J(\text{PMoCCH}) = 0.9$ Hz]. Die kleinen $J(\text{P-H})$ -Werte von 203.0 bis 217.8 Hz für den P-gebundenen Wasserstoff von **20a-c**, deren Dublettssignal zwischen 3.48 bis 3.85 ppm auftritt, belegt das Vorliegen von trivalentem Phosphor.

Die **¹³C-NMR-Spektren** zeigen die CO-Resonanzen in Form von zwei unterschiedlich starken, deutlich verbreiterten Dublettssignalen, wobei diese für die Molybdän-Vertreter **20a,c** zwischen 227.10 und 233.17, für den Wolframvertreter **20b** zwischen 214.80 und 221.55 ppm auftreten. Das aufgrund der Lage und der Intensität der *trans*-CO-Einheit zugeordnete Signal zeigt eine ungewöhnlich große Kopplungskonstante $^2J(\text{PMC})$ von 5.9 bis 7.7 Hz, während die üblicherweise wesentlich größere $^2J(\text{PMC})$ -Kopplung für die *cis*-CO-Einheit mit Werten von 1.8 bis 4.9 Hz sehr klein ausfällt.

Die **³¹P-NMR-Spektren** weisen jeweils ein Singulettssignal zwischen -81.21 und -129.10 ppm auf, wobei der für Phosphanidospezies übliche Hochfeldshift von 20 ppm beim Übergang von Molybdän zu Wolfram als Zentralatom bzw. 30 ppm bei der Substitution eines C_5Me_5 -Liganden durch einen C_5H_5 -Liganden beobachtet wird. Da sämtliche Signale sehr breit sind, können die Wolframsatelliten für **20b** nicht ersichtlich werden. Für das H/D-Austauschprodukt **[D]₂-20c** erhält man ein im Vergleich zu **20c** leicht hochfeldverschobenes Triplettssignal bei 86 ppm mit $^1J(\text{PD}) = 31.6$ Hz.

Die **IR-Lösungsspektren** zeigen die erwarteten $\nu(\text{CO})_{\text{sym}}$ -Bande bei 2003 bis 2030 cm^{-1} , die $\nu(\text{CO})_{\text{asym}}$ -Bande bei 1926 bis 1941 cm^{-1} , wobei letztere eine stärkere Intensität aufweist. Die schwache $\nu(\text{PH})$ -Bande erscheint zwischen 2263 und 2288 cm^{-1} .

$\{C_5H_5(OC)_3M[P(2-PyH)H_2]\}(BF_4)_2$ ($M = Mo, W$) (**22a,b**)

Sämtliche NMR-Spektren weisen stark verbreiterte Signale auf, was auf eine Protonenübertragung zwischen **22a,b** und dem Lösungsmittel hinweist. Diese Annahme wird gestützt durch die Tatsache, dass in den IR-Lösungsspektren jeweils bevorzugt das aus **22a,b** durch Deprotonierung hervorgegangene **20a,b** beobachtet wird.

Die 1H -NMR-Spektren von **22a,b** zeigen das N-H-Signal bei 13.47 bzw. 13.34 ppm, während das P-H-Signal für **22a** als Dublett bei 6.67 ppm erscheint. Die $^1J(PH)$ -Kopplung ist nicht exakt bestimmbar, da ein Teil des sehr breiten Signals mit dem Cyclopentadienylsignal zusammenfällt. Im Falle von **22b** verhindert die hohe Halbwertsbreite des P-H-Signals selbst bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ die Bestimmung der $^1J(PH)$ -Kopplung. Das Signal der Cyclopentadienyl-Wasserstoffatome tritt bei 5.91 (**22a**) bzw. 5.98 ppm (**22b**) auf.

Da das ^{13}C -NMR-Spektrum von **22b** auch bei tiefen Temperaturen aufgrund der Linienbreite keine auswertbaren Signale ergibt, kann die Verbindungsklasse nur anhand des Spektrums von **22a** diskutiert werden. Für die *trans*-CO-Einheit findet man ein Singulettsignal bei 226.22 ppm, für die *cis*-CO-Einheit ein Dublettsignal [$^2J(PMoC) = 10.5\text{ Hz}$] bei 225.03 ppm. Ungewöhnlich klein fällt die $^1J(PC)$ -Kopplung am *ipso*-Kohlenstoffatom des Pyridinium-Liganden aus, die mit 33.3 Hz nur etwa halb so groß ist wie in den monokationischen Arylphosphan-Komplexen **3b-i**.

Da auch im ^{31}P -NMR-Spektrum nur extrem breite Signale beobachtet werden, ist die $^1J(WP)$ -Kopplung für **22b** nicht bestimmbar. Die Hochfeldverschiebung der ^{31}P -NMR-Resonanzen von etwa 30 ppm von -44.15 auf -78.40 ppm beim Übergang vom Molybdän zu Wolfram steht jedoch im Einklang mit den für **3b-e** gefundenen Daten. Anhand des 1H -gekoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum, das ein Triplettsignal mit einer $^1J(HP)$ -Kopplung von ca. 400 Hz zeigt, kann eindeutig die Anwesenheit von zwei Phosphor-gebundenen Protonen in **22a,b** belegt werden.

In den IR-Lösungsspektren findet man jeweils die $\nu(CO)_{sym}$ -Bande bei 2063 bzw. 2059 cm^{-1} , die $\nu(CO)_{asym}$ -Bande bei 1965 bzw. 1955 cm^{-1} mit einem Intensitätsverhältnis $I_{\nu(CO)_{sym}} : I_{\nu(CO)_{asym}}$ größer 1. Zusätzlich treten noch die $\nu(CO)$ -Banden von **20a,b** bei 2029 bzw. 2024 cm^{-1} und 1934 bzw. 1927 cm^{-1} auf, die auf eine Deprotonierung durch das Solvens hinweisen.

$\{C_5Me_5(OC)_3Mo[P(t-Bu)H_2]\}BF_4$ (**3a**)

1H -NMR (CD₃CN, 300.4 MHz): δ = 4.64 [d, $^1J(PH)$ = 362.0 Hz, 2 H, H₂P], 2.00 [d, $^4J(PMoCCH)$ = 1.7 Hz, 15 H, (H₃C)₅C₅], 1.36 ppm [d, $^3J(PCCH)$ = 18.5 Hz, 9 H, (H₃C)₃C].

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (CDCl₃, 75.5 MHz): δ = 230.43 (s, *trans*-CO), 226.91 [d, $^2J(PMoC)$ = 28.3 Hz, *cis*-CO], 107.64 [s, C₅(CH₃)₅], 32.88 [d, $^1J(PC)$ = 30.6 Hz, C(CH₃)₃], 30.13 [d, $^2J(PCC)$ = 3.8 Hz, (H₃C)₃C], 10.16 ppm [s, (H₃C)₅C₅].

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (CD₃CN, 121.5 MHz): δ = -1.18 ppm (s).

IR (CH₂Cl₂): $\nu(PH)$ = 2329 (w); $\nu(CO)$ = 2038 (s), 1965 (vs) cm⁻¹.

 $\{C_5H_5(OC)_3Mo[P(Ph)H_2]\}BF_4$ (**3b**)

1H -NMR (CD₃CN, 300.4 MHz): δ = 7.68-7.55 (m, 5 H, H₅C₆), 6.30 [d, $^1J(PH)$ = 409.0 Hz, 2 H, H₂P], 5.82 ppm (s, 5 H, H₅C₅).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (CD₃CN, 75.5 MHz): δ = 226.51 [d, $^2J(PMoC)$ = 4.1 Hz, *trans*-CO], 223.76 [d, $^2J(PMoC)$ = 31.6 Hz, *cis*-CO], 133.96 [d, $^2J(PCC)$ = 11.2 Hz, *o*-C], 133.29 [d, $^4J(PCCCC)$ = 3.0 Hz, *p*-C], 130.95 [d, $^3J(PCCC)$ = 12.2 Hz, *m*-C], 122.39 [d, $^1J(PC)$ = 57.0 Hz, *i*-C], 95.86 ppm (s, C₅H₅).

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (CD₃CN, 121.5 MHz): δ = -50.63 ppm (s).

IR (CH₂Cl₂): $\nu(PH)$ = 2337 (w); $\nu(CO)$ = 2062 (s), 1975 (vs) cm⁻¹.

 $\{C_5H_5(OC)_3W[P(Ph)H_2]\}BF_4$ (**3c**)

1H -NMR (CDCl₃, 300.4 MHz): δ = 7.64-7.10 (m, 5 H, H₅C₆), 6.62 [d, $^1J(PH)$ = 349.9 Hz, 2 H, H₂P], 5.99 ppm (s, 5 H, H₅C₅).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (CDCl₃, 75.5 MHz): δ = 211.52 [d, $^2J(PWC)$ = 2.9 Hz, *trans*-CO], 210.49 [d, $^2J(PWC)$ = 25.7 Hz, *cis*-CO], 132.74 [d, $^2J(PCC)$ = 10.1 Hz, *o*-C], 132.49 [d, $^4J(PCCCC)$ = 2.9 Hz, *p*-C], 129.81 [d, $^3J(PCCC)$ = 12.7 Hz, *m*-C], 120.47 [d, $^1J(PC)$ = 62.0 Hz, *i*-C], 93.15 ppm (s, C₅H₅).

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (CDCl₃, 121.5 MHz): δ = -83.94 ppm [s, $^1J(WP)$ = 178.6 Hz].

IR (CH₂Cl₂): $\nu(PH)$ = 2338 (w); $\nu(CO)$ = 2057 (s), 1965 (vs) cm⁻¹.

$\{C_5H_5(OC)_3Mo[P(o-Tol)H_2]\}BF_4$ (**3d**)

1H -NMR (CD₃CN, 300.4 MHz): δ = 7.59-7.36 (m, 4 H, H₄C₆), 6.18 [d, $^1J(HP)$ = 405.7 Hz, 2 H, H₂P], 5.83 [d, $^3J(PMoCH)$ = 1.1 Hz, 5 H, H₅C₅], 2.45 ppm (s, 3 H, *o*-H₃C).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (CD₃CN, 100.6 MHz): δ = 226.55 [d, $^2J(PWC)$ = 3.7 Hz, *trans*-CO], 223.98 [d, $^2J(PWC)$ = 30.3 Hz, *cis*-CO], 142.45 [d, $^2J(PCC)$ = 5.9 Hz, *o*-CCH₃], 134.87 [d, $^3J(PCCC)$ = 14.5 Hz, *m*-C], 133.66 [d, $^4J(PCCCC)$ = 2.7 Hz, *p*-C], 132.20 [d, $^2J(PCC)$ = 8.6 Hz, *o*-C], 127.98 [d, $^3J(PCCC)$ = 13.1 Hz, *m*-C], 120.54 [d, $^1J(PC)$ = 55.5 Hz, *i*-C], 94.34 [d, $^2J(PMoC)$ = 1.0 Hz, C₅H₅], 21.70 ppm [d, $^3J(PCCC)$ = 7.9 Hz, CH₃].

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (CD₃CN, 121.5 MHz): δ = -63.63 (s) ppm.

IR (CH₂Cl₂): $\nu(PH)$ = 2334 (w); $\nu(CO)$ = 2064 (s), 1980 (vs) cm⁻¹.

 $\{C_5H_5(OC)_3W[P(o-Tol)H_2]\}BF_4$ (**3e**)

1H -NMR (CD₃CN, 300.4 MHz): δ = 7.55-7.36 (m, 4 H, H₄C₆), 6.39 [d, $^1J(HP)$ = 414.9 Hz, 2 H, H₂P], 5.94 (s, 5 H, H₅C₅), 2.44 ppm (s, 3 H, *o*-H₃C).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (CD₃CN, 100.6 MHz): δ = 213.73 [d, $^2J(PWC)$ = 3.1 Hz, *trans*-CO], 212.64 [d, $^2J(PWC)$ = 25.4 Hz, *cis*-CO], 142.45 [d, $^2J(PCC)$ = 6.3 Hz, *o*-CCH₃], 134.91 [d, $^3J(PCCC)$ = 12.7 Hz, *m*-C], 133.81 [d, $^4J(PCCCC)$ = 3.1 Hz, *p*-C], 132.19 [d, $^2J(PCC)$ = 9.2 Hz, *o*-C], 127.90 [d, $^3J(PCCC)$ = 13.6 Hz, *m*-C], 120.54 [d, $^1J(PC)$ = 60.0 Hz, *i*-C], 94.34 (s, C₅H₅), 21.55 ppm [d, $^3J(PCCC)$ = 7.1 Hz, CH₃].

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (CD₃CN, 121.5 MHz): δ = -95.32 ppm [s, $^1J(PW)$ = 183.5 Hz].

IR (CH₂Cl₂): $\nu(PH)$ = 2338 (w); $\nu(CO)$ = 2059 (s), 1969 (vs) cm⁻¹.

 $\{C_5H_5(OC)_3W[P(C_6H_4F)H_2]\}BF_4$ (**3i**)

1H -NMR (CDCl₃, 300.4 MHz): δ = 7.37-7.10 (m, 4 H, H₄C₆F), 6.60 [d, $^1J(PH)$ = 357.5 Hz, 2 H, H₂P], 6.01 ppm (s, 5 H, H₅C₅).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (CDCl₃, 100.6 MHz): δ = 212.40 (s, *trans*-CO), 210.35 [d, $^2J(PWC)$ = 24.1 Hz, *cis*-CO], 164.56 [dd, $^1J(FC)$ = 258.3 Hz, $^4J(PCCCC)$ = 2.0 Hz, *p*-C], 135.23 [dd, $^2J(PCC)$ = 12.0 Hz, $^3J(FC) = 9.0$ Hz, *o*-C], 121.03 [dd, $^1J(PC)$ = 59.4 Hz,

$^4J(\text{FCCCC}) = 3.0 \text{ Hz}$, *i*-C], 117.41 [dd, $^2J(\text{FCC}) = 22.1 \text{ Hz}$, $^3J(\text{PCCC}) = 14.1 \text{ Hz}$, *m*-C], 93.07 ppm (s, C₅H₅).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl₃, 121.5 MHz): $\delta = -84.98 \text{ ppm}$ [s, $^1J(\text{WP}) = 179.8 \text{ Hz}$].

^{19}F -NMR (CDCl₃, 376.4 MHz): $\delta = -104.84 \text{ (s, } p\text{-F)}$, $-149.27 \text{ ppm (s, BF}_4\text{)}$.

IR (CH₂Cl₂): $\nu(\text{PH}) = 2331 \text{ (w)}$; $\nu(\text{CO}) = 2058 \text{ (s)}$, $1969 \text{ (vs)} \text{ cm}^{-1}$.

{C₅H₅(MePh₂P)(OC)₂Mo[P(Mes)H₂]}BF₄ (5a)

^1H -NMR ([D]₆-Aceton, 300.4 MHz): $\delta = 7.68\text{--}7.42 \text{ (m, 10 H, H}_5\text{C}_6)$, 7.05 [d, $^4J(\text{PCCCH}) = 3.8 \text{ Hz}$, 2 H, *m*-H], 6.18 [d, br, $^1J(\text{PH}) = 390.1 \text{ Hz}$, 2 H, H₂P], 5.62 [dd, $^3J(\text{PMoCH}) = 1.8 \text{ Hz}$, $^3J(\text{PMoCH}) = 1.3 \text{ Hz}$, 5 H, H₅C₅], 2.44 [d, $^2J(\text{PCH}) = 9.3 \text{ Hz}$, 3 H, H₃CP], 2.36 (s, 6 H, *o*-H₃C), 2.28 ppm (s, 3 H, *p*-H₃C).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ([D]₆-Aceton, 100.6 MHz): $\delta = 232.45 \text{ [dd, } ^2J(\text{PMoC}) = 26.7 \text{ Hz}$, $^2J(\text{PMoC}) = 25.9 \text{ Hz}$, CO], 142.23 [d, $^4J(\text{PCCCC}) = 2.6 \text{ Hz}$, *p*-C Mes], 141.48 [d, $^2J(\text{PCC}) = 8.6 \text{ Hz}$, *o*-C Mes], 133.25 [d, $^2J(\text{PCC}) = 8.6 \text{ Hz}$, *o*-C Ph], 132.09 [d, $^4J(\text{PCCCC}) = 2.9 \text{ Hz}$, *p*-C Ph], 130.26 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 9.0 \text{ Hz}$, *m*-C Ph], 130.01 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 12.4 \text{ Hz}$, *m*-C Mes], 123.67 [d, $^1J(\text{PC}) = 56.0 \text{ Hz}$, *i*-C Ph], 122.36 [d, $^1J(\text{PC}) = 61.2 \text{ Hz}$, *i*-C Mes], 94.72 (s, C₅H₅), 21.50 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 9.5 \text{ Hz}$, *o*-CH₃], 20.95 (s, *p*-CH₃), 20.25 ppm [d, $^1J(\text{PC}) = 35.2 \text{ Hz}$, PCH₃].

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ([D]₆-Aceton, 121.5 MHz): $\delta = 39.22 \text{ [d, } ^2J(\text{PMoP}) = 19.4 \text{ Hz}$, PPh₂Me], $-61.22 \text{ ppm [d, } ^2J(\text{PMoP}) = 19.4 \text{ Hz}$, PH₂Mes].

IR (CH₂Cl₂): $\nu(\text{CO}) = 1983 \text{ (s)}$, $1908 \text{ (s)} \text{ cm}^{-1}$.

[C₅H₅(OC)₃W[P(Mes)H₂]AlCl₄ (8)

^1H -NMR ([D]₆-Aceton, 300.4 MHz): $\delta = 7.12 \text{ (s, br, 2 H, } m\text{-H)}$, 6.34 [d, $^1J(\text{PH}) = 405.5 \text{ Hz}$, 2 H, HP], 6.28 (s, 5 H, H₅C₅), 2.46 (s, 3 H, *p*-H₃C), 2.33 ppm (s, 6 H, *o*-H₃C).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ([D]₆-Aceton, 75.5 MHz): $\delta = 212.83 \text{ (s, } trans\text{-CO)}$, 212.35 [d, $^2J(\text{PWC}) = 28.3 \text{ Hz}$, *cis*-CO], 141.85 (s, *p*-C), 140.54 [d, $^2J(\text{PCC}) = 10.0 \text{ Hz}$, *o*-C], 131.45 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 8.0 \text{ Hz}$, *m*-C], 123.29 [d, $^1J(\text{PC}) = 51.0 \text{ Hz}$, *i*-C], 95.76 (s, C₅H₅), 21.84 (s, *p*-CH₃), 21.08 ppm [d, $^3J(\text{PCCC}) = 8.0 \text{ Hz}$, *o*-CH₃].

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ([D]₆-Aceton, 121.5 MHz): $\delta = -116.23 \text{ ppm}$ [s, $^1J(\text{WP}) = 213.4 \text{ Hz}$].

²⁷Al-NMR (CD₃CN, 78.2 MHz): δ = 103.35 ppm (s).

IR (CH₂Cl₂): ν(PH) = 2304 (w); ν(CO) = 2048 (s), 1959 (vs) cm⁻¹.

trans-[C₅H₅(Me₃P)(OC)₂W[P(Mes)H₂]AlCl₄ (**9a**)

¹H-NMR (CD₃CN, 300.4 MHz): δ = 7.03 [d, ⁴J(PCCCH) = 3.8 Hz, 2 H, *m*-H], 6.10 [d, br, ¹J(PH) = 414.0 Hz, 2 H, HP], 5.48 [d, ³J(PWCH) = 1.7 Hz, 5 H, H₅C₅], 2.36 (s, 6 H, *o*-H₃C), 2.30 (s, 3 H, *p*-H₃C), 1.79 ppm [dd, ²J(PCH) = 12.7 Hz, ⁴J(PWPCH) = 2.0 Hz, 9 H, (H₃C)₃P].

¹³C{¹H}-NMR (CD₃CN, 100.6 MHz): δ = 220.90 [dd, ²J(PWC) = 23.2 Hz, ²J(PWC) = 22.8 Hz, CO], 140.68 (s, *p*-C), 139.70 [d, ²J(PCC) = 9.0 Hz, *o*-C], 128.41 [d, ³J(PCCC) = 8.1 Hz, *m*-C], 120.23 [d, ¹J(PC) = 56.8 Hz, *i*-C], 90.20 (s, C₅H₅), 19.58 [d, ³J(PCCC) = 10.2 Hz, *o*-CH₃], 19.13 (s, *p*-CH₃), 18.31 ppm [d, ¹J(PC) = 38.7 Hz, PMe₃].

³¹P{¹H}-NMR (CD₃CN, 121.5 MHz): δ = -19.11 [d, ²J(PWP) = 19.4 Hz, ¹J(WP) = 193.2 Hz, PMe₃], -95.33 ppm [d, ²J(PWP) = 19.4 Hz, ¹J(WP) = 200.5 Hz, P(Mes)].

IR (CH₂Cl₂): ν(PH) = 2304 (w); ν(CO) = 1970 (vs), 1892 (vs) cm⁻¹.

trans-{C₅H₅[H₂(*t*-Bu)P](OC)₂Mo[P(Mes)H₂]}AlCl₄ (**9b**)

¹H-NMR (CDCl₃, 300.4 MHz): δ = 7.08 (s, 2 H, *m*-H), 6.07 [d, ¹J(PH) = 322.8 Hz, 2 H, HP(Mes)], 5.38 (s, 5 H, C₅H₅), 5.13 [d, ¹J(PH) = 359.3 Hz, 2 H, HP(*t*-Bu)], 2.51 (s, 3 H, *p*-H₃C), 2.40 (6 H, *o*-H₃C), 1.39 ppm [d, ³J(PCCH) = 18.7 Hz, 9 H, (H₃C)₃C].

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 100.6 MHz): δ = 221.04 [dd, ²J(PMoC) = 26.3 Hz, ²J(PMoC) = 25.6 Hz, CO], 142.60 [d, ⁴J(PCCCC) = 2.8 Hz, *p*-C], 140.51 [d, ²J(PCC) = 8.0 Hz, *o*-C], 130.49 [d, ³J(PCCC) = 10.0 Hz, *m*-C], 118.58 [d, ¹J(PC) = 57.2 Hz, *i*-C], 93.37 (s, C₅H₅), 30.87 [d, ²J(PCC) = 2.3 Hz, (H₃C)₃C], 24.14 [d, ¹J(PC) = 29.7 Hz, C(CH₃)₃], 22.19 [d, ³J(PCCC) = 10.4 Hz, *o*-CH₃], 21.62 ppm (s, *p*-CH₃).

³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃, 121.5 MHz): δ = -2.05 [d, ²J(PMoP) = 18.2 Hz, P*t*-Bu], -58.88 ppm [d, ²J(PMoP) = 18.2 Hz, PMes].

IR (CH₂Cl₂): ν(PH) = 2361 (w), 2338 (w); ν(CO) = 1991 (s), 1919 (vs) cm⁻¹.

$C_5H_5(OC)(\eta^2-dppe)W-Cl$ (**11b**)

1H -NMR (CDCl₃, 300.4 MHz): δ = 7.90-7.16 (m, 20 H, H₅C₆), 4.60 [d, $^3J(PWCH)$ = 2.4 Hz, 5 H, H₅C₅], 2.91-2.57 (m, 2 H, H₂C), 1.82-1.60 ppm (m, 2 H, H₂C).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (CDCl₃, 75.5 MHz): δ = 242.52 [dd, $^2J(PWC)$ = 13.3 Hz, $^2J(PWC)$ = 2.2 Hz, CO], 133.39-126.96 (m, C₆H₅), 90.96 (s, C₅H₅), 35.65 [dd, $^1J(PC)$ = 33.1 Hz, $^2J(PCC)$ = 12.2 Hz, CH₂], 26.91 ppm [dd, $^1J(PC)$ = 32.0 Hz, $^2J(PCC)$ = 10.8 Hz, CH₂].

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (CDCl₃, 121.5 MHz): δ = 62.85 [d, $^2J(PWP)$ = 10.9 Hz, $^1J(WP)$ = 257.6 Hz], 46.08 ppm [d, $^2J(PWP)$ = 10.9 Hz, $^1J(WP)$ = 296.5 Hz].

IR (THF): $\nu(CO)$ = 1845 (vs) cm⁻¹.

$[C_5H_5(OC)_2W-Cl]_2(dppe)$ (**12**)

1H -NMR (CDCl₃, 300.4 MHz): δ = 7.79-7.44 (m, 20 H, H₅C₆), 5.05 (s, 10 H, H₅C₅), 2.35-2.11 ppm (m, 4 H, H₂C).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (CDCl₃, 75.5 MHz): δ = 251.33 (s, *trans*-CO), 226.21 [d, $^2J(PWC)$ = 20.1 Hz, *cis*-CO], 136.84-126.46 (m, C₆H₅), 92.48 (s, C₅H₅), 30.17 [dd, $^1J(PC)$ = 30.1 Hz, $^2J(PCC)$ = 10.5 Hz, CH₂].

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (CDCl₃, 121.5 MHz): δ = 54.10 ppm [s, $^1J(WP)$ = 224.78 Hz].

IR (THF): $\nu(CO)$ = 1968 (s), 1892 (s) cm⁻¹.

$\{C_5H_5(OC)(\eta^2-dppm)W[P(C_6H_4F)H_2]\}AlCl_4$ (**13a**)

1H -NMR (CD₃CN, 300.4 MHz): δ = 7.54-7.15 (m, 24 H, H₅C₆, H₄C₆F), 5.30 [ddd, $^1J(PH)$ = 404.0 Hz, $^3J(PWPH)$ = 9.0 Hz, $^3J(PWPH)$ = 8.9 Hz, 2 H, HP], 5.21 (s, br, 5 H, H₅C₅), 3.49-3.41 ppm (m, 2 H, H₂C).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (CD₃CN, 75.5 MHz): δ = 221.97 [dd, br, $^2J(PWC)$ = 20.2 Hz, $^2J(PWC)$ = 19.4 Hz, CO], 161.22 [dd, $^1J(FC)$ = 258.2 Hz, $^4J(PCCCC)$ = 3.0 Hz, *p*-C C₆H₄F], 135.81-129.30 (m, C₆H₅/C₆H₄F), 118.32 [dd, $^2J(FCC)$ = 21.0 Hz, $^3J(PCCC)$ = 12.3 Hz, *m*-C C₆H₄F], 90.34 (s, C₅H₅), 41.29-41.20 ppm (m, br, CH₂).

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (CD₃CN, 121.5 MHz): δ = -11.86 [dd, $^2J(PWP)$ = 45.0 Hz, $^2J(PWP)$ = 35.2 Hz, PPh₂], -27.89 [dd, $^2J(PWP)$ = 47.4 Hz, $^2J(PWP)$ = 35.2 Hz, PPh₂], -47.14 ppm [dd, $^2J(PWP)$ = 47.4 Hz, $^2J(PWP)$ = 45.0 Hz, PC₆H₄F].

²⁷Al-NMR (CD₃CN, 78.2 MHz): δ = 103.03 ppm (s).

IR (CH₂Cl₂): ν(CO) = 1896 (vs) cm⁻¹.

{C₅H₅(OC)(η²-dppe)W[P(Mes)H₂]}AlCl₄ (**13b**)

¹H-NMR (CD₃CN, 300.4 MHz): δ = 7.87-7.42 (m, 20 H, Ph), 6.98 (s, 2 H, *m*-H), 6.27 [ddd, ¹J(PH) = 402.1 Hz, ³J(PWPH) = 4.2 Hz, ³J(PWPH) = 4.0 Hz, 2 H, HP], 4.97 [d, ³J(PWCH) = 2.0 Hz, 5 H, H₅C₅], 2.83-2.70 (m, 2 H, H₂C), 1.84-1.64 (m, 2 H, H₂C), 2.41 (s, 3 H, *p*-H₃C), 2.35 ppm (s, 6 H, *o*-H₃C).

¹³C{¹H}-NMR (CD₃CN, 75.5 MHz): δ = 220.93 [dd, ²J(PWC) = 27.9 Hz, ²J(PWC) = 20.7 Hz, CO], 141.43-129.02 (m, *i/o/m/p*-C C₆H₅/Mes), 91.52 (s, C₅H₅), 39.72-39.60 (m, br, CH₂), 30.16-30.02 (m, br, CH₂), 23.26 [d, ³J(PCCC) = 12.2 Hz, *o*-CH₃], 22.87 ppm (s, *p*-CH₃).

³¹P{¹H}-NMR (CD₃CN, 121.5 MHz): δ = 56.08 [dd, ²J(PWP) = 20.7 Hz, ²J(PWP) = 6.1 Hz, PPh₂], 48.62 [dd, ²J(PWP) = 43.8 Hz, ²J(PWP) = 20.7 Hz, PPh₂], -86.18 ppm [dd, ²J(PWP) = 43.8 Hz, ²J(PWP) = 6.1 Hz, PMes].

IR (CH₂Cl₂): ν(CO) = 1869 (vs) cm⁻¹.

C₅Me₅(OC)₃Mo-P(*t*-Bu)H (**14a**)

¹H-NMR (CDCl₃, 300.4 MHz): δ = 3.85 [d, ¹J(PH) = 158.5 Hz, 1 H, HP], 1.88 [s, 15 H, (H₃C)₅C₅], 1.25 ppm [d, ³J(PCCH) = 12.3 Hz, 9 H, (H₃C)₃C].

³¹P{¹H}-NMR (CD₃CN, 121.5 MHz): δ = -10.03 ppm (s).

IR (CH₂Cl₂): ν(PH) = 2331 (w); ν(CO) = 1993 (s), 1909 (vs) cm⁻¹.

C₅H₅(OC)₃Mo-P(*o*-Tol)H (**14b**)

¹H-NMR (C₆D₆, 300.4 MHz): δ = 7.12-6.71 (m, 4 H, H₄C₆), 4.73 [d, ¹J(PH) = 197.2 Hz, 1 H, HP], 4.67 (s, 5 H, H₅C₅), 2.32 ppm (s, 3 H, *o*-H₃C).

³¹P{¹H}-NMR (CD₃CN, 121.5 MHz): δ = -118.58 (s).

IR (CH₂Cl₂): ν(PH) = 2330 (w), ν(CO) = 2000 (s), 1917 (vs) cm⁻¹.

$C_5H_5(OC)_3W-P(o-Tol)H$ (14c)

1H -NMR (C_6D_6 , 300.4 MHz): $\delta = 7.02$ - 6.74 (m, 4 H, H_4C_6), 4.53 [d, $^3J(PWCH) = 1.8$ Hz, 5 H, H_5C_5], 4.47 [d, $^1J(PH) = 204.2$ Hz, 1 H, HP], 2.26 ppm (s, 3 H, o - H_3C).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , 75.5 MHz): $\delta = 214.87$ (s, *trans*-CO), 211.49 (s, br, *cis*-CO), 141.96 [d, $^2J(PCC) = 17.4$ Hz, o - CCH_3], 139.42 [d, $^1J(PC) = 32.7$ Hz, *i*-C], 136.58 [d, $^3J(PCCC) = 9.3$ Hz, *m*-C], 130.04 [d, $^2J(PCC) = 3.1$ Hz, o -C], 126.01 [d, $^4J(PCCCC) = 2.7$ Hz, *p*-C], 92.54 [d, $^2J(PWC) = 4.5$ Hz, C_5H_5], 22.47 ppm [d, $^3J(PCCC) = 13.8$ Hz, CH_3].

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , 121.5 MHz): $\delta = -135.77$ ppm [s, $^1J(WP) = 52.3$ Hz].

IR (CH_2Cl_2): $\nu(PH) = 2335$ (w), $\nu(CO) = 2003$ (s), 1914 (vs) cm^{-1} .

 $C_5H_5(OC)_3Mo-P(Mes)H$ (14d)

1H -NMR (C_6D_6 , 300.4 MHz): $\delta = 6.82$ (s, 2 H, *m*-H), 4.69 [d, $^3J(PMoCH) = 1.8$ Hz, 5 H, H_5C_5], 3.71 [d, $^1J(PH) = 201.1$ Hz, 1 H, HP], 2.41 (s, 6 H, o - H_3C), 2.11 ppm (s, 3 H, *p*- H_3C).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , 75.5 MHz): $\delta = 236.60$ (s, br, CO), 236.48 (s, br, CO), 143.38 [d, $^2J(PCC) = 14.1$ Hz, o - CCH_3], 137.11 (s, *p*-C), 135.18 [d, $^1J(PC) = 38.3$ Hz, *i*-C], 129.06 [d, $^3J(PCCC) = 2.8$ Hz, *m*-C], 94.08 [d, $^2J(PMoC) = 4.1$ Hz, C_5H_5], 23.50 [d, $^3J(PCCC) = 11.3$ Hz, o - CH_3], 21.13 ppm (s, *p*- CH_3).

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (CD_3CN , 121.5 MHz): $\delta = -150.38$ ppm (s).

IR (Toluol): $\nu(PH) = 2301$ (w); $\nu(CO) = 1999$ (s), 1919 (vs) cm^{-1} .

 $C_5H_5(OC)_3W-P(C_6H_4F)H$ (14f)

1H -NMR ($CDCl_3$, 300.4 MHz): $\delta = 7.38$ - 6.90 (m, 4 H, H_4C_6F), 5.51 [d, $^3J(PWCH) = 1.5$ Hz, 5 H, H_5C_5], 3.70 ppm [d, $^1J(PH) = 199.6$ Hz, 1 H, HP].

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$, 121.5 MHz): $\delta = -126.6$ ppm [s, $^1J(PW) = 53.5$ Hz].

IR (CH_2Cl_2): $\nu(CO) = 2001$ (s), 1918 (vs) cm^{-1} .

C₅Me₅(OC)₃Mo-P(2-Py)H (14g)

¹H-NMR (CDCl₃, 300.4 MHz): δ = 7.38 [d, ³J(HCCH) = 7.9 Hz, 1 H, 6-H], 7.26 (m, 1 H, 4-H), 7.11 (m, 1 H, 5-H), 6.99 (m, 1 H, 3-H), 3.51 [d, ¹J(PH) = 195.2 Hz, 1 H, HP], 1.99 ppm [s, 15 H, (H₃C)₅C₅].

¹³C{¹H}-NMR (CD₃CN, 75.5 MHz): δ = 232.10 (s, *trans*-CO), 230.98 [d, ²J(PMoC) = 4.4 Hz, *cis*-CO], 230.12 [d, ²J(PMoC) = 5.6 Hz, *cis*-CO], 129.88 [d, ²J(PCC) = 9.1 Hz, 3-C], 128.54 [d, ³J(PCNC) = 12.2 Hz, 6-C], 128.21 [d, ³J(PCCC) = 7.1 Hz, 4-C], 127.69 (s, 5-C), 125.99 [d, ¹J(PC) = 41.4 Hz, 2-C], 102.97 [s, C₅(CH₃)₅], 10.72 ppm [d, ³J(PMoCC) = 5.0 Hz, (H₃C)₅C₅].

³¹P{¹H}-NMR (CD₃CN, 121.5 MHz): δ = -75.02 ppm (s).

IR (*n*-Pentan): ν(PH) = 2354 (w); ν(CO) = 2000 (s), 1923 (vs) cm⁻¹.

P(Mes)(O)H₂ (17)

¹H-NMR (C₆D₆, 300.4 MHz): δ = 8.97 [d, ¹J(PH) = 416.7 Hz, 2 H, HP], 6.23 [d, ⁴J(PCCCH) = 4.2 Hz, 2 H, *m*-H], 1.97 (s, 6 H, *o*-H₃C), 1.82 ppm (s, 3 H, *p*-H₃C).

³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆, 121.5 MHz): δ = -14.86 ppm (s, br).

IR (Petrolether 30-50): ν(PH) = 2309 (s); ν(P=O) = 1280 (m) cm⁻¹.

P(Mes)[C(OH)(CH₃)₂](O)H (18)

¹H-NMR (CD₃CN, 300.4 MHz): δ = 7.63 [d, ¹J(PH) = 404.3 Hz, 1 H, HP], 6.93 (s, 2 H, *m*-H), 4.08 (s, br, HO), 2.72 (s, 6 H, *o*-H₃C), 2.30 (s, 3 H, *p*-H₃C), 1.41 [d, ³J(PCCH) = 15.3 Hz, H₃CCOH], 1.33 ppm [d, ³J(PCCH) = 13.8 Hz, H₃CCOH].

¹³C{¹H}-NMR (CD₃CN, 75.5 MHz): δ = 143.16 [d, ⁴J(PCCCC) = 2.4 Hz, *p*-C], 141.16 [d, ²J(PCC) = 10.0 Hz, *o*-C], 130.42 [d, ³J(PCCC) = 10.0 Hz, *m*-C], 123.07 [d, ¹J(PC) = 86.16 Hz, *i*-C], 72.56 [d, ¹J(PC) = 84.1 Hz, COH], 26.13 [d, ³J(PCCC) = 10.3 Hz, *o*-CH₃], 24.81 [d, ³J(PCCC) = 9.4 Hz, *o*-CH₃], 22.53 [s, (H₃C)COH], 22.46 [s, (H₃C)COH], 21.19 ppm [d, ⁵J(PCCCC) = 1.1 Hz, *p*-CH₃].

³¹P{¹H}-NMR (CD₃CN, 121.5 MHz): δ = 33.37 ppm (s, br).

IR (Petrolether 30-50): ν(PH) = 2315 (s); ν(P=O) = 1280 (m) cm⁻¹.

$\{C_5H_5(Me_3P)(OC)_2W[P(2-Py)H_2]\}BF_4$ (**19d**)

1H -NMR ($CDCl_3$, 300.4 MHz): δ = 8.44 [d, $^3J(HCCH)$ = 6.6 Hz, 1 H, 6-H], 7.86 [t, $^3J(HCCH)$ = 6.7 Hz, 1 H, 4-H], 7.68 [dd, $^3J(HCCH)$ = 6.7 Hz, $^3J(HCCH)$ = 6.6 Hz, 1 H, 5-H], 7.46-7.42 (m, 1 H, 3-H), 5.26 (s, 5 H, H_5C_5), 5.13 [d, $^1J(PH)$ = 353.5 Hz, 2 H, HP], 1.70 ppm [d, $^2J(PCH)$ = 9.3 Hz, 9 H, $(H_3C)_3P$].

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$, 75.5 MHz): δ = 221.44 [dd, $^2J(PWC)$ = 22.0 Hz, $^2J(PWC)$ = 15.6 Hz, CO], 155.41 [d, $^1J(PC)$ = 45.8 Hz, 2-C], 146.05 [d, $^3J(PCNC)$ = 5.0 Hz, 6-C], 144.92 (s, 5-C), 134.56 [d, $^2J(PCC)$ = 12.4 Hz, 3-C], 127.27 (s, 4-C), 93.13 (s, C_5H_5), 19.92 ppm [d, $^1J(PC)$ = 29.5 Hz, PCH_3].

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$, 121.5 MHz): δ = -15.88 [d, $^2J(PWP)$ = 14.6 Hz, $^1J(WP)$ = 162.8 Hz, PMe_3], -24.46 ppm [d, $^2J(PWP)$ = 14.6 Hz, $^1J(WP)$ = 213.8 Hz, P(2-Py)].

IR (CH_2Cl_2): $\nu(PH)$ = 2276 (w); $\nu(CO)$ = 1972 (vs), 1868 (vs) cm^{-1} .

 $\{C_5H_5(OC)_3Mo[P(2-PyH)H]\}BF_4$ (**20a**)

1H -NMR (CD_3CN , 300.4 MHz): δ = 12.83 (s, br, 1 H, HN), 8.40 [d, $^3J(HCCH)$ = 7.1 Hz, 1 H, 6-H], 8.13 [t, $^3J(HCCH)$ = 8.1 Hz, 1 H, 4-H], 7.92 [dd, $^3J(HCCH)$ = 8.1 Hz, $^3J(PCCH)$ = 1.8 Hz, 1 H, 3-H], 7.64 [dd, $^3J(HCCH)$ = 8.1 Hz, $^3J(HCCH)$ = 7.1 Hz, 1 H, 5-H], 5.70 [d, $^3J(PMoCH)$ = 1.8 Hz, 5 H, H_5C_5], 3.48 ppm [d, $^1J(PH)$ = 208.2 Hz, 1 H, HP].

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (CD_3CN , 75.5 MHz): δ = 233.17 [d, $^2J(PMoC)$ = 5.9 Hz, *trans*-CO], 225.65 [d, $^2J(PMoC)$ = 4.9 Hz, *cis*-CO], 173.81 [d, $^1J(PC)$ = 62.8 Hz, 2-C], 144.28 [d, $^3J(PCNC)$ = 4.8 Hz, 6-C], 143.18 [d, $^4J(PCCCC/PCNCC)$ = 2.1 Hz, 5-C], 134.17 [d, $^2J(PCC)$ = 16.5 Hz, 3-C], 124.56 (s, 4-C), 95.49 ppm [d, $^2J(PMoC)$ = 2.8 Hz, C_5H_5].

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (CD_3CN , 121.5 MHz): δ = -110.40 ppm (s).

IR (CH_2Cl_2): $\nu(PH)$ = 2263 (w); $\nu(CO)$ = 2030 (s), 1941 (vs) cm^{-1} .

 $\{C_5H_5(OC)_3W[P(2-PyH)H]\}BF_4$ (**20b**)

1H -NMR (CD_3CN , 300.4 MHz): δ = 12.84 (s, br, 1 H, HN), 8.45 [d, $^3J(HCCH)$ = 5.9 Hz, 1 H, 6-H], 8.13 [t, $^3J(HCCH)$ = 7.9 Hz, 1 H, 4-H], 7.92 [d, $^3J(HCCH)$ = 7.9 Hz, 1 H,

3-H], 7.63 [dd, $^3J(\text{HCCH}) = 7.9 \text{ Hz}$, $^3J(\text{HCCH}) = 5.9 \text{ Hz}$, 1 H, 5-H], 5.79 (s, 5 H, H_5C_5), 3.85 ppm [d, $^1J(\text{PH}) = 217.8 \text{ Hz}$, 1 H, HP].

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN , 75.5 MHz): $\delta = 221.55$ [d, $^2J(\text{PWC}) = 7.7 \text{ Hz}$, *trans*-CO), 214.80 [d, $^2J(\text{PWC}) = 1.8 \text{ Hz}$, *cis*-CO], 172.67 [d, $^1J(\text{PC}) = 57.1 \text{ Hz}$, 2-C], 144.35 [d, $^3J(\text{PCNC}) = 4.8 \text{ Hz}$, 6-C], 143.08 (s, 5-C), 134.04 [d, $^2J(\text{PCC}) = 15.6 \text{ Hz}$, 3-C], 124.58 (s, 4-C), 94.43 ppm [d, $^2J(\text{PWC}) = 2.8 \text{ Hz}$, C_5H_5].

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN , 121.5 MHz): $\delta = -129.10$ ppm (s).

IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{PH}) = 2263$ (w); $\nu(\text{CO}) = 2030$ (s), 1939 (vs) cm^{-1} .

$\{\text{C}_5\text{Me}_5(\text{OC})_3\text{Mo}[P(2\text{-PyH})\text{H}]\}\text{BF}_4$ (**20c**)

^1H -NMR (CD_3CN , 300.4 MHz): $\delta = 12.71$ (s, br, 1 H, HN), 8.74 [d, $^3J(\text{HCCH}) = 6.0 \text{ Hz}$, 1 H, 6-H], 8.35 [t, $^3J(\text{HCCH}) = 7.9 \text{ Hz}$, 1 H, 4-H], 8.05 [dd, $^3J(\text{HCCH}) = 7.9 \text{ Hz}$, $^3J(\text{PCCH}) = 3.3 \text{ Hz}$, 1 H, 3-H], 7.85 [dd, $^3J(\text{HCCH}) = 7.9 \text{ Hz}$, $^3J(\text{HCCH}) = 6.0 \text{ Hz}$, 1 H, 5-H], 3.52 [d, $^1J(\text{PH}) = 203.0 \text{ Hz}$, 1 H, HP], 2.07 ppm [d, $^4J(\text{PMoCCH}) = 0.9 \text{ Hz}$, 15 H, $(\text{H}_3\text{C})_5\text{C}_5$].

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 75.5 MHz): $\delta = 227.18$ (s, *trans*-CO), 227.10 (s, *cis*-CO), 167.93 [d, $^1J(\text{PC}) = 64.3 \text{ Hz}$, 2-C], 142.64 (s, 5-C), 141.64 [d, $^3J(\text{PCNC}) = 5.2 \text{ Hz}$, 6-C], 131.72 [d, $^2J(\text{PCC}) = 14.9 \text{ Hz}$, 3-C], 122.47 (s, 4-C), 106.61 [s, $\underline{\text{C}}_5(\text{CH}_3)_5$], 10.59 ppm [d, $^3J(\text{PMoCC}) = 1.6 \text{ Hz}$, $(\text{H}_3\text{C})_5\text{C}_5$].

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN , 121.5 MHz): $\delta = -81.21$ ppm (s).

IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{PH}) = 2288$ (w); $\nu(\text{CO}) = 2003$ (s), 1926 (vs) cm^{-1} .

$\{\text{C}_5\text{Me}_5(\text{OC})_3\text{Mo}[P(2\text{-PyD})\text{D}]\}\text{BF}_4$ (**[D]₂-20c**)

^1H -NMR ($[\text{D}]_6$ -Aceton, 300.4 MHz): $\delta = 8.61$ [d, $^3J(\text{HCCH}) = 6.0 \text{ Hz}$, 1 H, 6-H], 8.25 [t, $^3J(\text{HCCH}) = 7.9 \text{ Hz}$, 1 H, 4-H], 7.93 [dd, $^3J(\text{HCCH}) = 7.9 \text{ Hz}$, $^3J(\text{PCCH}) = 2.9 \text{ Hz}$, 1 H, 3-H], 7.77 [dd, $^3J(\text{HCCH}) = 7.9 \text{ Hz}$, $^3J(\text{HCCH}) = 6.0 \text{ Hz}$, 1 H, 5-H], 2.01 ppm [s, 15 H, $(\text{H}_3\text{C})_5\text{C}_5$].

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}]_6$ -Aceton, 121.5 MHz): $\delta = -86.64$ ppm [t, $^1J(\text{PD}) = 31.6 \text{ Hz}$].

$\{C_5H_5(OC)_3Mo[P(2-Py)H_2]\}(BF_4)_2$ (**22a**)

1H -NMR (CD₃CN, 300.4 MHz): δ = 13.47 (s, br, 1 H, HN), 8.87 (s, br, 1 H, 6-H), 8.62 (s, br, 1 H, 4-H), 8.29 (s, br, 1 H, 3-H), 8.14 (s, br, 1 H, 5-H), 6.67 (d, br, 2 H, H₂P)¹, 5.91 ppm (s, 5 H, H₅C₅).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (CD₃CN, 75.5 MHz): δ = 226.22 (s, *trans*-CO), 225.03 [d, $^2J(PMoC)$ = 10.5 Hz, *cis*-CO], 154.22 [d, $^1J(PC)$ = 33.3 Hz, 2-C], 148.94 [d, $^4J(PCCCC/PCNCC)$ = 2.9 Hz, 5-C], 145.52 [d, $^3J(PCNC)$ = 4.8 Hz, 6-C], 134.88 [d, $^2J(PCC)$ = 11.5 Hz, 3-C], 129.77 (s, 4-C), 96.31 ppm (s, C₅H₅).

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (CD₃CN, 121.5 MHz): δ = -44.15 ppm (s, br).

IR (CH₃CN): $\nu(CO)$ = 2063 (s), 1965 (vs) cm⁻¹.

$\{C_5H_5(OC)_3W[P(2-Py)H_2]\}(BF_4)_2$ (**22b**)

1H -NMR (CD₃CN, 300.4 MHz):² δ = 13.34 (s, br, 1 H, HN), 8.79 (s, br, 1 H, 6-H), 8.62 (s, br, 1 H, 4-H), 8.22 (s, br, 1 H, 3-H), 8.04 (s, br, 1 H, 5-H), 5.98 ppm (s, 5 H, H₅C₅).

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (CD₃CN, 121.5 MHz): δ = -78.40 ppm (s, br).

IR (CH₃CN): $\nu(CO)$ = 2059 (s), 1955 (vs) cm⁻¹.

¹ Die $^1J(PH)$ -Kopplung konnte nicht bestimmt werden, da ein Teil des Signals mit dem Peak für die Cyclopentadienylprotonen zusammenfällt.

² Die Signale der H₂P-Protonen konnten – wahrscheinlich aufgrund der breiten Signale – nicht gefunden werden.

IV. Röntgenstrukturanalysen

1. [Tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(*o*-tolylphosphan)wolfram(II)]tetrafluoroborat (**3e**), [Tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(mesitylphosphan)wolfram(II)]tetrafluoroborat (**3g**), [Tricarbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)(mesitylphosphan)wolfram(II)]tetrafluoroborat (**3h**), [Tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(*p*-fluorphenylphosphan)wolfram(II)]tetrafluoroborat (**3i**)

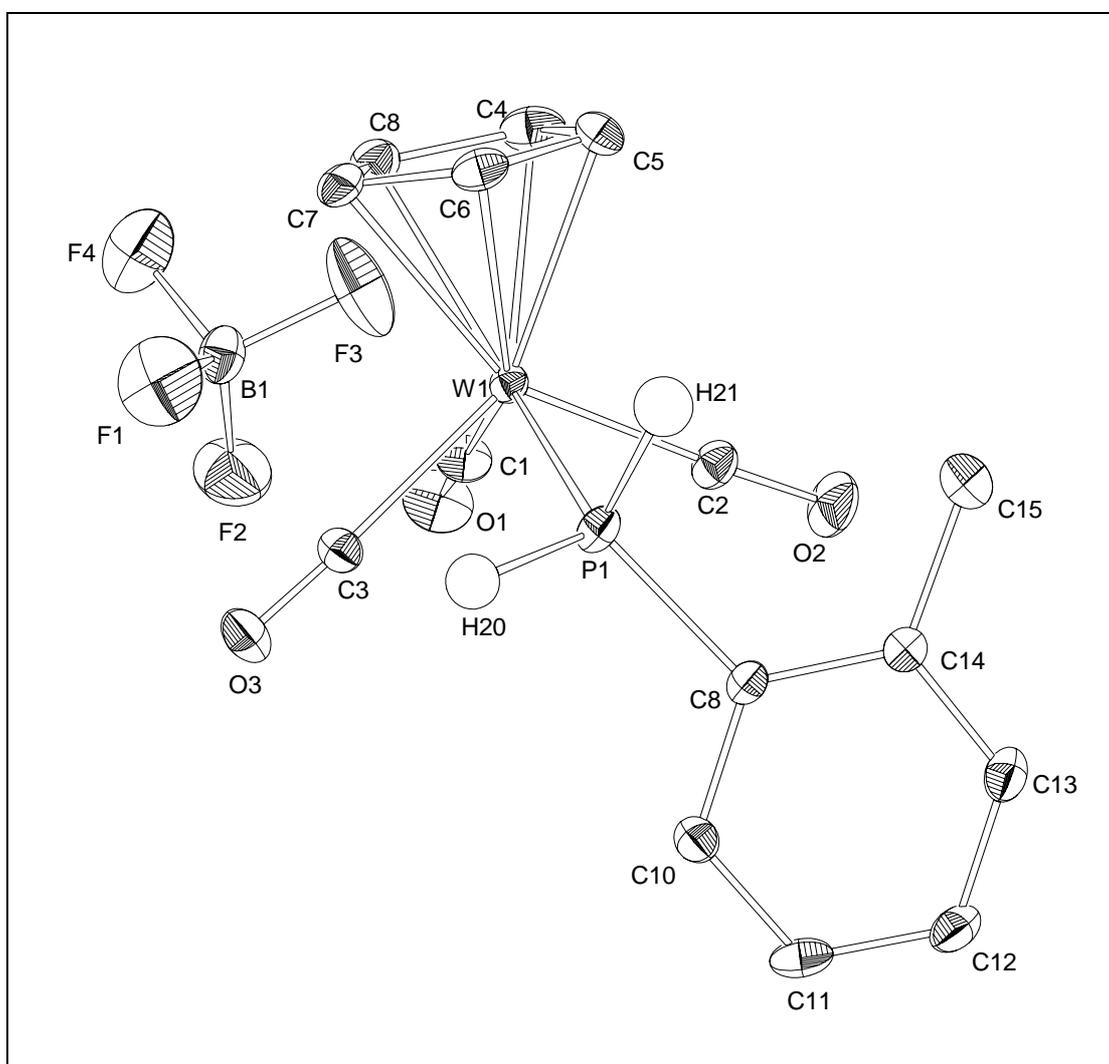


Abb. 1: Molekülstruktur von $\{C_5H_5(OC)_3W[P(o-Tol)H_2]\}BF_4$ (**3e**)

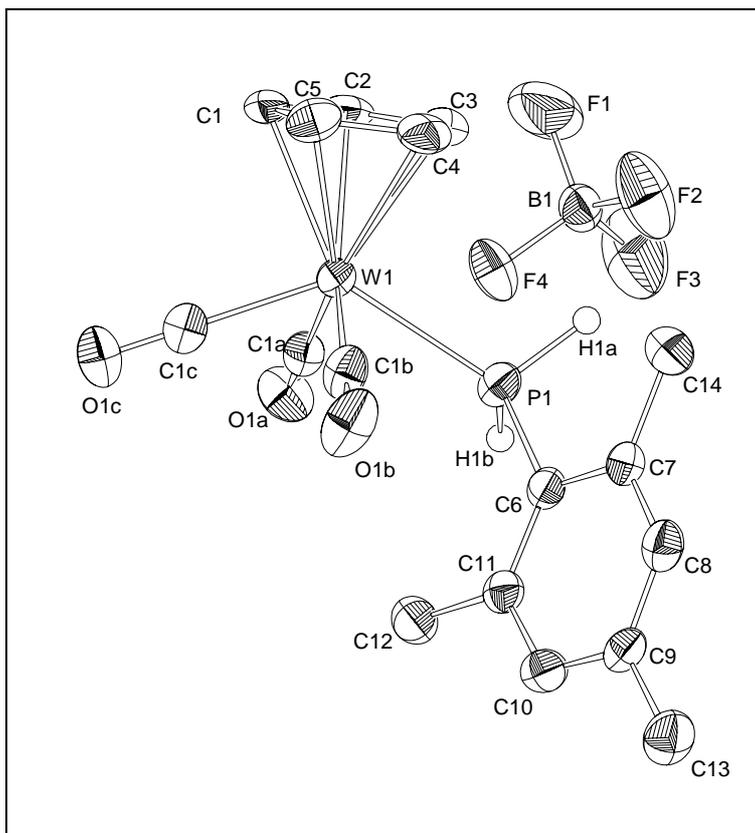


Abb. 2: Molekülstruktur von $\{C_5H_5(OC)_3W[P(Mes)H_2]\}BF_4$ (**3g**)

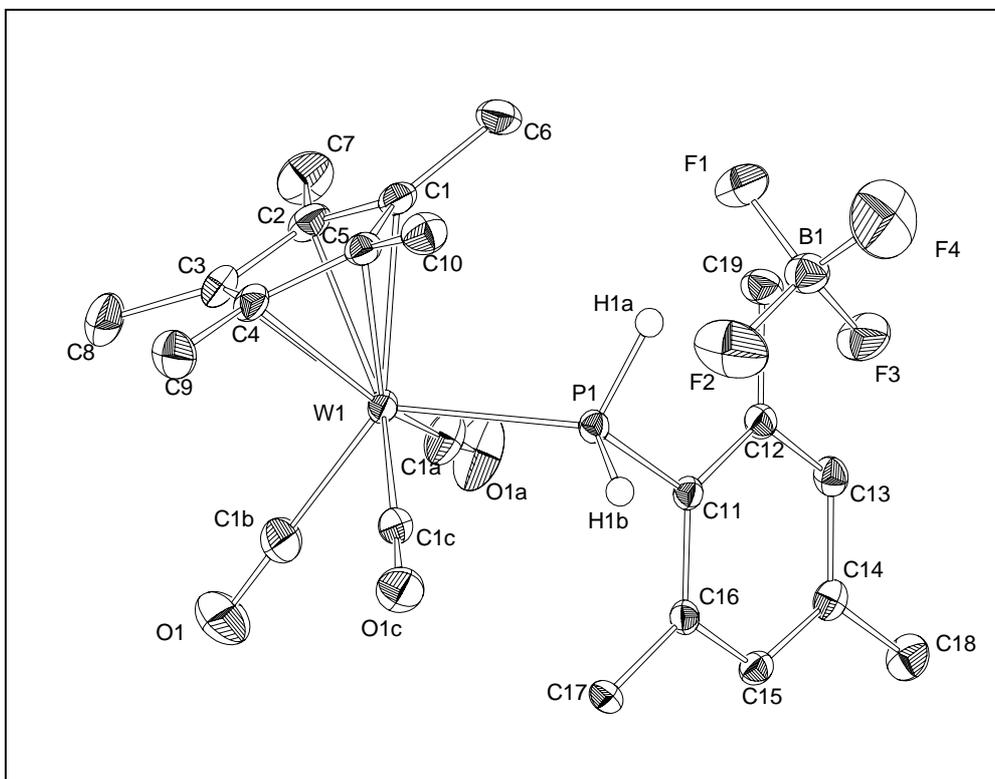


Abb. 3: Molekülstruktur von $\{C_5Me_5(OC)_3W[P(Mes)H_2]\}BF_4$ (**3h**)

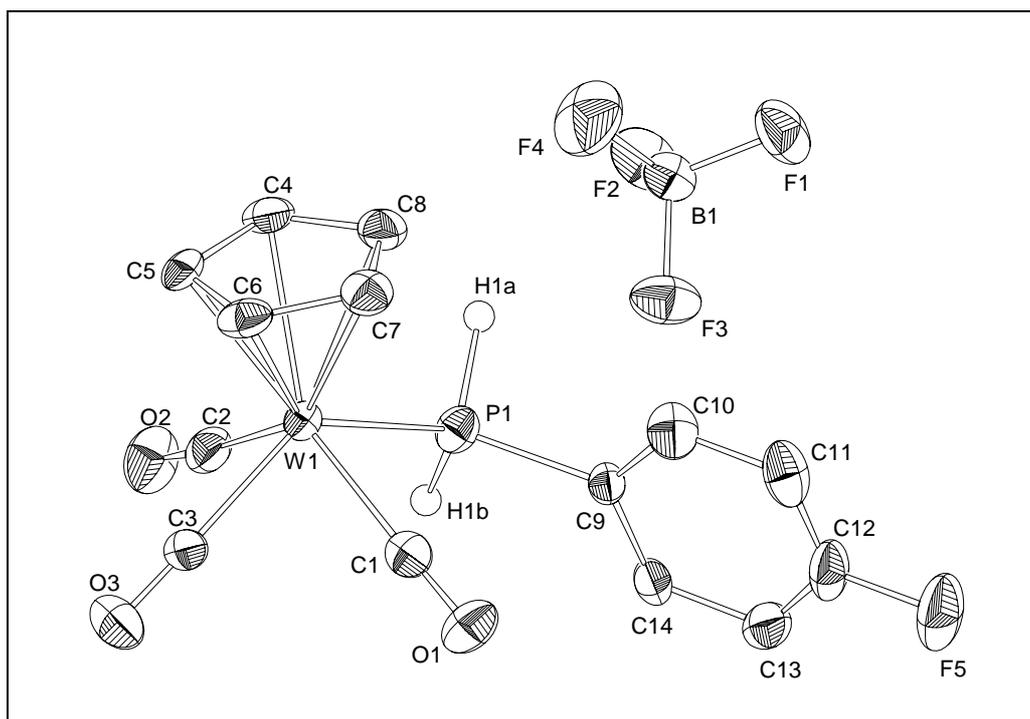


Abb. 4: Molekülstruktur von $\{C_5H_5(OC)_3W[P(p-F-C_6H_4)H_2]\}BF_4$ (**3i**)

Die Liganden an den Wolframatomen der kationischen Arylphosphankomplexe **3e,g-i** ordnen sich quadratisch-pyramidal um das Metall an, wobei der Cyclopentadienyl- bzw. Pentamethylcyclopentadienylring die apikale Position einnimmt, während die drei Carbonylgruppen und der Phosphanligand die Basis der Pyramide bilden. Die Winkel zwischen benachbarten Liganden der Basis liegen zwischen $74.6(2)^\circ$ und $80.1(3)^\circ$ mit den größten Werten für die Winkel, an denen der Ligand-Phosphor beteiligt ist. Die Winkel zwischen gegenüberliegenden Liganden liegen im Bereich zwischen $112.4(3)^\circ$ und $132.4(2)^\circ$. Nur im Falle von **3h** sind die Winkel mit $122.34(13)^\circ$ [C(1c)-W(1)-C(1a)] und $124.04(10)^\circ$ [C(1b)-W(1)-P(1)] fast identisch und belegen eine nahezu symmetrische Anordnung der Liganden um das Zentralatom. Der Wolfram-Phosphor-Abstand von 2.4873(16) bis 2.5019(22) Å liegt im Bereich vergleichbarer Komplexe und ist typisch für Wolfram-Phosphor-Einfachbindungen in kationischen Komplexen^[25]. Die Phosphor-Kohlenstoff-Bindungslänge von 1.808(6) bis 1.822(9) Å ist charakteristisch für eine Phosphor- sp^2 -Kohlenstoff-Bindung^[26]. Die Liganden am Phosphor nehmen eine tetraedrische Anordnung ein mit Winkeln zwischen $98(3)^\circ$ und $116(2)^\circ$, wobei die kleinsten Winkel jeweils der Phosphor mit den Wasserstoffatomen einschließt, während der W-P-(*ipso*)-C-Winkel mit $120.9(3)^\circ$

bis $121.35(17)^\circ$ aus sterischen Gründen wesentlich größer ist. Der Arylrest des Phosphanliganden nimmt in **3e,h,i** jeweils annähernd eine *eclipsed*-Position zu einer *cis*-Carbonylgruppe ein [$C(\textit{cis}\text{-Carbonyl})\text{-}W(1)\text{-}P(1)\text{-}C(\textit{Aryl})$ $-15.98(15)^\circ$ bis $-20.4(5)^\circ$], während in **3g** die *eclipsed*-Stellung nahezu ideal ist [$C(1b)\text{-}W(1)\text{-}P(1)\text{-}C(6)$ $1.4(3)^\circ$], was eine verminderte sterische Wechselwirkung der Methylgruppen mit der *cis*-Carbonylgruppe in dieser Konformation bedingt. Im Falle von **3i** findet sich ein zweites unabhängiges Molekül in der Einheitszelle, dessen Arylgruppe das Segment zwischen zwei Carbonylgruppen beansprucht [$C(9')\text{-}P(1')\text{-}W(1')\text{-}C(3')$ $37.9(4)^\circ$].

2. *trans*-[Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(trimethylphosphan)(mesitylphosphan) wolfram(II)]tetrafluoroborat (**5b**)

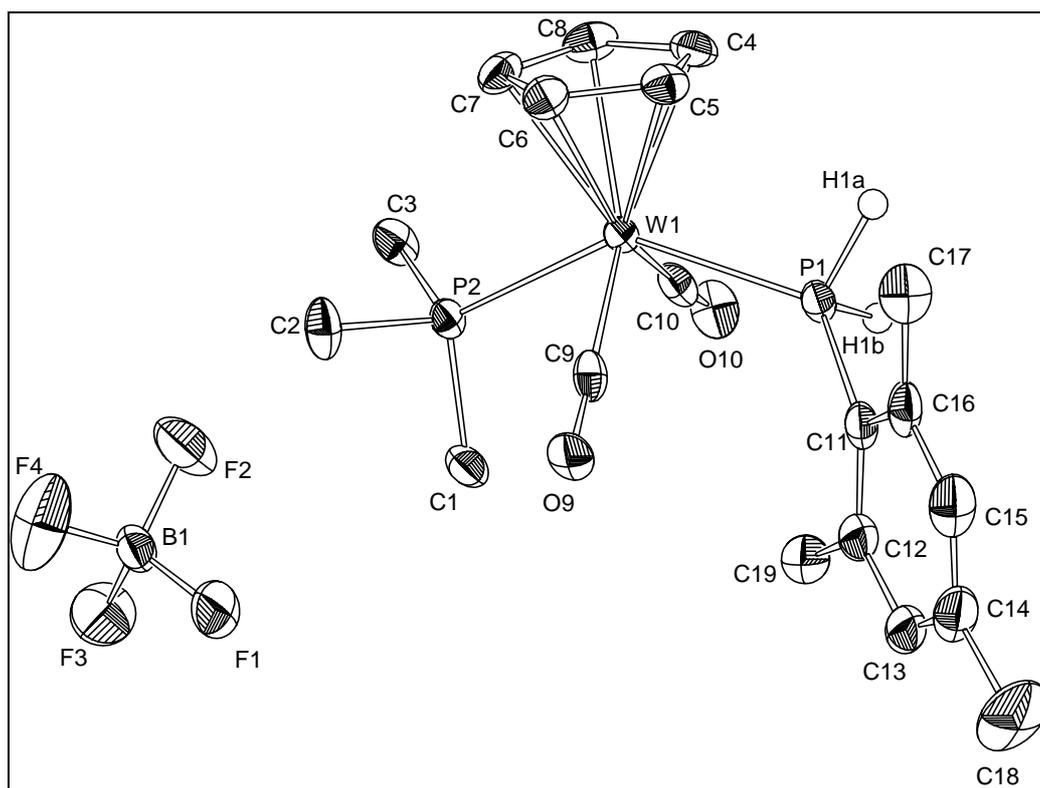
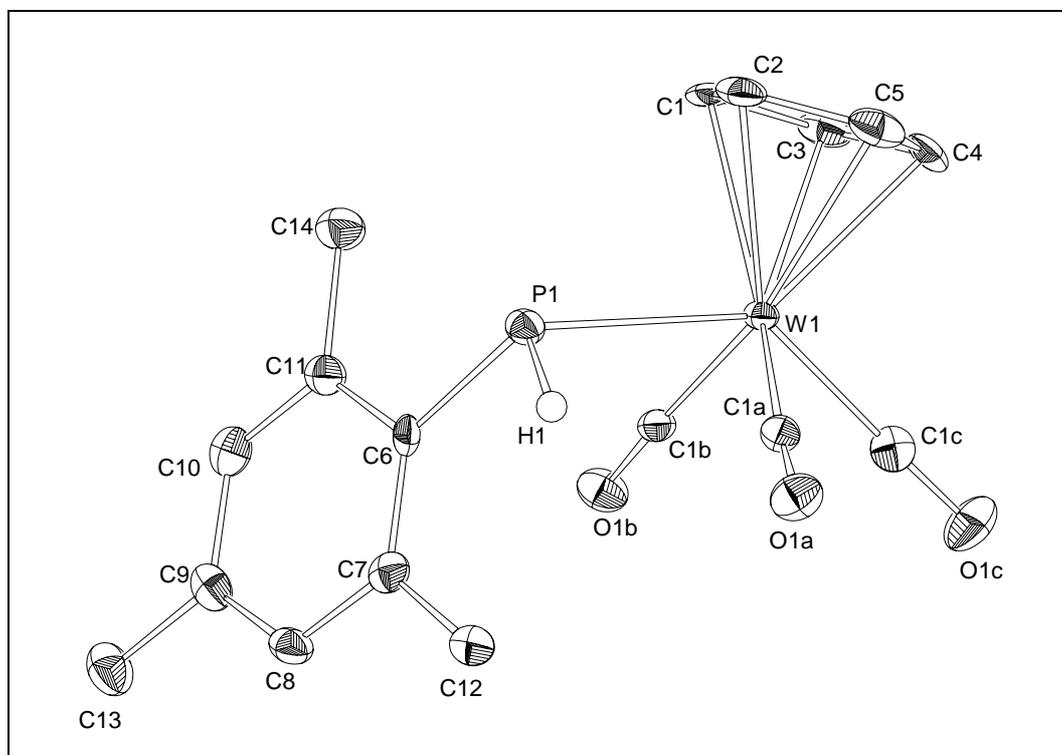


Abb. 4: Molekülstruktur von *trans*- $\{C_5H_5(OC)_2(Me_3P)W[P(Mes)H_2]\}BF_4$ (**5b**)

Die Liganden am zentralen Wolframatom finden sich in einer verzerrten quadratisch-pyramidalen Anordnung mit dem Cyclopentadienylliganden in der apikalen Position,

während die *trans*-ständigen Carbonylgruppen und Phosphanliganden die Basis der Pyramide bilden. Der Winkel zwischen den Phosphor-Liganden P(1)-W(1)-P(2) ist mit $135.39(5)^\circ$ wesentlich größer als der Winkel C(9)-W(1)-C(10) zwischen den beiden Carbonylen [$108.2(2)^\circ$]. Die Winkel des Phosphan-Phosphors P(1) mit den Carbonyl-Liganden C(9)-W(1)-P(1) und C(10)-W(1)-P(1) fallen, bedingt durch die unmittelbare Nachbarschaft zum sperrigen Mesitylsubstituenten bzw. den Wasserstoffatomen, unterschiedlich aus [$79.76(15)^\circ$ / $75.56(16)^\circ$]. Der PMe_3 -Substituent hingegen ist nahezu symmetrisch zwischen den CO-Liganden angeordnet [C(9)-W(1)-P(2) $76.40(15)^\circ$, C(10)-W(1)-P(2) $76.88(16)^\circ$]. Der Wolfram-Phosphor-Abstand W(1)-P(1) ist mit $2.4493(14)$ Å gegenüber dem entsprechenden Wert des Triscarbonylvertreters **3g** [2.49 Å] leicht verkürzt. Die Substituenten am Phosphor P(1) sind tetraedrisch angeordnet, wobei die Winkel, an denen Wasserstoffatome beteiligt sind {[H(1a)-P(1)-H(1b)] $102(4)^\circ$ und [W(1)-P(1)-H(1b)] $111(3)^\circ$ }, wesentlich kleiner ausfallen als der Winkel C(11)-P(1)-W(1) mit $126.66(18)^\circ$. Die Phosphor-Kohlenstoffabstände liegen mit $1.807(5)$ bis $1.813(5)$ Å im erwarteten Bereich. Ähnlich wie im Triscarbonylkomplex **3f** nimmt der Mesitylsubstituent eine *eclipsed*-Stellung zu einem der beiden Carbonylliganden ein [C(9)-W(1)-P(1)-C(11) $-2.7(3)^\circ$].

3. [Tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)wolframio]mesitylphosphan (**14e**)Abb. 5: Molekülstruktur von $C_5H_5(OC)_3W-P(Mes)H$ (**14e**)

Die Liganden am Wolframatom von **14e** sind quadratisch-pyramidal um das Zentralatom angeordnet, wobei der Cyclopentadienylligand die apikale Position einnimmt, während die Carbonylgruppen und der Mesitylphosphanido-Ligand die Basis der Pyramide bilden. Die Winkel zwischen benachbarten Liganden sind kleiner als für die kationischen Komplexe **3**, wobei sich eine Zunahme von C(1a)-W(1)-P(1) [73.82(12)°] zu C(1a)-W(1)-C(1c) [78.67(17)°] findet. Der Unterschied zwischen diesen beiden Winkeln resultiert aus der Orientierung des Mesitylrestes zu C(1b)O(1b).

Eine deutliche Differenz findet sich in den Winkeln gegenüberliegender Liganden, wobei C(1a)-W(1)-C(1b) mit 103.89(16)° wesentlich kleiner ausfällt als der den Phosphanido-Phosphor einschließende Winkel C(1c)-W(1)-P(1) von 135.40(13)°. Der lange W(1)-P(1)-Abstand von 2.6166(10) Å ist typisch für Metallophosphane^[17] und erklärt sich aus der abstoßenden Wechselwirkung zwischen dem freien Elektronenpaar am Phosphor und den nicht-bindenden d-Metallelektronen. Im

erwarteten Bereich liegt auch die P(1)-C(6)-Bindungslänge von 1.835(4) Å, die im Vergleich zu den Phosphankomplexen **3** um etwa 0.02 Å verlängert ist. Die tetraedrische Anordnung der Substituenten am Phosphoratom ist deutlich verzerrt, wobei die Winkel, an denen das Wasserstoffatom beteiligt ist [H(1)-P(1)-C(6) 100.0(20)°, H(1)-P(1)-W(1) 101.0(19)°] deutlich kleiner sind als C(6)-P(1)-W(1) mit 113.95(13)°. Der Wasserstoff und die Mesityleinheit stehen jeweils annähernd *eclipsed* zu den beiden *cis*-Carbonylgruppen [C(1b)-W(1)-P(1)-C(6) 4.73(19)°, C(1a)-W(1)-P(1)-C(6) -104.2(2)°], womit sich das freie Elektronenpaar am Phosphor in Richtung des Cyclopentadienylliganden orientiert.

4. [1-Hydroxy-1-methyl-ethyl]mesitylphosphanoxid (**18**)

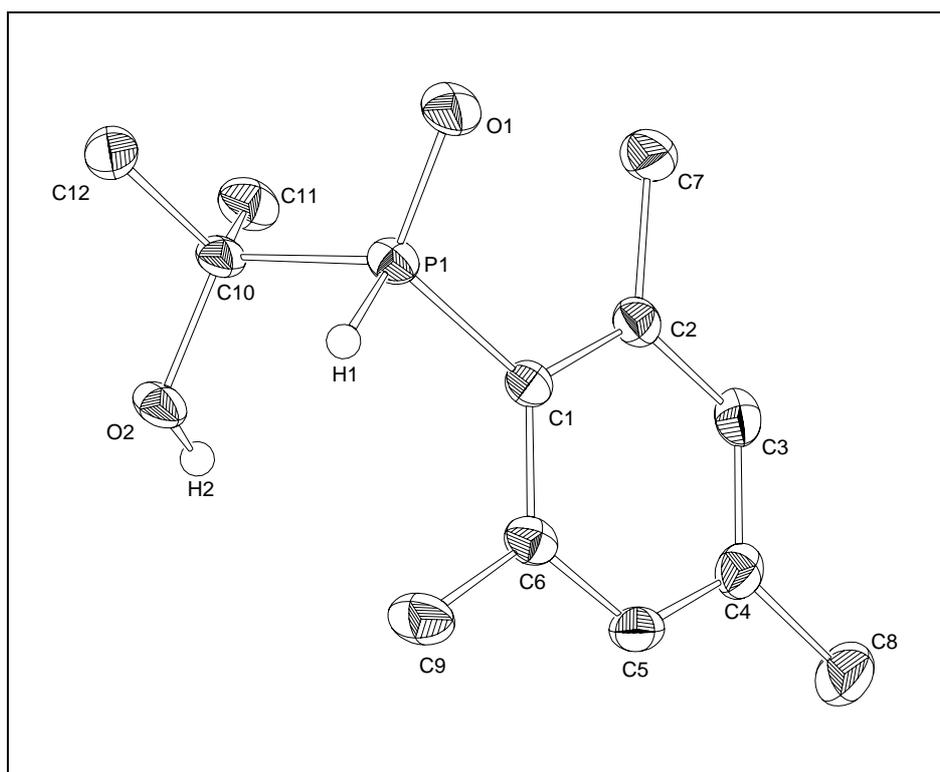


Abb. 6: Molekülstruktur von (Mes)[C(OH)(CH₃)₂](H)P(O) (**18**)

Die Liganden am Phosphoratom von **18** ordnen sich tetraedrisch um das Zentralatom an. Die Winkel unter Beteiligung des Sauerstoffatoms zeigen den größten Wert [O(1)-P(1)-C(1) 114.67(6)°, O(1)-P(1)-H(1) 114.1(6)°, O(1)-P(1)-C(10) 113.91(6)°]. Der geringe sterische Anspruch des Wasserstoffatoms bedingt, daß C(10)-P(1)-H(1)

mit $99.4(6)^\circ$ und C(1)-P(1)-H(1) mit $103.7(6)^\circ$ signifikant kleiner ausfallen als der Winkel unter Beteiligung der beiden organischen Substituenten [C(1)-P(1)-C(10) $109.45(6)^\circ$]. Der P(1)-O(1)-Abstand von $1.4909(10) \text{ \AA}$ liegt im erwarteten Bereich von Phosphor-Sauerstoff-Doppelbindungssystemen^[23], und auch die Werte der Phosphor-Kohlenstoff-Einfachbindungen korrelieren gut mit verwandten Verbindungen. Dabei ist der Abstand des Phosphors zum sp^2 -Kohlenstoff des Mesitylsubstituenten mit $1.8094(13) \text{ \AA}$ erwartungsgemäß kürzer als der zum sp^3 -Kohlenstoff des Alkyliganden [1.8498 \AA]. Die P-H-Bindung ist mit $1.339(12) \text{ \AA}$ vergleichsweise kurz^[24].

V. Experimenteller Teil

Alle Arbeitsvorgänge wurden unter einer Schutzgasatmosphäre von gereinigtem und getrocknetem Stickstoff durchgeführt. Die verwendeten Glasgeräte wurden zuvor im Ölpumpenvakuum ausgeheizt und mehrmals mit Stickstoff geflutet. Die eingesetzten Lösungsmittel wurden zur Trocknung über LiAlH_4 [Diethylether, *n*-Pentan, Petrolether (30-50)], Na/K-Legierung (Toluol, Tetrahydrofuran), über P_2O_5 (Dichlormethan) oder CaSO_4 (Aceton) refluxiert, abdestilliert und mit Stickstoff gesättigt.

Folgende Ausgangsmaterialien wurden nach Literaturangaben dargestellt: $\text{C}_5\text{H}_5(\text{OC})_3\text{Mo-H}^{[27]}$, $\text{C}_5\text{H}_5(\text{OC})_3\text{W-H}^{[27]}$, $\text{C}_5\text{Me}_5(\text{OC})_3\text{Mo-H}^{[28]}$, $\text{C}_5\text{H}_5(\text{OC})_2(\text{MePh}_2\text{P})\text{Mo-H}^{[29]}$, $\text{C}_5\text{H}_5(\text{OC})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{W-H}^{[29]}$, $\text{C}_5\text{H}_5(\text{OC})_3\text{W-Cl}^{[30]}$, $\text{C}_5\text{H}_5(\text{OC})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{W-Cl}^{[30]}$, $\text{P}(t\text{-Bu})\text{H}_2^{[31]}$, $\text{P}(\text{Ph})\text{H}_2^{[32]}$, $\text{P}(o\text{-Tol})\text{H}_2^{[33]}$, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})\text{H}_2^{[34]}$, $\text{P}(2\text{-Py})\text{H}_2^{[35]}$, $\text{P}(\text{Mes})\text{H}_2^{[36]}$, $\{\text{P}[(N\text{-H})2\text{-Py}]\text{H}_2\}\text{BF}_4^{[37]}$.

Alle weiteren Reagenzien wurden käuflich erworben und ohne weitere Reinigung verwendet, mit Ausnahme von Triethylamin, das über KOH destilliert wurde.

1. [Tricarbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)](tert.-butylphosphan)molybdän(II) tetrafluoroborat (**3a**)

Eine aus 1.001 g (3.17 mmol) $\text{C}_5\text{Me}_5(\text{OC})_3\text{Mo-H}$ (**1a**) und 1.038 g (3.17 mmol) Trityliumtetrafluoroborat bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ unter Lichtausschluß dargestellte Lösung von $[\text{C}_5\text{Me}_5(\text{OC})_3\text{Mo}]\text{BF}_4$ in 20 ml Dichlormethan wird mit 286 mg (3.17 mmol) tert.-Butylphosphan (**2a**) versetzt und das Reaktionsgemisch innerhalb von 4 h langsam auf Raumtemperatur gebracht. Die rote Lösung wird im Vakuum auf 3 ml eingeeengt und tropfenweise mit 30 ml Diethylether versetzt. Ausgefallenes **3a** wird durch Filtration abgetrennt, fünfmal mit je 10 ml Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. – Ausb.: 1.247 g (80%). – Gelber mikrokristalliner Feststoff. – Schmp.: $152\text{ }^\circ\text{C}$.

$\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{BF}_4\text{MoO}_3\text{P}$ (492.10)

Ber.: C 41.49, H 5.33

Gef.: C 41.38, H 5.28

2. *[Tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(phenylphosphan)molybdän(II)]tetrafluoroborat (3b)*

Analog 1. aus 1.744 g (7.07 mmol) $C_5H_5(OC)_3Mo-H$ (**1a**), 2.331 g (7.07 mmol) Trityliumtetrafluoroborat und 783 mg (7.07 mmol) Phenylphosphan (**2b**) in 20 ml Dichlormethan. – Ausb.: 2.109 g (68%). – Gelber mikrokristalliner Feststoff. – Schmp.: 91 °C.

$C_{14}H_{12}BF_4MoO_3P$ (441.97)

Ber.: C 38.05, H 2.74

Gef.: C 40.04, H 2.82

3. *[Tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(phenylphosphan)wolfram(II)]tetrafluoroborat (3c)*

Analog 1. aus 934 mg (2.80 mmol) $C_5H_5(OC)_3W-H$ (**1b**), 636 mg (2.80 mmol) Trityliumtetrafluoroborat und 308 mg (2.80 mmol) Phenylphosphan (**2b**) in 20 ml Dichlormethan. – Ausb.: 1.365 g (92%). – Gelber mikrokristalliner Feststoff. – Schmp.: 113 °C.

$C_{14}H_{12}BF_4O_3PW$ (529.87)

Ber.: C 31.73, H 2.28

Gef.: C 32.41, H 2.34

4. *[Tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(o-tolylphosphan)molybdän(II)]tetrafluoroborat (3d)*

Analog 1. aus 1.250 g (5.08 mmol) $C_5H_5(OC)_3Mo-H$ (**1a**), 1.977 g (5.08 mmol) Trityliumtetrafluoroborat und 0.631 g (5.08 mmol) *o*-Tolylphosphan (**2c**) in 20 ml Dichlormethan. – Ausb.: 2.003 g (86%). – Gelber mikrokristalliner Feststoff. – Schmp.: 94 °C.

$C_{15}H_{14}BF_4MoO_3P$ (455.98)

Ber.: C 39.51, H 3.09

Gef.: C 38.91, H 3.35

5. *[Tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(o-tolylphosphan)wolfram(II)]tetrafluoroborat (3e)*

Analog 1. aus 1.189 g (3.56 mmol) $C_5H_5(OC)_3W-H$ (**1b**), 1.175 g (3.56 mmol) Trityliumtetrafluoroborat und 442 mg (3.56 mmol) o-Tolylphosphan (**2c**) in 20 ml Dichlormethan. – Ausb.: 1.742 g (90%). – Gelber mikrokristalliner Feststoff. – Schmp.: 104 °C (Zers.).

$C_{15}H_{14}BF_4O_3PW$ (543.91)

Ber.: C 33.13, H 2.60

Gef.: C 33.51, H 2.73

6. *[Tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(p-fluorphenylphosphan)wolfram(II)]tetrafluoroborat (3i)*

Analog 1. aus 1.928 mg (5.77 mmol) $C_5H_5(OC)_3W-H$ (**1b**), 1.906 mg (5.77 mmol) Trityliumtetrafluoroborat und 739 mg (5.77 mmol) p-Fluorphenylphosphan (**2e**) in 50 ml Dichlormethan. – Ausb.: 3.003 g (95%). – Gelber mikrokristalliner Feststoff. – Schmp.: 66 °C (Zers.).

$C_{14}H_{11}BF_5O_3PW$ (547.87)

Ber.: C 30.69, H 2.02

Gef.: C 30.41, H 2.09

7. *trans-[Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(mesitylphosphan)(methyldiphenylphosphan)molybdän(II)]tetrafluoroborat (5a)*

Analog 1. aus 1.447 g (3.46 mmol) $C_5H_5(OC)_2(MePh_2P)Mo-H$ (**4a**), 1.142 g (3.46 mmol) Trityliumtetrafluoroborat und 527 mg (3.46 mmol) Mesitylphosphan (**2d**) in 20 ml Dichlormethan. – Ausb.: 1.998 g (88%). – Hellbrauner mikrokristalliner Feststoff. – Schmp.: 222 °C.

$C_{29}H_{31}BF_4MoO_2P_2$ (656.25)

Ber.: C 53.08, H 4.76

Gef.: C 52.77, H 4.86

8. *[Tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(mesitylphosphan)wolfram(II)]tetrachloroaluminat (8)*

Eine aus 598 mg (1.62 mmol) $C_5H_5(OC)_3W-Cl$ (**6**) und 216 mg (1.62 mmol) Aluminiumtrichlorid bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ unter Lichtausschluß dargestellte Lösung von $[C_5H_5(OC)_3W]AlCl_4$ in 30 ml Dichlormethan wird mit 247 mg (1.62 mmol) Mesitylphosphan (**2d**) versetzt und das Reaktionsgemisch innerhalb von 5 h langsam auf Raumtemperatur gebracht. Unlösliche Bestandteile werden durch Filtration abgetrennt, die rote Lösung im Vakuum auf 2 ml eingengt und tropfenweise mit 10 ml Diethylether versetzt. Ausgefallenes **8** wird abfiltriert, dreimal mit je 5 ml Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. – Ausb.: 953 mg (90%). – Gelber mikrokristalliner Feststoff. – Schmp.: $102\text{ }^\circ\text{C}$ (Zers.).

$C_{17}H_{18}AlCl_4O_3PW$ (653.95)

Ber.: C 31.22, H 2.78

Gef.: C 28.95, H 2.55

9. *trans-[Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(mesitylphosphan)(trimethylphosphan) wolfram(II)]tetrachloroaluminat (9a)*

Analog 8. aus 192 mg (0.46 mmol) $C_5H_5(OC)_2(Me_3P)W-Cl$ (**7a**), 61 mg (0.46 mmol) Aluminiumtrichlorid und 70 mg (0.46 mmol) Mesitylphosphan (**2d**) in 10 ml Dichlormethan. – Ausb.: 268 mg (84%). – Roter mikrokristalliner Feststoff. – Schmp.: $72\text{ }^\circ\text{C}$ (Zers.).

$C_{19}H_{27}AlCl_4O_2P_2W$ (702.02)

Ber.: C 32.51, H 3.88

Gef.: C 31.52, H 3.78

10. *trans-[Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(tert.-butylphosphan)(mesitylphosphan) molybdän(II)]tetrachloroaluminat (9b)*

Analog 8. aus 59 mg (0.17 mmol) $C_5H_5(OC)_2[H_2(t-Bu)P]Mo-Cl$ (**7b**), 23 mg (0.17 mmol) Aluminiumtrichlorid und 26 mg (0.17 mmol) Mesitylphosphan (**2d**) in 10 ml Dichlormethan. – Ausb.: 51 mg (82%). – Rotbrauner mikrokristalliner Feststoff. – Schmp.: $90\text{ }^\circ\text{C}$ (Zers.).

$C_{20}H_{29}AlCl_4MoO_2P_2$ (628.14)

Ber.: C 38.24, H 4.65

Gef.: C 37.96, H 4.66

11. *Carbonyl(chloro)(η^5 -cyclopentadienyl)[1,2-bis(diphenylphosphino)methan-
P,P']wolfram(II) (11a)*

Eine Lösung von 460 mg (1.25 mmol) $C_5H_5(OC)_3W-Cl$ (**6**) und 481 mg (1.25 mmol) *dppm* (**10a**) in 150 ml Tetrahydrofuran wird 20 h unter Rühren mit UV-Licht (UV-Quarzlampe TQ 719, 700 W, Hanau) bestrahlt. Der Niederschlag wird abgetrennt, mit 10 ml Toluol und 20 ml Petrolether (30-50) gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. – Ausb.: 767 mg (88%). – Hellbrauner mikrokristalliner Feststoff. – Schmp.: 242 °C.

$C_{32}H_{29}ClOP_2W$ (696.83)

Ber.: C 53.44, H 3.91

Gef.: C 53.89, H 4.22

12. *Carbonyl(chloro)(η^5 -cyclopentadienyl)[1,2-bis(diphenylphosphino)ethan-
P,P']wolfram(II) (11b)*

Analog zu 11. aus 1.871 g (5.08 mmol) $C_5H_5(OC)_3W-Cl$ (**6**) und 2.019 g (5.08 mmol) *dppe* (**10b**) in 400 ml Tetrahydrofuran. – Ausb.: 3.002 g (83%). – Hellbrauner mikrokristalliner Feststoff. – Schmp.: 264 °C.

$C_{32}H_{29}ClOP_2W$ (710.86)

Ber.: C 54.07, H 4.11

Gef.: C 53.89, H 4.00

13. *1,2-Bis{(diphenyl)[chloro(dicarbonyl)(η^5 -cyclopentadienyl]wolframio]
phosphino}ethan (12)*

Eine Lösung von 578 mg (1.57 mmol) $C_5H_5(OC)_3W-Cl$ (**6**) und 624 mg (1.57 mmol) *dppe* (**10b**) in 40 ml Tetrahydrofuran wird 20 h unter Rühren mit UV-Licht (UV-Quarzlampe TQ 719, 700 W, Hanau) bestrahlt. Ausgefallenes **12** wird abfiltriert, mit 10 ml Toluol und 10 ml Petrolether (30-50) gewaschen und anschließend im Vakuum

getrocknet. – Ausb.: 1.389 g (82%). – Orangefarbener mikrokristalliner Feststoff. – Schmp.: 227 °C.

$C_{40}H_{34}Cl_2O_4P_2W_2$ (1079.29)

Ber.: C 44.52, H 3.18

Gef.: C 43.90, H 3.44

14. {Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)[1,2-bis(diphenylphosphino)methan-*P,P'*]}(*p*-fluorphenylphosphan)wolfram(II)}tetrachloroaluminat (**13a**)

Analog 8. aus 322 mg (0.52 mmol) $C_5H_5(OC)(\eta^2\text{-dppm})W\text{-Cl}$ (**11a**), 69 mg (0.52 mmol) Aluminiumtrichlorid und 67 mg (0.52 mmol) *p*-Fluorphenylphosphan (**2e**) in 20 ml Dichlormethan. – Ausb.: 384 mg (77%). – Roter mikrokristalliner Feststoff. – Schmp.: 55 °C (Zers.).

$C_{37}H_{33}AlCl_4FOP_3W$ (958.26)

Ber.: C 46.38, H 3.47

Gef.: C 44.77, H 3.80

15. {Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)[1,2-bis(diphenylphosphino)ethan-*P,P'*]}(mesitylphosphan)wolfram(II)}tetrachloroaluminat (**13b**)

Analog 8. aus 448 mg (0.63 mmol) $C_5H_5(OC)(\eta^2\text{-dppe})W\text{-Cl}$ (**11b**), 84 mg (0.63 mmol) Aluminiumtrichlorid und 96 mg (0.63 mmol) Mesitylphosphan (**2d**) in 20 ml Dichlormethan. – Ausb.: 268 mg (72%). – Roter mikrokristalliner Feststoff. – Schmp.: 119 °C (Zers.).

$C_{41}H_{42}AlCl_4OP_3W$ (996.38)

Ber.: C 49.43, H 4.25

Gef.: C 48.19, H 3.90

16. *tert*-Butyl[tricarbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)molybdänio]phosphan (**14a**)

Eine Suspension von 142 mg (0.29 mmol) $\{C_5Me_5(OC)_3Mo[P(t\text{-}Bu)H_2]\}BF_4$ (**3a**) in 10 ml Toluol wird bei Raumtemperatur unter Rühren mit 29 mg (0.29 mmol) Triethylamin

versetzt. Nach 30 min wird entstandenes Triethylammoniumtetrafluoroborat abfiltriert und die Lösung im Vakuum auf 2 ml eingengt. **14a** wird mit 10 ml *n*-Pentan gefällt, viermal mit je 5 ml *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. – Ausb.: 100 mg (85%). – Gelber mikrokristalliner Feststoff. – Schmp.: 133 °C (Zers.).

C₁₇H₂₅MoO₃P (404.29):

Ber.: C 50.50, H 6.23

Gef.: C 50.36, H 6.30

17. [Tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)molybdänio]o-tolylphosphan (**14b**)

Analog 16. aus 1.235 g (2.71 mmol) {C₅H₅(OC)₃Mo[P(*o*-Tol)H₂]}BF₄ (**3d**) und 274 mg (2.71 mmol) Triethylamin in 30 ml Toluol. **14b** zersetzt sich in Lösung schnell zu mehreren Cyclopentadienyl- und Phosphor-haltigen Verbindungen und kann deshalb nur ³¹P-NMR-spektroskopisch charakterisiert werden.

C₁₅H₁₃MoO₃P (368.19)

18. [Tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)wolframio]o-tolylphosphan (**14c**)

Analog 16. aus 621 mg (1.14 mmol) {C₅H₅(OC)₃W[P(*o*-Tol)H₂]}BF₄ (**3e**) und 116 mg (1.14 mmol) Triethylamin in 20 ml Toluol. – Ausb.: 437 mg (84%) – Gelber mikrokristalliner Feststoff. – Schmp.: 66 °C.

C₁₅H₁₃O₃PW (456.09)

Ber.: C 39.50, H 2.87

Gef.: C 39.07, H 3.00

19. [Tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)molybdänio]mesitylphosphan (**14d**)

Analog 16. aus 1.363 g (2.81 mmol) {C₅H₅(OC)₃Mo[P(Mes)H₂]}BF₄ (**3f**) und 284 mg (2.81 mmol) Triethylamin in 20 ml Toluol. – Ausb.: 958 mg (86%). – Gelber Feststoff. – Schmp.: 71 °C.

C₁₇H₁₇MoO₃P (396.23)

Ber.: C 51.53, H 4.32

Gef.: C 51.10, H 4.78

20. [Tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)wolframio]p-fluorphenylphosphan (**14f**)

Analog 16. aus 493 mg (0.84 mmol) {C₅H₅(OC)₃W[P(C₆H₄F)H₂]}BF₄ (**3i**) und 85 mg (0.84 mmol) Triethylamin in 10 ml Toluol. – Ausb.: 372 mg (89%). – Gelber mikrokristalliner Feststoff. – Schmp.: 57 °C (Zers.).

C₁₈H₁₉O₃PW (460.06):

Ber.: C 36.55, H 2.19

Gef.: C 36.85, H 2.22

21. [Tricarbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)molybdänio]2-pyridylphosphan (**14g**)

Analog 16. aus 288 mg (0.56 mmol) {C₅Me₅(OC)₃Mo{P[(N-H)-2-Py]}}BF₄ (**20c**) und 57 mg (0.56 mmol) Triethylamin in 10 ml Toluol. – Ausb.: 186 mg (78%). – Beiger mikrokristalliner Feststoff. – Schmp.: 68 °C (Zers.).

C₁₇H₂₅MoNO₃P (425.27):

Ber.: C 50.84, H 4.74, N 3.29

Gef.: C 48.65, H 4.78, N 4.77

22. Mesitylphosphanoxid (**17**)

Eine Lösung von 218 mg (0.45 mmol) C₅H₅(OC)₃W-P(Mes)H (**14e**) in 10 ml Dichlormethan wird mit 8 mg (0.45 mmol) entgastem Wasser versetzt. Nach 4 h Rühren bei Raumtemperatur wird die Lösung im Vakuum auf 1 ml eingeeengt, **17** durch Zugabe von 10 ml *n*-Pentan gefällt, abfiltriert, dreimal mit je 5 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. – Ausb.: 136 mg (88%). – Weißes mikrokristallines Pulver. – Schmp.: 134 °C (Zers.).

C₉H₁₃OP (168.18)

Ber.: C 64.28, H 7.79

Gef.: C 64.87, H 8.34

23. *Mesityl[1-hydroxy-1-methyl-ethyl]phosphanoxid (18)*

Eine Lösung von 320 mg (0.66 mmol) $C_5H_5(OC)_3W-P(Mes)H$ (**14e**) in 10 ml Aceton wird mit 12 mg (0.66 mmol) entgastem Wasser versetzt. Nach 4 h Rühren bei Raumtemperatur wird die Lösung im Vakuum auf 1 ml eingeeengt, **18** durch Zugabe von 10 ml *n*-Pentan gefällt, abfiltriert, dreimal mit je 5 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. – Ausb.: 136 mg (91%). – Weißes mikrokristallines Pulver. – Schmp.: 70 °C (Zers.).

$C_{12}H_{19}O_2P$ (226.25)

Ber.: C 63.07, H 8.46

Gef.: C 64.57, H 9.72

24. *trans-[Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(trimethylphosphan)(2-pyridylphosphan) wolfram(II)]tetrafluoroborat (19d)*

Analog 1. aus 689 mg (1.80 mmol) $C_5H_5(OC)_2(Me_3P)W-H$ (**4b**), 594 g (1.80 mmol) Trityliumtetrafluoroborat und 202 mg (1.80 mmol) 2-Pyridylphosphan (**2f**) in 20 ml Dichlormethan. – Ausb.: 865 mg (83%). – Roter mikrokristalliner Feststoff. – Schmp.: 52 °C (Zers.).

$C_{15}H_{20}BF_4WO_2P_2$ (578.92)

Ber.: C 31.12, H 3.48, N 2.42

Gef.: C 32.51, H 3.78, N 3.11

25. *{[Tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)molybdänio]-2-pyridyliumphosphan} tetrafluoroborat (20a)*

Eine Suspension aus 1.567 g (2.95 mmol) $\{C_5H_5(OC)_3Mo\{P[(N-H)2-Py]H_2\}\}(BF_4)_2$ (**22a**) in 30 ml Dichlormethan wird bei Raumtemperatur mit 159 mg (2.95 mmol) Natriummethanolat versetzt und 3 d bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird ausgefallenes $NaBF_4$ abfiltriert, das Filtrat auf 2 ml eingeeengt, **20a** durch tropfenweise Zugabe von 10 ml *n*-Pentan bei -78 °C gefällt, dreimal mit je 10 ml *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. – Ausb.: 702 mg (63%). – Gelber mikrokristalliner Feststoff. – Schmp.: 86 °C (Zers.).

$C_{13}H_{11}BF_4MoNO_3P$ (442.95)

Ber.: C 35.25, H 2.50, N 3.16

Gef.: C 34.77, H 2.34, N 2.21

26. *{[Tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)wolframio]-2-pyridyliumphosphan}
tetrafluoroborat (**20b**)*

Analog 25. aus 959 mg (1.55 mmol) $\{C_5H_5(OC)_3W\{P[(N-H)2-Py]H_2\}\}(BF_4)_2$ (**22b**) und 84 mg (1.55 mmol) Natriummethanolat in 30 ml Dichlormethan. – Ausb.: 536 mg (65%). – Orangefarbener mikrokristalliner Feststoff. – Schmp.: 70 °C (Zers.).

$C_{13}H_{11}BF_4NO_3PW$ (530.86)

Ber.: C 29.41, H 2.09, N 2.64

Gef.: C 29.15, H 2.48, N 2.46

27. *{[Tricarbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)molybdänio]-2-pyridyliumphosphan}tetrafluoroborat (**20c**)*

Analog 1. aus 1.210 g (3.83 mmol) $C_5Me_5(OC)_3Mo-H$ (**1c**), 1.254 g (3.83 mmol) Trityliumtetrafluoroborat und 429 mg (3.83 mmol) 2-Pyridylphosphan (**2f**) in 40 ml Dichlormethan. **20c** wird nach dem Ausfällen achtmal mit je 5 ml Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. – Ausb.: 647 mg (40%). – Orangefarbener mikrokristalliner Feststoff. – Schmp.: 48 °C (Zers.).

$C_{18}H_{21}BF_4MoNO_3P$ (513.08)

Ber.: C 42.14, H 4.13, N 2.73

Gef.: C 41.52, H 4.21, N 3.52

28. *{[Tricarbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)molybdänio]-deuterio[N-deuterio-2-pyridylium]phosphan}tetrafluoroborat (**[D]₂-20c**)*

Eine Suspension von 21 mg (0.04 mmol) $\{C_5Me_5(OC)_3Mo\{P[(N-H)2-Py]H_2\}\}BF_4$ (**20c**) in 0.5 ml Deuteriumoxid wird drei Tage bei Raumtemperatur aufbewahrt. Nach dem Entfernen des Solvens im Vakuum verbleibt analysenreines **[D]₂-20c**. – Orangefarbener mikrokristalliner Feststoff.

$C_{18}H_{19}BD_2F_4MoNO_3P$ (515.08)

29. [Tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(2-Pyridylumphosphan)molybdän(II)]di-tetrafluoroborat (**22a**)

Analog 1. aus 1.182 g (4.80 mmol) $C_5H_5(OC)_3Mo-H$ (**1a**), 1.586 g (4.80 mmol) Trityliumtetrafluoroborat und 948 mg (4.80 mmol) 2-Pyridylumtetrafluoroborat (**21**) in 30 ml Dichlormethan. – Ausb.: 1.998 g (78%). – Gelber mikrokristalliner Feststoff. – Schmp.: 76 °C.

$C_{13}H_{12}B_2F_8MoNO_3P$ (530.76)

Ber.: C 29.42, H 2.28, N 2.64

Gef.: C 29.43, H 2.34, N 2.75

30. [Tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(2-pyridylumphosphan)wolfram(II)]di-tetrafluoroborat (**22b**)

a) Analog 1. aus 2.165 g (6.48 mmol) $C_5H_5(OC)_3W-H$ (**1b**), 2.141 g (6.48 mmol) Trityliumtetrafluoroborat und 1.173 g (6.48 mmol) 2-Pyridylumtetrafluoroborat (**21**) in 40 ml Dichlormethan. – Ausb.: 3.005 g (74%).

b) Eine Lösung von 182 mg (0.34 mmol) $\{C_5H_5(OC)_3W\{P[(N-H)2-Py]H\}\}BF_4$ (**20b**) in 10 ml Dichlormethan wird mit 55 mg (0.34 mmol) einer 54%-igen etherischen HBF_4 -Lösung versetzt. Der ausgefallene Feststoff wird abgetrennt, im Vakuum getrocknet, in 2 ml Acetonitril aufgenommen und tropfenweise mit 10 ml Diethylether versetzt. Ausgefallenes **22b** wird mittels Filtration abgetrennt, fünfmal mit je 5 ml Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. – Ausb.: 157 mg (87%). – Gelber mikrokristalliner Feststoff. – Schmp.: 132 °C (Zers.).

$C_{13}H_{12}B_2F_8NO_3PW$ (618.66)

Ber.: C 25.24, H 1.96, N 2.26

Gef.: C 24.34, H 1.97, N 2.07

31. *Strukturbestimmung von [Tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(*o*-tolylphosphan) wolfram(II)]tetrafluoroborat (3e)*

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete gelbe Kristalle wurden durch langsames Verdampfen einer gesättigten Dichlormethan-Lösung erhalten.

Summenformel: C₁₅H₁₄BF₄O₃PW, Molekulargewicht: 543.91, Kristallsystem: triklin, Raumgruppe: P-1(2), $a = 9.8639(10)$ Å, $b = 10.1519(11)$ Å, $c = 10.8082(12)$ Å, $\alpha = 98.129(7)^\circ$, $\beta = 93.026(7)^\circ$, $\gamma = 97.933(7)^\circ$, $V = 1058.3(2)$ Å³, $D_c = 1.973$ Mg/m³, $Z = 2$, Absorptionskoeffizient μ (MoK $_{\alpha}$) = 5.834 mm⁻¹, Kristallgröße: 0.15 x 0.15 x 0.15 mm, Meßtemperatur 293(2) K, Gesamtelektronenzahl $F(000) = 600$, gemessene Reflexe: 12174 auf einem Nonius Kappa CCD Diffraktometer, unabhängige Reflexe: 3894, Meßbereich $2.09^\circ < \theta < 25.53^\circ$, GooF = 1.031, Restelektronendichte = 3.463/-1.209 e/Å³. $R_1 = 0.0460$, $wR_2 = 0.1082$. Die Strukturlösung erfolgte nach der Patterson-Schweratom-Methode, die Verfeinerung erfolgte mittels SHELXS-97^[38] und SHELXL-97^[39]. Filename: ph2tol.

32. *Strukturbestimmung von [Tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(*mesityl*phosphan) wolfram(II)]tetrafluoroborat (3g)*

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete gelbe Kristalle wurden durch langsames Eindiffundieren von Diethylether in eine gesättigte Dichlormethan-Lösung erhalten.

Summenformel: C₁₇H₁₈BF₄O₃PW, Molekulargewicht: 571.94, Kristallsystem: monoklin, Raumgruppe: P2(1)/c (Nr. 14), $a = 13.3777(4)$ Å, $b = 13.3403(4)$ Å, $c = 10.9162(3)$ Å, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 93.584(2)^\circ$, $V = 1944.3(1)$ Å³, $D_c = 1.954$ Mg/m³, $Z = 4$, Absorptionskoeffizient μ (MoK $_{\alpha}$) = 6.074 mm⁻¹, Kristallgröße: 0.15 x 0.10 x 0.05 mm, Meßtemperatur 123(2) K, Gesamtelektronenzahl $F(000) = 1096$, gemessene Reflexe: 30567 auf einem Nonius Kappa CCD Diffraktometer, unabhängige Reflexe: 3405, Meßbereich $2.79^\circ < \theta < 25.00^\circ$, GooF = 1.025, Restelektronendichte = 1.074/-1.364 e/Å³. $R_1 = 0.0283$, $wR_2 = 0.0656$. Die Strukturlösung erfolgte nach der Patterson-Schweratom-Methode, die Verfeinerung erfolgte mittels SHELXS-97^[38] und SHELXL-97^[39]. Filename: wma52.

33. *Strukturbestimmung von [Tricarbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl) (mesitylphosphan)wolfram(II)]tetrafluoroborat (3h)*

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete gelbe Kristalle wurden durch langsames Verdampfen einer gesättigten Dichlormethan-Lösung erhalten.

Summenformel: $C_{22}H_{28}BF_4O_3PW$, Molekulargewicht: 642.07, Kristallsystem: monoklin, Raumgruppe: P2(1)/n (Nr. 14), $a = 8.5589(1) \text{ \AA}$, $b = 21.2881(4) \text{ \AA}$, $c = 13.4794(2) \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 93.584(2)^\circ$, $V = 2419.03(6) \text{ \AA}^3$, $D_c = 1.763 \text{ Mg/m}^3$, $Z = 4$, Absorptionskoeffizient μ (MoK $_{\alpha}$) = 4.893 mm^{-1} , Kristallgröße: 0.35 x 0.15 x 0.15 mm, Meßtemperatur 123(2) K, Gesamtelektronenzahl $F(000) = 1256$, gemessene Reflexe: 35671 auf einem Nonius Kappa CCD Diffraktometer, unabhängige Reflexe: 5883, Meßbereich $3.07^\circ < \theta < 25.00^\circ$, GooF = 1.063, Restelektronendichte = 0.984/-1.772 e/ \AA^3 . $R_1 = 0.0255$, $wR_2 = 0.0658$. Die Strukturlösung erfolgte nach der Patterson-Schweratom-Methode, die Verfeinerung erfolgte mittels SHELXS-97^[38] und SHELXL-97^[39]. Filename: wma18.

34. *Strukturbestimmung von [Tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(p-fluorphenylphosphan)wolfram(II)]tetrafluoroborat (3i)*

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete gelbe Kristalle wurden durch langsames Eindiffundieren von Diethylether in eine gesättigte Dichlormethan-Lösung erhalten.

Summenformel: $C_{14}H_{11}BF_5O_3PW$, Molekulargewicht: 547.86, Kristallsystem: triklin, Raumgruppe: P-1 (Nr. 2), $a = 9.8912(2) \text{ \AA}$, $b = 10.4130(3) \text{ \AA}$, $c = 16.8482(5) \text{ \AA}$, $\alpha = 100.292(2)^\circ$, $\beta = 95.287(2)^\circ$, $\gamma = 91.692(2)^\circ$, $V = 1698.26(8) \text{ \AA}^3$, $D_c = 2.143 \text{ Mg/m}^3$, $Z = 4$, Absorptionskoeffizient μ (MoK $_{\alpha}$) = 6.958 mm^{-1} , Kristallgröße: 0.20 x 0.15 x 0.10 mm, Meßtemperatur 123(2) K, Gesamtelektronenzahl $F(000) = 1032$, gemessene Reflexe: 35618 auf einem Nonius Kappa CCD Diffraktometer, unabhängige Reflexe: 5988, Meßbereich $1.99^\circ < \theta < 25.00^\circ$, GooF = 1.068, Restelektronendichte = 1.163/-1.244 e/ \AA^3 . $R_1 = 0.0340$, $wR_2 = 0.0694$. Die Strukturlösung erfolgte nach der Patterson-Schweratom-Methode, die Verfeinerung erfolgte mittels SHELXS-97^[38] und SHELXL-97^[39]. Filename: jyk_w02c.

35. *Strukturbestimmung von trans-[Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(trimethylphosphan)(mesitylphosphan)wolfram(II)]tetrafluoroborat (5b)*

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete rote Kristalle wurden durch langsames Eindiffundieren von Diethylether in eine gesättigte Dichlormethan-Lösung erhalten.

Summenformel: $C_{19}H_{27}BF_4O_2P_2W$, Molekulargewicht: 620.01, Kristallsystem: monoklin, Raumgruppe: P2(1)/c (Nr. 14), $a = 13.5319(4) \text{ \AA}$, $b = 12.9320(2) \text{ \AA}$, $c = 14.4710(4) \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 114.356(1)^\circ$, $V = 2306.97(10) \text{ \AA}^3$, $D_c = 1.785 \text{ Mg/m}^3$, $Z = 4$, Absorptionskoeffizient μ (MoK_α) = 5.190 mm^{-1} , Kristallgröße: $0.30 \times 0.20 \times 0.03 \text{ mm}$, Meßtemperatur 123(2) K, Gesamtelektronenzahl $F(000) = 1208$, gemessene Reflexe: 52040 auf einem Nonius Kappa CCD Diffraktometer, unabhängige Reflexe: 4054, Meßbereich $2.21^\circ < \theta < 25.00^\circ$, GooF = 1.120, Restelektronendichte = $1.600/-1.899 \text{ e/\AA}^3$. $R_1 = 0.0329$, $wR_2 = 0.0771$. Die Strukturlösung erfolgte nach der Patterson-Schweratom-Methode, die Verfeinerung erfolgte mittels SHELXS-97^[38] und SHELXL-97^[39]. Filename: jyk_w06c.

36. *Strukturbestimmung von [Tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)wolframio]mesitylphosphan (14e)*

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete orange Kristalle wurden durch einwöchiges Stehenlassen einer gesättigten Toluol-Lösung bei -20°C erhalten.

Summenformel: $C_{17}H_{17}O_3PW$, Molekulargewicht: 484.14, Kristallsystem: triklin, Raumgruppe: P-1 (Nr. 2), $a = 8.4119(2) \text{ \AA}$, $b = 9.5260(3) \text{ \AA}$, $c = 11.2379(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 98.871(1)^\circ$, $\beta = 108.156(1)^\circ$, $\gamma = 104.973(1)^\circ$, $V = 799.15(4) \text{ \AA}^3$, $D_c = 2.012 \text{ Mg/m}^3$, $Z = 2$, Absorptionskoeffizient μ (MoK_α) = 7.336 mm^{-1} , Kristallgröße: $0.55 \times 0.50 \times 0.45 \text{ mm}$, Meßtemperatur 123(2) K, Gesamtelektronenzahl $F(000) = 464$, gemessene Reflexe: 6273 auf einem Nonius Kappa CCD Diffraktometer, unabhängige Reflexe: 2708, Meßbereich $2.70^\circ < \theta < 25.00^\circ$, GooF = 1.127, Restelektronendichte = $1.380/--1.905 \text{ e/\AA}^3$. $R_1 = 0.0234$, $wR_2 = 0.0584$. Die Strukturlösung erfolgte nach der Patterson-Schweratom-Methode, die Verfeinerung erfolgte mittels SHELXS-97^[38] und SHELXL-97^[39]. Filename: wma58.

37. *Strukturbestimmung von Mesityl[1-hydroxy-1-methyl-ethyl]phosphanoxid (18)*

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete weiße Kristalle wurden durch einwöchiges Stehenlassen einer gesättigten Aceton-Lösung bei -20 °C erhalten.

Summenformel: C₁₂H₁₉O₂P, Molekulargewicht: 226.24, Kristallsystem: monoklin, Raumgruppe: P2(1)/c (Nr. 14), $a = 13.6712(3) \text{ \AA}$, $b = 8.2212(2) \text{ \AA}$, $c = 10.9060(2) \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 90.678(1)^\circ$, $V = 1225.68(5) \text{ \AA}^3$, $D_c = 1.226 \text{ Mg/m}^3$, $Z = 4$, Absorptionskoeffizient $\mu (\text{MoK}\alpha) = 0.204 \text{ mm}^{-1}$, Kristallgröße: 0.40 x 0.30 x 0.08 mm, Meßtemperatur 123(2) K, Gesamtelektronenzahl $F(000) = 488$, gemessene Reflexe: 15441 auf einem Nonius Kappa CCD Diffraktometer, unabhängige Reflexe: 2144, Meßbereich $3.10^\circ < \theta < 24.99^\circ$, GooF = 1.059, Restelektronendichte = 0.304/-0.297 e/Å³. $R_1 = 0.0282$, $wR_2 = 0.0788$. Die Strukturlösung erfolgte nach der Patterson-Schweratom-Methode, die Verfeinerung erfolgte mittels SHELXS-97^[38] und SHELXL-97^[39]. Filename: wma53.

VI. Tabellen

1. [Tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(*o*-tolylphosphan)wolfram(II)]tetrafluoroborat (**3e**)Tab. 1: Atomlagenparameter und isotrope Temperaturfaktoren³

Atom	x	y	z	U_{eq}
B(1)	7393(10)	2960(10)	9538(10)	67(3)
C(1)	5774(11)	8716(11)	8256(9)	63(3)
C(2)	8166(11)	8896(9)	7653(9)	57(2)
C(3)	5705(10)	6210(10)	7816(9)	53(2)
C(4)	7725(13)	8974(11)	10601(10)	75(3)
C(5)	8850(11)	8233(13)	10414(10)	74(3)
C(6)	8326(12)	6887(11)	10394(8)	61(3)
C(7)	6914(12)	6782(11)	10586(8)	65(3)
C(8)	6563(11)	8059(12)	10692(9)	66(3)
C(9)	9107(9)	6437(8)	5912(8)	47(2)
C(10)	8251(10)	5910(10)	4830(9)	58(2)
C(11)	8641(13)	6160(12)	3704(9)	71(3)
C(12)	9810(12)	6988(12)	3592(9)	68(3)
C(13)	10664(11)	7498(11)	4651(10)	68(3)
C(14)	10330(10)	7264(10)	5819(9)	57(2)
C(15)	11307(13)	7837(15)	6967(12)	94(4)
C(18)	5260(20)	8054(17)	3838(14)	133(7)
Cl(1)	4552(5)	7161(4)	4959(4)	114(1)
Cl(2)	6709(5)	9083(5)	4298(5)	134(2)
F(3)	8624(8)	3693(10)	9750(14)	166(5)
F(1)	7470(20)	1685(11)	9480(20)	162(6)
F(2)	6720(20)	3380(20)	8614(16)	146(6)
F(4)	6710(20)	3415(18)	10512(16)	148(5)
F(2')	7430(40)	2330(30)	8360(20)	165(8)
F(4')	6420(30)	3720(30)	9340(30)	137(8)
F(1')	6690(30)	2190(30)	10290(30)	153(7)
O(1)	4945(9)	9326(9)	7990(9)	95(3)
O(2)	8714(10)	9652(8)	7095(8)	92(3)
O(3)	4882(8)	5426(8)	7373(8)	81(2)
W(1)	7228(1)	7637(1)	8715(1)	40(1)
P(1)	8501(3)	6057(2)	7404(2)	52(1)

Tab. 2: Bindungslängen [Å]

B(1)-F(1)	1.300(11)	C(5)-W(1)	2.325(9)
B(1)-F(3)	1.324(11)	C(6)-C(7)	1.411(15)
B(1)-F(2)	1.323(12)	C(6)-W(1)	2.337(9)
B(1)-F(4')	1.335(14)	C(7)-C(8)	1.379(15)
B(1)-F(4)	1.342(12)	C(7)-W(1)	2.330(9)
B(1)-F(2')	1.345(15)	C(8)-W(1)	2.269(9)
B(1)-F(1')	1.359(14)	C(9)-C(14)	1.389(13)
C(1)-O(1)	1.141(12)	C(9)-C(10)	1.401(13)
C(1)-W(1)	2.003(9)	C(9)-P(1)	1.822(8)

³ Isotroper Temperaturfaktor $U_{eq} = \exp[-8\pi^2 U(\sin\Theta(l)^2)]$

C(2)-O(2)	1.138(11)	C(10)-C(11)	1.342(14)
C(2)-W(1)	2.002(10)	C(11)-C(12)	1.352(16)
C(3)-O(3)	1.093(11)	C(12)-C(13)	1.377(15)
C(3)-W(1)	2.036(10)	C(13)-C(14)	1.366(14)
C(4)-C(8)	1.388(16)	C(14)-C(15)	1.523(16)
C(4)-C(5)	1.432(16)	C(18)-Cl(2)	1.66(2)
C(4)-W(1)	2.273(10)	C(18)-Cl(1)	1.732(17)
C(5)-C(6)	1.389(16)	W(1)-P(1)	2.502(2)

Tab. 3: Bindungswinkel [°]

F(1)-B(1)-F(3)	111.2(13)	C(11)-C(12)-C(13)	118.8(9)
F(1)-B(1)-F(2)	119.4(15)	C(14)-C(13)-C(12)	122.3(10)
F(3)-B(1)-F(2)	108.3(13)	C(13)-C(14)-C(9)	117.7(9)
F(1)-B(1)-F(4')	137(2)	C(13)-C(14)-C(15)	120.8(10)
F(3)-B(1)-F(4')	111.3(18)	C(9)-C(14)-C(15)	121.5(9)
F(2)-B(1)-F(4')	39.4(14)	Cl(2)-C(18)-Cl(1)	115.8(9)
F(1)-B(1)-F(4)	112.1(13)	C(2)-W(1)-C(1)	76.2(4)
F(3)-B(1)-F(4)	103.9(13)	C(2)-W(1)-C(3)	115.9(4)
F(2)-B(1)-F(4)	100.5(13)	C(1)-W(1)-C(3)	76.9(4)
F(4')-B(1)-F(4)	61.4(11)	C(2)-W(1)-C(8)	129.9(4)
F(1)-B(1)-F(2')	66.7(17)	C(1)-W(1)-C(8)	85.2(4)
F(3)-B(1)-F(2')	102.3(18)	C(3)-W(1)-C(8)	104.1(4)
F(2)-B(1)-F(2')	61.2(11)	C(2)-W(1)-C(4)	98.0(4)
F(4')-B(1)-F(2')	99.4(15)	C(1)-W(1)-C(4)	91.1(4)
F(4)-B(1)-F(2')	152(2)	C(3)-W(1)-C(4)	139.4(4)
F(1)-B(1)-F(1')	58.4(11)	C(8)-W(1)-C(4)	35.6(4)
F(3)-B(1)-F(1')	129.5(19)	C(2)-W(1)-C(5)	95.4(4)
F(2)-B(1)-F(1')	120(2)	C(1)-W(1)-C(5)	125.8(4)
F(4')-B(1)-F(1')	96.9(18)	C(3)-W(1)-C(5)	146.1(4)
F(4)-B(1)-F(1')	54.3(14)	C(8)-W(1)-C(5)	59.4(4)
F(2')-B(1)-F(1')	114(2)	C(4)-W(1)-C(5)	36.3(4)
O(1)-C(1)-W(1)	179.7(10)	C(2)-W(1)-C(7)	153.5(4)
O(2)-C(2)-W(1)	177.0(9)	C(1)-W(1)-C(7)	113.5(4)
O(3)-C(3)-W(1)	177.4(9)	C(3)-W(1)-C(7)	90.5(4)
C(8)-C(4)-C(5)	107.7(9)	C(8)-W(1)-C(7)	34.9(4)
C(8)-C(4)-W(1)	72.0(6)	C(4)-W(1)-C(7)	58.7(4)
C(5)-C(4)-W(1)	73.9(5)	C(5)-W(1)-C(7)	58.6(4)
C(6)-C(5)-C(4)	106.6(10)	C(2)-W(1)-C(6)	124.1(4)
C(6)-C(5)-W(1)	73.1(6)	C(1)-W(1)-C(6)	143.7(4)
C(4)-C(5)-W(1)	69.9(6)	C(3)-W(1)-C(6)	111.8(4)
C(5)-C(6)-C(7)	108.9(9)	C(8)-W(1)-C(6)	58.5(4)
C(5)-C(6)-W(1)	72.2(6)	C(4)-W(1)-C(6)	58.7(4)
C(7)-C(6)-W(1)	72.1(5)	C(5)-W(1)-C(6)	34.7(4)
C(8)-C(7)-C(6)	107.5(10)	C(7)-W(1)-C(6)	35.2(4)
C(8)-C(7)-W(1)	70.1(6)	C(2)-W(1)-P(1)	80.1(3)
C(6)-C(7)-W(1)	72.6(5)	C(1)-W(1)-P(1)	131.7(3)
C(7)-C(8)-C(4)	109.2(9)	C(3)-W(1)-P(1)	76.7(3)
C(7)-C(8)-W(1)	75.0(5)	C(8)-W(1)-P(1)	140.5(3)
C(4)-C(8)-W(1)	72.4(6)	C(4)-W(1)-P(1)	133.8(3)
C(14)-C(9)-C(10)	119.7(8)	C(5)-W(1)-P(1)	97.7(3)
C(14)-C(9)-P(1)	122.9(7)	C(7)-W(1)-P(1)	106.5(3)
C(10)-C(9)-P(1)	117.3(7)	C(6)-W(1)-P(1)	84.1(2)
C(11)-C(10)-C(9)	120.0(10)	C(9)-P(1)-W(1)	120.9(3)
C(10)-C(11)-C(12)	121.4(10)		

Tab. 4: Ausgewählte Torsionswinkel [°]

P(1)-C(9)-C(10)-C(11)	179.8(8)
P(1)-C(9)-C(14)-C(15)	4.3(14)
C(14)-C(9)-P(1)-W(1)	83.2(8)
C(10)-C(9)-P(1)-W(1)	-93.8(7)
C(2)-W(1)-P(1)-C(9)	-20.4(5)
C(1)-W(1)-P(1)-C(9)	40.9(6)
C(3)-W(1)-P(1)-C(9)	99.4(5)

2. [Tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(mesitylphosphan)wolfram(II)]tetrafluoroborat (**3g**)

Tab. 1: Atomlagenparameter und isotrope Temperaturfaktoren⁴

Atom	x	y	z	U _{eq}
W(1)	1611(1)	5994(1)	2761(1)	24(1)
C(1A)	1740(4)	6185(4)	4609(5)	31(1)
O(1A)	1795(3)	6284(3)	5630(4)	43(1)
C(1B)	2723(4)	6565(4)	1837(5)	37(1)
O(1B)	3331(3)	6896(3)	1271(4)	55(1)
C(1C)	1425(4)	7467(4)	3032(5)	32(1)
O(1C)	1307(3)	8293(3)	3221(4)	45(1)
C(1)	486(4)	5865(5)	1094(5)	40(2)
C(2)	-68(4)	5958(4)	2159(6)	37(1)
C(3)	109(4)	5101(4)	2886(5)	35(1)
C(4)	762(4)	4474(5)	2314(6)	40(1)
C(5)	1009(4)	4947(5)	1200(5)	41(2)
P(1)	3038(1)	4901(1)	3482(1)	31(1)
C(6)	4284(4)	5093(4)	2961(5)	29(1)
C(7)	4603(4)	4533(4)	1961(5)	32(1)
C(8)	5572(4)	4666(4)	1621(5)	38(1)
C(9)	6233(4)	5330(4)	2214(5)	31(1)
C(10)	5887(4)	5898(4)	3164(6)	35(1)
C(11)	4921(4)	5795(4)	3556(5)	29(1)
C(12)	4592(4)	6450(4)	4583(5)	38(1)
C(13)	7289(4)	5440(5)	1833(6)	47(2)
C(14)	3913(5)	3804(5)	1258(7)	48(2)
B(1)	1341(5)	2988(5)	5194(6)	36(2)
F(1)	1542(3)	3998(2)	5308(3)	46(1)
F(2)	1724(4)	2486(3)	6198(4)	96(2)
F(3)	339(3)	2860(4)	5130(6)	115(2)
F(4)	1723(4)	2616(3)	4148(4)	78(1)

Tab. 2: Bindungslängen [Å]

W(1)-C(1B)	2.000(6)	C(4)-C(5)	1.427(8)
W(1)-C(1C)	2.005(6)	P(1)-C(6)	1.813(5)
W(1)-C(1A)	2.030(6)	P(1)-H(1A)	1.369(19)
W(1)-C(1)	2.295(6)	P(1)-H(1B)	1.386(19)
W(1)-C(2)	2.302(5)	C(6)-C(11)	1.398(7)
W(1)-C(5)	2.309(5)	C(6)-C(7)	1.410(7)

⁴ Isotroper Temperaturfaktor $U_{eq} = \exp[-8\pi^2 U(\sin\theta/l)^2]$

W(1)-C(3)	2.347(5)	C(7)-C(8)	1.382(7)
W(1)-C(4)	2.360(6)	C(7)-C(14)	1.516(8)
W(1)-P(1)	2.4899(14)	C(8)-C(9)	1.383(8)
W(1)-Z(cp)	1.989(3)	C(9)-C(10)	1.388(8)
C(1A)-O(1A)	1.121(6)	C(9)-C(13)	1.504(7)
C(1B)-O(1B)	1.140(6)	C(10)-C(11)	1.393(7)
C(1C)-O(1C)	1.135(6)	C(11)-C(12)	1.509(7)
C(1)-C(5)	1.411(8)	B(1)-F(3)	1.349(7)
C(1)-C(2)	1.423(8)	B(1)-F(2)	1.358(8)
C(2)-C(3)	1.404(8)	B(1)-F(4)	1.373(7)
C(3)-C(4)	1.386(8)	B(1)-F(1)	1.378(7)

Tab. 3: Bindungswinkel [°]

C(1B)-W(1)-C(1C)	78.7(2)	O(1C)-C(1C)-W(1)	177.8(5)
C(1B)-W(1)-C(1A)	115.7(2)	C(5)-C(1)-C(2)	106.8(5)
C(1C)-W(1)-C(1A)	74.6(2)	C(5)-C(1)-W(1)	72.7(3)
C(1B)-W(1)-C(1)	95.8(2)	C(2)-C(1)-W(1)	72.2(3)
C(1C)-W(1)-C(1)	96.3(2)	C(3)-C(2)-C(1)	108.2(5)
C(1A)-W(1)-C(1)	143.9(2)	C(3)-C(2)-W(1)	74.2(3)
C(1B)-W(1)-C(2)	127.4(2)	C(1)-C(2)-W(1)	71.7(3)
C(1C)-W(1)-C(2)	86.3(2)	C(4)-C(3)-C(2)	109.0(5)
C(1A)-W(1)-C(2)	107.9(2)	C(4)-C(3)-W(1)	73.4(3)
C(1)-W(1)-C(2)	36.1(2)	C(2)-C(3)-W(1)	70.7(3)
C(1B)-W(1)-C(5)	95.4(2)	C(3)-C(4)-C(5)	107.6(5)
C(1C)-W(1)-C(5)	131.4(2)	C(3)-C(4)-W(1)	72.4(3)
C(1A)-W(1)-C(5)	144.4(2)	C(5)-C(4)-W(1)	70.3(3)
C(1)-W(1)-C(5)	35.7(2)	C(1)-C(5)-C(4)	108.3(5)
C(2)-W(1)-C(5)	59.1(2)	C(1)-C(5)-W(1)	71.6(3)
C(1B)-W(1)-C(3)	152.8(2)	C(4)-C(5)-W(1)	74.2(3)
C(1C)-W(1)-C(3)	112.0(2)	C(6)-P(1)-W(1)	121.35(17)
C(1A)-W(1)-C(3)	91.5(2)	C(6)-P(1)-H(1A)	104(2)
C(1)-W(1)-C(3)	59.1(2)	W(1)-P(1)-H(1A)	112(2)
C(2)-W(1)-C(3)	35.13(19)	C(6)-P(1)-H(1B)	102(2)
C(5)-W(1)-C(3)	58.4(2)	W(1)-P(1)-H(1B)	116(2)
C(1B)-W(1)-C(4)	125.9(2)	H(1A)-P(1)-H(1B)	98(3)
C(1C)-W(1)-C(4)	144.1(2)	C(11)-C(6)-C(7)	120.6(5)
C(1A)-W(1)-C(4)	108.9(2)	C(11)-C(6)-P(1)	119.6(4)
C(1)-W(1)-C(4)	59.2(2)	C(7)-C(6)-P(1)	119.8(4)
C(2)-W(1)-C(4)	58.3(2)	C(8)-C(7)-C(6)	118.3(5)
C(5)-W(1)-C(4)	35.6(2)	C(8)-C(7)-C(14)	119.8(5)
C(3)-W(1)-C(4)	34.25(19)	C(6)-C(7)-C(14)	121.9(5)
C(1B)-W(1)-P(1)	78.61(16)	C(7)-C(8)-C(9)	122.7(5)
C(1C)-W(1)-P(1)	128.81(16)	C(8)-C(9)-C(10)	117.7(5)
C(1A)-W(1)-P(1)	75.14(15)	C(8)-C(9)-C(13)	121.2(5)
C(1)-W(1)-P(1)	131.20(15)	C(10)-C(9)-C(13)	121.1(5)
C(2)-W(1)-P(1)	142.50(15)	C(9)-C(10)-C(11)	122.3(5)
C(5)-W(1)-P(1)	96.00(15)	C(10)-C(11)-C(6)	118.3(5)
C(3)-W(1)-P(1)	109.05(15)	C(10)-C(11)-C(12)	119.3(5)
C(4)-W(1)-P(1)	84.93(15)	C(6)-C(11)-C(12)	122.4(5)
C(1A)-W(1)-Z(cp)	122.0(2)	F(3)-B(1)-F(2)	107.7(6)
C(1B)-W(1)-Z(cp)	122.3(2)	F(3)-B(1)-F(4)	109.3(6)
C(1C)-W(1)-Z(cp)	116.4(2)	F(2)-B(1)-F(4)	110.6(5)
P(1)-W(1)-Z(cp)	114.6(2)	F(3)-B(1)-F(1)	108.5(5)
O(1A)-C(1A)-W(1)	178.8(5)	F(2)-B(1)-F(1)	110.4(5)
O(1B)-C(1B)-W(1)	177.3(5)	F(4)-B(1)-F(1)	110.3(5)

Tab. 4: Ausgewählte Torsionswinkel [°]

C(1B)-W(1)-P(1)-C(6)	1.4(3)
C(1C)-W(1)-P(1)-C(6)	-63.9(3)
C(1A)-W(1)-P(1)-C(6)	-119.3(3)
W(1)-P(1)-C(6)-C(11)	84.6(4)
W(1)-P(1)-C(6)-C(7)	-95.4(4)
P(1)-C(6)-C(7)-C(8)	-177.3(4)
P(1)-C(6)-C(7)-C(14)	3.1(7)
P(1)-C(6)-C(11)-C(10)	177.6(4)
P(1)-C(6)-C(11)-C(12)	-3.4(7)

3. [Tricarbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)(mesitylphosphan)wolfram(II)] tetrafluoroborat (**3h**)

Tab. 1: Atomlagenparameter und isotrope Temperaturfaktoren⁵

Atom	x	y	z	U _{eq}
W(1)	3992(1)	1603(1)	6899(1)	17(1)
C(1A)	3306(4)	1997(2)	8127(2)	31(1)
O(1A)	2884(4)	2223(1)	8795(2)	50(1)
C(1B)	5803(4)	2184(2)	7383(3)	37(1)
O(1B)	6879(4)	2501(2)	7644(3)	62(1)
C(1C)	5895(3)	1046(2)	7002(2)	24(1)
O(1C)	6960(3)	727(1)	7009(2)	38(1)
C(1)	1943(4)	2144(2)	5858(2)	26(1)
C(2)	3387(4)	2258(2)	5506(2)	26(1)
C(3)	3960(4)	1676(1)	5189(2)	22(1)
C(4)	2856(3)	1189(1)	5351(2)	20(1)
C(5)	1603(3)	1487(2)	5759(2)	23(1)
C(6)	882(5)	2642(2)	6176(3)	40(1)
C(7)	4113(5)	2892(2)	5378(3)	38(1)
C(8)	5370(4)	1602(2)	4664(3)	34(1)
C(9)	2893(4)	516(2)	5028(2)	29(1)
C(10)	73(4)	1177(2)	5885(2)	32(1)
P(1)	3328(1)	665(1)	7851(1)	16(1)
C(11)	3128(3)	724(1)	9166(2)	16(1)
C(12)	4511(3)	787(1)	9891(2)	17(1)
C(13)	4355(3)	840(1)	10901(2)	19(1)
C(14)	2890(3)	826(1)	11206(2)	20(1)
C(15)	1532(3)	771(1)	10466(2)	21(1)
C(16)	1621(3)	724(1)	9451(2)	19(1)
C(17)	104(3)	690(2)	8686(2)	26(1)
C(18)	2758(4)	875(2)	12301(2)	29(1)
C(19)	6144(3)	808(1)	9617(2)	20(1)
B(1)	1446(4)	-947(2)	7060(3)	28(1)
F(1)	505(3)	-478(1)	6535(2)	47(1)
F(2)	2954(3)	-883(2)	6844(2)	61(1)
F(3)	1501(3)	-830(1)	8079(1)	43(1)
F(4)	774(5)	-1516(1)	6790(3)	75(1)

⁵ Isotroper Temperaturfaktor $U_{\text{eq}} = \exp[-8\pi^2 U(\sin\Theta/l)^2]$

Tab. 2: Bindungslängen [Å]

W(1)-C(1C)	2.001(3)	C(4)-C(5)	1.434(4)
W(1)-C(1B)	2.003(3)	C(4)-C(9)	1.500(4)
W(1)-C(1A)	2.030(3)	C(5)-C(10)	1.502(4)
W(1)-C(3)	2.306(3)	P(1)-C(11)	1.815(3)
W(1)-C(4)	2.318(3)	P(1)-H(1A)	1.367(14)
W(1)-C(2)	2.325(3)	P(1)-H(1B)	1.374(14)
W(1)-C(5)	2.348(3)	C(11)-C(12)	1.406(4)
W(1)-C(1)	2.350(3)	C(11)-C(16)	1.408(4)
W(1)-P(1)	2.4923(7)	C(12)-C(13)	1.394(4)
W(1)-Z(Cp*)	1.986(1)	C(12)-C(19)	1.507(4)
C(1A)-O(1A)	1.133(4)	C(13)-C(14)	1.386(4)
C(1B)-O(1B)	1.146(4)	C(14)-C(15)	1.399(4)
C(1C)-O(1C)	1.135(4)	C(14)-C(18)	1.504(4)
C(1)-C(2)	1.420(4)	C(15)-C(16)	1.387(4)
C(1)-C(5)	1.430(4)	C(16)-C(17)	1.514(4)
C(1)-C(6)	1.505(4)	B(1)-F(4)	1.364(5)
C(2)-C(3)	1.425(4)	B(1)-F(2)	1.378(4)
C(2)-C(7)	1.508(4)	B(1)-F(3)	1.388(4)
C(3)-C(4)	1.444(4)	B(1)-F(1)	1.396(4)
C(3)-C(8)	1.509(4)		

Tab. 3: Bindungswinkel [°]

C(1C)-W(1)-C(1B)	76.63(15)	C(1)-C(2)-C(3)	108.4(3)
C(1C)-W(1)-C(1A)	122.34(13)	C(1)-C(2)-C(7)	126.3(3)
C(1B)-W(1)-C(1A)	78.22(16)	C(3)-C(2)-C(7)	125.0(3)
C(1C)-W(1)-C(3)	88.76(11)	C(1)-C(2)-W(1)	73.28(17)
C(1B)-W(1)-C(3)	99.17(14)	C(3)-C(2)-W(1)	71.34(16)
C(1A)-W(1)-C(3)	146.30(12)	C(7)-C(2)-W(1)	126.2(2)
C(1C)-W(1)-C(4)	92.70(11)	C(2)-C(3)-C(4)	108.1(3)
C(1B)-W(1)-C(4)	135.15(13)	C(2)-C(3)-C(8)	125.1(3)
C(1A)-W(1)-C(4)	139.03(13)	C(4)-C(3)-C(8)	126.4(3)
C(3)-W(1)-C(4)	36.39(10)	C(2)-C(3)-W(1)	72.81(17)
C(1C)-W(1)-C(2)	118.49(12)	C(4)-C(3)-W(1)	72.29(16)
C(1B)-W(1)-C(2)	86.82(13)	C(8)-C(3)-W(1)	126.1(2)
C(1A)-W(1)-C(2)	110.83(12)	C(5)-C(4)-C(3)	107.0(3)
C(3)-W(1)-C(2)	35.85(11)	C(5)-C(4)-C(9)	126.0(3)
C(4)-W(1)-C(2)	60.04(11)	C(3)-C(4)-C(9)	126.5(3)
C(1C)-W(1)-C(5)	126.10(12)	C(5)-C(4)-W(1)	73.25(16)
C(1B)-W(1)-C(5)	144.66(13)	C(3)-C(4)-W(1)	71.32(16)
C(1A)-W(1)-C(5)	103.59(13)	C(9)-C(4)-W(1)	126.7(2)
C(3)-W(1)-C(5)	59.63(11)	C(1)-C(5)-C(4)	108.3(3)
C(4)-W(1)-C(5)	35.79(10)	C(1)-C(5)-C(10)	125.9(3)
C(2)-W(1)-C(5)	59.17(11)	C(4)-C(5)-C(10)	125.0(3)
C(1C)-W(1)-C(1)	147.87(11)	C(1)-C(5)-W(1)	72.33(17)
C(1B)-W(1)-C(1)	110.37(13)	C(4)-C(5)-W(1)	70.96(16)
C(1A)-W(1)-C(1)	89.63(12)	C(10)-C(5)-W(1)	130.5(2)
C(3)-W(1)-C(1)	59.41(11)	C(11)-P(1)-W(1)	121.04(9)
C(4)-W(1)-C(1)	59.65(11)	W(1)-P(1)-H(1A)	114.9(11)
C(2)-W(1)-C(1)	35.36(11)	W(1)-P(1)-H(1B)	113.6(11)
C(5)-W(1)-C(1)	35.44(11)	C1(1)-P(1)-H(1A)	102.6(11)
C(1C)-W(1)-P(1)	75.17(8)	C1(1)-P(1)-H(1B)	102.2(11)
C(1B)-W(1)-P(1)	124.04(10)	C(12)-C(11)-C(16)	120.8(2)
C(1A)-W(1)-P(1)	77.73(9)	C(12)-C(11)-P(1)	118.40(19)
C(3)-W(1)-P(1)	127.17(8)	C(16)-C(11)-P(1)	120.8(2)
C(4)-W(1)-P(1)	93.51(7)	C(13)-C(12)-C(11)	118.4(2)

C(2)-W(1)-P(1)	149.09(8)	C(13)-C(12)-C(19)	119.1(2)
C(5)-W(1)-P(1)	90.12(8)	C(11)-C(12)-C(19)	122.5(2)
C(1)-W(1)-P(1)	119.15(8)	C(14)-C(13)-C(12)	122.2(3)
Z(Cp*)-W(1)-P(1)	118.1(1)	C(13)-C(14)-C(15)	118.2(3)
Z(Cp*)-W(1)-C(1A)	120.4(1)	C(13)-C(14)-C(18)	121.0(3)
Z(Cp*)-W(1)-C(1B)	117.7(1)	C(15)-C(14)-C(18)	120.7(3)
Z(Cp*)-W(1)-C(1C)	117.2(1)	C(16)-C(15)-C(14)	121.9(3)
O(1A)-C(1A)-W(1)	178.0(3)	C(15)-C(16)-C(11)	118.6(2)
O(1B)-C(1B)-W(1)	177.2(4)	C(15)-C(16)-C(17)	119.3(2)
O(1C)-C(1C)-W(1)	176.5(3)	C(11)-C(16)-C(17)	122.2(2)
C(2)-C(1)-C(5)	108.1(3)	F(4)-B(1)-F(2)	113.5(3)
C(2)-C(1)-C(6)	125.3(3)	F(4)-B(1)-F(3)	111.4(3)
C(5)-C(1)-C(6)	126.3(3)	F(2)-B(1)-F(3)	108.6(3)
C(2)-C(1)-W(1)	71.36(16)	F(4)-B(1)-F(1)	108.6(3)
C(5)-C(1)-W(1)	72.23(16)	F(2)-B(1)-F(1)	107.5(3)
C(6)-C(1)-W(1)	126.8(2)	F(3)-B(1)-F(1)	106.9(3)

Tab. 4: Ausgewählte Torsionswinkel [°]

C(1C)-W(1)-P(1)-C(11)	112.62(14)
C(1B)-W(1)-P(1)-C(11)	50.50(18)
C(1A)-W(1)-P(1)-C(11)	-15.98(15)
W(1)-P(1)-C(11)-C(12)	-74.4(2)
W(1)-P(1)-C(11)-C(16)	103.9(2)
P(1)-C(11)-C(12)-C(13)	179.2(2)
P(1)-C(11)-C(12)-C(19)	0.2(4)
P(1)-C(11)-C(16)-C(15)	-179.9(2)
P(1)-C(11)-C(16)-C(17)	-1.3(4)

Tab. 5: Wasserstoffbrückenbindungen

D-H \cdots A	d(D-H) [Å]	d(H \cdots A) [Å]	d(D \cdots A) [Å]	\angle (DHA) [°]
P(1)-H(1A) \cdots F(1)	1.366(14)	2.387(17)	3.664(2)	154(2)
P(1)-H(1A) \cdots F(3)	1.366(14)	2.73(3)	3.582(3)	117.9(15)
P(1)-H(1B) \cdots F(2)	1.374(14)	2.82(3)	3.556(3)	111.1(16)

4. [Tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(*p*-fluorphenylphosphan)wolfram(II)] tetrafluoroborat (**3i**)

Tab. 1: Atomlagenparameter und isotrope Temperaturfaktoren⁶

Atom	x	y	z	U _{eq}
W(1)	2335(1)	1860(1)	5609(1)	21(1)
C(1)	2201(6)	576(7)	4557(4)	27(2)
O(1)	2204(5)	-167(5)	3966(3)	39(1)
C(2)	1425(6)	275(7)	5884(4)	27(2)
O(2)	908(5)	-624(5)	6058(3)	39(1)
C(3)	601(7)	2510(7)	6038(4)	30(2)
O(3)	-333(5)	2915(6)	6327(3)	45(1)
C(4)	3613(6)	2334(7)	6831(4)	29(2)

⁶ Isotroper Temperaturfaktor $U_{\text{eq}} = \exp[-8\pi^2 U(\sin\Theta(l)^2)]$

C(5)	4286(6)	1354(7)	6323(4)	30(2)
C(6)	4722(6)	1906(7)	5685(4)	32(2)
C(7)	4327(6)	3217(7)	5780(4)	32(2)
C(8)	3641(7)	3484(7)	6489(4)	29(2)
P(1)	1430(2)	3242(2)	4635(1)	26(1)
H(1A)	30(20)	3310(70)	4570(40)	31
H(1B)	1900(60)	4540(30)	4870(30)	31
C(9)	1752(6)	2891(6)	3580(3)	22(1)
C(10)	3078(7)	2795(8)	3383(4)	35(2)
C(11)	3341(7)	2489(8)	2579(4)	38(2)
C(12)	2257(8)	2262(7)	1994(4)	37(2)
C(13)	926(7)	2339(7)	2159(4)	35(2)
C(14)	672(6)	2651(7)	2972(4)	28(2)
F(5)	2531(5)	1949(5)	1205(2)	56(1)
B(1)	6926(8)	3049(8)	4289(5)	31(2)
F(1)	7790(4)	3460(4)	3775(3)	49(1)
F(2)	5998(4)	3987(4)	4472(3)	49(1)
F(3)	6228(4)	1886(4)	3913(3)	46(1)
F(4)	7665(5)	2855(6)	4976(3)	69(2)
W(1')	2373(1)	7171(1)	1410(1)	20(1)
C(1')	3614(6)	8707(7)	1878(4)	27(2)
O(1')	4344(5)	9589(5)	2158(3)	38(1)
C(2')	1035(6)	7530(7)	507(4)	24(1)
O(2')	253(5)	7715(5)	3(3)	36(1)
C(3')	1133(7)	8416(7)	1997(4)	29(2)
O(3')	441(5)	9136(5)	2341(3)	42(1)
C(4')	2633(7)	5982(6)	2435(4)	28(2)
C(5')	3637(6)	5602(7)	1910(4)	29(2)
C(6')	2960(7)	4992(7)	1152(4)	32(2)
C(7')	1549(6)	4975(6)	1217(4)	28(2)
C(8')	1336(6)	5598(7)	2004(4)	28(2)
P(1')	3896(2)	7379(2)	340(1)	27(1)
H(1'1)	5160(30)	7990(60)	660(30)	32
H(1'2)	4280(60)	6200(30)	-90(30)	32
C(9')	3386(6)	8268(6)	-459(4)	25(1)
C(10')	3010(7)	9533(7)	-283(4)	34(2)
C(11')	2652(7)	10237(8)	-894(5)	39(2)
C(12')	2680(6)	9602(8)	-1681(4)	36(2)
C(13')	3037(7)	8327(8)	-1890(4)	38(2)
C(14')	3408(6)	7648(8)	-1269(4)	33(2)
F(5')	2371(4)	10268(5)	-2291(3)	57(1)
B(1')	2286(8)	4198(8)	-1228(5)	29(2)
F(1')	1704(4)	5179(5)	-733(3)	48(1)
F(2')	3665(4)	4250(5)	-1034(3)	68(2)
F(3')	2087(7)	4454(8)	-2002(3)	98(2)
F(4')	1686(6)	3044(6)	-1240(6)	123(3)

Tab. 2: Bindungslängen [Å]

W(1)-C(2)	2.003(7)	W(1')-C(1')	1.985(7)
W(1)-C(3)	2.011(7)	W(1')-C(3')	2.006(7)
W(1)-C(1)	2.012(7)	W(1')-C(2')	2.017(6)
W(1)-C(4)	2.281(6)	W(1')-C(4')	2.297(6)
W(1)-C(5)	2.304(6)	W(1')-C(5')	2.314(6)
W(1)-C(8)	2.313(6)	W(1')-C(8')	2.327(7)
W(1)-C(6)	2.351(6)	W(1')-C(6')	2.334(7)
W(1)-C(7)	2.356(6)	W(1')-C(7')	2.360(6)
W(1)-P(1)	2.4931(17)	W(1')-P(1')	2.4873(16)

W(1)-Z(Cp)	1.984(3)	W(1')-Z(Cp')	1.992(3)
C(1)-O(1)	1.146(8)	C(1')-O(1')	1.153(8)
C(2)-O(2)	1.150(8)	C(2')-O(2')	1.142(7)
C(3)-O(3)	1.140(8)	C(3')-O(3')	1.147(8)
C(4)-C(8)	1.420(9)	C(4')-C(5')	1.409(9)
C(4)-C(5)	1.432(10)	C(4')-C(8')	1.424(9)
C(5)-C(6)	1.401(9)	C(5')-C(6')	1.418(9)
C(6)-C(7)	1.417(10)	C(6')-C(7')	1.410(9)
C(7)-C(8)	1.416(9)	C(7')-C(8')	1.406(9)
P(1)-C(9)	1.809(6)	P(1')-C(9')	1.808(6)
P(1)-H(1A)	1.38(2)	P(1')-H(1'1)	1.40(2)
P(1)-H(1B)	1.39(2)	P(1')-H(1'2)	1.39(2)
C(9)-C(10)	1.385(9)	C(9')-C(10')	1.368(10)
C(9)-C(14)	1.395(9)	C(9')-C(14')	1.404(9)
C(10)-C(11)	1.386(9)	C(10')-C(11')	1.394(10)
C(11)-C(12)	1.372(10)	C(11')-C(12')	1.375(11)
C(12)-F(5)	1.367(7)	C(12')-F(5')	1.357(7)
C(12)-C(13)	1.372(10)	C(12')-C(13')	1.376(11)
C(13)-C(14)	1.397(9)	C(13')-C(14')	1.393(9)
B(1)-F(4)	1.362(9)	B(1')-F(4')	1.320(10)
B(1)-F(2)	1.374(9)	B(1')-F(2')	1.371(9)
B(1)-F(1)	1.383(9)	B(1')-F(3')	1.373(9)
B(1)-F(3)	1.393(9)	B(1')-F(1')	1.375(9)

Tab. 3: Bindungswinkel [°]

C(2)-W(1)-C(3)	75.8(3)	C(1')-W(1')-C(3')	77.3(3)
C(2)-W(1)-C(1)	77.0(3)	C(1')-W(1')-C(2')	112.4(3)
C(3)-W(1)-C(1)	118.2(3)	C(3')-W(1')-C(2')	77.1(2)
C(2)-W(1)-C(4)	93.0(2)	C(1')-W(1')-C(4')	100.1(2)
C(3)-W(1)-C(4)	95.2(2)	C(3')-W(1')-C(4')	93.4(2)
C(1)-W(1)-C(4)	140.6(2)	C(2')-W(1')-C(4')	142.7(2)
C(2)-W(1)-C(5)	87.7(3)	C(1')-W(1')-C(5')	97.6(2)
C(3)-W(1)-C(5)	128.4(2)	C(3')-W(1')-C(5')	127.9(2)
C(1)-W(1)-C(5)	104.5(2)	C(2')-W(1')-C(5')	145.5(3)
C(4)-W(1)-C(5)	36.4(2)	C(4')-W(1')-C(5')	35.6(2)
C(2)-W(1)-C(8)	127.1(2)	C(1')-W(1')-C(8')	131.7(2)
C(3)-W(1)-C(8)	92.3(3)	C(3')-W(1')-C(8')	85.5(2)
C(1)-W(1)-C(8)	146.6(2)	C(2')-W(1')-C(8')	106.9(2)
C(4)-W(1)-C(8)	36.0(2)	C(4')-W(1')-C(8')	35.9(2)
C(5)-W(1)-C(8)	59.8(2)	C(5')-W(1')-C(8')	59.3(2)
C(2)-W(1)-C(6)	116.3(3)	C(1')-W(1')-C(6')	126.5(2)
C(3)-W(1)-C(6)	150.8(3)	C(3')-W(1')-C(6')	144.0(3)
C(1)-W(1)-C(6)	90.9(2)	C(2')-W(1')-C(6')	110.0(3)
C(4)-W(1)-C(6)	59.2(2)	C(4')-W(1')-C(6')	59.0(2)
C(5)-W(1)-C(6)	35.0(2)	C(5')-W(1')-C(6')	35.5(2)
C(8)-W(1)-C(6)	58.9(2)	C(8')-W(1')-C(6')	58.6(2)
C(2)-W(1)-C(7)	146.4(2)	C(1')-W(1')-C(7')	156.0(2)
C(3)-W(1)-C(7)	121.6(3)	C(3')-W(1')-C(7')	112.6(2)
C(1)-W(1)-C(7)	111.5(2)	C(2')-W(1')-C(7')	91.4(2)
C(4)-W(1)-C(7)	59.2(2)	C(4')-W(1')-C(7')	58.7(2)
C(5)-W(1)-C(7)	58.8(2)	C(5')-W(1')-C(7')	58.7(2)
C(8)-W(1)-C(7)	35.3(2)	C(8')-W(1')-C(7')	34.9(2)
C(6)-W(1)-C(7)	35.0(2)	C(6')-W(1')-C(7')	35.0(2)
C(2)-W(1)-P(1)	127.46(19)	C(1')-W(1')-P(1')	75.07(19)
C(3)-W(1)-P(1)	75.85(19)	C(3')-W(1')-P(1')	132.4(2)
C(1)-W(1)-P(1)	78.80(18)	C(2')-W(1')-P(1')	78.59(17)
C(4)-W(1)-P(1)	132.82(18)	C(4')-W(1')-P(1')	129.09(17)

C(5)-W(1)-P(1)	143.69(18)	C(5')-W(1')-P(1')	93.90(16)
C(8)-W(1)-P(1)	97.30(17)	C(8')-W(1')-P(1')	141.07(16)
C(6)-W(1)-P(1)	109.99(17)	C(6')-W(1')-P(1')	83.00(17)
C(7)-W(1)-P(1)	85.97(17)	C(7')-W(1')-P(1')	108.29(16)
C(1)-W(1)-Z(Cp)	121.4(2)	C(1')-W(1')-Z(Cp')	125.7(2)
C(2)-W(1)-Z(Cp)	116.5(2)	C(1')-W(1')-Z(Cp')	121.9(2)
C(3)-W(1)-Z(Cp)	120.4(2)	C(1')-W(1')-Z(Cp')	114.8(2)
P(1)-W(1)-Z(Cp)	115.9(2)	P(1')-W(1')-Z(Cp')	112.9(2)
O(1)-C(1)-W(1)	176.0(5)	O(1')-C(1')-W(1')	179.0(6)
O(2)-C(2)-W(1)	178.6(6)	O(2')-C(2')-W(1')	178.3(5)
O(3)-C(3)-W(1)	175.6(6)	O(3')-C(3')-W(1')	179.0(6)
C(8)-C(4)-C(5)	107.6(6)	C(5')-C(4')-C(8')	108.3(6)
C(8)-C(4)-W(1)	73.2(3)	C(5')-C(4')-W(1')	72.9(4)
C(5)-C(4)-W(1)	72.7(3)	C(8')-C(4')-W(1')	73.2(4)
C(6)-C(5)-C(4)	107.9(6)	C(4')-C(5')-C(6')	107.4(5)
C(6)-C(5)-W(1)	74.4(4)	C(4')-C(5')-W(1')	71.6(4)
C(4)-C(5)-W(1)	70.9(3)	C(6')-C(5')-W(1')	73.0(4)
C(5)-C(6)-C(7)	108.6(6)	C(7')-C(6')-C(5')	108.4(6)
C(5)-C(6)-W(1)	70.6(4)	C(7')-C(6')-W(1')	73.6(4)
C(7)-C(6)-W(1)	72.7(4)	C(5')-C(6')-W(1')	71.5(4)
C(8)-C(7)-C(6)	108.0(6)	C(8')-C(7')-C(6')	108.2(6)
C(8)-C(7)-W(1)	70.7(4)	C(8')-C(7')-W(1')	71.2(4)
C(6)-C(7)-W(1)	72.3(4)	C(6')-C(7')-W(1')	71.5(4)
C(7)-C(8)-C(4)	107.9(6)	C(7')-C(8')-C(4')	107.7(5)
C(7)-C(8)-W(1)	74.0(4)	C(7')-C(8')-W(1')	73.8(4)
C(4)-C(8)-W(1)	70.8(4)	C(4')-C(8')-W(1')	70.9(4)
C(9)-P(1)-W(1)	121.2(2)	C(9')-P(1')-W(1')	120.5(2)
C(9)-P(1)-H(1A)	101(3)	C(9')-P(1')-H(1'1)	102(3)
W(1)-P(1)-H(1A)	114(3)	W(1')-P(1')-H(1'1)	112(3)
C(9)-P(1)-H(1B)	102(2)	C(9')-P(1')-H(1'2)	103(3)
W(1)-P(1)-H(1B)	112(2)	W(1')-P(1')-H(1'2)	115(3)
H(1A)-P(1)-H(1B)	104(4)	H(1'1)-P(1')-H(1'2)	102(4)
C(10)-C(9)-C(14)	120.2(6)	C(10')-C(9')-C(14')	120.1(6)
C(10)-C(9)-P(1)	119.4(5)	C(10')-C(9')-P(1')	120.9(5)
C(14)-C(9)-P(1)	120.3(5)	C(14')-C(9')-P(1')	118.9(5)
C(9)-C(10)-C(11)	120.2(6)	C(9')-C(10')-C(11')	121.3(7)
C(12)-C(11)-C(10)	118.2(6)	C(12')-C(11')-C(10')	117.1(7)
F(5)-C(12)-C(13)	118.7(7)	F(5')-C(12')-C(11')	118.7(7)
F(5)-C(12)-C(11)	117.5(7)	F(5')-C(12')-C(13')	117.5(7)
C(13)-C(12)-C(11)	123.8(6)	C(11')-C(12')-C(13')	123.8(6)
C(12)-C(13)-C(14)	117.6(6)	C(12')-C(13')-C(14')	118.1(7)
C(9)-C(14)-C(13)	120.0(6)	C(13')-C(14')-C(9')	119.5(7)
F(4)-B(1)-F(2)	110.4(6)	F(4')-B(1')-F(2')	114.1(7)
F(4)-B(1)-F(1)	109.3(6)	F(4')-B(1')-F(3')	107.0(8)
F(2)-B(1)-F(1)	108.9(6)	F(2')-B(1')-F(3')	106.2(6)
F(4)-B(1)-F(3)	109.3(6)	F(4')-B(1')-F(1')	111.9(7)
F(2)-B(1)-F(3)	108.8(6)	F(2')-B(1')-F(1')	110.2(6)
F(1)-B(1)-F(3)	110.1(6)	F(3')-B(1')-F(1')	106.9(6)

Tab. 4: Ausgewählte Torsionswinkel [°]

C(2)-W(1)-P(1)-C(9)	-90.4(3)
C(1)-W(1)-P(1)-C(9)	-26.5(3)
C(3)-W(1)-P(1)-C(9)	-149.6(3)
P(1)-W(1)-C(1)-O(1)	125(8)
P(1)-W(1)-C(2)-O(2)	-129(24)
P(1)-W(1)-C(3)-O(3)	-121(8)
W(1)-P(1)-C(9)-C(10)	-54.8(6)

P(1)-C(9)-C(10)-C(11)	178.1(6)
F(5)-C(12)-C(13)-C(14)	179.5(6)
C(1')-W(1')-P(1')-C(9')	-94.5(3)
C(3')-W(1')-P(1')-C(9')	-37.9(4)
C(2')-W(1')-P(1')-C(9')	22.6(3)
P(1')-W(1')-C(1')-O(1')	-109(38)
P(1')-W(1')-C(2')-O(2')	150(20)
P(1')-W(1')-C(3')-O(3')	-84(36)
W(1')-P(1')-C(9')-C(10')	54.9(6)
P(1')-C(9')-C(10')-C(11')	178.2(5)
F(5')-C(12')-C(13')-C(14')	177.6(6)

Tab. 5: Wasserstoffbrückenbindungen

D-H...A	d(D-H) [Å]	d(H...A) [Å]	d(D...A) [Å]	<(DHA) [°]
C(14)-H(14)...F(1)#1	0.95	2.42	3.333(7)	160.6
C(13')-H(13')...F(1)#2	0.95	2.49	3.396(9)	159.1
C(7)-H(7)...F(2)	0.95	2.32	3.076(8)	136.0
C(7)-H(7)...F(2)#3	0.95	2.34	3.038(8)	130.3
P(1)-H(1B)...F(2)#3	1.39(2)	2.58(4)	3.791(5)	143(4)
C(10)-H(10)...F(2)	0.95	2.47	3.354(8)	153.9
C(5)-H(5)...F(3)#4	0.95	2.48	3.344(8)	151.0
C(6)-H(6)...F(3)	0.95	2.67	3.455(8)	140.7
C(10)-H(10)...F(3)	0.95	2.67	3.372(8)	131.5
P(1)-H(1A)...F(4)#1	1.38(2)	2.55(3)	3.841(5)	153(4)
P(1)-H(1B)...F(4)#3	1.39(2)	2.69(3)	4.059(6)	166(4)
C(7')-H(7')...F(1)#5	0.95	2.55	3.238(7)	129.7
C(5')-H(5')...F(2)#2	0.95	2.53	3.178(8)	125.8
P(1')-H(1'2)...F(2')	1.39(2)	2.37(4)	3.632(5)	149(4)
C(8)-H(8)...F(3)#6	0.95	2.56	3.122(9)	118.3
C(8')-H(8')...F(3)#5	0.95	2.53	3.384(9)	149.9
C(11')-H(11')...F(4)#7	0.95	2.38	3.236(10)	148.9
C(10')-H(10')...F(5)#7	0.95	2.47	3.297(9)	145.8
C(4)-H(4)...F(5)#8	0.95	2.41	3.104(8)	129.3
P(1)-H(1A)...O(2)#9	1.38(2)	2.90(7)	3.483(5)	103(3)
C(8')-H(8')...O(3)#10	0.95	2.63	3.215(8)	120.6

5. *trans*-[Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(trimethylphosphan)(mesitylphosphan) wolfram(II)]tetrafluoroborat (**5b**)

Tab. 1: Atomlagenparameter und isotrope Temperaturfaktoren⁷

Atom	x	y	z	U _{eq}
W(1)	1876(1)	1766(1)	9532(1)	17(1)
P(2)	1651(1)	3657(1)	9625(1)	20(1)
C(1)	2833(5)	4400(4)	9746(5)	30(1)
C(2)	569(5)	4219(5)	8531(4)	34(1)
C(3)	1377(5)	4092(4)	10683(4)	29(1)
C(4)	1205(5)	372(4)	10081(4)	28(1)
C(5)	777(5)	327(4)	8993(4)	26(1)

⁷ Isotroper Temperaturfaktor $U_{eq} = \exp[-8\pi^2 U(\sin\theta/l)^2]$

C(6)	84(5)	1169(5)	8589(4)	28(1)
C(7)	101(5)	1758(4)	9433(5)	28(1)
C(8)	769(5)	1262(5)	10330(4)	29(1)
C(9)	2139(5)	2310(4)	8370(4)	24(1)
O(9)	2269(4)	2626(3)	7688(3)	31(1)
C(10)	3119(5)	2158(4)	10795(4)	25(1)
O(10)	3844(4)	2340(3)	11555(3)	35(1)
P(1)	3346(1)	620(1)	9600(1)	22(1)
H(1P1)	2940(50)	-360(20)	9600(50)	33
H(1P2)	4210(30)	660(50)	10540(20)	33
C(11)	3995(5)	607(4)	8726(4)	26(1)
C(12)	4825(5)	1328(5)	8858(5)	33(1)
C(13)	5417(6)	1227(6)	8277(5)	41(2)
C(14)	5205(6)	430(6)	7561(5)	42(2)
C(15)	4360(6)	-228(6)	7411(5)	41(2)
C(16)	3719(5)	-166(5)	7958(4)	31(1)
C(17)	2818(5)	-916(5)	7753(5)	37(2)
C(18)	5906(8)	306(9)	6974(7)	75(3)
C(19)	5083(6)	2198(5)	9607(6)	42(2)
B(1)	1543(6)	7274(5)	9271(5)	30(2)
F(1)	2126(4)	6789(3)	8796(4)	52(1)
F(2)	1402(5)	6599(3)	9947(4)	63(1)
F(3)	2087(4)	8135(3)	9784(4)	64(1)
F(4)	550(4)	7572(4)	8578(3)	75(2)

Tab. 2: Bindungslängen [Å]

W(1)-C(10)	1.972(6)	C(9)-O(9)	1.147(7)
W(1)-C(9)	1.986(6)	C(10)-O(10)	1.156(7)
W(1)-C(4)	2.301(5)	P(1)-C(11)	1.813(5)
W(1)-C(5)	2.307(5)	P(1)-H(1P1)	1.39(2)
W(1)-C(8)	2.329(6)	P(1)-H(1P2)	1.38(2)
W(1)-C(7)	2.346(6)	C(11)-C(12)	1.411(9)
W(1)-C(6)	2.368(6)	C(11)-C(16)	1.425(8)
W(1)-P(1)	2.4493(14)	C(12)-C(13)	1.387(9)
W(1)-P(2)	2.4754(14)	C(12)-C(19)	1.499(10)
W(1)-Z(Cp)	1.997(2)	C(13)-C(14)	1.404(10)
P(2)-C(2)	1.807(6)	C(14)-C(15)	1.369(11)
P(2)-C(3)	1.807(5)	C(14)-C(18)	1.520(9)
P(2)-C(1)	1.812(6)	C(15)-C(16)	1.397(9)
C(4)-C(8)	1.406(8)	C(16)-C(17)	1.489(9)
C(4)-C(5)	1.436(8)	B(1)-F(4)	1.360(9)
C(5)-C(6)	1.398(8)	B(1)-F(3)	1.372(8)
C(6)-C(7)	1.431(8)	B(1)-F(2)	1.382(8)
C(7)-C(8)	1.394(9)	B(1)-F(1)	1.391(8)

Tab. 3: Bindungswinkel [°]

C(10)-W(1)-C(9)	108.2(2)	C(1)-P(2)-W(1)	113.91(19)
C(10)-W(1)-C(4)	100.9(2)	C(8)-C(4)-C(5)	107.0(5)
C(9)-W(1)-C(4)	143.4(2)	C(8)-C(4)-W(1)	73.4(3)
C(10)-W(1)-C(5)	134.8(2)	C(5)-C(4)-W(1)	72.1(3)
C(9)-W(1)-C(5)	108.3(2)	C(6)-C(5)-C(4)	108.9(5)
C(4)-W(1)-C(5)	36.3(2)	C(6)-C(5)-W(1)	75.0(3)
C(10)-W(1)-C(8)	95.1(2)	C(4)-C(5)-W(1)	71.6(3)
C(9)-W(1)-C(8)	153.5(2)	C(5)-C(6)-C(7)	106.6(5)
C(4)-W(1)-C(8)	35.3(2)	C(5)-C(6)-W(1)	70.2(3)
C(5)-W(1)-C(8)	59.0(2)	C(7)-C(6)-W(1)	71.5(3)

C(10)-W(1)-C(7)	121.2(2)	C(8)-C(7)-C(6)	109.0(5)
C(9)-W(1)-C(7)	119.1(2)	C(8)-C(7)-W(1)	72.0(3)
C(4)-W(1)-C(7)	58.5(2)	C(6)-C(7)-W(1)	73.2(3)
C(5)-W(1)-C(7)	58.34(19)	C(7)-C(8)-C(4)	108.5(5)
C(8)-W(1)-C(7)	34.7(2)	C(7)-C(8)-W(1)	73.3(3)
C(10)-W(1)-C(6)	153.8(2)	C(4)-C(8)-W(1)	71.3(3)
C(9)-W(1)-C(6)	97.2(2)	O(9)-C(9)-W(1)	178.7(5)
C(4)-W(1)-C(6)	59.2(2)	O(10)-C(10)-W(1)	176.6(5)
C(5)-W(1)-C(6)	34.8(2)	C(11)-P(1)-W(1)	126.66(18)
C(8)-W(1)-C(6)	58.6(2)	C(11)-P(1)-H(1P1)	107(2)
C(7)-W(1)-C(6)	35.3(2)	W(1)-P(1)-H(1P1)	104(3)
C(10)-W(1)-P(1)	75.56(16)	C(11)-P(1)-H(1P2)	103(3)
C(9)-W(1)-P(1)	79.76(15)	W(1)-P(1)-H(1P2)	111(3)
C(4)-W(1)-P(1)	86.65(15)	H(1P1)-P(1)-H(1P2)	102(4)
C(5)-W(1)-P(1)	85.70(15)	C(12)-C(11)-C(16)	120.5(5)
C(8)-W(1)-P(1)	119.22(16)	C(12)-C(11)-P(1)	119.1(4)
C(7)-W(1)-P(1)	142.51(14)	C(16)-C(11)-P(1)	120.3(5)
C(6)-W(1)-P(1)	116.57(14)	C(13)-C(12)-C(11)	118.8(6)
C(10)-W(1)-P(2)	76.88(16)	C(13)-C(12)-C(19)	119.3(6)
C(9)-W(1)-P(2)	76.40(15)	C(11)-C(12)-C(19)	121.9(5)
C(4)-W(1)-P(2)	132.86(15)	C(12)-C(13)-C(14)	121.6(7)
C(5)-W(1)-P(2)	137.59(15)	C(15)-C(14)-C(13)	118.4(6)
C(8)-W(1)-P(2)	97.53(15)	C(15)-C(14)-C(18)	121.3(7)
C(7)-W(1)-P(2)	82.05(14)	C(13)-C(14)-C(18)	120.3(7)
C(6)-W(1)-P(2)	103.50(15)	C(14)-C(15)-C(16)	123.3(7)
P(1)-W(1)-P(2)	135.39(5)	C(15)-C(16)-C(11)	117.2(6)
P(1)-W(1)-Z(Cp)	112.1(2)	C(15)-C(16)-C(17)	119.9(6)
P(2)-W(1)-Z(Cp)	112.4(2)	C(11)-C(16)-C(17)	122.8(5)
C(9)-W(1)-Z(Cp)	127.6(3)	F(4)-B(1)-F(3)	108.4(6)
C(10)-W(1)-Z(Cp)	124.2(3)	F(4)-B(1)-F(2)	108.5(6)
C(2)-P(2)-C(3)	104.0(3)	F(3)-B(1)-F(2)	109.3(6)
C(2)-P(2)-C(1)	103.6(3)	F(4)-B(1)-F(1)	110.7(6)
C(3)-P(2)-C(1)	103.6(3)	F(3)-B(1)-F(1)	110.3(6)
C(2)-P(2)-W(1)	115.0(2)	F(2)-B(1)-F(1)	109.7(5)
C(3)-P(2)-W(1)	115.22(19)		

Tab. 4: Ausgewählte Torsionswinkel [°]

C(10)-W(1)-P(2)-C(2)	174.1(3)
C(9)-W(1)-P(2)-C(2)	61.4(3)
P(1)-W(1)-P(2)-C(2)	121.0(3)
C(10)-W(1)-P(2)-C(3)	-64.9(3)
C(9)-W(1)-P(2)-C(3)	-177.6(3)
P(1)-W(1)-P(2)-C(3)	-117.9(2)
C(10)-W(1)-P(2)-C(1)	54.6(3)
C(9)-W(1)-P(2)-C(1)	-58.0(3)
P(1)-W(1)-P(2)-C(1)	1.6(2)
C(10)-W(1)-P(1)-C(11)	-114.7(3)
C(9)-W(1)-P(1)-C(11)	-2.7(3)
P(2)-W(1)-P(1)-C(11)	-61.2(3)
W(1)-P(1)-C(11)-C(12)	82.0(5)
W(1)-P(1)-C(11)-C(16)	-102.1(4)
P(1)-C(11)-C(12)-C(13)	171.4(4)
P(1)-C(11)-C(12)-C(19)	-8.6(8)
P(1)-C(11)-C(16)-C(15)	-170.6(4)
P(1)-C(11)-C(16)-C(17)	7.0(8)

Tab. 5: Wasserstoffbrückenbindungen

D-H...A	d(D-H) [Å]	d(H...A) [Å]	d(D...A) [Å]	<(DHA) [°]
C(3)-H(3A)...O(9)#1	0.98	2.62	3.452(7)	142.7
C(8)-H(8)...O(9)#1	0.95	2.64	3.481(7)	147.5
C(1)-H(1B)...F(1)	0.98	2.56	3.356(7)	138.6
C(3)-H(3C)...F(2)	0.98	2.52	3.417(7)	152.3
C(7)-H(7)...F(2)#2	0.95	2.48	3.312(7)	146.1
P(1)-H(1P1)...F(3)#3	1.39(2)	2.33(2)	3.698(4)	169(4)

6. [Tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)wolframio]mesitylphosphan (**14e**)Tab. 1: Atomlagenparameter und isotrope Temperaturfaktoren⁸

Atom	x	y	z	U _{eq}
W(1)	2229(1)	1964(1)	3012(1)	12(1)
C(1A)	2729(5)	4100(5)	3881(4)	17(1)
O(1A)	3037(4)	5301(3)	4438(3)	24(1)
C(1B)	690(5)	1731(4)	1201(4)	14(1)
O(1B)	-270(4)	1555(3)	171(3)	22(1)
C(1C)	-86(6)	1906(5)	3143(4)	20(1)
O(1C)	-1428(4)	1836(4)	3225(4)	32(1)
C(1)	3621(6)	157(5)	2812(5)	18(1)
C(2)	4789(5)	1314(5)	3937(5)	20(1)
C(3)	3960(6)	1358(5)	4854(5)	24(1)
C(4)	2275(6)	215(5)	4286(5)	23(1)
C(5)	2078(6)	-541(4)	3034(5)	21(1)
P(1)	4379(1)	3578(1)	2110(1)	16(1)
H(1P)	4680(60)	5020(30)	2810(40)	19
C(6)	3295(5)	3719(5)	462(4)	16(1)
C(7)	3248(5)	2649(4)	-568(4)	18(1)
C(8)	2513(5)	2747(5)	-1824(4)	20(1)
C(9)	1814(5)	3881(5)	-2119(4)	19(1)
C(10)	1896(6)	4959(5)	-1085(5)	20(1)
C(11)	2618(5)	4896(4)	203(4)	17(1)
C(12)	2612(6)	6095(5)	1250(5)	22(1)
C(13)	983(6)	3943(5)	-3494(5)	26(1)
C(14)	3963(6)	1381(5)	-333(5)	23(1)

Tab. 2: Bindungslängen [Å]

W(1)-C(1B)	1.984(4)	C(2)-C(3)	1.414(7)
W(1)-C(1C)	1.986(4)	C(3)-C(4)	1.424(6)
W(1)-C(1A)	1.989(4)	C(4)-C(5)	1.416(7)
W(1)-C(1)	2.340(4)	P(1)-C(6)	1.835(4)
W(1)-C(4)	2.359(4)	P(1)-H(1P)	1.388(19)
W(1)-C(5)	2.361(4)	C(6)-C(7)	1.403(6)
W(1)-C(2)	2.365(4)	C(6)-C(11)	1.412(6)
W(1)-C(3)	2.380(5)	C(7)-C(8)	1.382(7)
W(1)-P(1)	2.6166(10)	C(7)-C(14)	1.505(6)
W(1)-Z(cp)	2.030(2)	C(8)-C(9)	1.393(6)

⁸ Isotroper Temperaturfaktor $U_{eq} = \exp[-8\pi^2 U(\sin\theta/l)^2]$

C(1A)-O(1A)	1.138(5)	C(9)-C(10)	1.398(7)
C(1B)-O(1B)	1.143(5)	C(9)-C(13)	1.503(6)
C(1C)-O(1C)	1.146(5)	C(10)-C(11)	1.401(7)
C(1)-C(5)	1.413(6)	C(11)-C(12)	1.511(6)
C(1)-C(2)	1.419(6)		

Tab. 3: Bindungswinkel [°]

C(1B)-W(1)-C(1C)	76.57(17)	C(1B)-W(1)-Z(cp)	129.2(1)
C(1B)-W(1)-C(1A)	103.89(16)	C(1C)-W(1)-Z(cp)	116.3(1)
C(1C)-W(1)-C(1A)	78.67(17)	O(1A)-C(1A)-W(1)	176.4(4)
C(1B)-W(1)-C(1)	103.46(16)	O(1B)-C(1B)-W(1)	176.4(3)
C(1C)-W(1)-C(1)	133.89(16)	O(1C)-C(1C)-W(1)	178.2(4)
C(1A)-W(1)-C(1)	141.73(16)	C(5)-C(1)-C(2)	108.4(4)
C(1B)-W(1)-C(4)	130.20(16)	C(5)-C(1)-W(1)	73.3(2)
C(1C)-W(1)-C(4)	86.22(17)	C(2)-C(1)-W(1)	73.4(2)
C(1A)-W(1)-C(4)	118.12(17)	C(3)-C(2)-C(1)	108.2(4)
C(1)-W(1)-C(4)	58.10(16)	C(3)-C(2)-W(1)	73.2(2)
C(1B)-W(1)-C(5)	102.07(16)	C(1)-C(2)-W(1)	71.5(2)
C(1C)-W(1)-C(5)	99.11(16)	C(2)-C(3)-C(4)	107.3(4)
C(1A)-W(1)-C(5)	152.59(17)	C(2)-C(3)-W(1)	72.1(3)
C(1)-W(1)-C(5)	34.99(15)	C(4)-C(3)-W(1)	71.7(2)
C(4)-W(1)-C(5)	34.92(17)	C(5)-C(4)-C(3)	108.6(4)
C(1B)-W(1)-C(2)	133.36(17)	C(5)-C(4)-W(1)	72.6(2)
C(1C)-W(1)-C(2)	142.62(17)	C(3)-C(4)-W(1)	73.3(2)
C(1A)-W(1)-C(2)	107.66(16)	C(1)-C(5)-C(4)	107.5(4)
C(1)-W(1)-C(2)	35.11(16)	C(1)-C(5)-W(1)	71.7(2)
C(4)-W(1)-C(2)	57.86(15)	C(4)-C(5)-W(1)	72.4(2)
C(5)-W(1)-C(2)	58.14(15)	C(6)-P(1)-W(1)	113.95(13)
C(1B)-W(1)-C(3)	159.76(17)	C(6)-P(1)-H(1P)	100(2)
C(1C)-W(1)-C(3)	109.13(18)	W(1)-P(1)-H(1P)	101.0(19)
C(1A)-W(1)-C(3)	96.31(16)	C(7)-C(6)-C(11)	119.5(4)
C(1)-W(1)-C(3)	58.20(17)	C(7)-C(6)-P(1)	117.4(3)
C(4)-W(1)-C(3)	34.96(16)	C(11)-C(6)-P(1)	122.9(3)
C(5)-W(1)-C(3)	58.22(16)	C(8)-C(7)-C(6)	119.5(4)
C(2)-W(1)-C(3)	34.67(17)	C(8)-C(7)-C(14)	119.3(4)
C(1B)-W(1)-P(1)	76.83(11)	C(6)-C(7)-C(14)	121.2(4)
C(1C)-W(1)-P(1)	135.40(13)	C(7)-C(8)-C(9)	122.6(4)
C(1A)-W(1)-P(1)	73.82(12)	C(8)-C(9)-C(10)	117.5(4)
C(1)-W(1)-P(1)	87.02(11)	C(8)-C(9)-C(13)	121.6(4)
C(4)-W(1)-P(1)	137.83(11)	C(10)-C(9)-C(13)	120.9(4)
C(5)-W(1)-P(1)	121.11(12)	C(9)-C(10)-C(11)	121.8(4)
C(2)-W(1)-P(1)	80.01(11)	C(10)-C(11)-C(6)	119.0(4)
C(3)-W(1)-P(1)	108.23(12)	C(10)-C(11)-C(12)	117.8(4)
P(1)-W(1)-Z(cp)	108.3(1)	C(6)-C(11)-C(12)	123.1(4)
C(1A)-W(1)-Z(cp)	126.4(1)		

Tab. 4: Ausgewählte Torsionswinkel [°]

C(1B)-W(1)-P(1)-C(6)	4.73(19)
C(1C)-W(1)-P(1)-C(6)	-50.0(2)
C(1A)-W(1)-P(1)-C(6)	-104.2(2)
W(1)-P(1)-C(6)-C(7)	-91.8(3)
W(1)-P(1)-C(6)-C(11)	92.1(3)
P(1)-C(6)-C(7)-C(8)	-177.3(3)
P(1)-C(6)-C(7)-C(14)	3.5(5)
P(1)-C(6)-C(11)-C(12)	-4.1(6)

Tab. 5: Wasserstoffbrückenbindungen

D-H...A	d(D-H) [Å]	d(H...A) [Å]	d(D...A) [Å]	<(DHA) [°]
C(2)-H(2)...O(1A)#1	0.95	2.65	3.183(5)	115.9
C(2)-H(2)...O(1C)#2	0.95	2.68	3.451(5)	138.3
C(12)-H(12A)...O(1B)#3	0.98	2.61	3.587(5)	178.9

7. Mesityl[2,2-hydroxy(methyl)ethyl]phosphanoxid (**18**)Tab. 1: Atomlagenparameter und isotrope Temperaturfaktoren⁹

Atom	x	y	z	U _{eq}
P(1)	2749(1)	2630(1)	3128(1)	19(1)
O(1)	3031(1)	3507(1)	1989(1)	29(1)
C(1)	2169(1)	3887(2)	4270(1)	18(1)
C(2)	2479(1)	5518(2)	4430(1)	21(1)
C(3)	2055(1)	6462(2)	5338(1)	24(1)
C(4)	1316(1)	5875(2)	6075(1)	24(1)
C(5)	992(1)	4294(2)	5873(1)	24(1)
C(6)	1401(1)	3279(2)	5005(1)	21(1)
C(7)	1009(1)	1557(2)	4913(1)	31(1)
C(8)	896(1)	6889(2)	7094(1)	36(1)
C(9)	3259(1)	6306(2)	3657(1)	29(1)
C(10)	3762(1)	1469(2)	3851(1)	21(1)
O(2)	3326(1)	391(1)	4711(1)	24(1)
C(11)	4526(1)	2556(2)	4454(1)	27(1)
C(12)	4210(1)	431(2)	2845(1)	31(1)

Tab. 2: Bindungslängen [Å]

P(1)-O(1)	1.4909(10)	C(4)-C(5)	1.390(2)
P(1)-C(1)	1.8094(13)	C(4)-C(8)	1.508(2)
P(1)-C(10)	1.8498(14)	C(5)-C(6)	1.3854(19)
P(1)-H(1)	1.339(12)	C(6)-C(7)	1.516(2)
C(1)-C(2)	1.4166(19)	C(10)-O(2)	1.4260(15)
C(1)-C(6)	1.4182(18)	C(10)-C(11)	1.5184(19)
C(2)-C(3)	1.3907(19)	C(10)-C(12)	1.5246(18)
C(2)-C(9)	1.5132(19)	O(2)-H(2)	0.842(14)
C(3)-C(4)	1.385(2)		

Tab. 3: Bindungswinkel [°]

O(1)-P(1)-C(1)	114.67(6)	C(3)-C(4)-C(8)	121.39(13)
O(1)-P(1)-C(10)	113.91(6)	C(5)-C(4)-C(8)	120.73(13)
C(1)-P(1)-C(10)	109.45(6)	C(6)-C(5)-C(4)	122.77(13)
O(1)-P(1)-H(1)	114.1(6)	C(5)-C(6)-C(1)	118.78(12)
C(1)-P(1)-H(1)	103.7(6)	C(5)-C(6)-C(7)	117.53(12)
C(10)-P(1)-H(1)	99.5(6)	C(1)-C(6)-C(7)	123.69(12)
C(2)-C(1)-C(6)	119.11(12)	O(2)-C(10)-C(11)	111.79(11)
C(2)-C(1)-P(1)	119.48(10)	O(2)-C(10)-C(12)	107.45(11)
C(6)-C(1)-P(1)	121.41(10)	C(11)-C(10)-C(12)	111.15(12)

⁹ Isotroper Temperaturfaktor $U_{eq} = \exp[-8\pi^2 U(\sin\theta/l)^2]$

C(3)-C(2)-C(1)	119.30(12)	O(2)-C(10)-P(1)	106.57(9)
C(3)-C(2)-C(9)	117.41(12)	C(11)-C(10)-P(1)	112.89(10)
C(1)-C(2)-C(9)	123.28(12)	C(12)-C(10)-P(1)	106.65(9)
C(4)-C(3)-C(2)	122.12(13)	C(10)-O(2)-H(2)	110.7(12)
C(3)-C(4)-C(5)	117.85(13)		

Tab. 4: Torsionswinkel [°]

O(1)-P(1)-C(1)-C(2)	-35.91(12)
C(10)-P(1)-C(1)-C(2)	93.53(11)
O(1)-P(1)-C(1)-C(6)	143.49(10)
C(10)-P(1)-C(1)-C(6)	-87.07(11)
C(6)-C(1)-C(2)-C(3)	2.83(18)
P(1)-C(1)-C(2)-C(3)	-177.75(10)
C(6)-C(1)-C(2)-C(9)	-177.21(12)
P(1)-C(1)-C(2)-C(9)	2.21(18)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-1.8(2)
C(9)-C(2)-C(3)-C(4)	178.23(12)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	-0.8(2)
C(2)-C(3)-C(4)-C(8)	177.16(13)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	2.46(19)

Tab. 5: Wasserstoffbrückenbindungen

D-H \cdots A	d(D-H) [Å]	d(H \cdots A) [Å]	d(D \cdots A) [Å]	\angle (DHA) [°]
O(2)-H(2) \cdots O(1)#1	0.842(14)	1.847(14)	2.6790(13)	169.5(17)

VII. Literaturverzeichnis

- [1] J. F. Young, J. A. Osborne, F. A. Jardine, G. Wilkinson, *Chem. Commun.* **1965**, 131.
- [2] W. S. Knowles, M. J. Sabacky, *Chem. Commun.* **1968**, 1445.
- [3] G. M. Kosolapoff, L. Maier, *Organic Phosphorus Compounds*, Wiley-Interscience, New York/London/Sydney/Toronto **1972**.
- [4] W. Wolfsberger, *Chem. Ztg.* **1985**, 109, 317.
- [5] W. Wolfsberger, *Chem. Ztg.* **1988**, 112, 53.
- [6] W. Wolfsberger, *Chem. Ztg.* **1988**, 112, 215.
- [7] K. Issleib, S. Papp, *Z. Chem.* **1968**, 8(5), 188.
- [8] I. R. Beattie, R. Collins, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 19, 2960.
- [9] I. V. Kourkine, M. B. Chapman, D. S. Glueck, K. Eichele, R. E. Wasylishen, G. P. A. Yap, L. M. Liable-Sands, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 1478.
- [10] P. M. Treichel, W. K. Wong, J. C. Calabrese, *J. Organomet. Chem.* **1978**, 159(4), C20.
- [11] T. Campbell, A. M. Gibson, R. Hart, S. D. Orchard, S. J. A. Pope, G. Reid, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 592(2), 296.
- [12] R. Felsberg, S. Blaurock, S. Jelonek, T. Gelbrich, R. Kirmse, A. Voigt, E. Hey-Hawkins, *Chem. Ber.* **1997**, 130, 807.
- [13] M. W. Anker, J. Chatt, G. J. Leigh, A. G. Wedd, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 2639.
- [14] P. M. Treichel, W. K. Dean, W. M. Douglas, *J. Organomet. Chem.* **1972**, 42, 145.
- [15] A. J. Deeming, S. Doherty, *Polyhedron* **1996**, 15, 1175.
- [16] G. Johannsen, O. Stelzer, *Chem. Ber.* **1977**, 110, 3438.
- [17] U.-A. Hirth, *Dissertation*, Universität Würzburg, **1991**.
- [18] W. Beck, A. Schloter, *Z. Naturforsch.* **1978**, 33b, 1214.
- [19] A. Hofmann, *Dissertation*, Universität Würzburg, **1995**.
- [20] H. Jehle, *Dissertation*, Universität Würzburg, **1999**.
- [21] P. M. Treichel, K. W. Barnett, R. L. Shubkin, *J. Organomet. Chem.* **1967**, 7, 449.

-
- [22] S. Kurz, H. Oesen, J. Sieler, E. Hey-Hawkins, *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.* **1996**, 117, 189.
- [23] A.-C. Gaumont, A. Simon, J.-M. Denis, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 985.
- [24] T. A. Albright, *Org. Magn. Reson.* **1976**, 8(10), 489.
- [25] K. Grün, *Dissertation*, Universität Würzburg, **1997**.
- [26] K. Thirase, *Dissertation*, Universität Würzburg, **1998**.
- [27] E. O. Fischer, W. Hafner, *Z. Naturforsch.* **1955**, 10b, 140.
- [28] P. Leoni, E. Grilli, M. Pasquali, M. Tomassini, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 1043.
- [29] S. A. Keppie, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc.* **1971**, 3216.
- [30] R. B. King, A. Fronzaglia, *Inorg. Chem.* **1966**, 5, 1837.
- [31] G. Becker, O. Mundt, M. Rössler, E. Schneider, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, 443, 92.
- [32] F. Pass, H. Schindlbauer, *Monatsh. Chem* **1959**, 90, 148.
- [33] L. Maier, *Helv. Chim. Acta* **1967**, 50, 1747.
- [34] H. Schindlbauer, *Chem. Ber.* **1967**, 100, 3432.
- [35] G. U. Spiegel, O. Stelzer, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 989.
- [36] H. Fritschke, U. Hassrodt, F. Korte, *Chem. Ber.* **1965**, 98, 1681.
- [37] persönliche Mitteilung von Dipl.-Chem. B. Klüpfel.
- [38] G. M. Sheldrick, SHELXS-97, *Acta Crystallogr.*, **1990**, A46, 467.
- [39] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Universität Göttingen, **1997**.

VIII. Ausklapptafel

Kapitel B

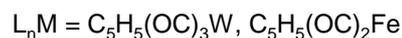
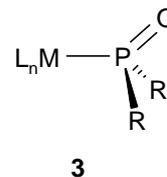
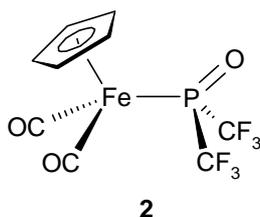
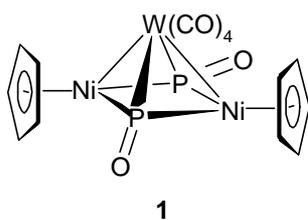
**Oxidation von sekundären Metallophosphanen des
Molybdäns und Wolframs mit Chalkogenen**

I. Kennntnisstand und Aufgabenstellung

Die metall-assistierte Oxygenierung von organischen Verbindungen gewinnt in der Synthesechemie immer größere Bedeutung, wobei inzwischen unterschiedlichste Reagentien Verwendung finden^[1-13]. Hervorhebung verdient in dieser Hinsicht vor allem das von *Herrmann* verwendete Reagens MeReO_3 ^[5] und die von *Sharpless*^[14] bzw. *Jacobsen*^[15] durchgeführte Epoxidierung von Olefinen mit Titan- oder Mn(salen)-Komplexen, die teilweise mit äußerst hoher Stereoselektivität verlaufen.

Studien zur Oxofunktionalisierung von Organo-Phosphor-Verbindungen fanden bislang wenig Beachtung, obwohl diese interessante Aspekte eröffnen könnten, da Ester und Thioester von Phospon- und Phosphorsäurederivaten, wie z.B. Parathion^[16], als Insektizide Verwendung finden oder auch pharmakologisch wirksam sind^[17]. Außerdem werden Phosphanoxide als Katalysatoren zur Darstellung von Biarylen und Arylaminen durch „cross-coupling“-Reaktionen von Arylhalogeniden und Arylboransäuren eingesetzt^[18]. Die metall-assistierte, kontrollierte Oxidation von Phosphanen könnte neue Routen zur Herstellung phosphororganischer Verbindungen der Koordinationszahl 3 und 4 eröffnen.

Dieses Kapitel befasst sich daher u.a. mit der selektiven Oxidation von Metallphosphanen. Voraussetzung hierfür ist eine stabile Metall-Phosphor-Bindung sowie die Verwendung eines milden und selektiven Oxidationsmittel. In der Literatur sind nur wenige Beispiele einer selektiven Oxidation von trivalentem Phosphor in der Ligandsphäre eines Übergangsmetalls bekannt. Zu erwähnen ist die Überführung des μ^3 -koordinierten Phosphors im quadratisch-pyramidalen $[(\text{OC})_4\text{W}](\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni})_2\text{P}_2$ mit Bis(trimethylsilyl)peroxid^[8] zum Phosphoryl-Komplex **1** und die Darstellung des Ferriophosphanoxids **2** aus dem entsprechenden Ferriophosphan mit Stickstoffmonoxid^[9]. Weiterhin gab es Untersuchungen zur Umwandlung tertiärer Ferrio- bzw. Wolframio-phosphane in die entsprechenden Phosphanoxide **3** mittels 1,1-Dimethyldioxiran^[20], das sich bereits bei der Überführung von Hydridosilanen in die entsprechenden Silanole^[21,22] als mildes und einfach dosierbares Oxidationsmittel erwiesen hat.



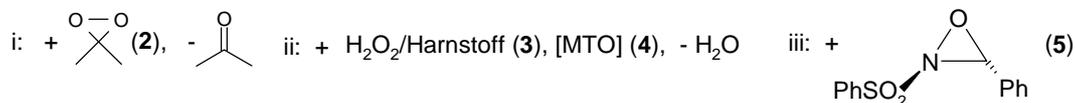
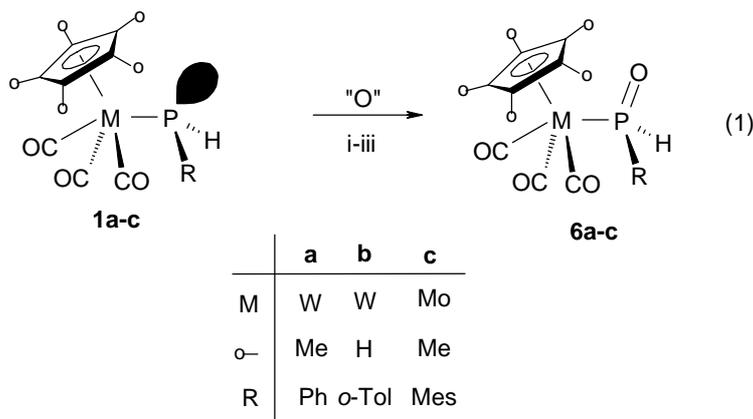
Im folgenden sollte der Versuch unternommen werden, nach gleichem Muster sekundäre Metallo-phosphane $L_nM-P(R)H$ zu oxidieren, wobei als Produkte Metall-Komplexe mit einer P-OH- oder (H)P(O)-Funktion denkbar sind.

Aufgrund der schweren Zugänglichkeit von 1,1-Dimethyldioxiran sollten auch andere Oxidationsmittel zum Einsatz kommen, wie z. B. Wasserstoffperoxid/Harnstoff-Addukt in Gegenwart von katalytischen Mengen Methyltrioxorhenium, das sich bereits für SiH/SiOH-Transformation an Metallo-silanen bewährt hat^[23]. Weiterhin sollten auch die schwereren Chalkogene Schwefel und Selen zur Oxidation der sekundären Metallo-phosphane Anwendung finden. Vor allem im Falle von Selen verspricht die NMR-Aktivität des Isotops ^{77}Se ($I = \frac{1}{2}$, natürliche Häufigkeit 7.58%) eine einfache Festlegung der Struktur der Metallo-selenophosphorane. Die chemische Reaktivität der Metallochalkogen-phosphorane sollte anhand einiger grundlegender Reaktionen erfaßt werden.

II. Neue Ergebnisse

II.1 Metallo-phosphanoxide $C_5R_5(OC)_3M-P(O)(R')H$ ($M = Mo, W; R = H, Me; R' = Ph, o-Tol, Mes$) (**6a-c**)

Metallo-phosphane des Typs $C_5H_5(OC)_3M-P(R)H$ ($M = Mo, W; R = Aryl$) (**1a-c**) lassen sich mittels 1,1-Dimethyldioxiran (**2**) im Falle von **1b** bzw. H_2O_2 /Harnstoff-Addukt (**3**) in Gegenwart von katalytischen Mengen Methyltrioxorhenium (MTO) (**4**) im Falle von **1a,c** in die korrespondierenden Metallo-phosphanoxide **6a-c** überführen. Bei dem Versuch, *trans*-2-Phenylsulfonyl-3-phenyloxaziridin (**5**) als Oxidans einzusetzen, resultiert aus **1b** nach 1 h bei Raumtemperatur zwar ebenfalls das gewünschte Phosphanoxid **6b**, allerdings erfolgt nur etwa 80%-iger Umsatz, was sich auch durch längere Reaktionszeiten (4 h) oder weitere Zugabe von **5** nicht verbessern lässt.



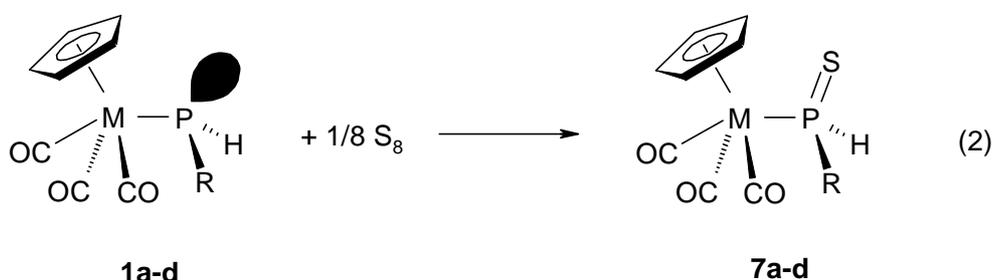
Die Metallo-phosphanoxide **6a-c** fallen in Ausbeuten von 67 - 81% als hellbeige mikrokristalline Feststoffe an, die in Toluol sowie Aceton und Dichlormethan gut löslich sind. Sie sind gegenüber weiterer Oxidation nahezu unempfindlich und können unter N_2 -Atmosphäre unbegrenzte Zeit gelagert werden.

Bei der Oxidation mit H_2O_2 /Harnstoff-Addukt empfiehlt sich eine heterogene Reaktionsführung in Toluol, um eine einfache Aufarbeitung zu gewährleisten und

während der Reaktion entstandenes Wasser nicht in Lösung zu bringen. Von der Verwendung von polareren Lösungsmitteln wie z. B. Aceton ist abzusehen, da in diesem Falle eine Reaktion des Metallo-phosphans **1** mit gebildetem Wasser eintritt (vgl. Kap. A). Dieses Problem tritt ebenfalls ein, wenn **6b** nach der 1,1-Dimethyldioxiranmethode^[21,24] dargestellt wird. Nur bei strikter Trocknung des Lösungsmittels und der Verwendung von frisch dargestelltem 1,1-Dimethyldioxiran kann die Bildung des Phosphanoxids Mes(H₂)P(O) vermieden werden, das in diesem Medium sofort unter Insertion eines Äquivalents Aceton zu Mes[C(CH₃)₂(OH)](H)P(O) reagiert.

II.2 Metallo-thiophosphorane C₅H₅(OC)₃M-P(S)(R)H (M = Mo, W; R = Ph, o-Tol, Mes)
(**7a-d**)

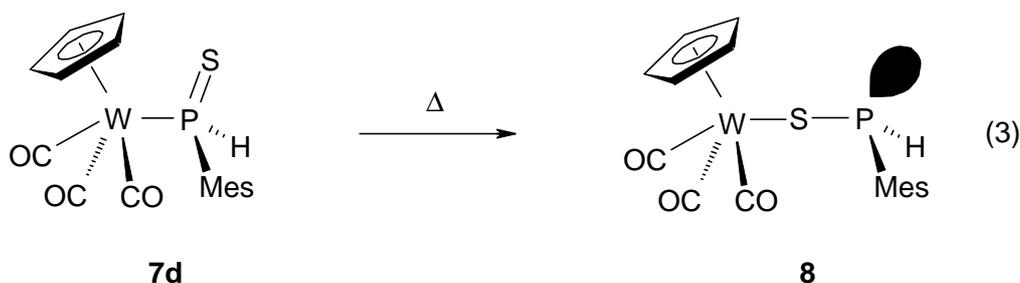
Auch Schwefel, eingesetzt in elementarer Form, reagiert bereitwillig mit den in Toluol gelösten Metallo-phosphanen **1a-d** innerhalb von 10 min bei Raumtemperatur zu den korrespondierenden Metallo-thiophosphoranen **7a-d**.



	a	b	c	d
M	W	W	Mo	W
R	Ph	o-Tol	Mes	Mes

7a-d fallen in Form von mikrokristallinen Feststoffen an, die eine gute Löslichkeit in aromatischen Lösungsmitteln wie z.B. Toluol zeigen. Der Übergang vom trivalenten zum pentavalenten Phosphor wird zum einen anhand der ¹J(PH)-Kopplung deutlich, die von etwa 200 Hz auf über 400 Hz anwächst, zum anderen anhand der ¹J(WP)-Kopplung, die sich von etwa 60 Hz auf 150 Hz vergrößert.

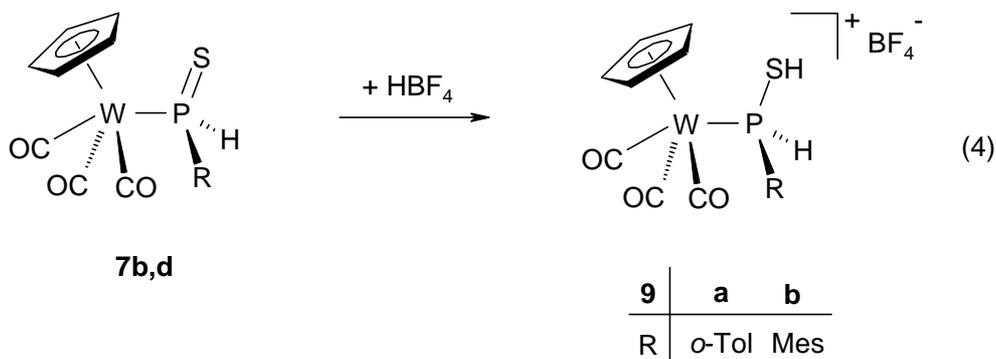
7d, das als leuchtend gelber Feststoff in einer Ausbeute von 91% isoliert wird, kann unter Schutzgasatmosphäre bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ über Monate unzersetzt gelagert werden. Bei Raumtemperatur erfolgt, auch im Festkörper, eine Umlagerung zum Thiophosphanyl-Komplex **8**, die in Lösung, selbst bei tiefen Temperaturen, beschleunigt abläuft.



Setzt man das kationische Metallo-pyridylium-phosphan $\{\text{C}_5\text{H}_5(\text{OC})_3\text{Mo}\{\text{P}[(\text{N-H})2\text{-Py}]\text{H}\}\}\text{BF}_4$ (**1e**) mit Schwefel um, beobachtet man nur eine unkontrollierte Reaktion zu mehreren Cyclopentadienyl- und Phosphor-haltigen Verbindungen ungeklärter Struktur.

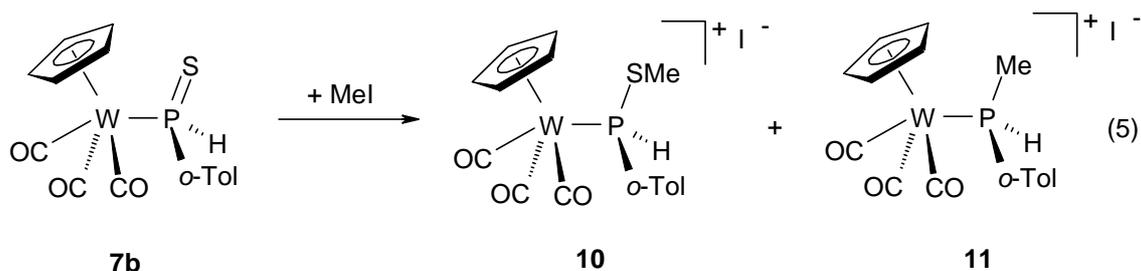
II.3 Reaktivität der Metallo-thiophosphorane $\text{C}_5\text{H}_5(\text{OC})_3\text{W-P(S)(R)H}$ ($R = o\text{-Tol}, \text{Mes}$) (**7b,d**)

Erwartungsgemäß lassen sich die Metallo-thiophosphorane **7**, wie am Beispiel von **7b,d** gezeigt, mit etherischer HBF_4 protonieren. Man gelangt zu den kationischen Mercaptophosphan-Komplexen **9a,b**, die in Ausbeuten von 71 – 85 % isoliert werden können.



9a,b sind in polaren Solventien, wie z.B. Aceton oder Dichlormethan gut löslich. Auch der aus dem ^{31}P -NMR-Spektrum ermittelte $^1J(\text{WP})$ -Wert von ca. 200 Hz korreliert gut mit den Werten für Sekundärphosphan-Komplexe (s. Kap. A).

Versetzt man **7b** in Toluol mit einem Äquivalent an Methyljodid, so erhält man den erwarteten *o*-Tolylphosphan-Komplex **10** in 75%-iger Ausbeute. Als Nebenprodukt wird bei dieser Umsetzung der Sekundärphosphan-Komplex **11**, das Methylierungsprodukt des Metallo-phosphans $\text{C}_5\text{H}_5(\text{OC})_3\text{W}-\text{P}(\text{o-Tol})\text{H}$ (**1b**), gebildet, was eine partielle Zersetzung des Metallo-thiophosphorans **7b** zu **1b** und Schwefel anzeigt. Wahrscheinlich begünstigt die im Vergleich zur HBF_4 -Reaktion benötigte, längere Methylierungszeit die Bildung des Metallo-phosphans **1b**, das gegenüber einer Quaternisierung zu **11** wesentlich reaktiver ist.

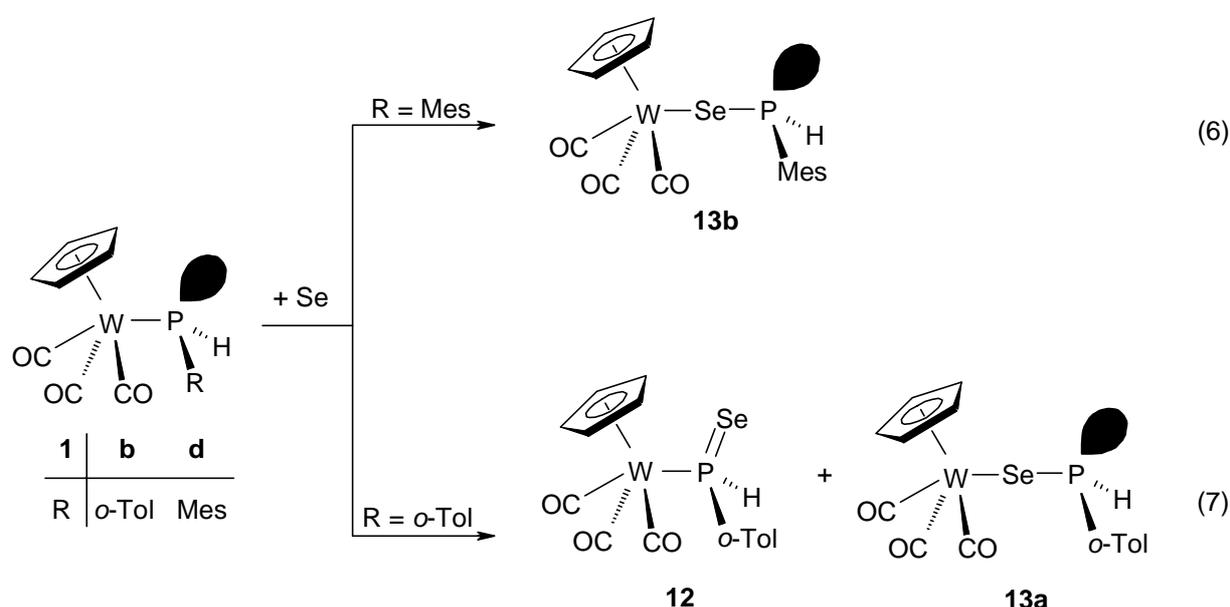


Die UV-Bestrahlung des Metallo-thiophosphorans **7d** ergibt nicht das erwartete Wolframa-Phosphacyclopropan $\text{C}_5\text{H}_5(\text{OC})_3\text{W}-\text{S}-\text{P}(\text{Mes})\text{H}$, das problemlos durch Addition von Schwefel an die $\text{W}=\text{P}$ -Doppelbindung des Phospheniumkomplexes $\text{C}_5\text{H}_5(\text{OC})_3\text{W}=\text{P}(\text{Mes})\text{H}$ zugänglich ist^[25], sondern als nachweisbare Produkte lediglich elementaren Schwefel und Mesitylphosphan. Im Vergleich zu Metallo-thiodiorgano-phosphoranen ergibt sich damit eine wesentlich höhere Zersetzungsneigung der P-H-funktionalisierten Vertreter **7** unter Abspaltung von Schwefel.

II.4 Oxidation der Metallo-phosphane $\text{C}_5\text{H}_5(\text{OC})_3\text{W}-\text{P}(\text{R})\text{H}$ ($\text{R} = \text{o-Tol}, \text{Mes}, \text{Ph}$) (**1b,d,f**) mit Selen

Elementares Selen, eingesetzt in Form der reaktiveren roten Modifikation, eignet sich ebenfalls zur Oxidation von Metallo-phosphanen, wie für den tertiären Vertreter

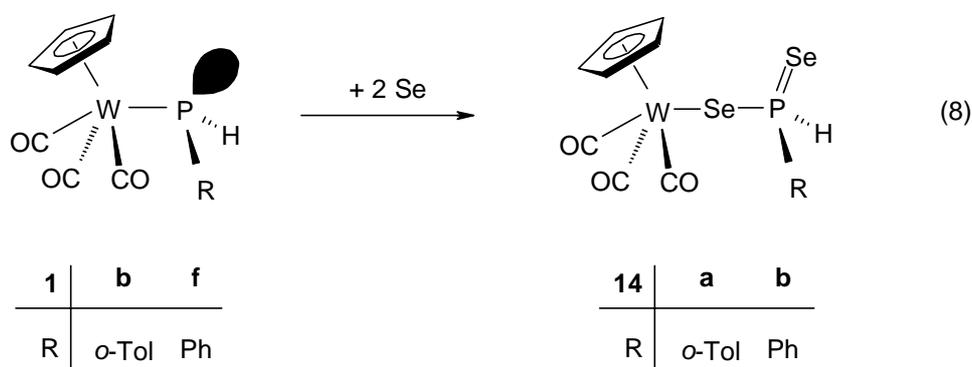
$C_5H_5(OC)_3W-PPh_2$ in vorangegangenen Arbeiten bereits gezeigt werden konnte^[26]. Für sekundäre Metallo-phosphane genügt zur analogen Selenierung bereits graues Selen. Allerdings erhält man im Falle des Mesityl-substituierten Vertreters **1d** nicht das korrespondierende Metallo-selenophosphoran $C_5H_5(OC)_3W-P(Se)(Mes)H$, sondern mit **13b** ausschließlich das Produkt einer Insertion des Selen in die W-P-Bindung. Die analoge Schwefelverbindung $C_5H_5(OC)_3W-S-P(Mes)H$ (**8**) war aus der Umlagerung des Mesityl-substituierten Metallo-thiophosphorans **7d** entstanden.



Im Falle des *o*-Tolylvertreter **1b** wird unter den Bedingungen der Bildung von **13b** das entsprechende Insertionsprodukt **13a** nur zu 22% gebildet. Als Hauptprodukt wird das Wolframio-selenophosphoran **12** isoliert. Diese Tatsache legt den Schluß nahe, daß die Selenierung am Phosphoratom unter Ausbildung einer P=Se-Einheit auch beim Mesitylvertreter **1d** eintritt, jedoch aufgrund des höheren Raumbedarfs des Organoliganden, rasche Umlagerung zum Selenophosphanyl-Komplex **13b** eintritt. Auch längere Reaktionszeiten oder Temperaturerhöhung führen bei Einsatz von einem Äquivalent Selen zu keiner einheitlichen Produktbildung, da im Falle der Umsetzung von **1b** Disproportionierung zum Metallo-selenophosphoran $C_5H_5(OC)_3W-Se-P(Se)(o-Tol)H$ (**14a**) und freiem *o*-Tolylphosphan eintritt. Über den Verbleib des hierbei freigesetzten Metallfragments sowie die Herkunft des

zusätzlichen Wasserstoffatoms des freien Phosphans können zur Zeit keine genauen Angaben gemacht werden¹.

14a lässt sich gezielt durch Umsetzung des stabilen Metallo-phosphans **1b** mit grauem Selen im Verhältnis 1:2 herstellen. **14a** fällt als roter mikrokristalliner Feststoff in 75%-iger Ausbeute an und kann bei tiefen Temperaturen einige Tage gelagert werden. Danach wird Abscheidung von rotem Selen beobachtet, ein Prozess, der in Lösung beschleunigt abläuft.



Besonders problematisch gestaltet sich die Selenierung des Wolframio-phenylphosphans **1f**, dessen geringe thermische Stabilität eine *in situ*-Generierung erfordert. In Gegenwart von zwei Äquivalenten Selen tritt eine eindeutige Reaktion gemäß Gl. (8) zu **14b** ein, das als gelber, mikrokristalliner Feststoff in einer Ausbeute von 69% isoliert werden kann. **14b** zersetzt sich allerdings bereits nach kurzer Zeit, sowohl in Lösung als auch in Substanz, zu elementarem Selen, Diphosphan H(Ph)P-P(Ph)H (**15a**), dem dimeren Wolframkomplex C₅H₅(OC)₃W-W(CO)₃C₅H₅ (**16**) und weiteren nicht identifizierten Produkten.

Die Umsetzung von C₅H₅(OC)₃W-P(Mes)H (**1d**) mit einem Äquivalent Tellur führt bereits nach wenigen Minuten zur Bildung des Diphosphans H(Mes)P-P(Mes)H (**15b**). Der Verbleib des Metallfragments ist ungeklärt.

¹ Der korrespondierende Mesitylvertreter C₅H₅(OC)₃W-Se-P(Se)(Mes)H konnte durch Umsetzung von C₅H₅(OC)₃W-P(Mes)H (**1d**) mit zwei Äquivalenten Selen in reiner Form dargestellt werden^[27].

III. Spektroskopische Daten

$C_5R_5(OC)_3M-P(X)(R')H$ ($M = Mo, W$; $R = H, Me$; $R' = Ph, o-Tol, Mes$; $X = O, S, Se$)
(**6a-c, 7a-d, 12**)

Die 1H -NMR-Spektren von **6a,c** weisen jeweils ein Signal bei 2.20 bzw. 2.04 ppm für den C_5Me_5 -Liganden auf, das im Falle von **6a** mit einer $^4J(HCCWP)$ -Kopplung von 0.8 Hz zu einem Dublett aufspaltet. Die Cyclopentadienylprotonen von **6b** und **7a-d** treten bei 5.65 bis 5.81 ppm als Singulettssignale in Resonanz. Der P-H-gebundene Wasserstoff erscheint in Form eines Dubletts zwischen 7.03 und 8.91 ppm und weist charakteristisch große $^1J(PH)$ -Kopplungskonstanten von 381.8 bis 494.6 Hz auf.

In den ^{13}C -NMR-Spektren finden sich im Bereich von 213.58 bis 235.93 ppm ein Singulett- bzw. ein Dublettsignal mit einer kleinen $^2J(PWC)$ -Kopplung von bis zu 4.8 Hz für den *trans*-Carbonylliganden und zwei Dublettsignale für die diastereotopen *cis*-Carbonylliganden mit einer $^2J(PWC)$ -Kopplung von 20.0 bis 21.7 Hz. Die chemischen Verschiebungen der aromatischen Liganden am Phosphor finden sich gegenüber den Metallo-phosphanen kaum verändert. Eine Ausnahme bildet lediglich das *ipso*-Kohlenstoffatom, das um etwa 10 ppm im Falle der Oxyphosphorane **6a-c** bzw. 15 ppm im Falle der Thiophosphorane **7a-d** zu tiefem Feld verschoben ist (127.75 bis 139.31 ppm) und eine $^1J(PC)$ -Kopplung von 49.8 bis 54.2 Hz aufweist.

Die ^{31}P -NMR-Spektren zeigen ein Singulettssignal bei 48.62 bis -76.35 ppm, die $^1J(PW)$ -Kopplung der Wolframvertreter **6a,b, 7a,b,d** und **12** beträgt 139.7 bis 159.2 Hz. Für die Metallo-oxyphosphorane ergibt sich somit eine Verschiebung zu tiefem Feld von ca. 150 ppm gegenüber den korrespondierenden Metallo-phosphanen, für die Thiophosphorane von ca. 100 ppm. Für das Selenophosphoran **12**, das eine $^1J(SeP)$ -Kopplung von 708.2 Hz zeigt, fällt dieser Unterschied mit 60 ppm noch geringer aus.

Die IR-Lösungsspektren weisen die $\nu(CO)_{sym}$ -Bande zwischen 2007 und 2043 cm^{-1} , und die $\nu(CO)_{asym}$ -Bande zwischen 1927 und 1957 cm^{-1} auf. Die $\nu(P-H)$ -Bande tritt zwischen 2321 und 2339 cm^{-1} auf.

$\{C_5H_5(OC)_3W[P(R)(H)R']\}BF_4$ ($R = o\text{-Tol, Mes}$; $R' = SH, SMe, Me$) (**9a,b,10,11**)

Die $^1H\text{-NMR-Spektren}$ von **9a,b** weisen ein mit $^3J(PWCH) = 0.9/1.1$ Hz aufgespaltenes Dublettsignal für die Cyclopentadienylprotonen auf, für **10,11** erhält man ein Singulettsignal zwischen 5.99 und 6.11 ppm. Der P-gebundene Wasserstoff zeigt die für tetravalenten Phosphor charakteristische $^1J(PH)$ -Kopplung von 416.0 bis 440.1 Hz und tritt zwischen 7.38 und 8.86 ppm in Resonanz. Während das Proton der Thiolgruppe von **9a,b** als Dublett [$^2J(PSH) = 1.1$ bzw. 1.3 Hz] bei 5.92 ppm zu beobachten ist, erscheinen die Methylgruppen in **10** und **11** bei 2.23 bzw. 2.13 ppm [$^3J(PSCH) = 15.9$ bzw. $^2J(PCH) = 11.2$ Hz].

Aufgrund der geringen Stabilität der *o*-Tolyl-Vertreter **9a,10** und **11** konnte nur vom Mesitylphosphan-Komplex **9b** ein $^{13}C\text{-NMR-Spektrum}$ vermessen werden, das den Kohlenstoff der *trans*-Carbonyl-Gruppe als Dublett bei 213.01 ppm mit einer $^2J(PWC)$ -Kopplung von 3.2 Hz zeigt. Obwohl für die diastereotopen *cis*-CO-Einheiten zwei getrennte Signale zu erwarten sind, findet sich nur ein Signal mit einer $^2J(PWC)$ -Kopplung von 24.8 Hz.

Die Phosphorresonanzen erscheinen im $^{31}P\text{-NMR-Spektrum}$ zwischen -65.30 und -24.99 ppm, die $^1J(PW)$ -Kopplung beträgt 189.8 bis 198.0 Hz. Die Resonanz der SH- bzw. SMe-substituierten Phosphankomplexe **9a,b** und **10** ist im Vergleich zu den korrespondierenden Primärphosphankomplexen um etwa 60 ppm tieffeldverschoben, während die P-methylierte Verbindung **11** um 30 ppm tieffeldverschoben ist, was gut mit den Werten für die entsprechenden Mesitylphosphan-Komplexe korreliert.

Die **IR-Lösungsspektren** zeigen die $\nu(CO)_{sym}$ -Bande bei 2053 bis 2059 cm^{-1} , die $\nu(CO)_{asym}$ -Bande bei 1962 bis 1971 cm^{-1} , wobei letztere eine stärkere Intensität aufweist. Zudem lässt sich zwischen 2304 und 2346 cm^{-1} die $\nu(PH)$ -Bande mit sehr schwacher Intensität beobachten.

$C_5H_5(OC)_3W\text{-Se-P}(R)H$ ($R = o\text{-Tol, Mes}$) (**13a,b**), $C_5H_5(OC)_3W\text{-Se}^1\text{-P}(\text{Se}^2)(R)H$ ($R = o\text{-Tol, Ph}$) (**14a,b**)

In den $^1H\text{-NMR-Spektren}$ erscheinen die Signale der Cyclopentadienylwasserstoffatome als Singulett zwischen 5.68 und 5.84 ppm. Der P-gebundene Wasserstoff liefert ein Dublettsignal mit einer $^1J(PH)$ -Kopplung von 210.3 bzw. 194.3 Hz für **13a,b**

und 473.5 bzw. 470.1 Hz für **14a,b** bei 5.59 bis 5.02 ppm bzw. 7.43 bis 7.55 ppm. Das ^{13}C -NMR-Spektrum von **14a** weist eine Resonanz bei 222.70 ppm mit einer $^2J(\text{PWC})$ -Kopplung von 1.1 Hz für das *trans*-Carbonyl-Kohlenstoffatom sowie zwei Dublettsignale mit einer $^2J(\text{PWC})$ -Kopplung von 12.1 bzw. 10.1 Hz für die *cis*-Carbonyl-Kohlenstoffatome auf. Diese im Vergleich zu Komplexen mit direkter Wolfram-Phosphor-Bindung kleinen Werte bestätigen die für **14a** formulierte WSeP-Bindungsanordnung.

Die ^{31}P -NMR-Spektren zeigen ein Singulettsignal im Bereich von -16.41 bis -76.35 ppm mit einer $^2J(\text{WSeP})$ -Kopplung von etwa 10 Hz. Sie ist im Falle von **14b** aufgrund der hohen Signalbreite nicht aufgelöst und nur als Schulter des Hauptsignals zu erkennen. Zusätzlich findet sich die $^1J(\text{SeP})$ -Kopplung von ca. 200 Hz für **13a,b** und 400 Hz für **14a,b**. Letztere zeigen zusätzlich die $^1J(\text{SeP})$ -Kopplung von ca. 700 Hz für die P=Se-Funktion.

Die IR-Lösungsspektren weisen das typische Bandenmuster für $\text{C}_5\text{H}_5(\text{OC})_3\text{M}$ -Systeme auf mit $\nu(\text{CO})_{\text{sym}}$ -Banden bei 2008 bzw. 2003 cm^{-1} für **13a,b** und 2031 bzw. 2021 cm^{-1} für **14a,b**. Die $\nu(\text{CO})_{\text{asym}}$ -Bande findet sich bei 1943 bzw. 1936 cm^{-1} (**13a,b**) und 1936 bzw. 1940 cm^{-1} (**14a,b**).

*C*₅Me₅(OC)₃W-P(O)(Ph)H (**6a**)

^1H -NMR ([D]₆-Aceton, 300.4 MHz): δ = 8.45 [d, $^1J(\text{PH})$ = 384.4 Hz, 1 H, HP], 7.72-7.16 (m, 5 H, H₅C₆), 2.20 ppm [d, $^4J(\text{PCCCH})$ = 0.8 Hz, 15 H, (H₃C)₅C₅].

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ([D]₆-Aceton, 75.5 MHz): δ = 227.23 (s, *trans*-CO), 224.50 [d, $^2J(\text{PWC})$ = 20.4 Hz, *cis*-CO], 223.81 [d, $^2J(\text{PWC})$ = 20.0 Hz, *cis*-CO], 130.91 [d, $^4J(\text{PCCCC})$ = 2.4 Hz, *p*-C], 129.71 [d, $^2J(\text{PCC})$ = 10.0 Hz, *o*-C], 128.70 [d, $^3J(\text{PCCC})$ = 11.0 Hz, *m*-C], 127.75 [d, $^1J(\text{PC})$ = 49.8 Hz, *i*-C], 106.23 [s, C₅(CH₃)₅], 10.13 ppm [s, (H₃C)₅C₅].

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ([D]₆-Aceton, 121.5 MHz)²: δ = 48.62 ppm (s, br).

IR (CH₂Cl₂): $\nu(\text{PH})$ = 2321 (w); $\nu(\text{CO})$ = 2007 (s), 1927 (vs) cm^{-1} .

² Die Wolframsatelliten konnten aufgrund des breiten Signals nicht aufgelöst werden.

C₅H₅(OC)₃W-P(O)(o-Tol)(H) (6b)

¹H-NMR (CD₃CN, 300.4 MHz): δ = 8.91 [d, ¹J(PH) = 406.6 Hz, 1 H, HP], 7.64-7.16 (m, 4 H, H₄C₆), 5.74 (s, 5 H, H₅C₅), 2.45 ppm (s, 3 H, CH₃).

³¹P{¹H}-NMR (CD₃CN, 121.5 MHz): δ = 33.41 ppm [s, ¹J(WP) = 159.2 Hz].

IR (CH₂Cl₂): ν(PH) = 2339 (w); ν(CO) = 2031 (s), 1938 (vs) cm⁻¹.

C₅Me₅(OC)₃Mo-P(O)(Mes)H (6c)

¹H-NMR (CDCl₃, 300.4 MHz): δ = 8.66 [d, ¹J(PH) = 381.8 Hz, 1 H, PH], 6.76 [d, ⁴J(PCCCH) = 3.1 Hz, 2 H, *m*-H], 2.37 (s, 6 H, *o*-CH₃), 2.34 (s, 3 H, *p*-CH₃), 2.04 ppm [s, 15 H, (H₃C)₅C₅].

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 75.5 MHz): δ = 232.60 (s, *trans*-CO), 230.39 [d, ²J(PWC) = 21.7 Hz, *cis*-CO], 230.11 [d, ²J(PWC) = 21.7 Hz, *cis*-CO], 140.78 (s, *p*-C), 138.22 [d, ²J(PCC) = 8.4 Hz, *o*-C], 137.94 [d, ²J(PCC) = 7.8 Hz, *o*-C], 132.65 [d, ¹J(PC) = 42.4 Hz, *i*-C], 129.78 [d, ³J(PCCC) = 8.3 Hz, *m*-C], 129.72 [d, ³J(PCCC) = 8.2 Hz, *m*-C], 106.44 [s, C₅(CH₃)₅], 21.61 [d, ³J(PCCC) = 6.6 Hz, *o*-CH₃], 21.00 (s, *p*-CH₃), 10.41 ppm [d, ²J(PWC) = 7.9 Hz, (H₃C)₅C₅].

³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃, 121.5 MHz): δ = 61.86 ppm [s, br, ¹J(PW) = 148.4 Hz].

IR (Petrolether 30-50): ν(PH) = 2330 (w); ν(CO) = 2015 (s), 1932 (vs); ν(P=O) = 1380 cm⁻¹.

C₅H₅(OC)₃W-P(S)(Ph)H (7a)

¹H-NMR (CD₃CN, 300.4 MHz): δ = 7.72 [d, ¹J(PH) = 412.8 Hz, 1 H, HP], 7.52-7.29 (m, 5 H, H₅C₆), 5.73 ppm [d, ³J(PWCH) = 0.9 Hz, 5 H, H₅C₅].

¹³C{¹H}-NMR (CD₃CN, 75.5 MHz): δ = 221.29 [d, ²J(PWC) = 4.8 Hz, *trans*-CO], 217.69 [d, ²J(PWC) = 22.1 Hz, *cis*-CO], 217.33 [d, ²J(PWC) = 23.5 Hz, *cis*-CO], 138.62 [d, ¹J(PC) = 51.7 Hz, *i*-C], 131.07 [d, ⁴J(PCCCC) = 3.1 Hz, *p*-C], 130.45 [d, ²J(PCC) = 10.3 Hz, *o*-C], 129.06 [d, ³J(PCCC) = 11.4 Hz, *m*-C], 96.22 ppm [d, ²J(PWC) = 0.7 Hz, C₅H₅].

³¹P{¹H}-NMR (CD₃CN, 121.5 MHz): δ = -19.15 ppm [s, ¹J(WP) = 139.7 Hz].

IR (CH₂Cl₂): ν(PH) = 2338 (w); ν(CO) = 2033 (s), 1939 (vs) cm⁻¹.

$C_5H_5(OC)_3W-P(S)(o-Tol)H$ (**7b**)

1H -NMR (CD₃CN, 300.4 MHz): δ = 7.95 (d, 1 H, HP)³, 7.30-7.18 (m, 4 H, H₄C₆), 5.80 [d, 3J (PWCH) = 0.7 Hz, 5 H, H₅C₅], 2.57 ppm (s, 3 H, CH₃).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (CD₃CN, 75.5 MHz): δ = 221.63 [d, 2J (PWC) = 4.5 Hz, *trans*-CO], 218.16 [d, 2J (PWC) = 22.0 Hz, *cis*-CO], 215.38 [d, 2J (PWC) = 22.0 Hz, *cis*-CO], 139.31 [d, 1J (PC) = 49.6 Hz, *i*-C], 139.30 [d, 2J (PCC) = 5.6 Hz, *o*-CCH₃], 132.77 [d, 3J (PCCC) = 15.2 Hz, *m*-C], 131.44 [d, 2J (PCC) = 7.9 Hz, *o*-C], 131.02 [d, 4J (PCCCC) = 3.1 Hz, *p*-C], 127.28 [d, 3J (PCCC) = 12.8 Hz, *m*-C], 96.46 [d, 2J (PWC) = 0.7 Hz, C₅H₅], 20.71 ppm [d, 3J (PCCC) = 6.5 Hz, CH₃].

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (CD₃CN, 121.5 MHz): δ = -31.82 ppm [s, 1J (WP) = 144.6 Hz].

IR (CH₂Cl₂): ν (PH) = 2339 (w); ν (CO) = 2034 (s), 1943 (vs) cm⁻¹.

$C_5H_5(OC)_3Mo-P(S)(Mes)H$ (**7c**)

1H -NMR (CD₃CN, 300.4 MHz): δ = 8.64 [d, 1J (PH) = 494.6 Hz, 1 H, HP], 6.91 [d, 4J (PCCCH) = 4.6 Hz, 2 H, *m*-C], 5.81 (s, 5 H, H₅C₅), 2.63 (s, 3 H, *p*-CH₃), 2.25 ppm (s, 6 H, *o*-CH₃).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (CD₃CN, 75.5 MHz): δ = 235.93 (s, *trans*-CO), 225.71 [d, 2J (PMoC) = 10.6 Hz, *cis*-CO], 224.98 [d, 2J (PMoC) = 9.0 Hz, *cis*-CO], 141.90 [d, 4J (PCCCC) = 2.4 Hz, *p*-C], 140.95 [d, 2J (PCC) = 11.4 Hz, *o*-C], 135.42 [d, 1J (PC) = 54.2 Hz, *i*-C], 131.04 [d, 3J (PCCC) = 9.7 Hz, *m*-C], 96.15 (s, C₅H₅), 21.43 [d, 3J (PCCC) = 9.3 Hz, *o*-CH₃], 20.65 ppm (s, *p*-CH₃).

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (CD₃CN, 121.5 MHz): δ = 30.81 ppm (s).

IR (CH₂Cl₂): ν (PH) = 2338 (w); ν (CO) = 2043 (s), 1957 (vs), 1913 (s) cm⁻¹.

³ Die 1J (PH)-Kopplung konnte nicht bestimmt werden, da ein Teil des Signals mit dem Peak des Aromaten zusammenfällt.

$C_5H_5(OC)_3W-P(S)(Mes)H$ (**7d**)

1H -NMR ($CDCl_3$, 300.4 MHz): δ = 8.16 [d, $^1J(PH)$ = 413.2 Hz, 1 H, HP], 6.80 (s, br, 1 H, *m*-H), 6.73 (s, br, 1 H, *m*-H), 5.67 (s, 5 H, C_5H_5), 2.69 (s, 3 H, *o*-CH₃), 2.28 (s, 3 H, *o*-CH₃), 2.20 ppm (s, 3 H, *p*-CH₃).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$, 75.5 MHz): δ = 219.88 [d, $^2J(PWC)$ = 4.1 Hz, *trans*-CO], 216.50 [d, $^2J(PWC)$ = 21.7 Hz, *cis*-CO], 213.58 [d, $^2J(PWC)$ = 21.7 Hz, *cis*-CO], 139.82 [d, $^4J(PCCCC)$ = 2.8 Hz, *p*-C], 136.12-136.09 (m, *o*-C), 131.73 [d, $^1J(PC)$ = 48.5 Hz, *i*-C], 129.19-128.99 (m, *m*-C), 95.62 [d, $^2J(PWC)$ = 0.8 Hz, C_5H_5], 22.27 (s, br, *o*-CH₃), 22.16 (s, br, *o*-CH₃), 20.94 ppm [d, $^5J(PCCCCC)$ = 1.4 Hz, *p*-CH₃].

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$, 121.5 MHz): δ = -53.36 ppm [s, $^1J(WP)$ = 143.4 Hz].

IR (CH_2Cl_2): $\nu(PH)$ = 2337 (w); $\nu(CO)$ = 2033 (s), 1942 (vs) cm^{-1} .

 $\{C_5H_5(OC)_3W[P(o-Tol)(H)SH]\}BF_4$ (**9a**)

1H -NMR (CD_3CN , 300.4 MHz): δ = 7.93 [d, $^1J(PH)$ = 435.0 Hz, 1 H, PH], 7.69-7.37 (m, 4 H, H_4C_6), 5.99 [d, $^3J(PWCH)$ = 1.1 Hz, 5 H, C_5H_5], 5.92 [d, $^2J(PSH)$ = 1.3 Hz, 1 H, SH], 2.57 ppm (s, 3 H, CH₃).

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (CD_3CN , 121.5 MHz): δ = -36.64 ppm [s, $^1J(WP)$ = 196.8 Hz].

IR (CH_2Cl_2): $\nu(PH)$ = 2317 (w); $\nu(CO)$ = 2059 (s), 2034 (vs), 1962 (vs) cm^{-1} .

 $\{C_5H_5(OC)_3W[P(Mes)(H)SH]\}BF_4$ (**9b**)

1H -NMR ($CDCl_3$, 300.4 MHz): δ = 8.30 [d, $^1J(PH)$ = 425.5 Hz, 1 H, HP], 7.07 (s, br, 2 H, *m*-H), 5.99 [d, $^3J(PWCH)$ = 0.9 Hz, 5 H, C_5H_5], 5.92 [d, $^2J(PSH)$ = 1.1 Hz, 1 H, HS], 2.57 (s, 3 H, *o*-CH₃), 2.49 (s, 3 H, *o*-CH₃), 2.33 ppm (s, 3 H, *p*-CH₃).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$, 75.5 MHz): δ = 213.01 [d, $^2J(PWC)$ = 3.2 Hz, *trans*-CO], 212.46 [d, $^2J(PWC)$ = 24.8 Hz, *cis*-CO], 143.27 [d, $^4J(PCCCC)$ = 2.7 Hz, *p*-C], 141.58 [d, $^2J(PCC)$ = 8.6 Hz, *o*-C], 131.02 [d, $^3J(PCCC)$ = 11.0 Hz, *m*-C], 122.73 [d, $^1J(PC)$ = 39.4 Hz, *i*-C], 93.94 [d, $^2J(PWC)$ = 1.1 Hz, C_5H_5], 21.35 [d, $^3J(PCCC)$ = 10.0 Hz, *o*-CH₃], 20.68 ppm [d, $^5J(PCCCCC)$ = 1.4 Hz, *p*-CH₃].

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$, 121.5 MHz): δ = -62.38 ppm [s, $^1J(WP)$ = 198.0 Hz].

IR (CH_2Cl_2): $\nu(PH)$ = 2346 (w); $\nu(CO)$ = 2056 (s), 1967 (vs) cm^{-1} .

$\{C_5H_5(OC)_3W[P(o-Tol)(SMe)H]\}$ (10)

1H -NMR (CD_3CN , 300.4 MHz): $\delta = 8.86$ [d, $^1J(PH) = 440.1$ Hz, 1 H, HP], 7.61-7.13 (m, 4 H, H_4C_6), 6.11 (s, 5 H, H_5C_5), 2.55 (s, 3 H, σ - CH_3), 2.23 ppm [d, $^3J(PSCH) = 11.2$ Hz, 3 H, CH_3].

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (CD_3CN , 121.5 MHz)⁴: $\delta = -24.93$ ppm (s, br).

IR (CH_2Cl_2): $\nu(PH) = 2304$ (w); $\nu(CO) = 2053$ (s), 1966 (vs) cm^{-1} .

$\{C_5H_5(OC)_3W[P(o-Tol)(Me)H]\}$ (11)

1H -NMR (CD_3CN , 300.4 MHz): $\delta = 7.38$ [dq, $^1J(PH) = 416.0$ Hz, $^3J(HCPH) = 6.0$ Hz, 1 H, HP], 7.61-7.13 (m, 4 H, H_4C_6), 6.02 (s, 5 H, H_5C_5), 2.52 (s, 3 H, σ - CH_3), 2.13 ppm [dd, $^2J(PCH) = 15.9$ Hz, $^3J(HPCH) = 6.0$ Hz, 3 H, CH_3].

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (CD_3CN , 121.5 MHz): $\delta = -65.30$ ppm [s, $^1J(PW) = 179.8$ Hz].

IR (CH_2Cl_2): $\nu(PH) = 2310$ (w); $\nu(CO) = 2055$ (s), 1971 (vs) cm^{-1} .

$C_5H_5(OC)_3W-P(Se)(o-Tol)H$ (12)

1H -NMR (CD_3CN , 300.4 MHz): $\delta = 7.63$ -7.18 (m, 4 H, H_4C_6), 7.03 [d, $^1J(PH) = 395.2$ Hz, 1 H, HP], 5.65 (s, 5 H, H_5C_5), 2.31 ppm (s, 3 H, CH_3).

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (CD_3CN , 121.5 MHz): $\delta = -76.35$ ppm [s, $^1J(SeP) = 708.2$ Hz, $^1J(WP) = 144.6$ Hz].

IR (Toluol): $\nu(PH) = 2337$ (w); $\nu(CO) = 2027$ (s), 1943 (vs) cm^{-1} .

$C_5H_5(OC)_3W-Se-P(o-Tol)H$ (13a)

1H -NMR (CD_3CN , 300.4 MHz): $\delta = 7.63$ -7.18 (m, 4 H, H_4C_6), 5.84 (s, 5 H, H_5C_5), 5.59 [d, $^1J(PH) = 210.3$ Hz, 1 H, HP], 2.58 ppm (s, 3 H, CH_3).

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (CD_3CN , 121.5 MHz): $\delta = -47.27$ ppm [s, $^1J(SeP) = 228.4$ Hz, $^2J(WSeP) = 11.3$ Hz].

IR (Toluol): $\nu(PH) = 2337$ (w); $\nu(CO) = 2008$ (s), 1936 (vs) cm^{-1} .

⁴ Die Wolframsatelliten konnten aufgrund des breiten Signals nicht aufgelöst werden.

$C_5H_5(OC)_3W-Se-P(Mes)H$ (**13b**)

1H -NMR (CD_3CN , 300.4 MHz): δ = 6.90 (s, 2 H, *m*-H), 5.68 (s, 5 H, H_5C_5), 5.02 [d, $^1J(PH)$ = 194.3 Hz, 1 H, HP], 2.25 (s, 6 H, *o*- CH_3), 2.18 ppm (s, 3 H, *p*- CH_3).

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (CD_3CN , 121.5 MHz): δ = -69.12 ppm [s, $^1J(SeP)$ = 155.5 Hz, $^2J(WSeP)$ = 9.7 Hz].

IR (Toluol): $\nu(PH)$ = 2338 (w); $\nu(CO)$ = 2003 (s), 1940 (vs) cm^{-1} .

 $C_5H_5(OC)_3W-Se^1-P(Se^2)(o-Tol)H$ (**14a**)

1H -NMR (CD_3CN , 300.4 MHz): δ = 7.55 [d, $^1J(PH)$ = 473.5 Hz, 1 H, HP], 7.40-7.16 (m, 4 H, H_4C_6), 5.83 (s, 5 H, H_5C_5), 2.66 ppm (s, 3 H, CH_3).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (CD_3CN , 75.5 MHz): δ = 222.70 [d, $^3J(PSeWC)$ = 1.1 Hz, *trans*-CO], 215.25 [d, $^3J(PSeWC)$ = 12.1 Hz, *cis*-CO], 214.22 [d, $^3J(PSeWC)$ = 10.1 Hz, *cis*-CO], 140.49 [d, $^2J(PCC)$ = 8.6 Hz, *o*- CCH_3], 132.96 [d, $^4J(PCCCC)$ = 3.1 Hz, *p*-C], 132.47 [d, $^2J(PCC)$ = 5.5 Hz, *o*-C], 132.30 [d, $^3J(PCCC)$ = 10.0 Hz, *m*-C], 130.97 [d, $^1J(PC)$ = 61.2 Hz, *i*-C], 127.24 [d, $^3J(PCCC)$ = 13.8 Hz, *m*-C], 94.58 (s, C_5H_5), 19.96 ppm [d, $^3J(PCCC)$ = 7.2 Hz, CH_3].

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (CD_3CN , 121.5 MHz): δ = -16.41 ppm [s, $^1J(Se^2P)$ = 749.7 Hz, $^1J(Se^1P)$ = 418.0 Hz, $^2J(WSe^1P)$ = 10.9 Hz].

$^{77}Se\{^1H\}$ -NMR (CD_3CN , 76.3 MHz): δ = -301.3 [d, $^1J(PSe^1)$ = 435.0 Hz], -20.2 ppm [d, $^1J(PSe^2)$ = 742.3 Hz].

IR (Toluol): $\nu(PH)$ = 2334 (w); $\nu(CO)$ = 2031 (s), 1936 (vs) cm^{-1} .

 $C_5H_5(OC)_3W-Se^1-P(Se^2)(Ph)H$ (**14b**)

1H -NMR (CD_3CN , 300.4 MHz): δ = 7.43 [d, $^1J(PH)$ = 470.1 Hz, 1 H, HP], 7.36-7.14 (m, 5 H, H_5C_6), 5.82 ppm (s, 5 H, H_5C_5).

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (CD_3CN , 121.5 MHz): δ = 2.11 ppm [s, $^1J(Se^2P)$ = 623.3 Hz, $^1J(Se^1P)$ = 411.9 Hz].

IR (CH_3CN): $\nu(PH)$ = 2338 (w); $\nu(CO)$ = 2021 (s), 1940 (vs) cm^{-1} .

IV. Experimenteller Teil

Alle Arbeitsvorgänge wurden unter einer Schutzgasatmosphäre von gereinigtem und getrocknetem Stickstoff durchgeführt. Die verwendeten Glasgeräte wurden zuvor im Ölpumpenvakuum ausgeheizt und mehrmals mit Stickstoff geflutet. Die eingesetzten Lösungsmittel wurden zur Trocknung über LiAlH_4 [Diethylether, *n*-Pentan, Petrolether (30-50)], Na/K-Legierung (Toluol), P_2O_5 (Dichlormethan) oder CaSO_4 (Aceton) refluxiert, abdestilliert und mit Stickstoff gesättigt.

Folgende Ausgangsmaterialien wurden nach Literaturangaben dargestellt: $\text{C}_5\text{Me}_5(\text{OC})_3\text{W-P(Ph)H}^{[28]}$, $\text{C}_5\text{Me}_5(\text{OC})_3\text{Mo-P(Mes)H}^{[28]}$, $\text{C}_5\text{H}_5(\text{OC})_3\text{W-P(Mes)H}^{[28]}$, 1,1-Dimethyldioxiran^[29].

Alle weiteren Reagenzien wurden käuflich erworben und ohne weitere Reinigung verwendet mit Ausnahme von Triethylamin, das über KOH destilliert wurde.

1. [Tricarbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)wolframio](phenyl)phosphanoxid (**6a**)

35 mg (0.37 mmol) Wasserstoffperoxid/Harnstoff-Addukt und 3 mg (0.01 mmol) Methyltrioxorhenium werden in einer Lösung von 188 mg (0.37 mmol) $\text{C}_5\text{Me}_5(\text{OC})_3\text{W-P(Ph)H}$ (**1a**) in 10 ml Toluol suspendiert und 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Unlösliches wird abfiltriert und das Filtrat im Vakuum auf 2 ml eingeeengt. **6a** wird mit 5 ml *n*-Pentan gefällt, abgetrennt, dreimal mit je 5 ml *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. – Ausb.: 157 mg (80%). – Hellbraunes mikrokristallines Pulver. – Schmp.: 70 °C (Zers.).

$\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{PW}$ (528.20)

Ber.: C 43.20, H 4.01

Gef.: C 41.88, H 4.17

2. [Tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)wolframio](*o*-tolyl)phosphanoxid (**6b**)

a) Eine Lösung aus 162 mg (0.36 mmol) $\text{C}_5\text{H}_5(\text{OC})_3\text{W-P}(o\text{-Tol})\text{H}$ (**1b**) in 5 ml Aceton wird bei -78 °C mit 3.9 ml (0.36 mmol) einer 0.09 M acetonischen Lösung von 1,1-Dimethyldioxiran versetzt. Die gelb-orange Lösung wird nach 10 min Rühren auf Raumtemperatur gebracht und im Vakuum auf 2 ml eingeeengt. Durch langsame

Zugabe von 10 ml *n*-Pentan wird **6b** ausgefällt, abgetrennt, fünfmal mit je 10 ml *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. – Ausb.: 112 mg (67%). – Orangebrauner mikrokristalliner Feststoff. – Schmp.: 55 °C.

C₁₅H₁₃O₄PW (472.06)

Ber.: C 38.16, H 2.78

Gef.: C 39.84, H 3.48

b) Eine Lösung von 351 mg (0.54 mmol) C₅H₅(OC)₃W-P(*o*-Tol)H (**1b**) in 10 ml Toluol wird mit 78 mg (0.54 mmol) *trans*-2-Phenylsulfonyl-3-phenyloxaziridin (**5**) versetzt und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. ³¹P-NMR-spektroskopisch kann die Bildung von **6b** zu 80% detektiert werden. Sowohl eine Verlängerung der Reaktionszeit auf 4 h als auch weitere Zugabe eines Äquivalents **5** führen zu keiner vollständigen Umsetzung, da hierbei die Bildung von Nebenprodukten ungeklärter Struktur erfolgt.

3. [Tricarbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)molybdänio](mesityl)phosphanoxid (**6c**)

Analog 1. aus 362 mg (0.78 mmol) C₅Me₅(OC)₃Mo-P(Mes)H (**1c**), 73 mg (0.78 mmol) Wasserstoffperoxid/Harnstoff-Addukt und 5 mg (0.02 mmol) Methyltrioxorhenium in 10 ml Toluol nach 30 min. – Ausb.: 199 mg (81%). – Hellbraunes mikrokristallines Pulver. – Schmp.: 101 °C.

C₂₂H₂₇MoO₄P (482.37)

Ber.: C 54.78, H 3.64

Gef.: C 54.35, H 3.99

4. [Tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)wolframio](phenyl)thiophosphoran (**7a**)

Eine Suspension von 258 mg (0.49 mmol) {C₅H₅(OC)₃W[P(Ph)H₂]}BF₄ in 10 ml Toluol wird mit 49 mg (0.49 mmol) Triethylamin versetzt, 5 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend unlösliche Bestandteile durch Filtration entfernt. Das Filtrat wird mit 16 mg (0.49 mmol) elementarem Schwefel versetzt, worauf sich die Reaktionslösung innerhalb von 10 min von hellrot nach braun verfärbt. Die Reaktionsmischung wird im Vakuum auf 2 ml eingeeengt und **7a** durch tropfenweise

Zugabe von 15 ml *n*-Pentan gefällt, abgetrennt, zweimal mit je 5 ml *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. – Ausb.: 182 mg (79%). – Rot-brauner, mikrokristalliner Feststoff. – Schmp.: 53 °C (Zers.).

C₁₄H₁₁O₃PSW (474.12)

Ber.: C 35.47, H 2.34, S 6.76

Gef.: C 36.11, H 2.56, S 6.22

5. [Tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)wolframio](*o*-tolyl)thiophosphoran (**7b**)

Zu einer Lösung aus 337 mg (0.74 mmol) C₅H₅(OC)₃W-P(*o*-Tol)H (**1b**) in 8 ml Toluol wird bei Raumtemperatur 24 mg (0.74 mmol) elementarer Schwefel gegeben. Nach 15 min wird das Solvens im Vakuum bis auf 1 ml entfernt und **7b** durch Zugabe von 15 ml *n*-Pentan ausgefällt, abgetrennt, fünfmal mit je 10 ml *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. – Ausb.: 314 mg (87%). – Gelber mikrokristalliner Feststoff. – Schmp.: 112 °C.

C₁₅H₁₃O₃PSW (488.12)

Ber.: C 36.91, H 2.68, S 6.57

Gef.: C 37.26, H 2.80, S 6.94

6. [Tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)molybdänio](*mesityl*)thiophosphoran (**7c**)

Analog 5. aus 292 mg (0.74 mmol) C₅H₅(OC)₃Mo-P(Mes)H (**1c**) und 24 mg (0.74 mmol) elementarem Schwefel in 15 ml Toluol nach 30 min. – Ausb.: 253 mg (80%). – Gelber mikrokristalliner Feststoff. – Schmp.: 55 °C.

C₁₇H₁₇MoO₃PS (428.29)

Ber.: C 47.67, H 4.00, S 7.49

Gef.: C 47.23, H 4.38, S 7.68

7. [Tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)wolframio](*mesityl*)thiophosphoran (**7d**)

Analog 5. aus 357 mg (0.74 mmol) C₅H₅(OC)₃W-P(Mes)H (**1d**) und 24 mg (0.74 mmol) elementarem Schwefel in 10 ml Toluol nach 30 min. – Ausb.: 349 mg (91%). – Leuchtendgelber mikrokristalliner Feststoff. – Schmp.: 130 °C.

C₁₇H₁₇O₃PSW (516.21):

Ber.: C 39.56, H 3.32, S 6.21

Gef.: C 38.18, H 3.30, S 6.08

8. Umsetzung von {C₅H₅(OC)₃Mo{P[(N-H)2-Py]H}}BF₄ (**1e**) mit elementarem Schwefel

Eine tiefrote Lösung von 284 mg (0.64 mmol) {C₅H₅(OC)₃Mo{P[(N-H)2-Py]H}}BF₄ (**1e**) in 10 ml Dichlormethan wird mit 21 mg (0.64 mmol) elementarem Schwefel versetzt und drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Einengen der Reaktionslösung im Vakuum auf 1 ml werden langsam 15 ml Petrolether (30-50) zuge tropft, wobei mehrere Zersetzungsprodukte ungeklärter Zusammensetzung in Form eines braunen Feststoffes anfallen.

9. {[Tricarbonyl(η⁵-cyclopentadienyl)wolframio][[(mercapto)(o-tolyl)phosphan]} tetrafluoroborat (**9a**)

Eine Lösung von 172 mg (0.35 mol) C₅H₅(OC)₃W-P(S)(o-Tol)H (**7b**) in 5 ml Toluol wird bei Raumtemperatur mit 48 mg (0.35 mmol) einer 54%-igen etherischen HBF₄-Lösung versetzt, woraufhin **9a** in Form eines Feststoffes ausfällt. Die überstehende Lösung wird eingeeengt und weiteres **9a** mit Diethylether ausgefällt. Das Produkt wird noch dreimal mit je 10 ml Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. – Ausb.: 144 mg (71%). – Orangefarbener mikrokristalliner Feststoff. – Schmp.: 63 °C (Zers.).

C₁₅H₁₄BF₄O₃PSW (575.95)

Ber.: C 31.28, H 1.75, S 5.57

Gef.: C 32.76, H 2.34, S 6.23

10. [Tricarbonyl(η⁵-cyclopentadienyl)(mesityl)mercaptophosphan]wolfram(II) tetrafluoroborat (**9b**)

Analog 9. aus 160 mg (0.31 mmol) C₅H₅(OC)₃W-P(S)(Mes)H (**7d**) und 50 mg (0.31 mmol) 54%-iger etherischer HBF₄ in 10 ml Toluol nach 10 min. – Ausb.: 159 mg (85%). – Beiger mikrokristalliner Feststoff. – Schmp.: 124 °C

C₁₇H₁₈BF₄O₃PSW (604.02):

Ber.: C 33.81, H 3.00, S 5.31

Gef.: C 32.66, H 3.63, S 4.61

11. {[Tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)wolframio]}[(thioether)o-tolylphosphan]iodid} (**10**) und {[Tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)wolframio]}[(o-tolyl)methylphosphan]iodid} (**11**)

Eine gelbe Lösung von 309 mg (0.63 mmol) C₅H₅(OC)₃W-P(S)(o-Tol)H (**7b**) in 10 ml Toluol wird bei Raumtemperatur mit 90 mg (0.63 mmol) Methyljodid versetzt. Während des zweistündigen Rührens fallen **10** (75%) und **11** (25%) als Feststoffe aus, die durch Filtration abgetrennt, zweimal mit je 10 ml Toluol gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. Eine Trennung der beiden Produkte gelingt aufgrund des sehr ähnlichen Löslichkeitsverhaltens nicht.

12. Bestrahlung von C₅H₅(OC)₃W-P(S)(o-Tol)H (**7b**)

Eine Lösung von C₅H₅(OC)₃W-P(S)(o-Tol)H (**7b**) in 0.6 ml [D₆]-Benzol wird 45 min mit UV-Licht (UV-Quarzlampe TQ 719, 700 W, Hanau) bestrahlt, woraufhin ³¹P-NMR-spektroskopisch lediglich freies o-Tolylphosphan nachgewiesen werden kann.

13. [Tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)wolframio]o-tolylselenophosphoran (**12**) und [Tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)wolframio]seleno(o-tolyl)phosphan (**13a**)

Zu einer Lösung von 271 mg (0.59 mmol) C₅H₅(OC)₃W-P(o-Tol)H (**1b**) in 8 ml Toluol werden bei Raumtemperatur 47 mg (0.59 mmol) elementares, graues Selen gegeben, woraufhin eine sofortige Rotfärbung eintritt. Nach 30 min Rühren wird die Reaktionslösung auf ein Volumen von 2 ml eingeeengt. Durch tropfenweise Zugabe von 15 ml *n*-Pentan und anschließendes Abkühlen der Lösung auf -80 °C werden **12** (22%) und **13a** (78%) erhalten, die abgetrennt, dreimal mit je 10 ml *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. Eine weitere Auftrennung der isomeren Produkte gelingt aufgrund des sehr ähnlichen Löslichkeitsverhaltens nicht. Erhitzen auf 50 °C für 2 h führt zu keiner Verschiebung des Gleichgewichts, ³¹P-

NMR-spektroskopisch kann lediglich eine Disproportionierung zu $C_5H_5(OC)_3W-Se-P(=Se)(o-Tol)H$ (**14a**) und freiem *o*-Tolylphosphan detektiert werden.

14. [Tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienylwolframio]seleno(mesityl)phosphan (**13b**)

Eine Lösung von 109 mg (0.23 mmol) $C_5H_5(OC)_3W-P(Mes)H$ (**1d**) in 5 ml Toluol wird mit 16 mg (0.23 mmol) elementarem grauem Selen versetzt. Nach 10 min Rühren bei Raumtemperatur wird die Reaktionslösung auf 2 ml eingengt, **13b** durch tropfenweise Zugabe von 10 ml *n*-Pentan bei -80 °C ausgefällt, abgetrennt, dreimal mit je 10 ml *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. – Ausb.: 54 mg (76%). – Roter mikrokristalliner Feststoff. – Schmp.: 89 °C.

$C_{17}H_{17}O_3PSeW$ (563.09)

Ber.: C 36.26, H 3.04

Gef.: C 35.64, H 2.49

15. [Tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)wolframio](*o*-tolyl)selenophosphinsäureester (**14a**)

Eine Lösung von 300 mg (0.66 mmol) $C_5H_5(OC)_3W-P(o-Tol)H$ (**1b**) in 10 ml Toluol wird bei -78 °C mit 52 mg (0.66 mmol) elementarem, grauem Selen versetzt. Die Reaktionsmischung wird auf Raumtemperatur gebracht, 10 min gerührt und anschließend auf ein Volumen von 2 ml eingengt. Durch tropfenweise Zugabe von 15 ml *n*-Pentan wird **14a** ausgefällt, abgetrennt, dreimal mit je 10 ml *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. – Ausb.: 309 mg (75%). – Roter mikrokristalliner Feststoff. – Schmp.: 78 °C (Zers.).

$C_{15}H_{13}O_3PSe_2W$ (614.00)

Ber.: C 29.34, H 2.13

Gef.: C 30.32, H 3.08

16. *[Tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)wolframio](phenyl)selenophosphinsäureester (14b)*

Eine Suspension aus 360 mg (0.68 mmol) $\{C_5H_5(OC)_3W[P(Ph)H_2]\}BF_4$ (**1f**) in 20 ml Toluol wird mit 107 mg (1.36 mmol) elementarem grauem Selen und 69 mg (0.69 mmol) Triethylamin versetzt. Nach 10 min Rühren bei Raumtemperatur werden unlösliche Bestandteile durch Filtration abgetrennt und das Filtrat auf ein Volumen von 2 ml eingeeengt. Durch langsame Zugabe von 20 ml Petrolether (30-50) wird **14b** ausgefällt und abgetrennt. Nach dreimaligem Waschen mit Petrolether (30-50) wird **14b** im Vakuum getrocknet. – Ausb.: 281 mg (69%). - Gelber mikrokristalliner Feststoff. – Schmp.: 54 °C (Zers.).

$C_{14}H_{11}O_3PSe_2W$ (599.97)

Ber.: C 28.26, H 1.85

Gef.: C 28.68, H 2.21

17. *Umsetzung von $C_5H_5(OC)_3W[P(Mes)H]$ (**1d**) mit elementarem Tellur*

Eine Lösung von 441 mg (0.91 mmol) $C_5H_5(OC)_3W-P(Mes)H$ (**1d**) in 6 ml Toluol wird bei Raumtemperatur mit 116 mg (0.91 mmol) elementarem Tellur versetzt. Die sich sofort grün verfärbende Reaktionsmischung reagiert im Laufe eines Tages quantitativ zum korrespondierenden Diphosphan $H(Mes)P-P(Mes)H$ (**15b**)^[30].

V. Literaturverzeichnis

- [1] M. Hucelichy, *Oxidation in Organic Chemistry*, ACS Monograph 186, American Chemical Society, Washington D.C., **1990**.
- [2] U. Koelle, *J. Organomet. Chem.* **1977**, 133, 53.
- [3] M. O. Albers, N. J. Coville, *Coord. Chem. Rev.* **1984**, 53, 227.
- [4] T. Y. Luh, *Coord. Chem. Rev.* **1984**, 60, 225.
- [5] W. A. Herrmann, R. Serrano, H. Bock, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 364; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 383.
- [6] S. Wolowiec, J. K. Kochi, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 1215.
- [7] A. Meyer, *Dissertation*, Universität Würzburg, **1984**.
- [8] O. J. Scherer, J. Braun, P. Walther, G. Heckmann, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 861; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 852.
- [9] R. C. Dobbie, P. R. Mason, R. J. Porter, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 612.
- [10] W. E. Buhro, B. D. Zwick, S. Georgiou, J. P. Hutchinson, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 2427.
- [11] R. J. Haines, A. L. Du Preez, I. L. Marais, *J. Organomet. Chem.* **1971**, 28, 405.
- [12] W. A. Schenk, J. Frisch, W. Adam, F. Prechtel, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 3329.
- [13] H. J. Kneuper, C. Zimmermann, K. Harms, G. Boche, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 1043.
- [14] M. Beller, K.B. Sharpless, in *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds* (Eds.: B. Cornils, W.A. Herrmann), Wiley-VCH **1996**, pp.1009. - H.C. Kolb, M.S. VanNieuwenhze, K.B. Sharpless, *Chem. Rev.* 1994, 94, 2483-2547. – K.B. Sharpless, *Chem. Br.* **1986**, 22, 38. – M.G. Finn, K.B. Sharpless, *Asymmetric Synth.* **1985**, 5, 247.
- [15] E.N. Jacobsen, *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33, 421.
- [16] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemie der Elemente*, Verlag Chemie, Weinheim, **1988**, 653.
- [17] E. Mutschler, *Arzneimittelwirkungen*, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart, **1986**, 581.
- [18] G. Y. Li, **U.S.** **2000**, 10, USX-XAM US 6124462 A 20000926.

-
- [19] M. Schulz, J. H. Feles, J. Sundermeyer, *Ger. Offen.* **1997**, 10, GWXXBX DE 19533331 A1 19970313.
- [20] W. Malisch, K. Hindahl, K. Grün, W. Adam, F. Prechtel, W.S. Sheldrick, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 509, 209.
- [21] K. Hindahl, *Dissertation*, Universität Würzburg, **1994**.
- [22] W. Adam, R. Curci, J. O. Edwards, *Acc. Chem. Res.* **1989**, 22, 205.
- [23] W. Adam, H. Jehle, C. Mitchell, W. Malisch, *J. Organomet. Chem* **1998**, 566, 259.
- [24] M. Boras, *Diplomarbeit*, Universität Würzburg, **1998**.
- [25] C. Abdelbaky, *Dissertation*, Universität Würzburg, **2000**.
- [26] R. Maisch, *Dissertation*, Universität Würzburg, **1984**.
- [27] M. C. Teichmann, *Diplomarbeit*, Universität Würzburg, **1994**.
- [28] U.-A. Hirth, *Dissertation*, Universität Würzburg, **1991**.
- [29] W. Adam, J. Bialas, L. Hadajiarapolou, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 2377.
- [30] S. Kurz, H. Oesen, J. Sieler, E. Hey-Hawkins, *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.* **1996**, 117, 189.

VI. Ausklapptafel

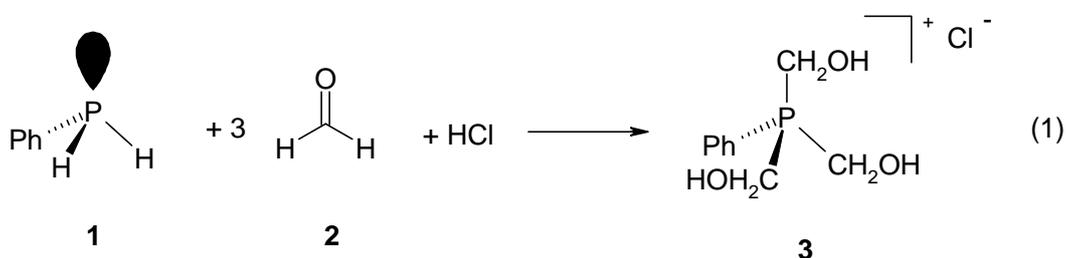
Kapitel C

**Insertionsreaktionen organischer
Mehrfachbindungssysteme in die P-H-Funktion von *primär-*
Phosphankomplexen des Molybdäns und Wolframs**

I. Kennntnisstand und Aufgabenstellung

Die Metall-assistierte Synthese von organischen Verbindungen hat in jüngerer Zeit durch die Verwendung Heteroatom-modifizierter metallorganischer Reagenzien und deren Übertragung auf organische Substrate eine deutliche Erweiterung erfahren^[1]. Hierbei kamen bevorzugt Imidokomplexe zum Einsatz^[2], während Phosphor-Metall-Verbindungen in der elementorganischen Synthese bisher weniger Beachtung fanden^[3].

Da Phosphane verschiedenen Designs, vor allem solche mit stereogenen Zentren^[4], wichtige Liganden in der Komplexchemie darstellen und diese zunehmende Bedeutung auf dem Gebiet der Metallkatalyse erlangen, erscheint die Entwicklung neuartiger Syntheserouten angebracht. Eine Möglichkeit, die Darstellung bekannter Systeme zu erleichtern bzw. bislang nicht zugängliche Systeme verfügbar zu machen, ist der Aufbau von phosphororganischen Verbindungen ausgehend von metall-koordinierten primären oder sekundären Phosphanen, deren Reaktionsverhalten durch ihre P-H-Funktionalität bestimmt wird. Sie ist für die bereits nachgewiesene Fähigkeit zur Addition an eine Reihe von Hauptgruppenelement-Mehrfachbindungssystemen der Art C=X (X = C, N, O, S, P, As), N=Y (Y = N, O, S) und C≡Z (Z = C, N) verantwortlich^[5-7]. Besonders hervorzuheben ist hierbei die leicht ablaufende Addition von Carbonylverbindungen, wie z.B. die zu Tris(hydroxymethyl)phenyl-phosphoniumchlorid **3** führende Insertion von Formaldehyd **2** in die P-H-Funktionen von Phenylphosphan **1**.

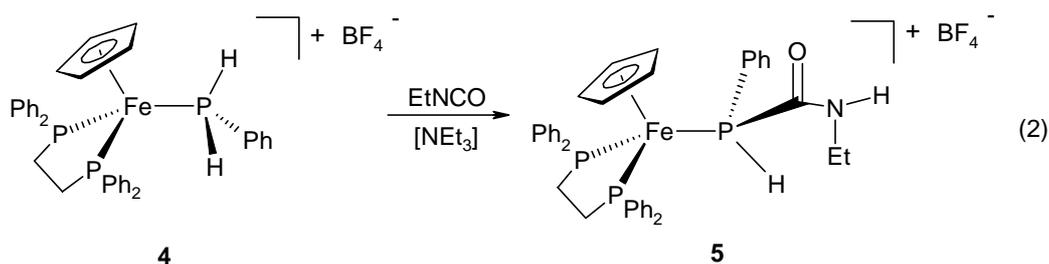


Ansonsten bedürfen solche Insertionsreaktionen in der Regel einer thermischen oder photochemischen Aktivierung. In einigen Fällen, wie etwa der Insertion von Alkinen in die P-H-Bindung, benötigt man die Assistenz eines Radikalstarters^[8]. Durch diese

Reaktionsbedingungen wird die Chemo-, Regio-, vor allem aber die Stereoselektivität der Insertion in die P-H-Bindung stark eingeschränkt oder völlig aufgehoben, so daß in der Regel Isomerengemische resultieren.

Ein Ansatz zur selektiven Reaktion von P-H-Funktionen unter milden Bedingungen bedient sich daher deren Aktivierung durch Metallfragmente, wobei zusätzlich zur gesteigerten Reaktivität die Möglichkeit einer Stereokontrolle bei nachfolgenden Kopplungsschritten besteht^[9,10].

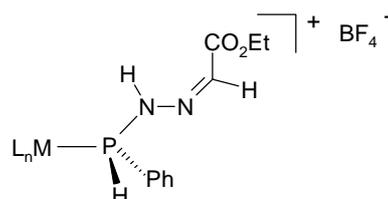
Während zur Aktivierung der C-H- und Si-H-Bindung ein beachtlicher Kenntnisstand existiert^[1,11], war die P-H-Bindung bislang kaum Gegenstand entsprechender Untersuchungen. So befassen sich die Arbeiten von *Pringle*^[12] und *Edwards*^[13] mit der Platin-katalysierten Reaktion von Phosphorwasserstoff mit Formaldehyd zu Tris(hydroxymethyl)phosphan bzw. der Zirkon-katalysierten Bildung von primären Phosphanen aus Phosphorwasserstoff und Alkenen. *Tanaka*^[14] gelang die katalytische Insertion von Alkinen in die P-H-Funktion von Diphenylphosphanoxid unter Verwendung der Tris(phosphan)-Palladium-Komplexe Pd(PEt₃)₃. Desweiteren beschrieb *Glück* die Insertion von Acrylnitril in die P-H-Bindung der intermediär erzeugten Pt(0)-Phosphanido-Komplexe (dppe)(H)Pt-P(s-Mes)H^[15], wobei auch eine enantioselektive Synthese durch Einsatz von chiralen Phosphan-Liganden untersucht wurde^[16-18]. Ein in jüngerer Zeit von *Morris* beschriebenes Beispiel, dem die Insertion von Alkinen an Phosphanido-Molybdän-Halbsandwichkomplexen zugrunde liegt, geht von P-H-funktionellen sekundären Phosphan-Komplexen aus^[19]. Da sich primäre und sekundäre Phosphan-Eisen-Komplexe des Typs [C₅H₅(R₃P)₂Fe(PH_nR'_{3-n})]BF₄ (R,R' = Alkyl, Aryl; n = 1,2) durch brauchbare Stabilität und einfache Zugänglichkeit auszeichnen, bieten sie eine vielversprechende Grundlage für das Studium kontrollierter Insertionen von organischen Substraten in die P-H-Bindung. Ein besonders eindrucksvolles Beispiel^[20] illustriert Gl. (2), bei dem ausgehend vom dppe-substituierten Phenylphosphan-Eisen-Komplex **4** und Ethylisocyanat der Phenyl-*N*-(ethyl)formidatophosphan-Komplex **5** erhalten wurde.



In diesem Zusammenhang gelang es auch, das funktionalisierte Phosphan $\text{Ph}(\text{H})\text{P}[\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{H})\text{Et}]$ (**6**) vom Metallfragment durch Belichten von **5** in Acetonitril abzulösen. Dies ermöglicht die Rückgewinnung des Phenylphosphan-Komplexes **4**, der durch Reaktion von Phenylphosphan mit dem aus dem Ablösungsprozeß hervorgegangenen Acetonitril-Eisenkomplex $[\text{C}_5\text{H}_5(\eta^2\text{-dppe})\text{Fe}-\text{NCCH}_3]\text{BF}_4$ (**7**) entsteht^[20].

Weitere Studien zeigten, daß sich die Ablösung des funktionalisierten Phosphans auch an dem analog zu Gl. (2) aufgebauten Carbonyl-Vertreter $\{\text{C}_5\text{H}_5(\text{OC})_2\text{Fe}-\text{P}[\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{Et})(\text{H})](\text{Ph})\text{H}\}\text{BF}_4$ durchführen läßt, wenn bei der Belichtung in Acetonitril dppe zugesetzt wird^[21].

Insertionen nach dem Muster von Gl. (2) konnten außerdem mit Alkenen, Alkinen, Isocyanaten und Isothiocyanaten sowie Diazoverbindungen erfolgreich durchgeführt werden. Beispielsweise erhält man bei Verwendung von Diazoessigsäureethylester aus dem Phenylphosphan-Eisen-Komplex **4** den Phenylhydrazonyl-phosphan-Komplex **8**, der sich aufgrund seiner P-H- und N-H-Funktion für weiterführende Reaktionen eignet. Wie anhand der analogen Reaktion des Mesitylphosphan-Wolfram-Komplexes $\{\text{C}_5\text{H}_5(\text{OC})_3\text{W}[\text{P}(\text{Mes})\text{H}_2]\}\text{BF}_4$ (**9**) mit Diazoessigsäureethylester zu **10** gezeigt, sind Insertionsreaktionen an *primär*-Phosphanliganden auch mit Vertretern der Chromreihe realisierbar^[22,23].



$L_nM = \text{C}_5\text{H}_5(\text{dppe})\text{Fe}$ (**8**)

$\text{C}_5\text{H}_5(\text{OC})_3\text{W}$ (**10**)

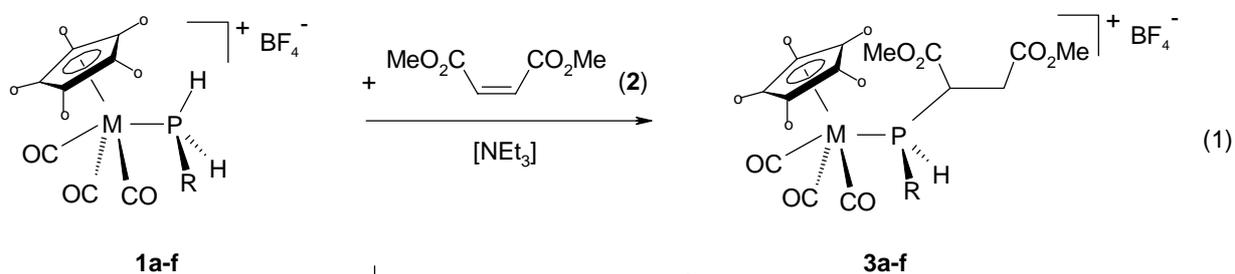
Aufgabe der vorliegenden Arbeit war es daher, die Reaktivität analoger *primär*-Phosphan-Molybdän- und Wolfram-Komplexe bezüglich einer Insertion organischer Mehrfachbindungssysteme in die P-H-Bindung umfassend zu untersuchen. Dabei sollte eine basenkatalysierte Reaktionsführung, ausgehend von den kationischen Komplexen $\{C_5R_5(OC)_3M[P(R')H_2]\}BF_4$ ($R = H, Me; M = Mo, W; R' = Ph, Mes, Py$), im Vordergrund stehen sowie der Einsatz prochiraler Substrate zur Überprüfung der Stereoselektivität des Insertionsprozesses. In diesem Zusammenhang war auch an die Verwendung von Pyridylphosphan $P(Py)H_2$ als Ligand gedacht, das mit dem Stickstoffatom ein weiteres zur Koordination befähigtes Zentrum aufweist. Zudem kann der Pyridylstickstoff nach den Erfahrungen von Kap. A Basenfunktion übernehmen.

Von Interesse war weiterhin, ob eine Insertion von Aldehyden und Ketonen unter weniger drastischen Bedingungen als bisher beschrieben^[24] realisierbar ist. Auch sollte der Versuch unternommen werden, mit den gewonnenen Sekundärphosphan-Komplexen eine weitere Insertion von Mehrfachbindungssystemen zu realisieren und die dabei gebildeten funktionalisierten tertiären Phosphane vom Metallfragment abzulösen.

II. Neue Ergebnisse

II.1 Aryl(succinyl)phosphan-Komplexe $\{C_5R_5(OC)_3M[P(R')\{C(CO_2Me)(H)-C(CO_2Me)H_2\}H]\}BF_4$ ($M = Mo, W, R = H, Me, R' = Ph, o-Tol, Mes, Py$) (**3a-g**)

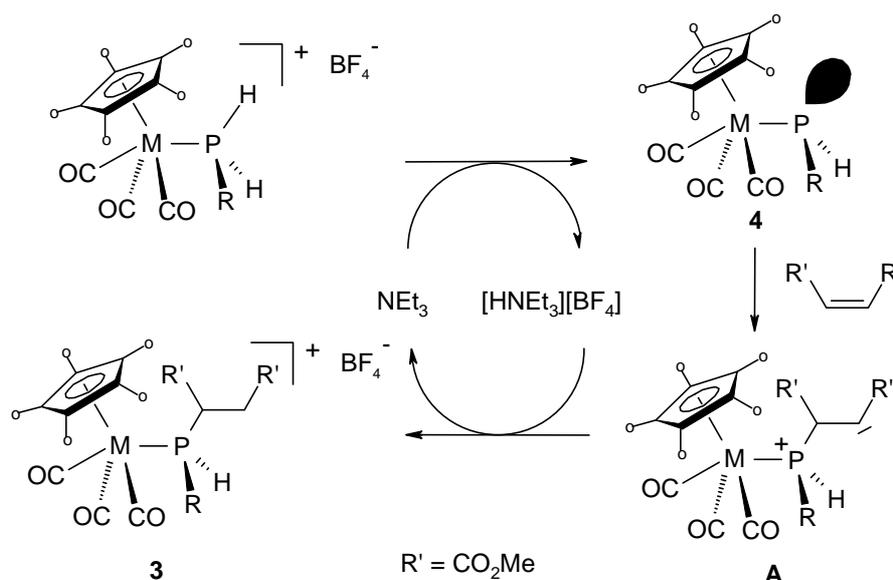
Primäre Phosphan-Komplexe des Typs $\{C_5R_5(OC)_3M[P(R')H_2]\}BF_4$ ($M = Mo, W, R = H, Me, R' = Aryl$) (**1**) stellen ideale Ausgangsverbindungen für Hydrophosphinierungsreaktionen dar, da sie leicht verfügbar und durch eine hohe thermische Stabilität charakterisiert sind. In Anwesenheit von katalytischen Mengen Triethylamin reagieren **1a-f** in Dichlormethan glatt mit Maleinsäuredimethylester unter Bildung der Aryl(succinyldimethylester)phosphan-Komplexe **3a-f**, die nach 3-5 d als blaßgelbe mikrokristalline Feststoffe in Ausbeuten von 72 - 88% isoliert werden. Da sowohl der Phosphor als auch der daran gebundene Kohlenstoff des Succinylsubstituenten ein stereogenes Zentrum darstellen, werden **3a-f** als Gemisch von Diastereomeren erhalten, deren Verhältnis bis zu 82:18 beträgt.


1a-f
3a-f

	a	b	c	d	e	f
M	Mo	W	W	W	Mo	W
o	H	H	H	H	Me	Me
R	Ph	Ph	o-Tol	Mes	Mes	Mes

Es zeigt sich, daß die Insertion von Maleinsäuredimethylester (**2**) in die P-H-Bindung der Cyclopentadienyl-substituierten Komplexe **1a-d** im Vergleich zur analogen Reaktion der Eisenkomplexe $\{C_5H_5(OC)_2Fe[P(R)H_2]\}BF_4$ ^[20] deutlich erschwert ist, was sich in einer Verdoppelung der Reaktionszeit äußert. Dafür ist in erster Linie die geringere Lewisbasizität des intermediär gebildeten Metallo-phosphans $C_5R_5(OC)_3M-P(R')H$ (**4**) verantwortlich - eine Folge des durch den zusätzlichen Carbonylliganden bedingten geringeren Metall-Donorvermögens.

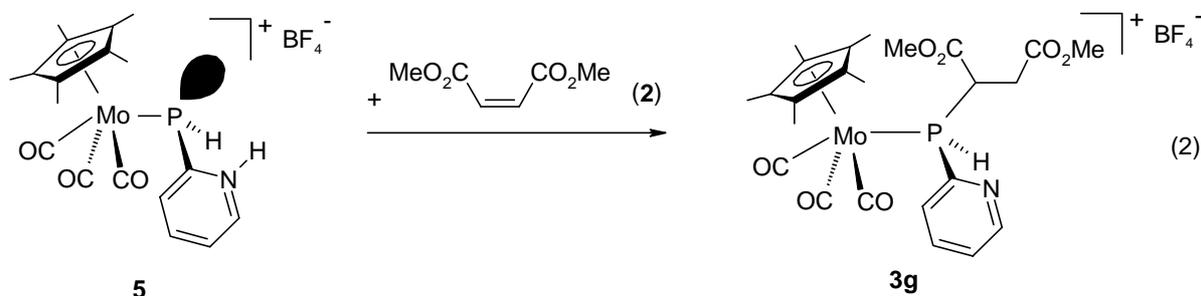
Ohne Zugabe von Triethylamin kann bei ansonsten gleichen Reaktionsbedingungen der Ausgangskomplex **1d** selbst nach drei Wochen Rühren bei Raumtemperatur vollständig zurückgewonnen werden. Dieser Befund stützt die Annahme, daß die Hilfsbase die Bildung des Metallo-phosphans **4** als reaktives Intermediat bedingt. Dessen Phosphanido-Phosphor greift nukleophil an der Mehrfachbindung des Olefins an, wobei das zwitterionische Addukt **A** resultiert. Protonierung durch das im Primärschritt entstandene Ammoniumsalz $[\text{HNEt}_3][\text{BF}_4]$ generiert das Komplexsalz **3** unter Rückbildung von Triethylamin (Schema 1). Die Aktivierung durch das Metallfragment beruht damit auf einer Erhöhung der Donoraktivität am Phosphor in **4** im Vergleich zu dem metallfreien primären Phosphan. Hierfür spricht auch die Tatsache, dass sich die Reaktionszeit bei den elektronenreicheren Pentamethylcyclopentadienyl-Vertretern **1e,f** um etwa 2 d verkürzt.



Schema 1: Mechanismus der Insertion in die P-H-Funktion

Ausgehend von diesem Mechanismus erscheint der Einsatz des Pyridiniumphosphanido-Molybdän-Komplex **5** vielversprechend, da hier bereits im komplexen Salz eine Phosphanido-Funktion ausgebildet wird. Die Zugabe von Triethylamin wird somit überflüssig, und **5** reagiert entsprechend dem beschriebenen Mechanismus direkt mit Maleinsäuredimethylester **2**. Die abschließende Protonierung am β -Kohlenstoff erfolgt jetzt durch das N-gebundene Proton. Schon nach

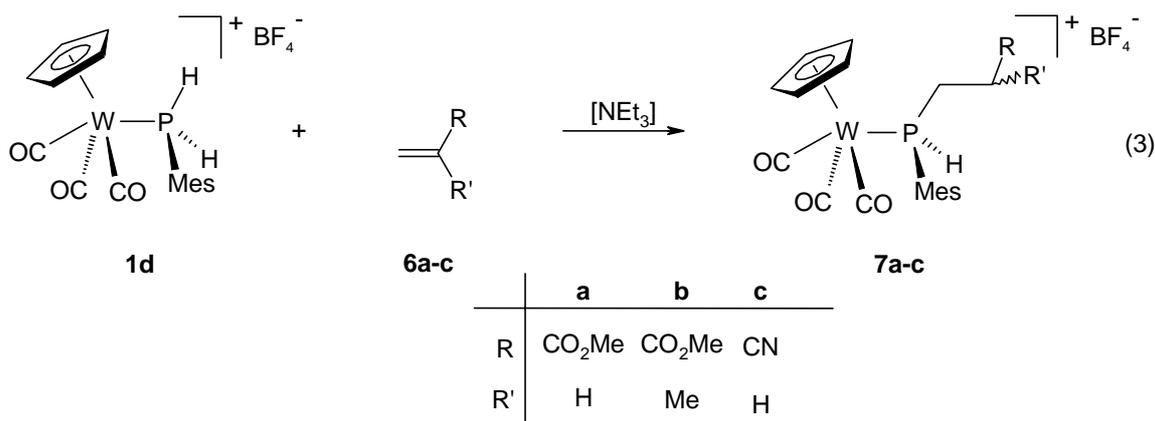
einer Reaktionszeit von nur 1 d tritt selektive Bildung der Pyridyl(succinyl)phosphan-spezies **3g** ein, die in 82 % Ausbeute isoliert werden kann.



II.2 Sekundärphosphan-Wolfram-Komplexe

$\{C_5H_5(OC)_3W\{P(Mes)[CH_2C(R)(R')][H]\}BF_4$ ($R = CO_2Me, CN, R' = H, Me$) (**7a-c**)

Während elektronenreichere Systeme wie Cyclohexen oder Styrol auch bei Amin-Assistenz keine Insertionsbereitschaft gegenüber dem Mesitylphosphan-Wolfram-Komplex **1d** zeigen, reagieren Acryl- bzw. Methacrylsäuremethylester (**6a,b**) und Acrylnitril (**6c**) äußerst bereitwillig. Nach einer Reaktionsdauer von 1-3 d in Dichlormethan können die Sekundärphosphan-Wolfram-Komplexe **7a-c** in Ausbeuten von 73 - 88 % als gelbe, mikrokristalline Pulver isoliert werden.



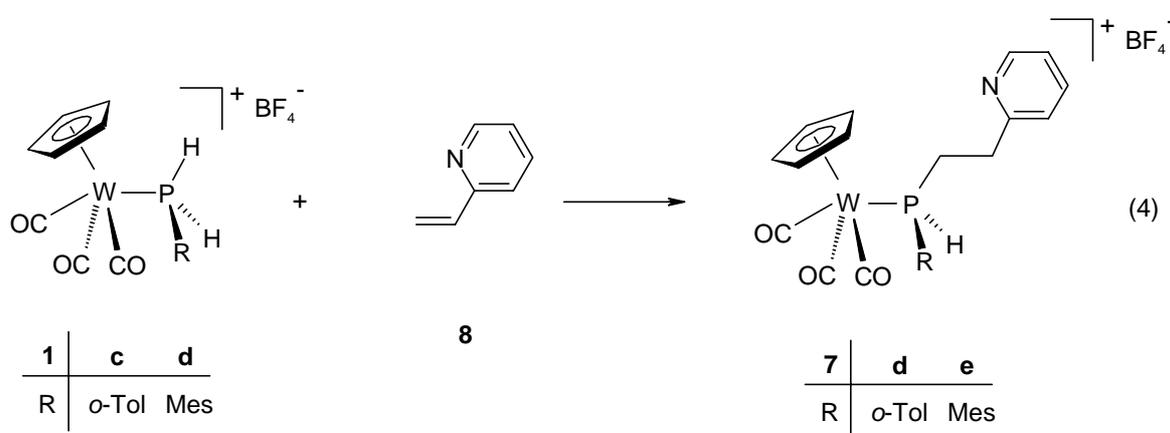
Die Reaktionszeiten sind gegenüber der Insertion von Maleinsäuredimethylester deutlich verkürzt, was durch die geringe sterische Abschirmung des H₂C-Kohlenstoffatoms des Mehrfachbindungssystems von **6** gegenüber einem

nukleophilen Angriff erklärt werden kann. Während in **7a,c** nur das Phosphoratom als Chiralitätszentrum fungiert, kommt bei **7b** noch das stereogene Kohlenstoffatom in 3-Stellung dazu, so daß ein Diastereomergemisch in einem Verhältnis von 81:19 resultiert.

II.3 Aryl(pyridinoethyl)phosphan-Wolfram-Komplexe

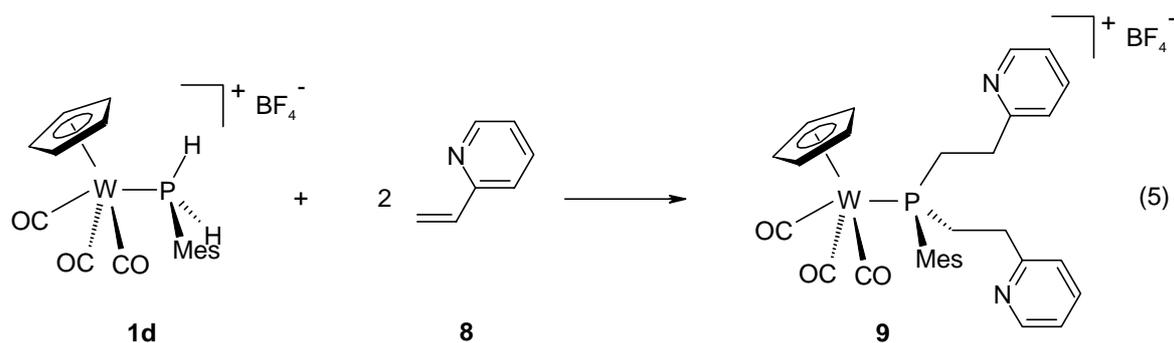
$\{C_5H_5(OC)_3W\{P(R)[CH_2C(Py)H_2]_xH_{2-x}\}\}BF_4$ ($R = o\text{-Tol}, \text{Mes}; x = 1, 2$) (**7d,e,9**)

Besitzt das organische Substrat ein basisches Zentrum, wie für 2-Vinylpyridin (**8**) zutreffend, so kann ähnlich wie beim Pyridiniumphosphanido-Komplex **5** auf den Einsatz von Triethylamin verzichtet werden. Bereits nach einer Reaktionsdauer von 30 min erhält man, ausgehend von **8** und den Arylphosphan-Komplexen **1c,d**, die Aryl(pyridinoethyl)phosphan-Komplexe **7d,e** in Ausbeuten von 81 – 87 % als gelbe, mikrokristalline Feststoffe.



Sowohl in Lösung als auch in Substanz liegen **7d,e**, wie das P-H-Signal im 1H -NMR-Spektrum [$^1J(PH) = 375.4$ bzw. 398.4 Hz] sowie die Röntgenstrukturanalyse von **7e** belegen, in der dargestellten Sekundärphosphan-Struktur vor.

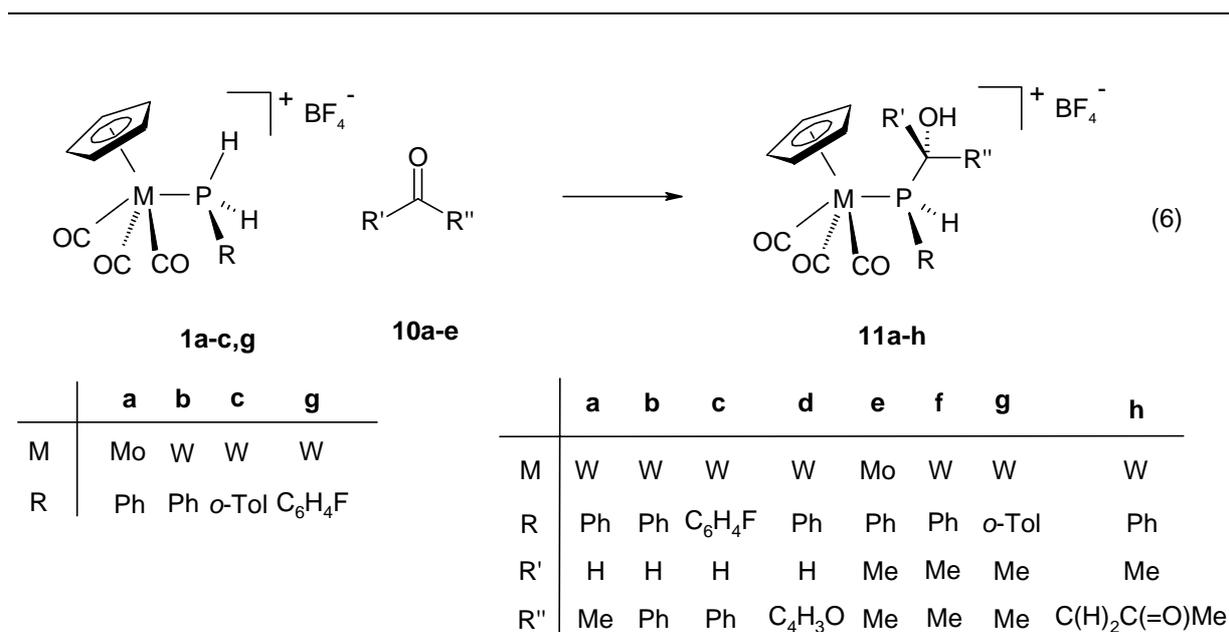
Verwendet man einen großen Überschuß an Vinylpyridin (**8**), so resultiert, wie exemplarisch anhand der Reaktion mit **1d** belegt, unter Beanspruchung beider P-H-Funktionen nach 3 h der Mesityl-bis(pyridinoethyl)phosphan-Komplex **9** in guter Ausbeute (72%).



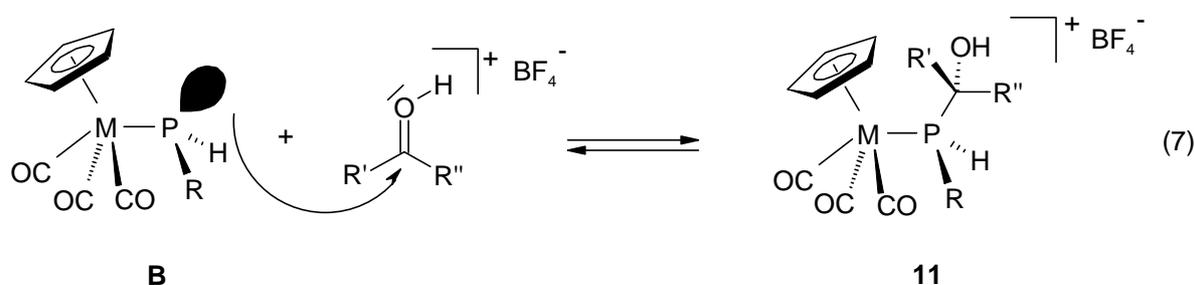
II.4 Hydroxyalkylphosphan-Komplexe $\{C_5H_5(OC)_3M\{P(R)[C(R')(R'')OH]H\}\}BF_4$ [$M = Mo, W; R = Ph, o-Tol, C_6H_4F; R' = H, Me; R'' = Me, Ph, C_4H_3O, CH_2C(=O)Me$]
(11a-h/11a-h')

Die weitaus am besten untersuchte Hydrophosphinierungsreaktion betrifft die Addition von primären und sekundären Phosphanen bzw. Phosphanoxiden an organische Carbonylverbindungen^[6]. Eine entsprechende Reaktion der Arylphosphan-Komplexe $\{C_5H_5(OC)_3M[P(R)H_2]\}BF_4$ (**1a-c,g**) tritt, in Abhängigkeit vom organischen Substituenten am Phosphoratom, schon nach 15 min bis 1 h ein, allerdings im Gegensatz zu Gl. (1) ohne Basenzugabe, was auf einen völlig anderen Mechanismus schließen läßt.

So reagieren die Arylphosphan-Komplexe **1a-c,g** bei Raumtemperatur in Dichlormethan mit Acetaldehyd, Benzaldehyd oder Furfural (**10a-c**) sowie Aceton und Acetophenon (**10d,e**) unter Insertion der C=O-Doppelbindung in die P-H-Funktion zu den α -Hydroxyalkylphosphan-Metallkomplexen **11a-h**.



Die Reaktion, die keiner Initiierung durch Säure-/Base-Katalyse oder eines Radikalstarters bedarf, setzt mit einer Aktivierung der Carbonylgruppe in **10** infolge Protonierung durch die Primärphosphan-Komplexe **1** ein. Das dabei entstehende Metallophosphan **B** greift dann nukleophil am Carbonyl-Kohlenstoff unter Bildung der Hydroxyalkyl-funktionellen Sekundärphosphan-Komplexe **11** an.



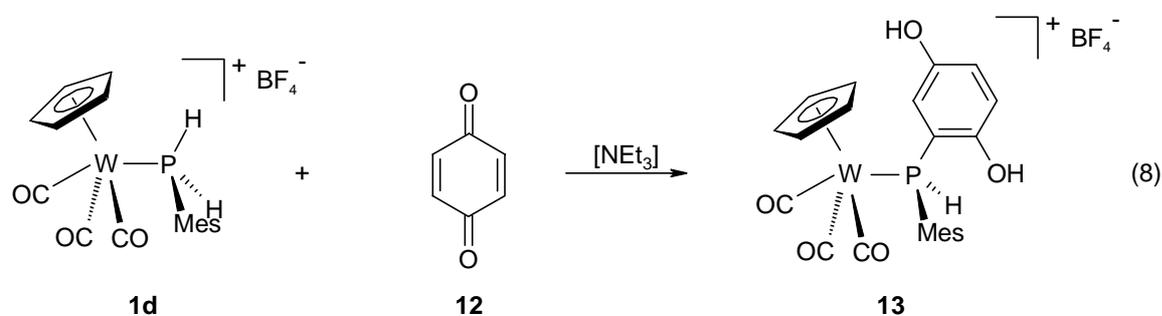
Verwendet man den Phosphan-Wolfram-Komplex $\{C_5H_5(OC)_3W[P(Mes)H_2]\}BF_4$ (**1d**) bzw. $\{C_5H_5(OC)_2(Me_3P)W[P(Ph)H_2]\}BF_4$, so beobachtet man auch nach 2 Wochen in Aceton keine Reaktion im Sinne von Gl. (6). Während dafür im ersten Fall sterische Gründe verantwortlich sein dürften, ist im zweiten die Acidität der P-H-Funktion in $\{C_5H_5(OC)_2(Me_3P)W[P(Ph)H_2]\}BF_4$ aufgrund des elektronenreicheren Metallfragmentes deutlich herabgesenkt und deshalb nicht mehr für die notwendige Protonierung des Ketons ausreichend.

Die Isolierung von **11a-h** in Reinsubstanz erweist sich als schwierig, da sich vollständiger Umsatz, vor allem im Fall der sterisch anspruchsvollen Ketone **10d,e** nur dann erzielen läßt, wenn diese im großen Überschuß eingesetzt werden. Gl. (7) beschreibt eine Gleichgewichtsreaktion, die sich in Richtung der Edukte verschiebt, sobald bei der Aufarbeitung die Aldehyd- bzw. Keton-Konzentration reduziert wird oder auch, wenn bereits isoliertes **11a-h** wieder in Lösung gebracht wird. Bei der spektroskopischen Charakterisierung der Hydrophosphinierungsprodukte **11** ergeben sich somit Schwierigkeiten, da in Lösung bereits nach kurzer Zeit nur die Edukte nachweisbar sind, was die Aufnahme der ^{13}C -NMR-Spektren von **11a,c,e,h** verhindert.

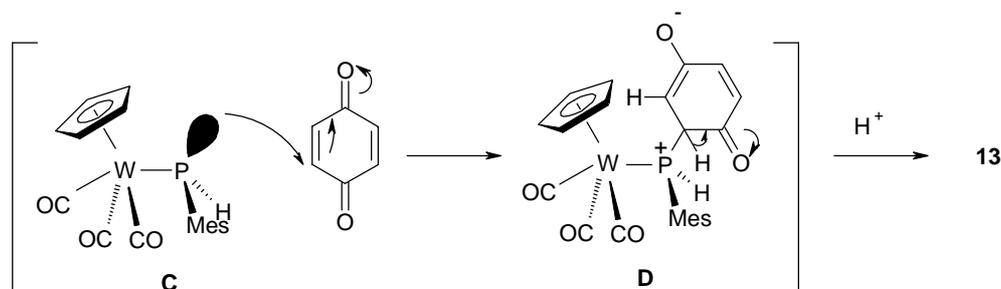
Besonders kritisch ist die Anwesenheit von Basen, die eine rasche Rückreaktion begünstigen, so daß Versuche zur weiteren Abwandlung der OH-Gruppe, die einer Hilfsbase bedürfen, wie z.B. Methylierung mit Methyljodid bzw. Silylierung mit Trimethylsilylchlorid, fehlschlagen.

II.5 Bis(hydroxy)phenyl-mesitylphosphan-Wolframkomplex $\{C_5H_5(OC)_3W\{P(Mes)[2,5-(HO)_2C_6H_3]H\}\}BF_4$ (**13/13'**)

Für die Insertion von *p*-Benzochinon (**12**) in die P-H-Funktion von **1d** ist im Gegensatz zu Gl. (6) die Anwesenheit von katalytischen Mengen Triethylamin nötig. Die Reaktion erfolgt in Dichlormethan innerhalb weniger Minuten und liefert nahezu quantitativ den Bis(hydroxy)phenyl-phosphan-Komplex **13** als gelben, mikrokristallinen Feststoff.



Triebkraft der Reaktion nach Gl. (8) dürfte die Aromatisierung der aus dem Angriff des intermediären Metallo-phosphans **C** am Michael-System des Benzophenons hervorgegangenen Zwischenstufe **D** via Keto-Enol-Tautomerie sein.



Schema 2: Mechanismus für die Bildung von **13**

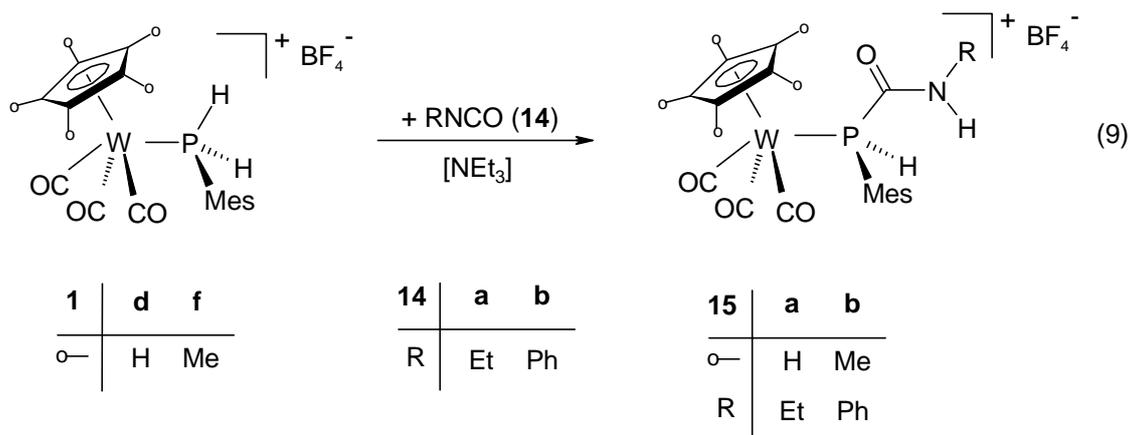
Wie das ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektrum belegt, liegt **13** in Form von zwei Rotationsisomeren vor, deren Verhältnis 84:16 beträgt.

II.6 Formamidato-mesityl-phosphan-Wolfram-Komplexe

$\{\text{C}_5\text{R}_5(\text{OC})_3\text{W}\{\text{P}(\text{Mes})[\text{C}(=\text{O})\text{N}(\text{H})\text{R}'\text{H}]\}\text{BF}_4$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}; \text{R}' = \text{Et}, \text{Ph}$) (**15a,b**)

Heteroallene haben sich bereits mehrfach als geeignete Reagenzien für die Insertion in Metall-aktivierte P-H-Einheiten von Phosphan-Komplexen des Eisens $\{\text{C}_5\text{R}_5(\text{OC})_2\text{Fe}[\text{P}(\text{R}')_2\text{H}]\}\text{BF}_4$ bewährt^[21]. Sie führen zum Aufbau von Phosphanliganden mit interessanten Seitenketten-Funktionalitäten, die für weiterführende Reaktionen verfügbar sind.

Exemplarisch wurden Ethylisocyanat (**14a**) und Phenylisocyanat (**14b**) mit den Mesitylphosphan-Wolfram-Komplexen **1d,f** in Dichlormethan umgesetzt. Bereits nach 1 d (**1d**) bzw. 2 d (**1f**) erhält man unter Beanspruchung der N=C-Doppelbindung von **14** die Formamidato-mesityl-phosphan-Wolfram-Komplexe **15a,b** in 61 - 88 % Ausbeute als gelbe, mikrokristalline Pulver.

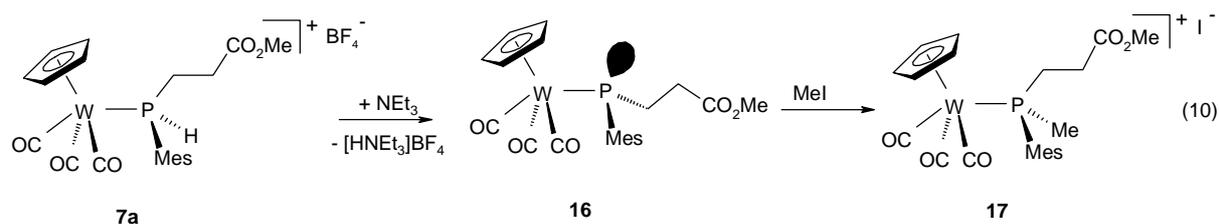


Die gegenüber den Reaktionen mit C=C-Mehrfachbindungssystemen verkürzten Reaktionszeiten dürften ihre Ursache in der Bindungspolarität der C=N-Bindung des Heteroallens sowie dessen geringeren sterischen Anspruches haben.

II.7 Studien zur Reaktivität der sekundär-Phosphan-Metallkomplexe $[C_5H_5(OC)_3W-P(Mes)(CH_2CH_2R)H]BF_4$ [$R = CO_2Me$ (**7a**), CN (**7c**): Methylierung und Ablösung vom Metall

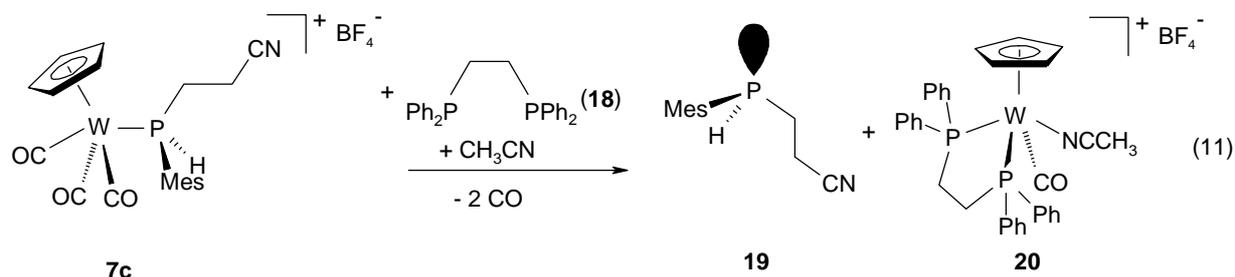
Die vorstehend dargestellten sekundär-Phosphan-Wolfram-Komplexe besitzen eine zur weiteren Reaktion befähigte P-H-Einheit. In Gl. (5) wurde in diesem Zusammenhang bereits die Beanspruchung beider P-H-Funktionen in der Hydrophosphinierung von Vinylpyridin beschrieben, wobei der zweite Insertionsschritt im allgemeinen wesentlich schwieriger abläuft und somit auf die besonders reaktiven Mehrfachbindungssysteme beschränkt ist^[21,25].

Ein weiterer Weg zu tertiären Phosphanen eröffnet sich mit der Deprotonierung der funktionalisierten sekundär-Phosphan-Komplexe zu den korrespondierenden Metallophosphanen und deren anschließende Quaternisierung mit Alkylhalogeniden. Zu diesem Zweck wurde der sekundär-Phosphan-Komplex **7a** in Toluol mit Triethylamin zum Metallo-phosphan **16** deprotoniert und anschließend mit Methyljodid in den kationischen *tert.*-Phosphan-Komplex **17** überführt, der direkt aus der Reaktionslösung als gelber, kristalliner Feststoff ausfällt und in einer Ausbeute von 78 % erhalten wird.



Das Metallo-phosphan **16**, das ebenfalls isoliert werden kann, zeigt eine hohe Zersetzungstendenz, die ein Lagern unter Schutzgasatmosphäre unterhalb $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ erforderlich macht. Die Löslichkeit – gut in Benzol, schlecht in *n*-Pentan – entspricht analogen Phosphanido-Metall-Verbindungen.

Anhand des funktionalisierten sekundär-Phosphan-Komplexes **7c** läßt sich zeigen, daß ähnlich wie bei Eisenkomplexen des Typs $\{\text{C}_5\text{H}_5(\text{OC})_2\text{Fe}[\text{P}(\text{R})(\text{R}')\text{H}]\}\text{BF}_4$ eine Ablösung des funktionalisierten Phosphans möglich ist. Dazu wird in Acetonitril gelöstes **7c** in Gegenwart einer stöchiometrischen Menge an dppe (**18**) 30 min mit UV-Licht bestrahlt.



Das Metallfragment kann in Form des Salzes $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{OC})(\text{dppe})(\text{H}_3\text{CCN})\text{W}]\text{BF}_4$ (**20**) zurückgewonnen werden, d.h. neben einer Ablösung des Phosphans findet die Verdrängung von zwei Carbonyleinheiten durch das Chelatphosphan statt. Nach Eindampfen der Reaktionslösung läßt sich das sekundäre Phosphan **19** leicht durch Extraktion mit *n*-Pentan von dem in unpolaren Solvenzien unlöslichen Komplexsalz **20** abtrennen und in 76 %-iger Ausbeute als farbloses Öl isolieren.

III. Spektroskopische Daten

$\{C_5R_5(OC)_3M\{P(R')[C(CO_2Me)(H)C(CO_2Me)]H_2\}H\}BF_4$ ($M = Mo, W$; $R = H, Me$; $R' = Ph, o-Tol, Mes, 2-Py$) (**3a-g/3a-g'**)

In den 1H -NMR-Spektren erscheinen die Resonanzen der Cyclopentadienylwasserstoffatome als Singulett- bzw. Dublettsignal [$^3J(PWCH) = 0.7$ Hz] (**3b/3b'**) zwischen 5.72 und 6.39 ppm. Die Protonen der Pentamethylcyclopentadienyleinheit treten zwischen 1.89 und 2.15 ppm in Resonanz, wobei für **3e/3e'** und **3f/3f'** mit $^4J(PMCCH) = 1.2 - 1.5$ Hz aufgespaltene Dublettsignale beobachtet werden. Außerdem findet sich die P-H-Resonanz zwischen 5.93 und 7.01 ppm mit der für koordinierte Phosphane typisch großen $^1J(PH)$ -Kopplung von 353.6 bis 411.4 Hz, wobei die Werte bei tieferem Feld in $[D_6]$ -Aceton erhalten wurden. Das Signal der Methylen- bzw. Methingruppierung zeichnet sich, bedingt durch die Überlagerung der Signale der Diastereomeren, durch ein ausgesprochen komplexes Aufspaltungsmuster aus. Nur für **3c** kann die Aufspaltung der drei Signale genauer zugeordnet werden: ein Multiplettsignal bei 3.8 ppm für das CH-Wasserstoffatom sowie jeweils ein ddd-Signal bei 2.84 und 2.70 ppm für die CH_2 -Gruppe.

Die ^{13}C -NMR-Spektren zeigen jeweils zwei Dublettsignale zwischen 211.30 und 218.95 ppm (W) und 224.18 bis 228.66 ppm (Mo) für die zum Phosphor *cis*-ständigen, diastereotopen Carbonylgruppen [$^2J(PMC) = 18.1 - 32.2$ Hz]. Die *trans*-Carbonylgruppen zeigen keine oder eine nur kleine $^2J(PMC)$ -Kopplung von maximal 3.9 Hz und treten bei 226.10 bis 229.94 ppm (Mo) und bei 212.03 bis 218.95 ppm (W) in Resonanz. Die Verschiebungswerte der aromatischen Substituenten am Phosphor unterscheiden sich nur wenig von denen der Edukte und zeigen die charakteristischen Kopplungen zum Phosphor, wobei die $^1J(PC)$ -Kopplung zum *ipso*-Kohlenstoff erwartungsgemäß mit 50.3 bis 75.1 Hz am größten ausfällt, während die zum *p*-Kohlenstoffatom meist nicht mehr aufgelöst wird. Die Resonanz des Phosphor-gebundenen Methin-Kohlenstoffs erscheint zwischen 38.85 und 48.63 ppm als Dublettsignal [$^1J(PC) = 21.8 - 43.4$ Hz], während der CH_2 -Kohlenstoff zwischen 33.32 und 35.99 ppm als Singulett bzw. als Dublettsignal [$^2J(PCC)$ bis zu 4.8 Hz] in Resonanz tritt.

Die $^{31}\text{P-NMR-Spektren}$ weisen jeweils Singulettssignale für die beiden Diastereomere auf, die zwischen -60.60 und 23.21 ppm erscheinen, wobei die Wolframkomplexe $^1J(\text{WP})$ -Kopplungen von 189.5 bis 209.0 Hz zeigen. Somit ergibt sich ein Tieffeld-Shift von etwa 35 bis 60 ppm im Vergleich zu den Edukten. Lediglich für **3g/3g'** fällt die Verschiebung mit 100 ppm größer aus, wofür die Ausbildung der Phosphanidostruktur im Edukt $\{\text{C}_5\text{Me}_5(\text{OC})_3\text{Mo}\{\text{P}[(\text{N-H})2\text{-Py}]\text{H}\}\}\text{BF}_4$ (**5**) verantwortlich ist.

Die **IR-Lösungsspektren** zeigen die erwartete $\nu(\text{CO})_{\text{sym}}$ -Bande bei 2033 bis 2063 cm^{-1} bzw. $\nu(\text{CO})_{\text{asym}}$ -Bande bei 1964 bis 1982 cm^{-1} , wobei letztere durch eine höhere Intensität charakterisiert ist. Die $\nu[\text{C}(\text{O})]$ -Bande der Estergruppen erscheint nahezu lagekonstant zwischen 1734 und 1743 cm^{-1} , während die $\nu(\text{PH})$ -Bande mit nur sehr schwacher Intensität zwischen 2310 und 2347 cm^{-1} auftritt.

$\{\text{C}_5\text{H}_5(\text{OC})_3\text{W}\{\text{P}(\text{R})[\text{CH}_2\text{C}(\text{R}')(\text{R}'')]\text{H}\}\}\text{BF}_4$ ($\text{R} = o\text{-Tol, Mes; R}' = \text{CO}_2\text{Me, CN, 2-Py; R}'' = \text{H, Me}$) (**7a-e**), $\{\text{C}_5\text{H}_5(\text{OC})_3\text{W}\{\text{P}(\text{Mes})[\text{CH}_2\text{C}(2\text{-Py})\text{H}_2]\}_2\}\text{BF}_4$ (**9**), $\text{C}_5\text{H}_5(\text{OC})_3\text{W-P}(\text{Mes})\text{CH}_2\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})\text{H}_2$ (**16**), $\{\text{C}_5\text{H}_5(\text{OC})_3\text{W}\{\text{P}(\text{Mes})(\text{Me})\text{CH}_2\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})\text{H}_2\}\}\text{BF}_4$ (**17**)

Die Resonanz der Cyclopentadienylwasserstoffatome erscheint im $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ von **7a-e,9,17** als Singulett bzw. als Dublett [$^3J(\text{PWCH}) = 0.9$ Hz] zwischen 5.88 und 6.34 ppm. Lediglich für die Phosphanido-Spezies **16** findet man ein deutlich zu höherem Feld verschobenes Signal bei 4.89 ppm, was gut mit den Werten der Metallo-phosphane aus Kap. A korreliert. Für die P-H-Funktion in **7a-e** beobachtet man Dublettsignale [$^1J(\text{PH})$ 375.4 bis 398.4 Hz] bei 6.11 bis 8.19 ppm, die für **7a,c,e** durch Kopplung mit den diastereotopen Protonen der benachbarten CH_2 -Gruppe noch eine bzw. für **7c,e** zwei weitere Dublettaufspaltungen erfahren [$^3J(\text{HCPH}) = 10.0$ bis 10.8 Hz und $^3J(\text{HCPH}) = 3.3$ bis 3.8 Hz]. Die Wasserstoffatome am terminalen Kohlenstoffatom und die der diastereotopen Phosphor-gebundenen Methylengruppe ergeben zwei komplexe Multiplettsignale bei etwa 3.0 und 2.7 ppm, für **7e** wird ein zusätzliches Multiplett bei 3.05 ppm beobachtet. Die Resonanz der Phosphor-gebundenen Methylgruppe erscheint in **17** bei 2.49 ppm als Dublett mit einer Kopplungskonstante von 9.0 Hz.

In den $^{13}\text{C-NMR-Spektren}$ finden sich die Carbonylgruppen jeweils als Dublettsignal bei 213.01 bis 216.54 ppm, wobei die *trans*-Carbonyle eine $^2J(\text{PWC})$ -Kopplung von 2.1 bis 3.0 Hz aufweisen, die diastereotopen *cis*-CO-Gruppen eine $^2J(\text{PWC})$ -Kopplung von 19.7 bis 28.2 Hz. Die Resonanz des Phosphor-gebundenen aliphatischen Kohlenstoffatoms erscheint als Dublett bei 22.78 bis 31.85 ppm [$^1J(\text{PC}) = 30.1 - 33.1$ Hz], während für das β -Kohlenstoffatom in **7a,b,d,e,9** und **17** ein Signal im Bereich von 32.47 bis 35.26 ppm gefunden wird, das entweder keine oder nur eine kleine $^2J(\text{PCC})$ -Kopplung von maximal 7.1 Hz zeigt. Aufgrund des Cyano-Substituenten erscheint das entsprechende Signal in **7c** hochfeldverschoben als Dublett bei 15.30 ppm [$^2J(\text{PCC}) = 7.2$ Hz]. Die Lage der Resonanzen der aromatischen Substituenten sowie die Größe ihrer Kopplungen mit dem Phosphor entspricht den für **3a-g** vorher diskutierten Befunden.

In den $^{31}\text{P-NMR-Spektren}$ von **7a-c,e** beobachtet man jeweils ein Signal bei -71.06 bis -77.15 ppm, womit deutlich wird, daß der Substituent am β -Kohlenstoffatom nur geringen Einfluß auf die chemische Verschiebung hat. Auch der beobachtete Wert von -55.25 ppm für den *o*-Tolylvertreter **7d** fügt sich gut in diese Reihe ein, da auch hier im Vergleich zum Edukt eine Tieffeldverschiebung von etwa 45 ppm vorliegt. Bei zweifacher Insertion erfolgt, wie **9** belegt, ein Tieffeld-shift von 90 ppm. Der P-Methyl-Vertreter **17** erscheint gegenüber dem P-H-funktionellen Komplex **7a** um 40 ppm tieffeldverschoben, was gut mit den Werten für den entsprechenden Primärphosphan-Komplex **1d** und seinem Methylierungsprodukt [$\text{C}_5\text{H}_5(\text{OC})_3\text{W-P}(\text{Mes})(\text{Me})\text{H}$] korreliert. Anhand der Wolframsatelliten ergibt sich für **7a-e, 9** und **17** eine $^1J(\text{WP})$ -Kopplung von 179.5 bis 183.2 Hz. Das Wolframio-phosphan **16**, dessen Resonanz bei -112.26 ppm beobachtet wird, zeigt die für Phosphanido-Spezies charakteristisch kleine $^1J(\text{WP})$ -Kopplung von 76.3 Hz.

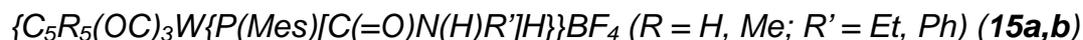
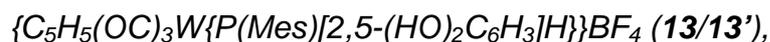
In den **IR-Lösungsspektren** von **7a-e,9,17** findet sich das für $\text{C}_5\text{H}_5(\text{OC})_3\text{M}$ -Systeme charakteristische Bandenmuster mit einer intensiven $\nu(\text{CO})_{\text{sym}}$ -Bande bei 2048 bis 2056 cm^{-1} und einer sehr intensiven $\nu(\text{CO})_{\text{asym}}$ -Bande bei 1959 bis 1966 cm^{-1} , **16** zeigt diese Valenzschwingungs-Banden bei 2001 und 1936 cm^{-1} . Für **7a-e** beobachtet man die $\nu(\text{PH})$ -Bande bei 2290 bis 2337 cm^{-1} , während die $\nu[\text{C}(\text{O})]$ -Absorption der Estergruppen von **7a,b,16,17** bei 1734 bis 1766 cm^{-1} erscheint.

$\{C_5H_5(OC)_3M\{P(R)[C(R')(R'')OH]H\}\}BF_4$ [$M = Mo, W$; $R = Ph, o-Tol, C_6H_4F$; $R' = H, Me$; $R'' = Me, Ph, C_4H_3O, CH_2C(=O)Me$] (**11a-h/11a-h'**)

In den **1H -NMR-Spektren** von **11** erscheinen die Signale der Cyclopentadienylwasserstoffatome zwischen 5.83 und 6.22 ppm und weisen nur für **11e,f** eine kleine $^3J(HCMP)$ -Kopplung von 0.7 bzw. 0.8 Hz auf. Die Resonanz des P-H-Protons findet sich bei 6.19 bis 6.99 ppm als Dublettsignal mit einer $^1J(PH)$ -Kopplung von 342.4 bis 410.2 Hz, wobei für **11a/11a',11b/11b'** noch eine zusätzliche Kopplung von 5.3 bis 6.6 Hz zum vicinalen Wasserstoffatom beobachtet wird. Die OH-Resonanz tritt bei 4.64 bis 5.62 ppm auf. Im Falle der Aldehyd-Insertionsprodukte **11a-d** liegt ein breites Singulett vor, während für die Keton-Insertionsprodukte **11e-h** ein Dublettsignal mit einer $^3J(PCOH)$ -Kopplung von 5.5 bis 9.2 Hz erhalten wird. Für **11a-d** beobachtet man weiterhin ein Multiplettsignal zwischen 6.28 und 5.45 ppm für den PCH-Wasserstoff. Charakteristisch für **11e-g** sind die beiden Dublettsignale für die diastereotopen Methylgruppen zwischen 1.44 bis 1.66 ppm [$^3J(PCCH) = 6.0 - 8.0$ Hz].

Da **10** und **11** in Lösung zur Rückreaktion neigen, konnten nur von **11b,d,f,g** **^{13}C -NMR-Spektren** aufgenommen werden, die das übliche Muster für die Carbonyl-Kohlenstoffe zeigen. So erscheint der *trans*-Carbonyl-Kohlenstoff zwischen 212.82 bis 214.53 ppm als Singulett- oder Dublettsignal mit einer $^2J(PMC)$ -Kopplung von maximal 3.0 Hz, während die diastereotopen *cis*-ständigen Carbonyl-Kohlenstoffe Dublettsignale mit einer wesentlich größeren $^2J(PMC)$ -Kopplung von 20.1 bzw. 25.7 Hz im Bereich von 212.72 bis 214.67 ppm liefern. Das HOC-Kohlenstoffatom erscheint zwischen 64.80 und 78.37 ppm als Dublettsignal mit einer $^1J(PC)$ -Kopplung von 25.2 bis 41.0 Hz.

In den **^{31}P -NMR-Spektren** treten die Resonanzen zwischen -30.93 ppm und 31.43 ppm auf, womit sich im Vergleich zu den Edukten **1** eine Tieffeldverschiebung von etwa 60 bis 80 ppm ergibt. Die $^1J(WP)$ -Kopplung beläuft sich auf 182.3 bis 197.1 Hz. In den **IR-Lösungsspektren** findet sich die beiden $\nu(CO)$ -Banden im Bereich von 2045 bis 2059 cm^{-1} und 1950 bis 1968 cm^{-1} . Die $\nu(PH)$ -Schwingungsbande erscheint mit sehr schwacher Intensität bei 2280 bis 2328 cm^{-1} .

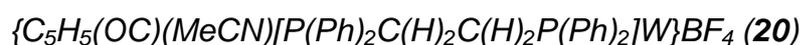


Die $^1\text{H-NMR-Spektren}$ von **13/13'** und **15a** zeigen die Resonanz der Cyclopentadienylwasserstoffatome bei 5.96 bis 6.02 ppm, wobei letztere mit $^3J(\text{PWCH}) = 0.8$ Hz zu einem Dublett aufgespalten ist, während das C_5Me_5 -Signal als Singulett bei 2.23 ppm erscheint. Die P-H-Wasserstoffe treten zwischen 7.22 und 7.63 ppm in Resonanz und weisen eine $^1J(\text{PH})$ -Kopplung von 373.4 bis 408.0 Hz auf. Die O-H- bzw. N-H-Resonanzen erscheinen zwischen 7.07 und 9.15 ppm, wobei das Signal nur für **15a** zu einem Dublett mit $^3J(\text{PCNH}) = 4.2$ Hz aufspaltet.

In den $^{13}\text{C-NMR-Spektren}$ finden sich die Signale der Carbonyl-Kohlenstoffe zwischen 213.12 und 218.61 ppm, wobei das typische Aufspaltungsmuster mit einer sehr kleinen $^2J(\text{PWC})$ -Kopplung der *trans*-Carbonyle (0 bis 3.0 Hz) und einer wesentlich größeren $^2J(\text{PWC})$ -Kopplung von 18.9 bis 25.7 Hz für die beiden diastereotopen *cis*-Carbonylgruppen registriert wird. Die Verschiebungswerte und Kopplungskonstanten der aromatischen Kohlenstoffatome entsprechen weitgehendst denen der Edukte **1d,f**.

Die Signale der Phosphoratome erscheinen in den $^{31}\text{P-NMR-Spektren}$ als Singulett zwischen -30.43 und -89.21 ppm. Für **13/13'** finden sich entsprechend der Existenz von zwei Rotationsisomeren zwei Signale, die bei 65 °C koaleszieren. Die $^1J(\text{WP})$ -Kopplungen liegen mit 165.2 bis 202.9 Hz im erwarteten Bereich.

Die **IR-Lösungsspektren** zeigen die $\nu(\text{CO})_{\text{sym}}$ -Bande bei 2021 bis 2054 cm^{-1} , die $\nu(\text{CO})_{\text{asym}}$ -Bande bei 1931 bis 1966 cm^{-1} auf, wobei letztere eine stärkere Intensität aufweist. Die $\nu(\text{NH})$ -Bande von **15a,b** erscheint mit starker Intensität zwischen 1766 und 1772 cm^{-1} , während die $\nu(\text{PH})$ -Bande mit nur sehr schwacher Intensität zwischen 2302 und 2319 cm^{-1} auftritt.

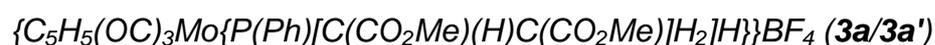


Im $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ von **20** findet sich neben der Resonanz der Cyclopentadienylwasserstoffatome bei 4.97 ppm das Dublett der Methylgruppe des Acetonitrilliganden bei 1.98 ppm [$^5J(\text{PWNCCH}) = 2.6$ Hz]. Die Protonen der Ethylenbrücke erscheinen als Multipllett bei 3.15 bis 2.15 ppm.

Die Carbonylgruppe erscheint im $^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ als dd-Signal bei 237.05 ppm, wobei die Kopplung zum *trans*-ständigen Phosphor mit 2.1 Hz kleiner ausfällt als die zum *cis*-ständigen [$^2J(\text{PWC}) = 17.3$ Hz]. Die Ethylenbrücke tritt in Form von zwei dd-Signalen bei 35.66 [$^1J(\text{PC}) = 36.0$ Hz, $^2J(\text{PCC}) = 23.4$ Hz] und 27.04 ppm [$^1J(\text{PC}) = 33.6$ Hz, $^2J(\text{PCC}) = 11.4$ Hz] auf, während die Methylgruppe des Acetonitrilliganden eine charakteristische Dublettresonanz bei 4.82 ppm [$^4J(\text{PWNCC}) = 1.9$ Hz] ergibt.

Im $^{31}\text{P-NMR-Spektrum}$ beobachtet man zwei Dublettsignale für den dppe-Liganden bei 57.51 und 52.56 ppm, die eine $^2J(\text{PWP})$ -Kopplung von 15.8 Hz zeigen. Die $^1J(\text{PW})$ -Kopplung beträgt 236.9 bzw. 288.0 Hz.

Im **IR-Lösungsspektrum** findet sich nur die $\nu(\text{CO})$ -Bande bei 1859 cm^{-1} .



$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , 300.4 MHz): Diastereomerenverhältnis (bestimmt aus der Integration der Signale der Cyclopentadienylliganden): 55:45.

3a: $\delta = 7.71\text{-}7.40$ (m, 5 H, H_5C_6), 6.57 [d, $^1J(\text{PH}) = 408.5$ Hz, 1 H, HP], 5.72 (s, 5 H, H_5C_5), 3.70-3.61 (m, 1 H, HC), 3.69 (s, 3 H, H_3CO), 3.52 (s, 3 H, H_3CO), 2.95-2.75 (m, 1 H, H_2C), 2.70 ppm [ddd, $^2J(\text{HCH}) = 16.7$ Hz, $^3J(\text{PCCH}) = 9.0$ Hz, $^3J(\text{HCCH}) = 3.8$ Hz, 1 H, H_2C]. – **3a'**: $\delta = 7.71\text{-}7.40$ (m, 5 H, H_5C_6), 6.54 [d, $^1J(\text{PH}) = 408.5$ Hz, 1 H, HP], 5.82 (s, 5 H, H_5C_5), 3.73 (s, 3 H, H_3CO), 3.70-3.61 (m, 1 H, HC), 3.48 (s, 3 H, H_3CO), 2.95-2.75 ppm (m, 2 H, H_2C), 2.50-2.40 ppm (m, 1 H, H_2C).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ($[\text{D}]_6\text{-Aceton}$, 100.6 MHz)¹: $\delta = 226.36$ [d, $^2J(\text{PMoC}) = 3.9$ Hz, *trans*-CO], 226.10 (s, *trans*-CO), 225.22 [d, $^2J(\text{PMoC}) = 29.6$ Hz, *cis*-CO], 224.90 [d, $^2J(\text{PMoC}) = 28.6$ Hz, *cis*-CO], 224.57 [d, $^2J(\text{PMoC}) = 26.0$ Hz, *cis*-CO], 224.18 [d, $^2J(\text{PMoC}) = 29.6$ Hz, *cis*-CO], 171.26 [d, $^2J(\text{PCC}) = 12.3$ Hz, $\text{PCC}\underline{\text{C}}\text{O}_2\text{Me}$], 171.12 [d, $^2J(\text{PCC}) = 11.5$ Hz, $\text{PCC}\underline{\text{C}}\text{O}_2\text{Me}$], 170.11 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 1.9$ Hz, $\text{H}_2\text{C}\underline{\text{C}}\text{O}_2\text{Me}$], 179.83 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 2.9$ Hz, $\text{H}_2\text{C}\underline{\text{C}}\text{O}_2\text{Me}$], 133.99 [d, $^4J(\text{PCCCC}) = 2.9$ Hz, *p*-C], 133.90 (s, *p*-C), 133.58 [d, $^2J(\text{PCC}) = 8.6$ Hz, *o*-C], 131.78 [d, $^2J(\text{PCC}) = 8.7$ Hz, *o*-C], 130.91 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 10.4$ Hz, *m*-C], 130.63 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 11.2$ Hz, *m*-C], 127.03 [d, $^1J(\text{PC}) =$

¹ Die $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten konnten aufgrund der nahezu identischen Intensitäten der Signale für die beiden Diastereomeren nicht zweifelsfrei **3a** bzw. **3a'** zugeordnet werden und sind deshalb zusammen aufgeführt.

50.3 Hz, *i*-C], 126.65 [d, $^1J(\text{PC}) = 50.5$ Hz, *i*-C], 96.40 (s, C₅H₅), 96.36 (s, C₅H₅), 54.02 (s, OCH₃), 53.60 (s, OCH₃), 51.89 (s, OCH₃), 52.64 (s, OCH₃), 42.69 [d, $^1J(\text{PC}) = 27.4$ Hz, HC], 42.48 [d, $^1J(\text{PC}) = 21.8$ Hz, HC], 35.61 [d, $^2J(\text{PCC}) = 2.9$ Hz, CH₂], 35.38 ppm (s, br, CH₂).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD₃CN, 121.5 MHz): **3a**: $\delta = -18.29$ ppm (s). – **3a'**: $\delta = -16.08$ ppm (s).

IR (CH₂Cl₂): $\nu(\text{PH}) = 2339$ (w); $\nu(\text{CO}) = 2063$ (s), 1975 (vs); $\nu(\text{C=O}) = 1739$ (vs) cm⁻¹.

{C₅H₅(OC)₃W{P(Ph)[C(CO₂Me)(H)C(CO₂Me)]H₂H}}BF₄ (**3b/3b'**)

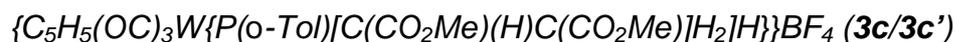
^1H -NMR ([D]₆-Aceton, 300.4 MHz): Diastereomerenverhältnis (bestimmt aus der Integration der Signale der Cyclopentadienylliganden): 65:35.

3b: $\delta = 7.81$ -7.60 (m, 5 H, H₅C₆), 7.01 [d, br, $^1J(\text{PH}) = 354.8$ Hz, 1 H, HP], 6.18 [d, $^3J(\text{PWCH}) = 0.7$ Hz, 5 H, H₅C₅], 4.02-3.88 (m, 1 H, HC), 3.62 (s, 3 H, H₃CO), 3.54 (s, 3 H, H₃CO), 3.05-2.88 (m, 1 H, H₂C), 2.59 ppm [ddd, $^2J(\text{HCH}) = 17.2$ Hz, $^3J(\text{PCCH}) = 9.2$ Hz, $^3J(\text{HCCH}) = 3.8$ Hz, 1 H, H₂C]. – **3b'**: $\delta = 7.81$ -7.60 (m, 5 H, H₅C₆), 6.87 [d, br, $^1J(\text{PH}) = 353.6$ Hz, 1 H, HP], 6.28 [d, $^3J(\text{PWCH}) = 0.7$ Hz, 5 H, H₅C₅], 4.02-3.88 (m, 1 H, HC), 3.80 (s, 3 H, H₃CO), 3.53 (s, 3 H, H₃CO), 3.05-2.88 ppm (m, 2 H, H₂C).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ([D]₆-Aceton, 100.6 MHz): **3b**: $\delta = 215.12$ (s, *trans*-CO), 214.42 [d, $^2J(\text{PWC}) = 20.2$ Hz, *cis*-CO], 214.35 [d, $^2J(\text{PWC}) = 18.1$ Hz, *cis*-CO], 168.31 (s, CO₂Me), 168.03 (s, CO₂Me), 134.30 (s, *p*-C), 134.05 [d, $^2J(\text{PCC}) = 10.1$ Hz, *o*-C], 131.11 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 12.1$ Hz, *m*-C], 127.61 [d, $^1J(\text{PC}) = 32.2$ Hz, *i*-C], 95.35 (s, C₅H₅), 53.54 (s, OCH₃), 52.73 (s, OCH₃), 42.81 [d, $^1J(\text{PC}) = 24.1$ Hz, HC], 35.84 ppm [d, $^2J(\text{PCC}) = 4.0$ Hz, CH₂]. – **3b'**: $\delta = 214.98$ (s, *trans*-CO), 213.72 [d, $^2J(\text{PWC}) = 18.1$ Hz, *cis*-CO], 212.27 [d, $^2J(\text{PWC}) = 18.1$ Hz, *cis*-CO], 168.24 (s, CO₂Me), 167.24 (s, CO₂Me), 134.35 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 8.0$ Hz, *o*-C], 130.95 (s, *p*-C), 130.81 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 11.1$ Hz, *m*-C], 126.57 [d, $^1J(\text{PC}) = 31.2$ Hz, *i*-C], 95.35 (s, C₅H₅), 53.98 (s, OCH₃), 52.84 (s, OCH₃), 42.61 [d, $^1J(\text{PC}) = 26.1$ Hz, CH], 35.70 ppm [d, $^2J(\text{PCC}) = 4.0$ Hz, CH₂].

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ([D]₆-Aceton, 121.5 MHz): **3b**: $\delta = -19.58$ ppm [s, $^1J(\text{WP}) = 190.8$ Hz]. – **3b'**: $\delta = -17.26$ ppm [s, $^1J(\text{WP}) = 192.0$ Hz].

IR (CH₂Cl₂): $\nu(\text{PH}) = 2320$ (w); $\nu(\text{CO}) = 2052$ (s), 1966 (vs); $\nu(\text{C=O}) = 1735$ (vs) cm⁻¹.



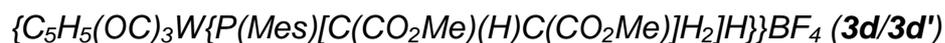
¹H-NMR (CD₃CN, 300.4 MHz): Diastereomerenverhältnis (bestimmt aus der Integration der Signale der Cyclopentadienylliganden): 59:41.

3c: δ = 7.59-7.11 (m, 4 H, H₄C₆), 6.92 [d, 1 H, ¹J(PH) = 410.8 Hz, HP], 5.89 (s, 5 H, H₅C₅), 3.86-3.76 (m, 1 H, CH), 3.76 (s, 3 H, H₃CO), 3.52 (s, 3 H, H₃CO), 2.84 [ddd, ²J(HCH) = 17.1 Hz, ³J(PCCH) = 10.3 Hz, ³J(HCCH) = 3.8 Hz, 1 H, H₂C], 2.45 (s, 3 H, o-H₃C), 2.70 ppm [ddd, ²J(HCH) = 17.1 Hz, ³J(PCCH) = 10.0 Hz, ³J(HCCH) = 3.8 Hz, 1 H, H₂C]. – **3c':** δ = 7.59-7.11 (m, 4 H, H₄C₆), 6.95 [d, 1 H, ¹J(PH) = 411.4 Hz, HP], 5.79 (s, 5 H, H₅C₅), 3.86-3.76 (m, 1 H, HC), 3.64 (s, 3 H, H₃CO), 3.24 (s, 3 H, H₃CO), 2.90 [ddd, ²J(HCH) = 17.2 Hz, ³J(PCCH) = 11.0 Hz, ³J(HCCH) = 3.9 Hz, 1 H, H₂C], 2.45 (s, 3 H, o-H₃C), 2.38 ppm [ddd, ²J(HCH) = 17.2 Hz, ³J(PCCH) = 10.4 Hz, ³J(HCCH) = 3.9 Hz, 1 H, H₂C].

¹³C{¹H}-NMR (CD₃CN, 100.6 MHz): δ = 212.03-211.30 (m, br, *trans/cis*-CO, beide Diastereomere), 169.51 [d, ²J(PCC) = 12.4 Hz, PCCO₂Me], 169.33 [d, ²J(PCC) = 11.6 Hz, PCCO₂Me], 168.42 (s, H₂CCO₂Me), 168.10 (s, H₂CCO₂Me), 140.19 [d, ²J(PCC) = 6.8 Hz, o-CCH₃], 140.03 [d, ²J(PCC) = 6.1 Hz, o-CCH₃], 132.95 (s, p-C), 132.91 (s, p-C), 131.50 [d, ³J(PCCC) = 8.2 Hz, m-C], 131.41 [d, ³J(PCCC) = 7.8 Hz, m-C], 127.58 [d, ²J(PCC) = 10.9 Hz, o-CH], 122.34 [d, ¹J(PC) = 53.2 Hz, i-C], 122.10 [d, ¹J(PC) = 51.3 Hz, i-C], 53.14 (s, OCH₃), 52.48 (s, OCH₃), 52.09 (s, OCH₃), 51.94 (s, OCH₃), 41.05 (m, br, CH, beide Diastereomere), 33.51 (s, CH₂), 33.32 (s, CH₂), 23.53 (s, o-CH₃), 23.44 ppm (s, o-CH₃).

³¹P{¹H}-NMR (CD₃CN, 121.5 MHz): **3c:** δ = -39.10 ppm [s, ¹J(PW) = 196.8 Hz]. – **3c':** δ = -42.65 ppm [s, ¹J(PW) = 193.2 Hz].

IR (CH₂Cl₂): ν(PH) = 2312 (w); ν(CO) = 2058 (s), 1965 (vs); ν(C=O) = 1739 (vs) cm⁻¹.



¹H-NMR ([D]₆-Aceton, 300.4 MHz): Diastereomerenverhältnis (bestimmt aus der Integration der Signale der Cyclopentadienylliganden): 54:46.

3d: δ = 7.22 [d, br, ¹J(PH) = 406.3 Hz, 1 H, HP], 7.14 [d, ⁴J(PCCCH) = 4.0 Hz, 2 H, m-H], 6.39 (s, 5 H, H₅C₅), 4.03-3.89 (m, 1 H, HC), 3.67 (s, 3 H, H₃CO), 3.14 (s, 3 H, H₃CO), 2.97 [ddd, ²J(HCH) = 19.0 Hz, ³J(PCCH) = 11.7 Hz, ³J(HCCH) = 4.4 Hz, 1 H,

H₂C], 2.74-2.46 (m, 1 H, H₂C), 2.55 (s, 3 H, *p*-H₃C), 2.45 ppm (s, 6 H, *o*-H₃C). – **3d'**: δ = 7.26 [d, br, ¹J(PH) = 402.6 Hz, 1 H, HP], 7.10 [d, ⁴J(PCCCCH) = 4.2 Hz, 2 H, *m*-H], 6.24 (s, 5 H, H₅C₅), 4.03-3.89 (m, 1 H, HC), 3.87 (s, 3 H, H₃CO), 3.52 (s, 3 H, H₃CO), 2.74-2.46 (m, 2 H, H₂C), 2.42 (s, 3 H, *p*-H₃C), 2.33 ppm (s, 6 H, *o*-H₃C).

¹³C{¹H}-NMR (CD₃CN, 75.5 MHz)²: δ = 214.53 [d, ²J(PWC) = 24.7 Hz, *cis*-CO], 214.48 [d, ²J(PWC) = 24.7 Hz, *cis*-CO], 213.76 [d, ²J(PWC) = 2.0 Hz, *trans*-CO], 213.52 [d, ²J(PWC) = 22.0 Hz, *cis*-CO], 212.63 [d, ²J(PWC) = 22.9 Hz, *cis*-CO], 212.42 [d, ²J(PWC) = 2.9 Hz, *trans*-CO], 171.03 [d, ²J(PCC) = 11.4 Hz, PCCO₂Me], 170.99 (s, H₂C₂O₂Me), 171.66 [d, ²J(PCC) = 11.6 Hz, PCCO₂Me], 170.99 (s, H₂C₂O₂Me), 144.65 [d, ⁴J(PCCCC) = 3.0 Hz, *p*-C], 144.62 [d, ⁴J(PCCCC) = 3.0 Hz, *p*-C], 143.78 [d, ²J(PCC) = 11.4 Hz, *o*-C], 142.73 [d, ²J(PCC) = 11.5 Hz, *o*-C], 141.76 [d, ²J(PCC) = 5.7 Hz, *o*-C], 141.21 [d, ²J(PCC) = 5.7 Hz, *o*-C], 132.01 [d, ³J(PCCC) = 11.5 Hz, *m*-C], 131.49 [d, ³J(PCCC) = 10.1 Hz, *m*-C], 131.27 [d, ³J(PCCC) = 8.6 Hz, *m*-C], 130.78 [d, ³J(PCCC) = 11.5 Hz, *m*-C], 119.97 [d, ¹J(PC) = 55.1 Hz, *i*-C], 119.60 [d, ¹J(PC) = 54.3 Hz, *i*-C], 94.83 (s, C₅H₅), 94.79 (s, C₅H₅), 53.18 (s, OCH₃), 53.11 (s, OCH₃), 52.88 (s, OCH₃), 52.59 (s, OCH₃), 39.18 [d, ¹J(PC) = 37.2 Hz, CH], 38.90 [d, ¹J(PC) = 40.2 Hz, CH], 35.53 [d, ²J(PCC) = 4.8 Hz, CH₂], 34.45 [d, ²J(PCC) = 3.8 Hz, CH₂], 23.28 [d, ³J(PCCC) = 7.7 Hz, *o*-CH₃], 23.28 [d, ³J(PCCC) = 7.7 Hz, *o*-CH₃], 23.26 [d, ³J(PCCC) = 8.6 Hz, *o*-CH₃], 23.05 [d, ³J(PCCC) = 8.5 Hz, *o*-CH₃], 23.00 [d, ³J(PCCC) = 7.6 Hz, *o*-CH₃], 23.03 (s, *p*-CH₃), 23.02 ppm (s, *p*-CH₃).

³¹P{¹H}-NMR ([D]₆-Aceton, 121.5 MHz): **3d**: δ = -60.69 ppm [s, ¹J(WP) = 192.0 Hz]. – **3d'**: -60.32 ppm [s, ¹J(WP) = 189.5 Hz].

IR (CH₂Cl₂): ν(PH) = 2310 (w); ν(CO) = 2051 (s), 1969 (vs); ν(C=O) = 1743 (vs) cm⁻¹.

{C₅Me₅(OC)₃Mo{P(Mes)[C(CO₂Me)(H)C(CO₂Me)]H₂}H}}BF₄ (**3e/3e'**)

¹H-NMR (CD₃CN, 300.4 MHz): Diastereomerenverhältnis (bestimmt aus der Integration der Signale der Methylgruppen der Pentamethylcyclopentadienylliganden): 56:44.

² Die ¹³C-NMR-Daten konnten aufgrund der nahezu identischen Intensitäten der Signale für die beiden Diastereomeren nicht zweifelsfrei **3d** bzw. **3d'** zugeordnet werden und sind deshalb zusammen aufgeführt.

3e: $\delta = 7.04$ (s, br, 2 H, *m*-H), 6.11 [d, br, $^1J(\text{PH}) = 375.5$ Hz, 1 H, HP], 3.89-3.81 (m, 1 H, HC), 3.76 (s, 3 H, H₃CO), 3.51 (s, 3 H, H₃CO), 2.82-2.49 (m, 2 H, H₂C), 2.39 (s, 3 H, *p*-H₃C), 2.30 (s, 6 H, *o*-H₃C), 2.01 ppm [d, $^4J(\text{PMoCCH}) = 1.5$ Hz, 15 H, (H₃C)₅C₅]. – **3e'**: $\delta = 7.04$ (s, br, 2 H, *m*-H), 5.95 [d, br, $^1J(\text{PH}) = 366.6$ Hz, 1 H, HP], 3.89-3.81 (m, 1 H, HC), 3.67 (s, 3 H, H₃CO), 3.12 (s, 3 H, H₃CO), 2.82-2.49 (m, 2 H, H₂C), 2.38 (s, 3 H, *p*-H₃C), 2.29 (s, 6 H, *o*-H₃C), 2.04 ppm [d, $^4J(\text{PMoCCH}) = 1.5$ Hz, 15 H, (H₃C)₅C₅].

¹³C{¹H}-NMR³ (CD₃CN, 75.5 MHz): $\delta = 229.94$ (s, *trans*-CO), 229.16 (s, *trans*-CO), 228.66 [d, $^2J(\text{PMoC}) = 32.2$ Hz, *cis*-CO], 228.36 [d, $^2J(\text{PMoC}) = 31.7$ Hz, *cis*-CO], 227.83 [d, $^2J(\text{PMoC}) = 31.2$ Hz, *cis*-CO], 227.44 [d, $^2J(\text{PMoC}) = 30.5$ Hz, *cis*-CO], 168.66 (s, CO₂Me), 167.11 (s, CO₂Me), 164.78 (s, CO₂Me), 164.09 (s, CO₂Me), 140.94 (s, *p*-C), 140.86 (s, *p*-C), 140.63 [d, $^2J(\text{PCC}) = 12.7$ Hz, *o*-C], 140.43 [d, $^2J(\text{PCC}) = 12.7$ Hz, *o*-C], 132.74 [d, $^2J(\text{PCCC}) = 9.1$ Hz, *m*-C], 132.29 [d, $^2J(\text{PCCC}) = 9.7$ Hz, *m*-C], 117.05 [d, $^1J(\text{PC}) = 68.6$ Hz, *i*-C], 110.24 [d, $^1J(\text{PC}) = 75.1$ Hz, *i*-C], 98.18 [s, C₅(CH₃)₅], 96.85 [s, C₅(CH₃)₅], 56.85 (s, CH₃O), 56.73 (s, CH₃O), 56.30 (s, CH₃O), 56.09 (s, CH₃O), 48.63 [d, $^1J(\text{PC}) = 29.4$ Hz, CH], 48.16 [d, $^1J(\text{PC}) = 29.0$ Hz, CH], 35.99 [d, $^2J(\text{PCC}) = 3.8$ Hz, CH₂], 35.87 [d, $^2J(\text{PCC}) = 3.9$ Hz, CH₂], 26.23 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 9.5$ Hz, *o*-CH₃], 26.11 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 9.1$ Hz, *o*-CH₃], 26.08 (s, *p*-CH₃), 26.01 (s, *p*-CH₃), 12.75 [d, $^3J(\text{PMoCC}) = 8.2$ Hz, (H₃C)₅C₅], 12.18 ppm [d, $^3J(\text{PMoCC}) = 8.2$ Hz, (H₃C)₅C₅].

³¹P{¹H}-NMR (CD₃CN, 121.5 MHz): **3e**: $\delta = -11.54$ ppm (s). – **3e'**: -16.45 ppm (s).

IR (CH₂Cl₂): $\nu(\text{PH}) = 2310$ (w); $\nu(\text{CO}) = 2037$ (s), 1975 (vs); $\nu(\text{C=O}) = 1734$ (vs) cm⁻¹.

{C₅Me₅(OC)₃W{P(Mes)[C(CO₂Me)(H)C(CO₂Me)]H₂]H}}BF₄ (**3f/3f'**)

¹H-NMR (CD₃CN, 300.4 MHz): Diastereomerenverhältnis (bestimmt aus der Integration der Signale der Methylgruppen der Pentamethylcyclopentadienylliganden): 82:18

³ Die ¹³C-NMR-Daten konnten aufgrund der nahezu identischen Intensitäten der Signale für die beiden Diastereomeren nicht zweifelsfrei **3e** bzw. **3e'** zugeordnet werden und sind deshalb zusammen aufgeführt.

3f: $\delta = 7.07$ [d, $^4J(\text{PCCCH}) = 3.8$ Hz, 2 H, *m*-H], 6.35 [d, br, $^1J(\text{PH}) = 386.4$ Hz, 1 H, HP], 3.98-3.89 (m, 1 H, HC), 3.77 (s, 3 H, H₃CO), 3.52 (s, 3 H, H₃CO), 3.17-3.08 (m, 1 H, H₂C), 2.58-2.50 (m, 1 H, H₂C), 2.34 (s, 3 H, *p*-H₃C), 2.15 [d, $^4J(\text{PWCCCH}) = 1.3$ Hz, 15 H, (H₃C)₅C₅], 2.12 ppm (s, 6 H, *o*-H₃C). – **3f'**: $\delta = 7.11$ (s, br, 2 H, *m*-H), 6.31 [d, br, $^1J(\text{PH}) = 405.5$ Hz, 1 H, HP], 3.99-3.89 (m, 1 H, HC), 3.68 (s, 3 H, H₃CO), 3.52 (s, 3 H, H₃CO), 3.17-3.08 (m, 1 H, H₂C), 2.58-2.50 (m, 1 H, H₂C), 2.21 (s, 3 H, *p*-H₃C), 2.16 (s, 6 H, *o*-H₃C), 2.15 ppm [d, $^4J(\text{PWCCCH}) = 1.2$ Hz, 15 H, (H₃C)₅C₅].

¹³C{¹H}-NMR (CD₃CN, 75.5 MHz): **3f**: $\delta = 218.95$ [d, $^2J(\text{PWC}) = 0.7$ Hz, *trans*-CO], 217.63 [d, $^2J(\text{PWC}) = 21.1$ Hz, *cis*-CO], 216.49 [d, $^2J(\text{PWC}) = 23.9$ Hz, *cis*-CO], 170.90 [d, $^2J(\text{PCC}) = 0.7$ Hz, PCCO₂Me], 170.38 (s, CO₂Me), 142.01 (s, *p*-C), 140.54 [d, $^2J(\text{PCC}) = 9.3$ Hz, *o*-C], 131.50 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 10.9$ Hz, *m*-C], 121.56 [d, $^1J(\text{PC}) = 61.0$ Hz, *i*-C], 107.90 [s, C₅(CH₃)₅], 53.06 (s, OCH₃), 52.82 (s, OCH₃), 38.85 [d, $^1J(\text{PC}) = 43.4$ Hz, CH], 34.14 [d, $^2J(\text{PCC}) = 3.8$ Hz, CH₂], 23.55 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 7.2$ Hz, *o*-CH₃], 23.03 (s, *p*-CH₃), 10.66 ppm [d, $^3J(\text{PWCC}) = 1.1$ Hz, (H₃C)₅C₅]. – **3f'**:⁴ $\delta = 170.75$ (s, CO₂Me), 170.64 (s, CO₂Me), 142.36 (s, *p*-C), 140.22 [d, $^2J(\text{PCC}) = 7.9$ Hz, *o*-C], 131.10 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 10.0$ Hz, *m*-C], 107.31 [s, C₅(CH₃)₅], 54.18 (s, OCH₃), 53.17 (s, OCH₃), 23.75 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 7.2$ Hz, *o*-CH₃], 23.03 (s, *p*-CH₃), 10.65 ppm [d, $^3J(\text{PWCC}) = 1.1$ Hz, (H₃C)₅C₅].

³¹P{¹H}-NMR (CD₃CN, 121.5 MHz): **3f**: $\delta = -49.89$ ppm [s, $^1J(\text{WP}) = 209.0$ Hz]. – **3f'**: $\delta = -44.63$ ppm [s, $^1J(\text{WP}) = 207.9$ Hz].

IR (CH₂Cl₂): $\nu(\text{PH}) = 2348$ (w), $\nu(\text{CO}) = 2033$ (s), 1964 (vs); $\nu(\text{C=O}) = 1735$ cm⁻¹.

$\{\text{C}_5\text{Me}_5(\text{OC})_3\text{Mo}\{P(2\text{-Py})[\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})(\text{H})\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})\text{H}_2]\text{H}\}\}\text{BF}_4$ (**3g/3g'**)

¹H-NMR (CDCl₃, 300.4 MHz): Diastereomerenverhältnis (bestimmt aus der Integration der Signale der Methylgruppen der Pentamethylcyclopentadienyl-liganden): 66:34

⁴ Die Signale für die Kohlenstoffatome der Carbonylgruppen, der Ethyl-Einheit und das *i*-C konnten für dieses Diastereomer aufgrund der geringen Intensität nicht gefunden werden.

3g: $\delta = 8.78$ [dd, ${}^3J(\text{HCCH}) = 6.6$ Hz, ${}^4J(\text{PCNCH}) = 6.0$ Hz, 1 H, 6-H], 8.25 [t, ${}^3J(\text{HCCH}) = 7.4$ Hz, 1 H, 4-H], 7.87 [dd, ${}^3J(\text{HCCH}) = 7.4$ Hz, ${}^3J(\text{PCCH}) = 6.6$ Hz, 1 H, 3-H], 7.50 [dd, ${}^3J(\text{HCCH}) = 7.4$ Hz, ${}^3J(\text{HCCH}) = 6.0$, 1 H, 5-H], 6.75 [d, ${}^1J(\text{PH}) = 395.1$ Hz, 1 H, HP], 3.79-3.57 (m, 1 H, HC), 3.75 (s, 3 H, H₃CO), 3.67 (s, 3 H, H₃CO), 3.12-2.96 (m, 1 H, H₂C), 2.53 [ddd, ${}^2J(\text{HCH}) = 17.4$ Hz, ${}^3J(\text{PCCH}) = 8.4$ Hz, ${}^3J(\text{HCCH}) = 3.8$ Hz, 1 H, H₂C], 1.89 ppm [s, 15 H, (H₃C)₃C]. – **3g'**: $\delta = 8.79$ -8.75 (m, 1 H, 6-H), 8.28-8.23 (m, 1 H, 4-H), 7.92-7.84 (m, 1 H, 3-H), 7.51-7.49 (m, 1 H, 5-H), 6.72 [d, ${}^1J(\text{PH}) = 394.5$ Hz, 1 H, HP], 3.79-3.57 (m, 1 H, HC), 3.69 (s, 3 H, H₃CO), 3.63 (s, 3 H, H₃CO), 3.12-2.96 (m, 1 H, H₂C), 2.80-2.67 (m, 1 H, H₂C), 1.91 ppm [s, 15 H, (H₃C)₃C].

${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl₃, 75.5 MHz)⁶: $\delta = 226.32$ [d, ${}^2J(\text{PMoC}) = 1.4$ Hz, *trans*-CO], 226.11 [d, ${}^2J(\text{PMoC}) = 2.0$ Hz, *trans*-CO], 225.98 [d, ${}^2J(\text{PMoC}) = 22.4$ Hz, *cis*-CO], 225.50 [d, ${}^2J(\text{PMoC}) = 23.0$ Hz, *cis*-CO], 225.46 [d, ${}^2J(\text{PMoC}) = 22.3$ Hz, *cis*-CO], 225.22 [d, ${}^2J(\text{PMoC}) = 22.7$ Hz, *cis*-CO], 170.11 [d, ${}^2J(\text{PCC}) = 8.8$ Hz, PCCO₂Me], 169.63 [d, ${}^2J(\text{PCC}) = 6.9$ Hz, PCCO₂Me], 169.00 (s, H₂C₂CO₂Me), 168.59 (s, H₂C₂CO₂Me), 141.93 [d, ${}^1J(\text{PC}) = 64.3$ Hz, 2-C], 141.65 [d, ${}^1J(\text{PC}) = 62.1$ Hz, 2-C], 131.72 [d, ${}^3J(\text{PCCC}) = 14.9$ Hz, 3-C], 131.56 [d, ${}^3J(\text{PCCC}) = 14.8$ Hz, 3-C], 128.95 [d, ${}^3J(\text{PCNC}) = 19.8$ Hz, 6-C], 128.89 [d, ${}^3J(\text{PCNC}) = 19.1$ Hz, 6-C], 128.77 [d, ${}^4J(\text{PCCCC}) = 7.2$ Hz, 4-C], 128.70 [d, ${}^4J(\text{PCCCC}) = 7.2$ Hz, 4-C], 122.47 (s, 5-C), 122.45 (s, 5-C), 108.76 [s, C₅(CH₃)₅], 108.58 [s, C₅(CH₃)₅], 53.69 (s, OCH₃), 53.32 (s, OCH₃), 52.76 (s, br, OCH₃ beide Diastereomere), 39.73 [d, ${}^1J(\text{PC}) = 30.2$ Hz, CH], 39.66 [d, ${}^1J(\text{PC}) = 28.9$ Hz, CH], 34.62 (s, CH₂), 34.60 (s, CH₂), 10.64 [s, (H₃C)₅C₅], 10.61 ppm [s, (H₃C)₅C₅].

${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl, 121.5 MHz): **3g**: $\delta = 21.60$ ppm (s). – **3g'**: $\delta = 23.21$ ppm (s).

IR (CH₂Cl₂): $\nu(\text{PH}) = 2347$ (w); $\nu(\text{CO}) = 2044$ (s), 1982 (vs); $\nu(\text{C=O}) = 1737$ cm⁻¹.

⁶ Die ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Daten konnten aufgrund der nahezu identischen Intensitäten der Signale für die beiden Diastereomeren nicht zweifelsfrei **3g** bzw. **3g'** zugeordnet werden und sind deshalb zusammen aufgeführt.

$\{C_5H_5(OC)_3W\{P(Mes)[C(H)_2C(CO_2Me)H_2]H\}\}BF_4$ (**7a**)

1H -NMR (CD₃CN, 300.4 MHz): δ = 7.22 [d, $^4J(PCCCH)$ = 4.0 Hz, 2 H, *m*-H], 6.73 [dd, $^1J(PH)$ = 388.2 Hz, $^3J(HCPH)$ = 10.0 Hz, 1 H, HP], 5.88 (s, 5 H, H₅C₅), 3.02-2.91 (m, 2 H, H₂CCO₂Me/H₂CP), 2.57-2.45 (m, 2 H, H₂CCO₂Me/H₂CP), 2.30 (s, 6 H, *o*-H₃C), 2.25 ppm (s, 3 H, *p*-H₃C).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (CD₃CN, 75.5 MHz): δ = 214.25 [d, $^2J(PWC)$ = 2.2 Hz, *trans*-CO], 213.56 [d, $^2J(PWC)$ = 21.0 Hz *cis*-CO), 213.21 [d, $^2J(PWC)$ = 20.4 Hz *cis*-CO), 164.52 (s, CO₂Me), 143.84 [d, $^4J(PCCCC)$ = 2.4 Hz, *p*-C], 141.87 [d, $^2J(PCC)$ = 10.8 Hz, *o*-C], 131.64 [d, $^3J(PCCC)$ = 11.2 Hz, *m*-C], 122.03 [d, $^1J(PC)$ = 50.1 Hz, *i*-C], 93.62 (s, C₅H₅), 53.73 (s, OCH₃), 32.58 [d, $^2J(PCC)$ = 2.3 Hz, H₂CCO₂Me], 26.21 [d, $^1J(PC)$ = 28.2 Hz, PCH₂], 22.62 [d, $^3J(PCCC)$ = 7.8 Hz, *o*-CH₃], 22.08 ppm (s, *p*-CH₃).

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (CD₃CN, 121.5 MHz): δ = -71.06 ppm [s, $^1J(WP)$ = 187.5 Hz].

IR (CH₂Cl₂): ν (PH) = 2312 (w); ν (CO) = 2054 (s), 1966 (vs); ν (C=O) = 1753 cm⁻¹.

$\{C_5H_5(OC)_3W\{P(Mes)[C(H)_2C(Me)(CO_2Me)H]H\}\}BF_4$ (**7b/7b'**)

1H -NMR ([D]₆-Aceton, 300.4 MHz): Diastereomerenverhältnis (bestimmt aus der Integration der Signale der Cyclopentadienylliganden): 81:19.

7b: δ = 7.10 [d, $^4J(PCCCH)$ = 3.7 Hz, 2 H, *m*-H], 6.27 (s, 5 H, H₅C₅), 6.11 [d, br, $^1J(PH)$ = 387.2 Hz, 1 H, HP], 3.25 (s, 3 H, H₃CO), 3.28-3.04 (m, 1 H, H₂C/HC), 2.61-2.42 (m, 2 H, H₂C/HC), 2.44 (s, 6 H, *o*-H₃C), 2.32 (s, 3 H, *p*-H₃C), 1.22 ppm [d, $^4J(PCCCH)$ = 1.1 Hz, 3 H, H₃C]. – **7b'**: δ = 7.08 [d, $^4J(PCCCH)$ = 3.0 Hz, 2 H, *m*-H], 6.29 [d, $^3J(PCCH)$ = 1.1 Hz, 5 H, H₅C₅], 6.11 [d, br, $^1J(PH)$ = 387.2 Hz, 1 H, HP], 3.31 (s, 3 H, H₃CO), 3.28-3.04 (m, 1 H, H₂C/HC), 2.61-2.42 (m, 2 H, H₂C/HC), 2.47 (s, 6 H, *o*-H₃C), 2.35 (s, 3 H, *p*-H₃C), 1.25 ppm [d, $^4J(PCCCH)$ = 1.1 Hz, 3 H, H₃C].

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR ([D]₆-Aceton, 75.5 MHz): **7b**: δ = 216.54 [d, $^2J(PWC)$ = 2.1 Hz, *trans*-CO], 215.33 [d, $^2J(PWC)$ = 21.1 Hz, *cis*-CO], 215.42 [d, $^2J(PWC)$ = 22.4 Hz, *cis*-CO], 175.21 (s, CO₂Me), 142.12 (s, *p*-C), 141.10 [d, $^2J(PCC)$ = 9.6 Hz, *o*-C], 131.10 [d, $^3J(PCCC)$ = 10.0 Hz, *m*-C], 121.54 [d, $^1J(PC)$ = 51.0 Hz, *i*-C], 95.40 (s, C₅H₅), 52.75 (s, OCH₃), 34.12 [d, $^2J(PCC)$ = 2.0 Hz, CH], 31.85 [d, $^1J(PC)$ = 33.1 Hz, CH₂], 22.21

[d, $^3J(\text{PCCC}) = 7.2$ Hz, *o*-CH₃], 21.64 (s, *p*-CH₃), 20.61 ppm (s, CH₃). – **7b'**:⁷ $\delta = 175.18$ (s, CO₂Me), 142.00 (s, *p*-C), 141.22 [d, $^2J(\text{PCC}) = 8.9$ Hz, *o*-C], 131.22 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 10.6$ Hz, *m*-C], 95.71 (s, C₅H₅), 52.76 (s, OCH₃), 34.09 (s, CH), 31.72 [d, $^1J(\text{PC}) = 30.1$ Hz, CH₂], 22.22 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 7.4$ Hz, *o*-CH₃], 21.60 (s, *p*-CH₃), 20.87 ppm (s, CH₃).

³¹P{¹H}-NMR ([D]₆-Aceton, 121.5 MHz): **7b**: $\delta = -77.15$ ppm [s, $^1J(\text{WP}) = 182.3$ Hz]. – **7b'**: $\delta = -76.29$ ppm [s, $^1J(\text{WP}) = 183.9$ Hz].

IR (CH₂Cl₂): $\nu(\text{PH}) = 2290$ (w); $\nu(\text{CO}) = 2048$ (s), 1964 (vs); $\nu(\text{C=O}) = 1766$ cm⁻¹.

{C₅H₅(OC)₃W{P(Mes)[C(H)₂C(CN)H₂]H}}BF₄ (7c)

¹H-NMR (CD₃CN, 300.4 MHz): $\delta = 7.07$ [d, $^4J(\text{PCCCH}) = 3.8$ Hz, 2 H, *m*-H], 6.83 [ddd, $^1J(\text{PH}) = 395.2$ Hz, $^3J(\text{HCPH}) = 10.6$ Hz, $^3J(\text{HCPH}) = 3.3$ Hz, 1 H, HP], 5.92 [d, $^3J(\text{PWCH}) = 0.9$ Hz, 5 H, H₅C₅], 2.98-2.92 (m, 2 H, H₂CCN/H₂CP), 2.59-2.43 (m, 2 H, H₂CP/H₂CCN), 2.36 (s, 6 H, *o*-H₃C), 2.32 ppm (s, 3 H, *p*-H₃C).

¹³C{¹H}-NMR (CD₃CN, 75.5 MHz): $\delta = 213.66$ [d, $^2J(\text{PWC}) = 2.9$ Hz, *trans*-CO], 213.19 [d, $^2J(\text{PWC}) = 22.4$ Hz *cis*-CO], 213.01 [d, $^2J(\text{PWC}) = 19.7$ Hz *cis*-CO], 144.25 [d, $^4J(\text{PCCCC}) = 3.1$ Hz, *p*-C], 143.14 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 11.2$ Hz, *o*-C], 131.77 [d, $^2J(\text{PCC}) = 10.2$ Hz, *m*-C], 122.15 [d, $^1J(\text{PC}) = 42.1$ Hz, *i*-C], 117.50 (s, CN), 94.53 (s, C₅H₅), 23.06 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 8.2$ Hz, *o*-CH₃], 22.78 [d, $^1J(\text{PC}) = 31.3$ Hz, PCH₂], 21.02 ppm (s, *p*-CH₃), 15.30 ppm [d, $^2J(\text{PCC}) = 7.2$ Hz, CH₂CN].

³¹P{¹H}-NMR (CD₃CN, 121.5 MHz): $\delta = -73.02$ ppm [s, $^1J(\text{WP}) = 188.3$ Hz].

IR (CH₂Cl₂): $\nu(\text{PH}) = 2320$ (w); $\nu(\text{CO}) = 2056$ (s), 1966 (vs) cm⁻¹.

*{C₅H₅(OC)₃W{P(*o*-Tol)[C(H)₂C(2-Py)H₂]H}}BF₄ (7d)*

¹H-NMR ([D]₆-Aceton, 203 K, 300.4 MHz): $\delta = 8.88$ [d, $^3J(\text{HCCH}) = 5.3$ Hz, 1 H, 6-H], 8.50 [t, $^3J(\text{HCCH}) = 7.7$ Hz, 1 H, 4-H], 8.19 [d, br, $^1J(\text{PH}) = 375.4$ Hz, 1 H, HP], 8.03

⁷ Die Signale der Kohlenstoffatome der Carbonylgruppen sowie für das *i*-C-Atom konnten aufgrund der geringen Intensität für dieses Isomer nicht gefunden werden.

[dd, $^3J(\text{HCCH}) = 7.7$ Hz, $^3J(\text{HCCH}) = 5.3$ Hz, 1 H, 5-H], 7.76 [d, $^3J(\text{HCCH}) = 7.7$ Hz, 1 H, H-3], 7.63-7.42 (m, 4 H, H_4C_6), 6.34 (s, 5 H, H_5C_5), 3.23-3.07 (m, 2 H, $\text{H}_2\text{CPy}/\text{H}_2\text{CP}$), 2.97-2.82 (m, 2 H, $\text{H}_2\text{CPy}/\text{H}_2\text{CP}$), 2.39 ppm (s, 3 H, $\text{o-H}_3\text{C}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN , 100.6 MHz): $\delta = 213.45$ [d, $^2J(\text{PWC}) = 22.1$ Hz, *cis*-CO], 212.73 [d, $^2J(\text{PWC}) = 2.4$ Hz, *trans*-CO], 212.61 [d, $^2J(\text{PWC}) = 21.7$ Hz, *cis*-CO], 159.01 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 7.1$ Hz, 2-C], 146.02 (s, 6-C), 141.15 [d, $^2J(\text{PCC}) = 10.4$ Hz, *o*-CCH₃], 134.02 (s, 4-C), 133.86 [d, $^2J(\text{PCC}) = 9.7$ Hz, *o*-C], 133.05 [d, $^4J(\text{PCCCC}) = 2.0$ Hz, *p*-C], 131.65 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 12.3$ Hz, *m*-C], 130.26 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 10.0$ Hz, *m*-C], 126.89 (s, 3-C), 125.54 (s, 5-C), 121.84 [d, $^1J(\text{PC}) = 58.1$ Hz, *i*-C], 93.70 (s, C_5H_5), 32.47 [d, $^2J(\text{PCC}) = 7.1$ Hz, PyCH_2], 27.27 [d, $^1J(\text{PC}) = 30.1$ Hz, PCH_2], 21.57 ppm [d, $^3J(\text{PCCC}) = 6.7$ Hz, *o*-CH₃].

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]$ -Aceton, 203 K, 121.5 MHz): $\delta = -55.25$ ppm [s, $^1J(\text{PW}) = 179.8$ Hz].

IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{PH}) = 2330$ (w); $\nu(\text{CO}) = 2056$ (s), 1962 (vs) cm^{-1} .

$\{\text{C}_5\text{H}_5(\text{OC})_3\text{W}\{\text{P}(\text{Mes})[\text{C}(\text{H})_2\text{C}(2\text{-Py})\text{H}_2]\text{H}\}\}\text{BF}_4$ (**7e**)

^1H -NMR (CD_3CN , 300.4 MHz): $\delta = 8.48$ [d, $^3J(\text{HCCH}) = 5.0$ Hz, 1 H, 6-H], 7.65 [td, $^3J(\text{HCCH}) = 7.7$ Hz, $^4J(\text{HCCCH}) = 1.7$ Hz, 1 H, 4-H], 7.35 [ddd, $^1J(\text{PH}) = 398.4$ Hz, $^3J(\text{HPCH}) = 10.8$ Hz, $^3J(\text{HPCH}) = 3.8$ Hz, 1 H, HP], 7.21 [dd, $^3J(\text{HCCH}) = 7.7$ Hz, $^3J(\text{HCCH}) = 5.0$ Hz, 1 H, 5-H], 7.08 [d, $^3J(\text{HCCH}) = 7.7$ Hz, 1 H, 3-H], 7.02 (s, 2 H, *m*-H), 5.90 (s, 5 H, H_5C_5), 3.13-2.98 (m, 1 H, $\text{H}_2\text{CPy}/\text{H}_2\text{CP}$), 2.95-2.79 (m, 2 H, $\text{H}_2\text{CP}/\text{H}_2\text{CPy}$), 2.76-2.64 (m, 1 H, $\text{H}_2\text{CPy}/\text{H}_2\text{CP}$), 2.38 (s, 3 H, *p*-H₃C), 2.29 (s, 3 H, *o*-H₃C), 2.28 ppm (s, 3 H, *o*-H₃C).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN , 100.6 MHz): $\delta = 215.10$ [d, $^2J(\text{PWC}) = 23.4$ Hz, *cis*-CO], 214.57 [d, $^2J(\text{PWC}) = 3.1$ Hz, *trans*-CO], 213.68 [d, $^2J(\text{PWC}) = 23.4$ Hz, *cis*-CO], 159.01 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 7.1$ Hz, 2-C], 149.67 (s, 6-C), 143.69 (s, *p*-C), 142.95 [d, $^2J(\text{PCC}) = 11.2$ Hz, *o*-C], 141.64 [d, $^2J(\text{PCC}) = 5.1$ Hz, *o*-C], 138.40 (s, 4-C), 131.65 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 9.6$ Hz, *m*-C], 130.89 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 8.1$ Hz, *m*-C], 124.32 (s, 3-C), 123.12 (s, 5-C), 119.98 [d, $^1J(\text{PC}) = 55.6$ Hz, *i*-C], 94.47 (s, C_5H_5), 35.26 [d, $^2J(\text{PCC}) = 7.1$ Hz, PyCH_2], 26.15 [d, $^1J(\text{PC}) = 31.3$ Hz, PCH_2], 23.00 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 8.1$ Hz, *o*-CH₃], 22.71 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 8.1$ Hz, *o*-CH₃], 21.01 ppm (s, *p*-CH₃).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD₃CN, 121.5 MHz): $\delta = -72.91$ ppm [s, $^1J(\text{PW}) = 179.8$ Hz].

IR (CH₂Cl₂): $\nu(\text{PH}) = 2337$ (w); $\nu(\text{CO}) = 2055$ (s), 1959 (vs) cm⁻¹.

$\{\text{C}_5\text{H}_5(\text{OC})_3\text{W}\{P(\text{Mes})[\text{C}(\text{H})_2\text{C}(2\text{-Py})\text{H}_2]_2\}\}\text{BF}_4$ (**9**)

^1H -NMR (CD₃CN, 300.4 MHz): $\delta = 8.54$ [d, $^3J(\text{HCCH}) = 4.5$ Hz, 2 H, 6-H], 7.83 [t, $^3J(\text{HCCH}) = 7.9$ Hz, 2 H, 4-H], 7.41-7.35 (m, 4 H, 3/5-H), 7.03 [d, $^4J(\text{PCCCCH}) = 3.7$ Hz, 2 H, *m*-H], 5.95 (s, 5 H, H₅C₅), 3.25-2.77 (m, 8 H, H₂C), 2.49 (s, 6 H, *o*-H₃C), 2.22 ppm (s, 3 H, *p*-H₃C).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD₃CN, 100.6 MHz): $\delta = 216.36$ [d, $^2J(\text{PWC}) = 21.1$ Hz, *cis*-CO], 215.43 [d, $^2J(\text{PWC}) = 2.8$ Hz, *trans*-CO], 159.19 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 13.4$ Hz, 2-C], 149.20 (s, 6-C), 142.52 [d, $^4J(\text{PCCCC}) = 2.9$ Hz, *p*-C], 141.96 [d, $^2J(\text{PCC}) = 8.6$ Hz, *o*-C], 139.61 (s, 4-C), 132.54 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 9.2$ Hz, *m*-C], 125.72 (s, 3-C), 123.62 (s, 5-C), 121.85 [d, $^1J(\text{PC}) = 51.2$ Hz, *i*-C], 94.76 (s, C₅H₅), 31.89 [d, $^2J(\text{PCC}) = 3.7$ Hz, PyCH₂], 29.65 [d, $^1J(\text{PC}) = 30.3$ Hz, PCH₂], 25.41 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 3.8$ Hz, *o*-CH₃], 20.62 ppm (s, *p*-C).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD₃CN, 121.5 MHz): $\delta = -26.76$ ppm [s, $^1J(\text{PW}) = 189.5$ Hz].

IR (CH₂Cl₂): $\nu(\text{CO}) = 2052$ (s), 1959 (vs) cm⁻¹.

$\{\text{C}_5\text{H}_5(\text{OC})_3\text{W}\{P(\text{Ph})[\text{C}(\text{Me})(\text{H})\text{OH}]_2\}\}\text{BF}_4$ (**11a/11a'**)

^1H -NMR (CDCl₃, 300.4 MHz)⁹: Diastereomerenverhältnis (bestimmt aus der Integration der Signale der Cyclopentadienylliganden): 53:47

$\delta = 7.69$ -7.11 (m, 10 H, H₅C₆), 6.61 [dd, $^1J(\text{PH}) = 361.0$ Hz, $^2J(\text{PCH}) = 5.3$ Hz, 1 H, HP], 6.52 [dd, $^1J(\text{PH}) = 352.9$ Hz, $^2J(\text{PCH}) = 5.8$ Hz, 1 H, HP], 5.92 (s, 5 H, H₅C₅), 5.88 (s, 5 H, H₅C₅), 5.70-5.48 (m, 2 H, HC), 5.21 (s, br, 2 H, HO), 1.42 [d, $^3J(\text{PCCH}) = 16.2$ Hz, 1 H, H₃C], 1.40 ppm [d, $^3J(\text{PCCH}) = 16.0$ Hz, 1 H, H₃C].

^{31}P -NMR (CDCl₃, 121.5 MHz): **11a**: $\delta = -8.83$ ppm [s, $^1J(\text{WP}) = 181.0$ Hz]. - **11a'**: $\delta = -14.70$ ppm [s, $^1J(\text{WP}) = 190.8$ Hz].

⁹ Die ^1H -NMR-Daten konnten aufgrund der nahezu identischen Intensitäten der Signale für die beiden Diastereomeren nicht zweifelsfrei **11a** bzw. **11a'** zugeordnet werden und sind deshalb zusammen aufgeführt.

IR (CH₂Cl₂): ν(PH) = 2306 (w); ν(CO) = 2050 (s), 1961 (vs) cm⁻¹.

{C₅H₅(OC)₃W{P(Ph)[C(Ph)(H)OH]H}}BF₄ (**11b/11b'**)¹⁰

¹H-NMR (CDCl₃, 300.4 MHz): Diastereomerenverhältnis (bestimmt aus der Integration der Signale der Cyclopentadienylliganden): 56:44

δ = 7.67-7.07 (m, 20 H, H₅C₆), 6.39 [dd, ¹J(PH) = 348.5 Hz, ²J(PCH) = 6.6 Hz, 1 H, HP], 6.37 [dd, ¹J(PH) = 342.4 Hz, ²J(PCH) = 6.6 Hz, 1 H, HP], 5.94 (s, 5 H, H₅C₅), 5.90 (s, 5 H, H₅C₅), 5.69-5.45 (m, 2 H, HC), 5.30 ppm (s, br, 2 H, HO).

¹³C-NMR (CDCl₃, 100.6 MHz): δ = 213.11 [d, ²J(PWC) = 21.3 Hz, *cis*-CO], 212.99 [d, ²J(PWC) = 21.0 Hz, *cis*-CO], 212.83 [d, ²J(PWC) = 20.1 Hz, *cis*-CO], 212.82 (s, br, *trans*-CO, beide Diastereomere), 212.72 [d, ²J(PWC) = 22.5 Hz, *cis*-CO], 132.67 [d, ²J(PCC) = 10.1 Hz, *o*-C], 132.60 [d, ²J(PCC) = 10.0 Hz, *o*-C], 132.21 [d, ⁴J(PCCCC) = 2.4 Hz, *p*-C], 132.13 [d, ⁴J(PCCCC) = 1.8 Hz, *p*-C], 129.65 [d, ³J(PCCC) = 11.5 Hz, *m*-C], 129.42 [d, ³J(PCCC) = 11.2 Hz, *m*-C], 122.36 [d, ¹J(PC) = 49.3 Hz, *i*-C], 121.92 [d, ¹J(PC) = 48.7 Hz, *i*-C], 94.30 (s, C₅H₅), 93.60 (s, C₅H₅), 70.14 [d, ¹J(PC) = 25.2 Hz, COH], 69.73 ppm [d, ¹J(PC) = 24.2 Hz, COH].

³¹P-NMR (CDCl₃, 121.5 MHz): **11b**: δ = 0.57 ppm [s, ¹J(WP) = 185.9 Hz]. – **11b'**: δ = -1.34 ppm [s, ¹J(WP) = 182.3 Hz].

IR (CH₂Cl₂): ν(PH) = 2302 (w); ν(CO) = 2053 (s), 1960 (vs) cm⁻¹.

{C₅H₅(OC)₃W{P(C₆H₄F)[C(Ph)(H)OH]H}}BF₄ (**11c/11c'**)¹¹

¹H-NMR (CDCl₃, 300.4 MHz): Diastereomerenverhältnis (bestimmt aus der Integration der Signale der Cyclopentadienylliganden): 51:49

¹⁰ Die ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Daten konnten aufgrund der nahezu identischen Intensitäten der Signale für die beiden Diastereomeren nicht zweifelsfrei **11b** bzw. **11b'** zugeordnet werden und sind deshalb zusammen aufgeführt.

¹¹ Die ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Daten konnten aufgrund der nahezu identischen Intensitäten der Signale für die beiden Diastereomeren nicht zweifelsfrei **11c** bzw. **11c'** zugeordnet werden und sind deshalb zusammen aufgeführt.

$\delta = 7.67\text{-}7.04$ (m, 18 H, $\text{H}_5\text{C}_6/\text{H}_4\text{C}_6\text{F}$), 6.66 [d, $^1J(\text{PH}) = 410.2$ Hz, 1 H, HP], 6.46 [d, $^1J(\text{PH}) = 402.9$ Hz, 1 H, HP], 6.04-5.93 (m, 2 H, HC), 5.92 (s, 5 H, H_5C_5), 5.90 (s, 5 H, H_5C_5), 5.57 (s, br, 1 H, HO), 5.47 ppm (s, br, 1 H, HO).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 121.5 MHz): **11c**: $\delta = -1.83$ ppm [s, $^1J(\text{WP}) = 189.5$ Hz]. – **11c'**: $\delta = 6.18$ ppm [s, $^1J(\text{WP}) = 182.3$ Hz].

IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{PH}) = 2303$ (w); $\nu(\text{CO}) = 2052$ (s), 1961 (vs) cm^{-1} .

$\{\text{C}_5\text{H}_5(\text{OC})_3\text{W}\{\text{P}(\text{Ph})[\text{C}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O})(\text{H})\text{OH}]\text{H}\}\text{BF}_4$ (**11d/11d'**)

^1H -NMR (CDCl_3 , 300.4 MHz): Diastereomerenverhältnis (bestimmt aus der Integration der Signale der Cyclopentadienylliganden): 57:43

11d: $\delta = 7.71\text{-}7.26$ (m, 8 H, $\text{H}_5\text{C}_6/\text{H}_3\text{C}_4\text{O}$), 6.81 [d, $^1J(\text{PH}) = 383.9$ Hz, 1 H, HP], 6.28-6.22 (m, 1 H, HC), 6.04 (s, 5 H, H_5C_5), 5.62 ppm (s, br, 1 H, OH). – **11d'**: $\delta = 7.71\text{-}7.26$ (m, 8 H, $\text{H}_5\text{C}_6/\text{H}_3\text{C}_4\text{O}$), 6.78 [d, $^1J(\text{PH}) = 376.7$ Hz, 1 H, HP], 6.28-6.22 (m, 1 H, HC), 5.97 (s, 5 H H_5C_5), 5.62 ppm (s, br, 1 H, OH).

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 75.5 MHz)¹²: $\delta = 214.67$ [d, $^2J(\text{PWC}) = 20.9$ Hz, *cis*-CO], 214.33 (s, *trans*-CO), 214.13 [d, $^2J(\text{PWC}) = 20.1$ Hz, *cis*-CO], 214.08 [d, $^2J(\text{PWC}) = 20.2$ Hz, *cis*-CO], 213.88 [d, $^2J(\text{PWC}) = 22.0$ Hz, *cis*-CO], 213.85 (s, *trans*-CO), 147.17 [d, $^2J(\text{PCC}) = 4.5$ Hz, 2-C], 147.02 [d, $^2J(\text{PCC}) = 5.7$ Hz, 2-C], 132.71 [d, $^2J(\text{PCC}) = 10.0$ Hz, *o*-C], 132.65 [d, $^2J(\text{PCC}) = 10.0$ Hz, *o*-C], 132.33 [d, $^4J(\text{PCCCC}) = 2.4$ Hz, *p*-C], 132.25 [d, $^4J(\text{PCCCC}) = 2.0$ Hz, *p*-C], 131.48 (s, 3-C), 130.66 (s, 3-C), 129.80 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 11.4$ Hz, *m*-C], 129.44 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 11.0$ Hz, *m*-C], 127.54 (s, 5-C), 127.03 (s, 5-C), 122.00 [d, $^1J(\text{PC}) = 49.8$ Hz, *i*-C], 121.89 [d, $^1J(\text{PC}) = 48.5$ Hz, *i*-C], 111.54 (s, 4-C), 110.92 (s, 4-C), 93.49 (s, C_5H_5), 93.30 (s, C_5H_5), 64.85 [d, $^1J(\text{PC}) = 28.2$ Hz, COH], 64.80 ppm [d, $^1J(\text{PC}) = 28.6$ Hz, COH].

^{31}P -NMR (CDCl_3 , 121.5 MHz): **11d**: $\delta = -9.68$ ppm [s, $^1J(\text{WP}) = 182.3$ Hz]. – **11d'**: $\delta = -11.25$ ppm [s, $^1J(\text{WP}) = 188.3$ Hz].

IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{PH}) = 2328$ (w); $\nu(\text{CO}) = 2045$ (s), 1950 (vs) cm^{-1} .

¹² Die ^{13}C -NMR-Daten konnten aufgrund der nahezu identischen Intensitäten der Signale für die beiden Diastereomeren nicht zweifelsfrei **11d** bzw. **11d'** zugeordnet werden und sind deshalb zusammen aufgeführt.

$\{C_5H_5(OC)_3Mo\{P(Ph)[C(OH)(Me)_2H]\}BF_4$ (**11e**)

1H -NMR (CD₃CN, 300.4 MHz): δ = 7.70-7.52 (m, 5 H, H₅C₆), 6.72 [d, $^1J(PH)$ = 378.0 Hz, 1 H, HP], 5.83 ppm [d, $^3J(PWCH)$ = 0.7 Hz, 5 H, H₅C₅], 4.64 [d, br, $^3J(PCOH)$ = 6.8 Hz, HO], 1.50 [d, $^3J(PCCH)$ = 6.1 Hz, H₃C], 1.44 ppm [d, $^3J(PCCH)$ = 8.0 Hz, H₃C].

^{31}P -NMR ([D₆]-Aceton, 121.5 MHz): δ = 31.43 ppm (s).

IR (CH₂Cl₂): $\nu(PH)$ = 2280 (w); $\nu(CO)$ = 2052 (s), 1962 (vs) cm⁻¹.

 $\{C_5H_5(OC)_3W\{P(Ph)[C(OH)(Me)_2H]\}BF_4$ (**11f**)

1H -NMR (CD₃CN, 300.4 MHz): δ = 7.84-7.60 (m, 5 H, H₅C₆), 6.72 [d, $^1J(PH)$ = 389.3 Hz, 1 H, HP], 6.22 ppm [d, $^3J(PWCH)$ = 0.8 Hz, 5 H, H₅C₅], 5.45 [d, $^3J(PCOH)$ = 8.1 Hz, HO], 1.66 [d, $^3J(PCCH)$ = 6.4 Hz, H₃C], 1.54 ppm [d, $^3J(PCCH)$ = 8.0 Hz, H₃C].

^{13}C -NMR (CD₃CN, 75.5 MHz): δ = 213.93 [d, $^2J(PWC)$ = 3.0 Hz, *trans*-CO], 213.18 [d, $^2J(PWC)$ = 23.0 Hz, *cis*-CO], 212.62 [d, $^2J(PWC)$ = 25.7 Hz, *cis*-CO], 134.81 [d, $^2J(PCC)$ = 8.6 Hz, *o*-C], 133.28 (s, *p*-C), 130.90 [d, $^3J(PCCC)$ = 11.8 Hz, *m*-C], 121.69 [d, $^1J(PC)$ = 61.4 Hz, *i*-C], 94.69 (s, C₅H₅), 68.54 [d, $^1J(PC)$ = 27.6 Hz, COH], 25.64 ppm [d, br, $^2J(PCC)$ = 4.1 Hz, (H₃C)₂C].

^{31}P -NMR ([D₆]-Aceton, 121.5 MHz): δ = -1.08 ppm [s, $^1J(WP)$ = 183.5 Hz].

IR (CH₂Cl₂): $\nu(PH)$ = 2302 (w); $\nu(CO)$ = 2054 (s), 1959 (vs) cm⁻¹.

 $\{C_5H_5(OC)_3W\{P(o-Tol)[C(OH)(Me)_2H]\}BF_4$ (**11g**)

1H -NMR (CD₃CN, 300.4 MHz): δ = 7.65-7.21 (m, 4 H, H₄C₆), 6.99 [d, $^1J(PH)$ = 390.6 Hz, 1 H, HP], 6.15 (s, 5 H, H₅C₅), 5.33 [d, $^3J(PCOH)$ = 9.2 Hz, 1 H, HO], 2.46 (s, *o*-H₃C), 1.63 [d, $^3J(PCCH)$ = 6.0 Hz, H₃C], 1.52 ppm [d, $^3J(PCCH)$ = 7.7 Hz, H₃C].

^{13}C -NMR (CD₃CN, 100.6 MHz): δ = 214.53 [d, $^2J(PWC)$ = 2.7 Hz, *trans*-CO], 213.64 [d, $^2J(PWC)$ = 22.0 Hz, *cis*-CO], 213.42 [d, $^2J(PWC)$ = 22.7 Hz, *cis*-CO], 136.32 [d, $^2J(PCC)$ = 15.2 Hz, *o*-CCH₃], 133.86 [d, $^4J(PCCCC)$ = 2.9 Hz, *p*-C], 132.90 [d, $^3J(PCC)$ = 7.6 Hz, *o*-C], 130.43 [d, $^3J(PCCC)$ = 11.4 Hz, *m*-C], 129.18 [d, $^3J(PCCC)$ = 12.4 Hz, *m*-C], 95.12 (s, C₅H₅), 78.37 [d, $^1J(PC)$ = 41.0 Hz, COH], 23.39 [d, $^2J(PCC)$

= 2.1 Hz, (H₃C)₂C], 23.35 [d, ²J(PCC) = 2.8 Hz, (H₃C)₂C], 22.43 ppm [d, ³J(PCCC) = 8.5 Hz, *o*-CH₃].

³¹P{¹H}-NMR (CD₃CN, 121.5 MHz): δ = -30.93 ppm [s, ¹J(PW) = 187.1 Hz].

IR (CH₂Cl₂): ν(PH) = 2306 (w); ν(CO) = 2059 (s), 1968 (vs) cm⁻¹.

{C₅H₅(OC)₃W{P(Ph)[C(Me)[C(H₂)C(=O)Me](OH)]H}}BF₄ (**11h/11h'**)¹³

¹H-NMR (CDCl₃, 300.4 MHz): Diastereomerenverhältnis bestimmt aus der Integration der Signale der Cyclopentadienylliganden): 50:50

δ = 7.64-7.02 (m, 10 H, H₅C₆), 6.25 [d, ¹J(PH) = 345.1 Hz, 1 H, HP], 6.19 [d, ¹J(PH) = 345.1 Hz, 1 H, HP], 5.99 (s, 5 H, H₅C₅), 5.98 (s, 5 H, H₅C₅), 5.63 [d, ³J(PCOH) = 5.9 Hz, 1 H, HO], 5.49 [d, ³J(PCOH) = 5.5 Hz, 1 H, HO], 2.29 (s, 2 H, H₂C), 2.28 (s, 2 H, H₂C), 2.23 (s, 3 H, H₃C), 2.20 (s, 3 H, H₃C), 2.04 ppm (s, 6 H, H₃C).

³¹P-NMR (CDCl₃, 121.5 MHz): **11h**: δ = -4.13 ppm [s, ¹J(WP) = 188.3 Hz]. – **11h'**: δ = -2.52 ppm [s, ¹J(WP) = 197.1 Hz].

IR (CH₂Cl₂): ν(PH) = 2290 (w); ν(CO) = 2051 (s), 1960 (vs) cm⁻¹.

{C₅H₅(OC)₃W{P(Mes)[2,5-(HO)₂C₆H₃]H}}BF₄ (**13/13'**)

¹H-NMR (CDCl₃, 300.4 MHz): Rotationsisomerenverhältnis (bestimmt aus der Integration der Signale der Cyclopentadienylliganden): 84:16

13: δ = 8.11 (s, br, 1 H, HO), 7.99 (s, br, 1 H, HO), 7.63 [d, ¹J(PH) = 408.0 Hz, 1 H, HP], 7.14 [d, ⁴J(PCCCH) = 3.5 Hz, 2 H, *m*-H] 6.88-6.34 (m, 3 H, H₃C₆), 5.96 (s, 5 H, H₅C₅), 2.40 (s, 6 H, *o*-H₃C), 2.35 ppm (s, br 3 H, *p*-H₃C). – **13'**: δ = 8.11 (s, br, 1 H, HO), 7.99 (s, br, 1 H, HO), 7.59 [d, ¹J(PH) = 406.0 Hz, 1 H, HP], 7.13 [d, ⁴J(PCCCH) = 3.9 Hz, 2 H, *m*-H] 6.88-6.34 (m, 3 H, H₃C₆), 6.02 (s, 5 H, H₅C₅), 2.42 (s, 6 H, *o*-H₃C), 2.35 ppm (s, br, 3 H, *p*-H₃C).

¹³ Die ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Daten konnten aufgrund der nahezu identischen Intensitäten der Signale für die beiden Diastereomeren nicht zweifelsfrei **11h** bzw. **11h'** zugeordnet werden und sind deshalb zusammen aufgeführt.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 100.6 MHz): δ = 216.96 [d, $^2J(\text{PWC})$ = 3.0 Hz, *trans*-CO], 215.67 [d, br, $^2J(\text{PWC})$ = 25.7 Hz, *cis*-CO], 215.57 [d, br, $^2J(\text{PWC})$ = 21.9 Hz, *cis*-CO], 152.39 [d, $^2J(\text{PCC})$ = 3.1 Hz, 2-C], 151.59 [d, $^3J(\text{PCCC})$ = 13.4 Hz, 5-C], 143.88 [d, $^4J(\text{PCCCC})$ = 2.4 Hz, *p*-C], 142.71 [d, $^3J(\text{PCCC})$ = 7.5 Hz, *m*-C], 131.51 [d, $^2J(\text{PCC})$ = 9.0 Hz, *o*-C], 123.87 [d, $^4J(\text{PCCCC})$ = 1.6 Hz, 4-C], 122.26 [d, $^2J(\text{PCC})$ = 9.3 Hz, 6-C], 120.80 [d, $^1J(\text{PC})$ = 60.4 Hz, *i*-C], 119.90 [d, $^3J(\text{PCCC})$ = 7.2 Hz, 3-C], 108.77 [d, $^1J(\text{PC})$ = 54.4 Hz, 1-C], 95.58 [d, $^2J(\text{PWC})$ = 1.1 Hz, C_5H_5], 24.02 [d, $^3J(\text{PCCC})$ = 7.9 Hz, *o*- CH_3], 21.17 ppm [d, $^5J(\text{PCCCCC})$ = 1.1 Hz, *p*- CH_3].

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN , 121.5 MHz): **13**: δ = -87.18 ppm [s, $^1J(\text{WP})$ = 188.3 Hz]. – **13'**: δ = -89.21 ppm [s, $^1J(\text{WP})$ = 188.3 Hz]. – (CD_3CN , 121.5 MHz, 338 K): δ = -86.99 ppm [s, $^1J(\text{WP})$ = 189.5 Hz].

IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{PH})$ = 2302 (w); $\nu(\text{CO})$ = 2054 (s), 1966 (vs) cm^{-1} .

$\{\text{C}_5\text{H}_5(\text{OC})_3\text{W}\{P(\text{Mes})[\text{C}(=\text{O})\text{N}(\text{Et})\text{H}]\}\}\text{BF}_4$ (**15a**)

^1H -NMR (CD_3CN , 300.4 MHz): δ = 7.37 [d, $^1J(\text{PH})$ = 386.3 Hz, 1 H, HP], 7.12 [d, $^4J(\text{PCCCH})$ = 4.0 Hz, 2 H, *m*-H], 7.07 [d, $^3J(\text{PCNH})$ = 4.2 Hz, 1 H, HN], 5.98 [d, $^3J(\text{PWCH})$ = 0.8 Hz, 5 H, H_5C_5], 3.41-3.13 (m, 2 H, H_2C), 2.38 (s, 6 H, *o*- H_3C), 2.34 (s, 3 H, *p*- H_3C), 1.06 ppm [t, $^3J(\text{HCCH})$ = 7.1 Hz, 3 H, H_3CCH_2].

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN , 75.5 MHz): δ = 214.40 [d, $^2J(\text{PWC})$ = 1.7 Hz, *trans*-CO], 213.89 [d, $^2J(\text{PWC})$ = 18.9 Hz, *cis*-CO], 213.21 [d, $^2J(\text{PWC})$ = 24.5 Hz *cis*-CO], 162.88 [d, $^1J(\text{PC})$ = 59.3 Hz, C=O], 144.32 [d, $^4J(\text{PCCCC})$ = 2.8 Hz, *p*-C], 142.96 [d, $^2J(\text{PCC})$ = 8.3 Hz, *o*-C], 130.97 [d, $^3J(\text{PCCC})$ = 8.6 Hz, *m*-C], 120.15 [d, $^1J(\text{PC})$ = 52.1 Hz, *i*-C], 94.03 [d, $^2J(\text{PWC})$ = 0.7 Hz, C_5H_5], 36.90 [d, $^2J(\text{PCC})$ = 2.4 Hz, CH_2], 22.76 [d, $^3J(\text{PCCC})$ = 8.2 Hz, *o*- CH_3], 22.23 [d, $^5J(\text{PCCCCC})$ = 1.4 Hz, *p*- CH_3], 14.05 ppm (s, H_3CCH_2).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN , 121.5 MHz): δ = -62.66 ppm [s, $^1J(\text{WP})$ = 202.9 Hz].

IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{PH})$ = 2310 (w); $\nu(\text{CO})$ = 2041 (s), 1970 (vs); $\nu(\text{C}=\text{O})$ = 1766 (s) cm^{-1} .

$\{C_5Me_5(OC)_3W\{P(Mes)[C(=O)N(Ph)H]\}}BF_4$ (**15b**)

1H -NMR ($[D]_6$ -Aceton, 300.4 MHz): δ = 9.15 (s, 1 H, HN), 7.26 (m, 7 H, *m*-H, H_5C_6), 7.22 [d, $^1J(PH)$ = 373.4 Hz, 1 H, HP], 2.30 (s, 6 H, *o*- H_3C), 2.24 (s, 3 H, *p*- H_3C), 2.23 ppm [s, 15 H, $(H_3C)_5C_5$].

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR ($[D]_6$ -Aceton, 75.5 MHz): δ = 218.61 (s, *trans*-CO), 215.12 [d, $^2J(PWC)$ = 21.1 Hz, *cis*-CO], 213.12 [d, $^2J(PWC)$ = 22.1 Hz, *cis*-CO], 160.90 [d, $^1J(PC)$ = 57.3 Hz, C=O], 142.25 [d, $^4J(PCCCC)$ = 3.0 Hz, *p*-C, Mes], 141.10 [d, $^2J(PCC)$ = 9.0 Hz, *o*-C, Mes], 136.08 [d, $^3J(PCNC)$ = 5.0 Hz, *i*-C, Ph], 129.80 [d, $^3J(PCCC)$ = 9.0 Hz, *m*-C, Mes], 127.74 (s, *m*-C, Ph), 124.83 (s, *o*-C, Ph), 121.58 (s, *p*-C, Ph), 117.33 [d, $^1J(PC)$ = 47.3 Hz, *i*-C, Mes], 105.28 [s, $C_5(CH_3)_5$], 21.70 [d, $^3J(PCCC)$ = 8.0 Hz, *o*- CH_3], 21.31 (s, *p*- CH_3), 9.34 ppm [s, $(H_3C)_5C_5$].

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR ($[D]_6$ -Aceton, 121.5 MHz): δ = -30.43 ppm [s, $^1J(WP)$ = 165.2 Hz].

IR (CH_2Cl_2): $\nu(PH)$ = 2319 (w); $\nu(CO)$ = 2021 (s), 1931 (vs); $\nu(C=O)$ = 1772 (s) cm^{-1} .

$C_5H_5(OC)_3W-P(Mes)C(H)_2C(CO_2Me)H_2$ (**16**)

1H -NMR ($[D]_6$ -Benzol, 300.4 MHz): δ = 6.76 (s, br, 2 H, *m*-H), 4.89 (s, 5 H, H_5C_5), 3.47 (s, 3 H, H_3CO), 3.22-3.11 (m, 2 H, H_2CP), 2.93-2.85 (m, 2 H, H_2CCO_2Me), 2.30 (s, br, 6 H, *o*- H_3C), 2.26 ppm (s, *p*- H_3C).

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR ($[D]_6$ -Benzol, 121.5 MHz): δ = -112.26 ppm [s, $^1J(WP)$ = 76.3 Hz].

IR (Toluol): $\nu(CO)$ = 2001 (s), 1936 (vs); $\nu(C=O)$ = 1735 cm^{-1} .

$\{C_5H_5(OC)_3W\{P(Mes)(Me)C(H)_2C(CO_2Me)H_2\}}I$ (**17**)

1H -NMR ($CDCl_3$, 300.4 MHz): δ = 6.88 (s, br, 2 H, *m*-H), 6.13 (s, 5 H, H_5C_5), 3.60 (s, 3 H, H_3CO), 3.44-3.41 [dm, $^2J(PCH)$ = 7.0 Hz, 2 H, H_2CP], 2.99-2.90 (m, 2 H, H_2CCO_2Me), 2.49 [d, $^2J(PCH)$ = 9.0 Hz, 3 H, H_3CP], 2.38 (s, 3 H, *o*- H_3C), 2.30 (s, 3 H, *o*- H_3C), 2.26 ppm (s, *p*- H_3C).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$, 100.6 MHz): δ = 215.04 [d, $^2J(PWC)$ = 3.0 Hz, *trans*-CO], 214.30 [d, $^2J(PWC)$ = 28.2 Hz, *cis*-CO], 214.02 [d, $^2J(PWC)$ = 24.4 Hz, *cis*-CO], 171.75 (s, CO_2Me), 142.29 (s, *p*-C), 141.04 [d, $^2J(PCC)$ = 8.6 Hz, *o*-C], 131.43 [d, $^3J(PCCC)$ = 8.3 Hz, *m*-C], 129.62 [d, $^1J(PC)$ = 54.4 Hz, *i*-C], 94.16 (s, C_5H_5), 52.77 (s,

OCH₃), 34.96 [d, ²J(PCC) = 6.0 Hz, H₂CCO₂Me], 26.23 [d, ¹J(PC) = 28.7 Hz, PCH₂], 23.12 [d, ³J(PCCC) = 10.1 Hz, o-CH₃], 22.23 (s, p-CH₃), 21.46 ppm [d, ¹J(PC) = 20.2 Hz, PCH₃].

³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃, 121.5 MHz): δ = -35.10 ppm [s, ¹J(WP) = 193.2 Hz].

IR (CH₂Cl₂): ν(CO) = 2054 (s), 1958 (vs); ν(C=O) = 1734 cm⁻¹.

P(Mes)[C(H)₂C(CN)H₂]H (**19**)

¹H-NMR (CD₃CN, 300.4 MHz): δ = 6.91 (s, 2 H, *m*-H), 4.42 [ddd, ¹J(PH) = 219.4 Hz, ³J(PCCH) = 8.8 Hz, ³J(PCCH) = 5.0 Hz, 1 H, HP], 2.40 (s, 6 H, o-H₃C), 2.21 (s, 3 H, *p*-H₃C), 2.38-2.30 (m, 2 H, H₂CCN), 2.12-1.98 (m, 1 H, H₂CP), 1.86-1.77 ppm (m, 1 H, H₂CP).

¹³C{¹H}-NMR (CD₃CN, 100.6 MHz): δ = 142.84 [d, ²J(PCC) = 12.2 Hz, o-C], 139.52 (s, *p*-C), 129.90 [d, ³J(PCCC) = 3.0 Hz, *m*-C], 129.64 [d, ¹J(PC) = 8.0 Hz, *i*-C], 120.82 [d, ³J(PCCC) = 5.7 Hz, CN], 23.00 [d, ³J(PCCC) = 10.0 Hz, o-CH₃], 20.94 (s, *p*-CH₃), 17.82 [d, ¹J(PC) = 17.3 Hz, PCH₂], 16.72 ppm [d, ²J(PCC) = 7.9 Hz, H₂CCN].

³¹P{¹H}-NMR (CD₃CN, 121.5 MHz): δ = -89.34 ppm (s).

IR (CH₂Cl₂): ν(PH) = 2305 (w) cm⁻¹.

{C₅H₅(OC)(MeCN)[P(Ph)₂C(H)₂C(H)₂P(Ph)₂]W}BF₄ (**20**)

¹H-NMR (CD₃CN, 300.4 MHz): δ = 7.65-7.27 (m, 20 H, H₅C₆), 4.97 (s, 5 H, H₅C₅), 3.15-2.15 (m, 4 H, H₂C), 1.98 ppm [d, ⁵J(PWNCCH) = 2.6 Hz, 3 H, H₃C].

¹³C{¹H}-NMR (CD₃CN, 100.6 MHz): δ = 237.05 [dd, ²J(PWC) = 17.3 Hz, ²J(PWC) = 2.1 Hz], 137.89 [d, ¹J(PC) = 42.2 Hz, *i*-C], 137.46 [d, ¹J(PC) = 40.7 Hz, *i*-C], 136.09 [d, ¹J(PC) = 43.5 Hz, *i*-C], 133.87 [d, ¹J(PC) = 43.0 Hz, *i*-C], 133.68 [d, ²J(PCC) = 9.2 Hz, o-C], 133.31 [d, ²J(PCC) = 11.3 Hz, o-C], 132.99 [d, ²J(PCC) = 9.5 Hz, o-C], 132.55 [d, ²J(PCC) = 11.1 Hz, o-C], 131.89 [d, ⁴J(PCCCC) = 3.1 Hz, *p*-C], 131.86 [d, ⁴J(PCCCC) = 3.3 Hz, *p*-C], 131.75 [d, ⁴J(PCCCC) = 2.0 Hz, *p*-C], 131.40 [d, ⁴J(PCCCC) = 2.0 Hz, *p*-C], 130.48 [d, ³J(PCCC) = 10.4 Hz, *m*-C], 129.91 [d, ³J(PCCC) = 10.0 Hz, *m*-C], 129.64 [d, ³J(PCCC) = 8.8 Hz, *m*-C], 129.38 [d, ³J(PCCC) = 10.4 Hz, *m*-C], 120.82 [d, ³J(PWNC) = 5.6 Hz, CN], 92.0 (s, C₅H₅), 35.66 [dd,

$^1J(\text{PC}) = 36.0 \text{ Hz}$, $^2J(\text{PCC}) = 23.4 \text{ Hz}$, PCH_2 , 27.04 [dd, $^1J(\text{PC}) = 33.6 \text{ Hz}$, $^2J(\text{PCC}) = 11.4 \text{ Hz}$, PCH_2], 4.82 ppm [d, $^4J(\text{PWNCC}) = 1.9 \text{ Hz}$, CH_3].

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN , 121.5 MHz): $\delta = 57.51$ [d, $^2J(\text{PWP}) = 15.8 \text{ Hz}$, $^1J(\text{PW}) = 236.9 \text{ Hz}$], 52.56 ppm [d, $^2J(\text{PWP}) = 15.8 \text{ Hz}$, $^1J(\text{PW}) = 288.0 \text{ Hz}$].

IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{CO}) = 1859 \text{ (vs) cm}^{-1}$.

IV. Röntgenstrukturanalysen

{{(Tricarbonyl)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)}[(mesityl)(succinyldimethylester)-phosphan]molybdän(II)}tetrafluoroborat (like-3e), [Tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl){mesityl[2-(2-pyridyl)ethyl]phosphan}wolfram(II)]tetrafluoroborat (7e), [Tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)][mesityl(ethylformamidato)phosphan]wolfram(II)]tetrafluoroborat (15a)

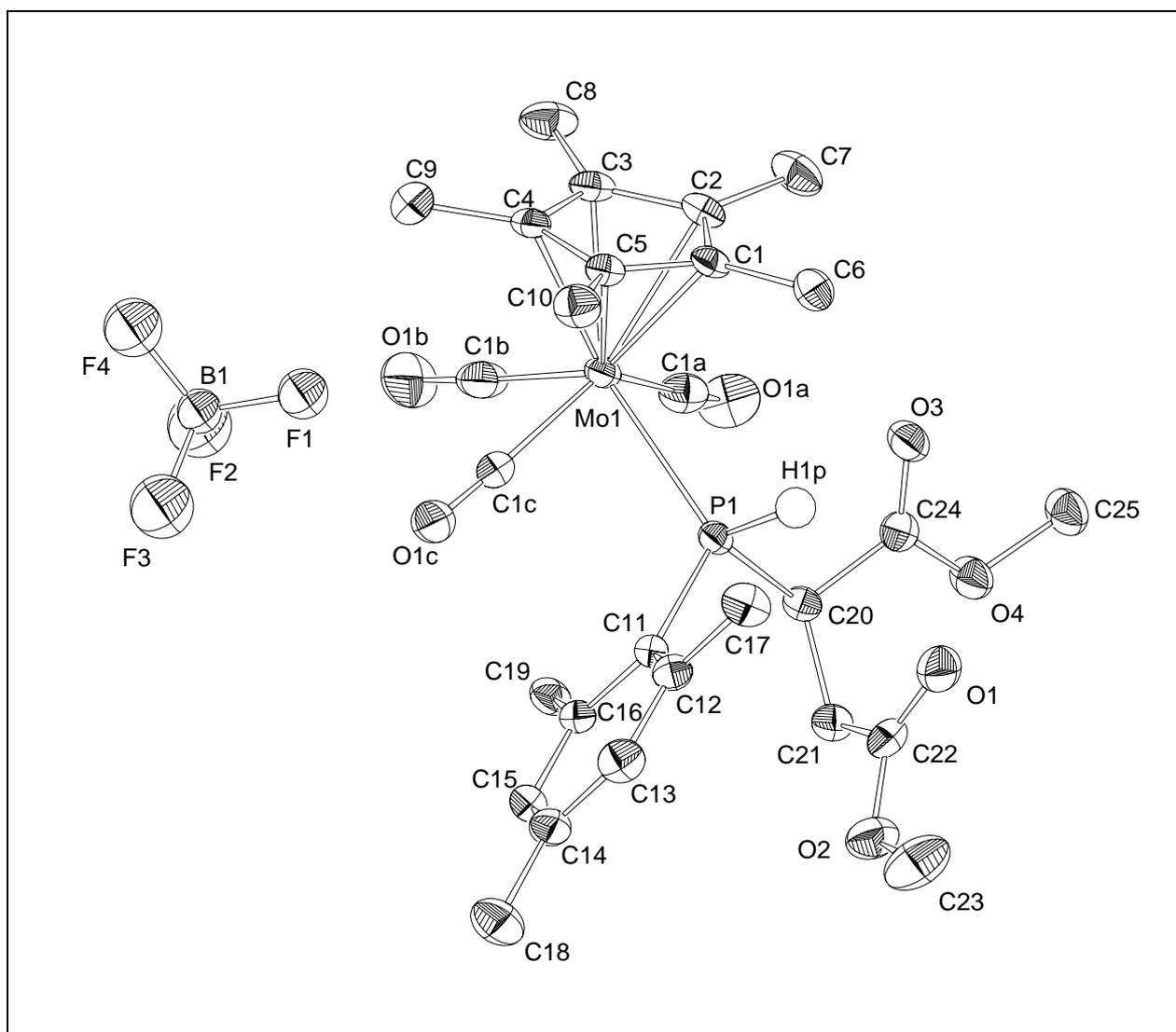


Abb. 1: Molekülstruktur von $\{C_5Me_5(OC)_3Mo\{P(Mes)[C(CO_2Me)(H)C(CO_2Me)H_2]H\}\}BF_4$ (like-3e)

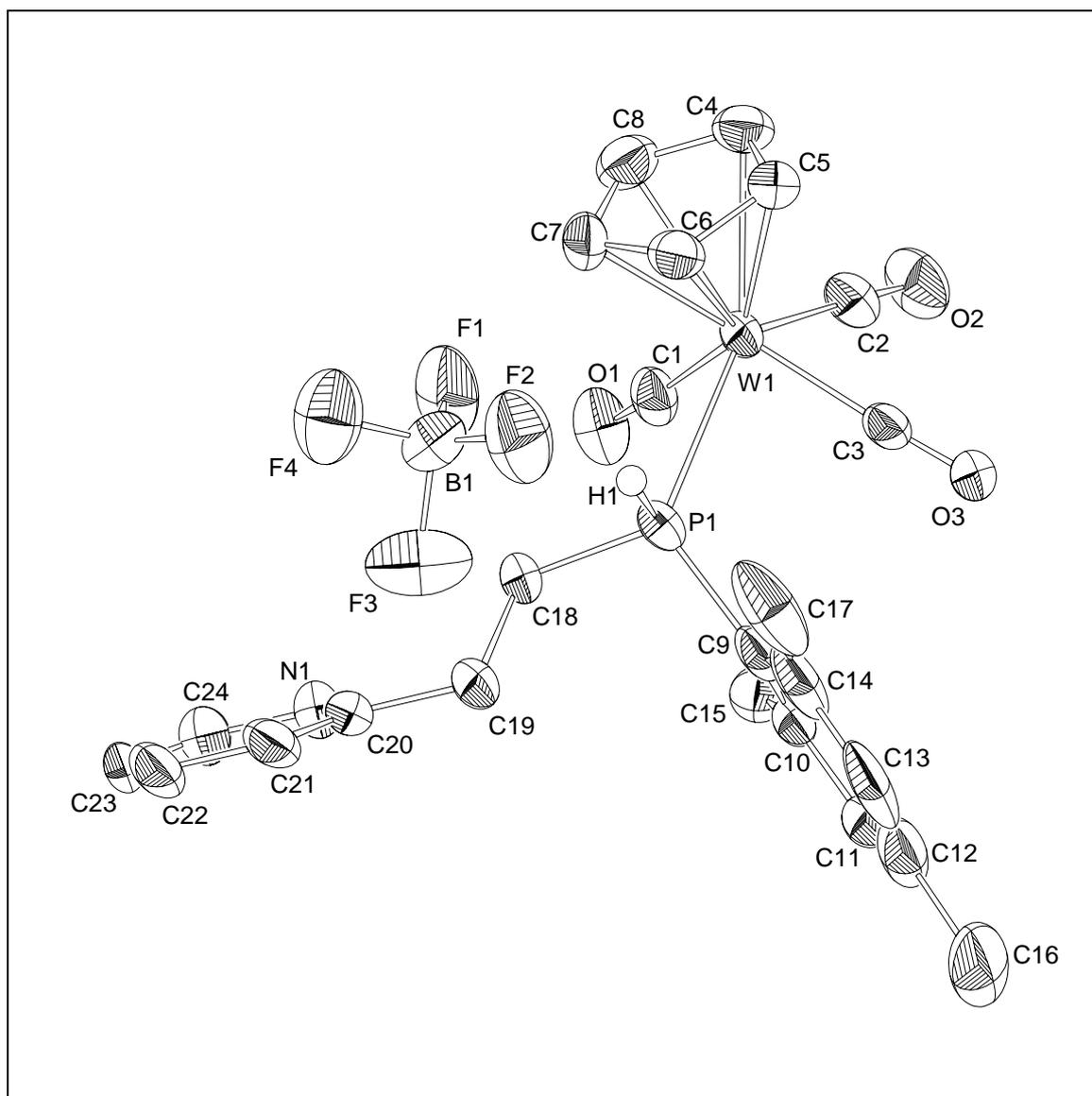


Abb. 2: Molekülstruktur von $\{C_5H_5(OC)_3W\{P(Mes)[C(H)_2C(2-Py)H_2]H\}\}BF_4$ (**7e**)

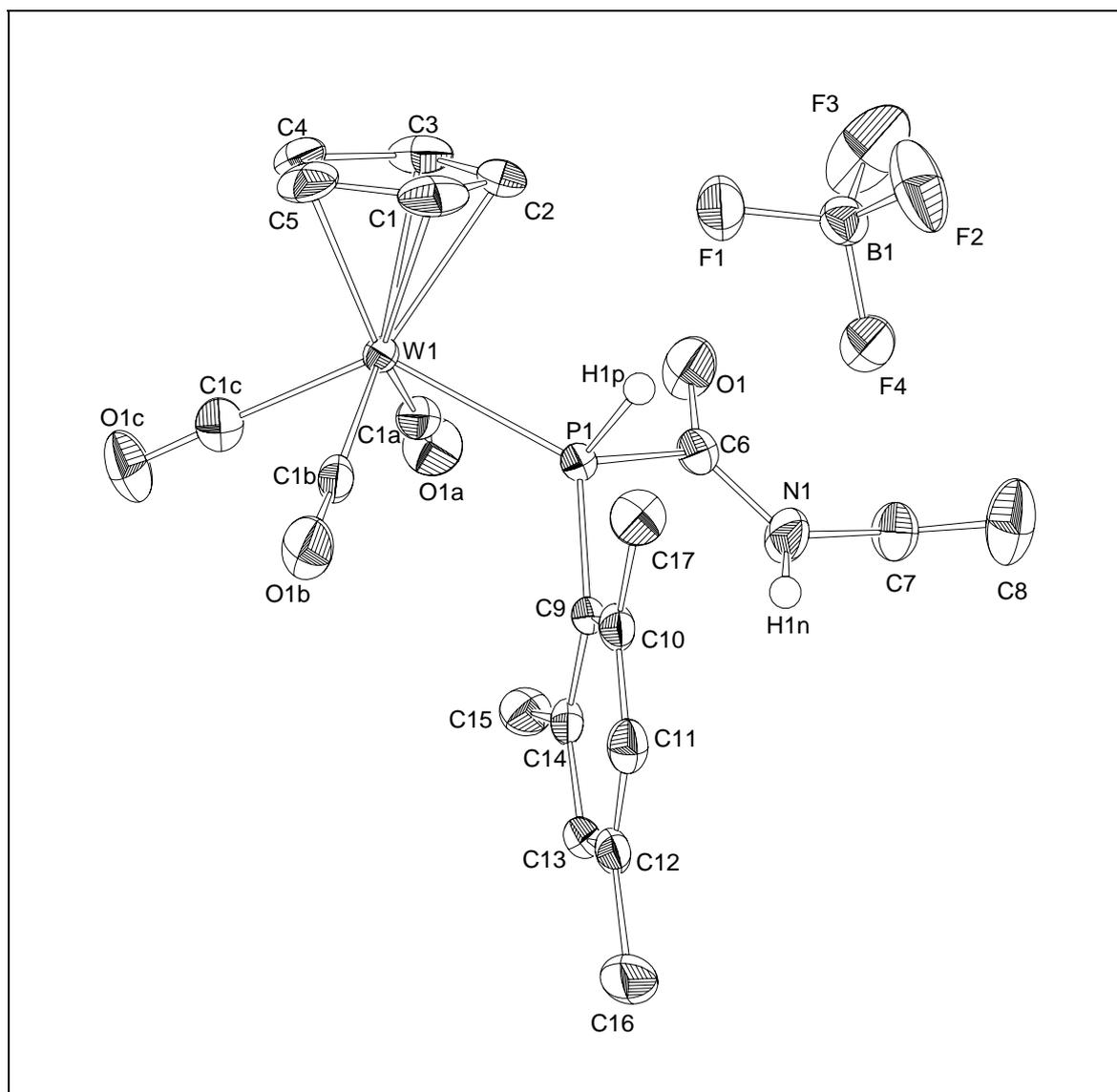


Abb. 3: Molekülstruktur von $\{C_5H_5(OC)_3W\{P(Mes)[C(=O)N(H)Et][H]\}BF_4$ (**15a**)

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete gelbe Kristalle von (*like*)-**3e**, **7e** und **15a** wurden durch langsames Eindiffundieren von Diethylether in eine gesättigte Dichlormethan-Lösung erhalten.

Die Liganden am zentralen Metallatom zeigen eine quadratisch-pyramidale Anordnung, wobei der C_5H_5 - bzw. C_5Me_5 -Ligand die apikale Position einnimmt, während die Carbonylgruppen und der Phosphanligand die Basis der Pyramide bilden. Die Winkel zwischen benachbarten Liganden der Basis liegen zwischen $75.16(15)^\circ$ und $80.71(10)^\circ$, die von gegenüberliegenden Liganden zwischen $113.78(18)^\circ$ und $131.90(14)^\circ$. Die Metall-Phosphor-Abstände von $2.4902(8) \text{ \AA}$ bzw. $2.5048(11) \text{ \AA}$ (W-P in **7e,15a**) und $2.5354(5) \text{ \AA}$ (Mo-P in **3e**) liegen im Bereich

vergleichbarer Komplexe und sind charakteristisch für eine koordinative Phosphan-Molybdän(Wolfram)-Einfachbindung in entsprechenden kationischen Komplexen^[26]. Die Liganden am Phosphor nehmen eine tetraedrische Anordnung ein mit Winkeln zwischen $95.66(18)^\circ$ und $123.27(10)^\circ$, wobei an den kleinsten Winkeln das Wasserstoffatom beteiligt ist, an den größten das Übergangsmetall und die Organosubstituenten am Phosphor. Die P-C(Aryl)-Bindungslängen von $1.816(3) \text{ \AA}$ bis $1.824(5) \text{ \AA}$ entsprechen denen von Phosphor- sp^2 -Kohlenstoff-Bindungen^[22], die Abstände zwischen dem Phosphor und den Alkylkohlenstoffatomen betragen zwischen $1.816(5)$ und $1.877(3) \text{ \AA}$. In **3e** findet man eine *eclipsed*-Stellung der Organoliganden am Phosphor zu den Carbonylgruppen [C(1c)-Mo(1)-P(1)-C(11) $1.28(10)^\circ$, C(1a)-Mo(1)-P(1)-C(20) $-4.61(10)^\circ$], wodurch die sterische Wechselwirkung der Methylgruppen des Mesitylrestes mit den *cis*-Carbonylgruppen reduziert wird. In **7e** und **15a** nehmen die Kohlenstoffliganden am Phosphor eine *gauche*-Position bezüglich der Carbonylgruppen ein [Torsionswinkel zwischen $31.5(2)^\circ$ und $44.5(3)^\circ$], so daß der Mesitylrest zwischen den *cis*-Carbonylgruppen positioniert ist.

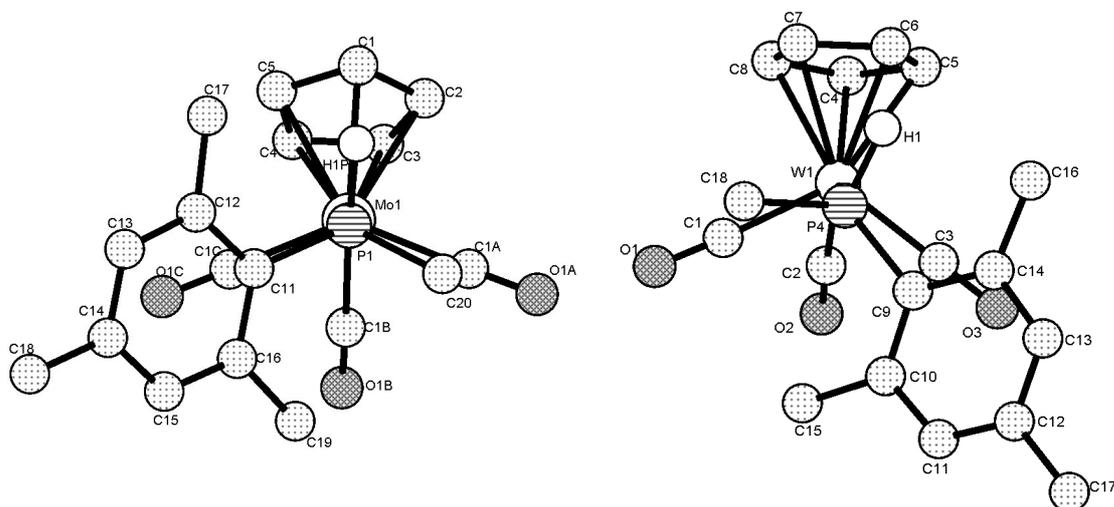


Abb. 4: Newman-Projektion von **3e** und **7e**¹⁴

¹⁴ Die Methylgruppen des C_5Me_5 -Liganden (**3e**) sowie sämtliche Wasserstoffatome außer den P-H-Protonen als auch die organischen Alkylsubstituenten sind der Übersichtlichkeit wegen weggelassen.

V. Experimenteller Teil

Alle Arbeitsvorgänge wurden unter einer Schutzgasatmosphäre von gereinigtem und getrocknetem Stickstoff durchgeführt. Die verwendeten Glasgeräte wurden zuvor im Ölpumpenvakuum ausgeheizt und mehrmals mit Stickstoff geflutet. Die eingesetzten Lösungsmittel wurden zur Trocknung über LiAlH_4 (Diethylether, *n*-Pentan), P_2O_5 (Acetonitril, Dichlormethan) oder über CaSO_4 (Aceton) refluxiert, abdestilliert und mit Stickstoff gesättigt.

Folgende Ausgangsmaterialien wurden nach Literaturangaben dargestellt:
 $\{\text{C}_5\text{H}_5(\text{OC})_3\text{W}[\text{P}(\text{Mes})\text{H}_2]\}\text{BF}_4^{[27]}$, $\{\text{C}_5\text{Me}_5(\text{OC})_3\text{Mo}[\text{P}(\text{Mes})\text{H}_2]\}\text{BF}_4^{[27]}$,
 $\{\text{C}_5\text{Me}_5(\text{OC})_3\text{W}[\text{P}(\text{Mes})\text{H}_2]\}\text{BF}_4^{[27]}$.

Alle weiteren Reagenzien wurden käuflich erworben und ohne weitere Reinigung verwendet mit Ausnahme von Triethylamin, das über KOH destilliert wurde.

1. *{Tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl}[phenyl(succinyldimethylester)phosphan] molybdän(II)}tetrafluoro-borat (**3a/3a'**)*

Eine Lösung von 460 mg (1.04 mmol) $\{\text{C}_5\text{H}_5(\text{OC})_3\text{Mo}[\text{P}(\text{Ph})\text{H}_2]\}\text{BF}_4$ (**1a**) in 15 ml Dichlormethan wird mit 150 mg (1.04 mmol) Maleinsäuredimethylester (**2**) und 5 mg (0.05 mmol) Triethylamin versetzt und 3 d bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird im Vakuum auf 2 ml eingeeengt und langsam mit 10 ml Diethylether versetzt. Ausgefallenes **3a/3a'** wird abgetrennt, fünfmal mit je 5 ml Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. – Ausb.: 439 mg (72%). – Gelber mikrokristalliner Feststoff. – Schmp.: 88 °C (Zers.).

$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{BF}_4\text{MoO}_7\text{P}$ (586.09)

Ber.: C 40.99, H 3.44

Gef.: C 41.22, H 3.71

2. *{Tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl}[phenyl(succinyldimethylester)phosphan] wolfram(II)}tetrafluoroborat (**3b/3b'**)*

Analog 1. aus 653 mg (1.23 mmol) $\{\text{C}_5\text{H}_5(\text{OC})_3\text{W}[\text{P}(\text{Ph})\text{H}_2]\}\text{BF}_4$ (**1b**), 177 mg (1.23 mmol) Maleinsäuredimethylester (**2**) und 5 mg (0.05 mmol) Triethylamin in 15 ml

Dichlormethan nach 5 d. – Ausb.: 644 mg (78%). – Gelber mikrokristalliner Feststoff.
– Schmp.: 150 °C.

C₂₀H₂₀BF₄O₇PW (674.00)

Ber.: C 35.64, H 2.99

Gef.: C 35.98, H 3.26

3. *{Tricarbonyl(η⁵-cyclopentadienyl[*o*-tolyl(succinyldimethylester)phosphan] wolfram(II)}tetrafluoroborat (3c/3c')*

Analog 1. aus 261 mg (0.48 mmol) {C₅H₅(OC)₃W[P(*o*-Tol)H₂]}BF₄ (**1c**), 69 mg (0.48 mmol) Maleinsäuredimethylester (**2**) und 5 mg (0.05 mmol) Triethylamin in 20 ml Dichlormethan nach 3 d. – Ausb.: 291 mg (88%). – Gelber mikrokristalliner Feststoff.
– Schmp.: 75° C.

C₂₁H₂₂BF₄OP₃W (688.03)

Ber.: C 36.66, H 3.22

Gef.: C 37.07, H 3.53

4. *{Tricarbonyl(η⁵-cyclopentadienyl[mesityl(succinyldimethylester)phosphan] wolfram(II)}tetrafluoroborat (3d/3d')*

Analog 1. aus 226 mg (0.47 mmol) {C₅H₅(OC)₃W[P(Mes)H₂]}BF₄ (**1d**), 68 mg (0.47 mmol) Maleinsäuredimethylester (**2**) und 5 mg (0.05 mmol) Triethylamin in 10 ml Dichlormethan nach 3 d. – Ausb.: 214 mg (73%). – Gelber mikrokristalliner Feststoff.
– Schmp.: 126 °C (Zers.).

C₂₃H₂₆BF₄O₇PW (628.17)

Ber.: C 43.98, H 4.17

Gef.: C 45.01, H 4.21

5. *{(Tricarbonyl)(η⁵-pentamethylcyclopentadienyl)[(mesityl)(succinyldimethylester)phosphan]molybdän(II)}tetrafluoroborat (3e/3e')*

Analog 1. aus 397 mg (0.72 mmol) {C₅Me₅(OC)₃Mo[P(Mes)H₂]}BF₄ (**1e**), 103 mg (0.72 mmol) Maleinsäuredimethylester (**2**) und 5 mg (0.05 mmol) Triethylamin in 12

ml Dichlormethan nach 1 d. – Ausb.: 413 mg (83%). – Gelber mikrokristalliner Feststoff. – Schmp.: 120 °C.

$C_{28}H_{36}BF_4MoO_7P$ (698.31)

Ber.: C 48.16, H 5.20

Gef.: C 47.89, H 5.48

6. *{(Tricarbonyl)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)[(mesityl)(succinyldimethylester)phosphan]wolfram(II)}-tetrafluoroborat (**3f/3f'**)*

Analog 1. aus 148 mg (0.23 mmol) $\{C_5Me_5(OC)_3W[P(H)_2Mes]\}BF_4$ (**1f**), 33 mg (0.23 mmol) Maleinsäuredimethylester und 5 mg (0.05 mmol) Triethylamin in 10 ml Dichlormethan nach 1 d. - Ausb.: 132 mg (73%). - Gelber mikrokristalliner Feststoff. – Schmp.: 109 °C.

$C_{28}H_{36}BF_4O_7PW$ (786.21)

Ber.: C 42.77, H 4.62

Gef.: C 42.49, H 4.80

7. *{Tricarbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)[2-Pyridyl(succinyldimethylester)phosphan]molybdän(II)}tetrafluoroborat (**3g/3g'**)*

Eine Lösung von 212 mg (0.41 mmol) $\{C_5Me_5(OC)_3Mo\{P[(N-H)2-Py]H\}\}BF_4$ (**5**) und 60 mg (0.41 mmol) Maleinsäuredimethylester (**2**) in 10 ml Dichlormethan wird 1 d bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wird im Vakuum auf 2 ml eingeeengt und mit 10 ml Diethylether versetzt. Es fällt **3g/3g'** aus, das abgetrennt, sechsmal mit je 5 ml Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. – Ausb.: 221 mg (82%). – Ockerfarbener mikrokristalliner Feststoff. – Schmp.: 103 °C.

$C_{24}H_{29}BF_4MoNO_7P$ (657.20)

Ber.: C 43.86, H 4.45, N 2.13

Gef.: C 42.75, H 4.55, N 2.90

8. *{[Tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)]{mesityl[2-(methylcarboxylato)ethyl]phosphan} wolfram(II)}tetrafluoroborat (**7a**)*

Analog 1. aus 206 mg (0.36 mmol) $\{C_5H_5(OC)_3W[P(Mes)H_2]\}BF_4$ (**1d**), 31 mg (0.36 mmol) Acrylsäuremethylester und 5 mg (0.05 mmol) Triethylamin in 10 ml Dichlormethan nach 3 d. – Ausb.: 208 mg (88%). – Gelber mikrokristalliner Feststoff. – Schmp.: 68 °C (Zers).

$C_{21}H_{24}BF_4O_7PW$ (658.05)

Ber.: C 38.33, H 3.68

Gef.: C 38.94, H 4.40

9. *{[Tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)]{mesityl[2-(methylcarboxylato)propyl]phosphan} wolfram(II)}tetrafluoroborat (**7b**)*

Analog 1. aus 257 mg (0.45 mmol) $\{C_5H_5(OC)_3W[P(Mes)H_2]\}BF_4$ (**1d**), 45 mg (0.45 mmol) Methacrylsäuremethylester und 5 mg (0.05 mmol) Triethylamin in 10 ml Dichlormethan nach 3 d. – Ausb.: 239 mg (79%). – Gelber mikrokristalliner Feststoff. – Schmp.: 102 °C (Zers.).

$C_{22}H_{26}BF_4O_7PW$ (672.07)

Ber.: C 39.32, H 3.90

Gef.: C 39.03, H 4.25

10. *{[Tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)]{mesityl[2-(cyano)ethyl]phosphan} wolfram(II)} tetrafluoroborat (**7c**)*

Analog 1. aus 140 mg (0.24 mmol) $\{C_5H_5(OC)_3W[P(Mes)H_2]\}BF_4$ (**1d**), 13 mg (0.24 mmol) Acrylnitril (**6c**) und 5 mg (0.05 mmol) Triethylamin in 10 ml Aceton nach 1 d. – Ausb.: 110 mg (73%). – Gelber mikrokristalliner Feststoff. – Schmp.: 123 °C (Zers.).

$C_{20}H_{21}BF_4WNO_3P$ (625.03)

Ber.: C 38.43, H 3.39, N 2.24

Gef.: C 38.96, H 3.36, N 2.15

11. *{Tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl){o-tolyl[2-(2-pyridyl)ethyl]phosphan}wolfram(II)}*
tetrafluoroborat (7d)

Analog 7. aus 305 mg (0.56 mmol) $\{C_5H_5(OC)_3W[P(o-Tol)H_2]\}BF_4$ (**1c**) und 59 mg (0.56 mmol) 2-Vinylpyridin (**8**) in 10 ml Dichlormethan nach 30 min. – Ausb.: 316 mg (87%). – Gelber mikrokristalliner Feststoff. – Schmp.: 82 °C (Zers.).

$C_{22}H_{21}NBF_4O_3PW$ (649.05)

Ber.: C 40.71, H 3.26, N 2.16

Gef.: C 40.31, H 3.44, N 2.42

12. *{Tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl){mesityl[2-(2-pyridyl)ethyl]phosphan}wolfram(II)}*
tetrafluoroborat (7e)

Analog 7. aus 600 mg (1.05 mmol) $\{C_5H_5(OC)_3W[P(Mes)H_2]\}BF_4$ (**1d**) und 110 mg (1.05 mmol) 2-Vinylpyridin (**8**) in 20 ml Dichlormethan nach 30 min. – Ausb.: 573 mg (81%). – Gelber mikrokristalliner Feststoff. – Schmp.: 69 °C (Zers.).

$C_{24}H_{25}NBF_4O_3PW$ (677.11)

Ber.: C 42.57, H 3.72, N 2.07

Gef.: C 41.73, H 3.69, N 2.04

13. *[Tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl){mesityl-bis[2-(2-pyridyl)ethyl]phosphan}*
wolfram(II)]tetrafluoroborat (9)

Analog 7. aus 235 mg (0.41 mmol) $\{C_5H_5(OC)_3W[P(Mes)H_2]\}BF_4$ (**1d**) und 86 mg (0.82 mmol) 2-Vinylpyridin (**8**) in 10 ml Dichlormethan nach 3 h. – Ausb.: 231 mg (72%). – Gelber mikrokristalliner Feststoff. – Schmp.: 89 °C (Zers.).

$C_{31}H_{32}N_2BF_4O_3PW$ (782.26)

Ber.: C 47.59, H 4.13, N 3.58

Gef.: C 46.52, H 4.20, N 3.60

14. *{Tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)[phenyl[1-(hydroxy) ethyl]phosphan}wolfram(II)} tetrafluoroborat (**11a/11a'**)*

Eine Lösung von 236 mg (0.45 mmol) $\{C_5H_5(OC)_3W[P(Ph)H_2]\}BF_4$ (**1b**) in 10 ml Dichlormethan wird mit 43 mg (0.98 mmol) Acetaldehyd (**10a**) versetzt. Nach 15 min Rühren wird die Lösung im Vakuum auf 2 ml eingeeengt und tropfenweise mit 7 ml Diethylether versetzt. Es fällt **11a/11a'** aus, das abgetrennt, fünfmal mit je 5 ml Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. – Ausb.: 233 mg (90%). – Gelber mikrokristalliner Feststoff. – Schmp.: 84 °C (Zers.).

$C_{16}H_{16}BF_4O_4PW$ (573.93)

Ber.: C 33.48, H 2.81

Gef.: C 34.31, H 3.42

15. *{Tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl){phenyl[phenyl(hydroxy)methyl]phosphan} wolfram(II)}tetrafluoro-borat (**11b/11b'**)*

Analog 14. aus 210 mg (0.40 mmol) $\{C_5H_5(OC)_3W[P(Ph)H_2]\}BF_4$ (**1b**) und 131 mg (1.23 mmol) Benzaldehyd (**10b**) in 10 ml Dichlormethan nach 15 min. – Ausb.: 222 mg (87%). – Gelber mikrokristalliner Feststoff. – Schmp.: 62 °C (Zers.).

$C_{21}H_{18}BF_4O_4PW$ (636.01)

Ber.: C 39.66, H 2.85

Gef.: C 40.15, H 3.17

16. *{Tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl){(p-fluorphenyl)[phenyl(hydroxy)methyl]phosphan}wolfram(II)}tetrafluoroborat (**11c/11c'**)*

Analog 14. aus 330 mg (0.60 mmol) $\{C_5H_5(OC)_3W[P(C_6H_4F)H_2]\}BF_4$ (**1g**) und 128 mg (1.21 mmol) Benzaldehyd (**10b**) in 20 ml Dichlormethan nach 20 min. – Ausb.: 290 mg (74%). – Gelber mikrokristalliner Feststoff. – Schmp.: 67 °C (Zers.).

$C_{21}H_{17}BF_5O_4PW$ (653.98)

Ber.: C 38.57, H 2.62

Gef.: C 37.30, H 2.42

17. *{Tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl){phenyl[(2-furanyl)(hydroxy)methyl]phosphan} wolfram(II)}tetrafluoroborat (**11d/11d'**)*

Analog 14. aus 81 mg (0.15 mmol) $\{C_5H_5(OC)_3W[P(Ph)H_2]\}BF_4$ (**1b**) und 41 mg (0.43 mmol) Furfural (**10c**) in 10 ml Dichlormethan nach 15 min. – Ausb.: 74 mg (79%). – Gelbbrauner mikrokristalliner Feststoff. – Schmp.: 73 °C (Zers.).

$C_{19}H_{16}BF_4O_5PW$ (625.96)

Ber.: C 36.46, H 2.58

Gef.: C 37.11, H 3.44

18. *{Tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl){phenyl[2,2-(hydroxy)(methyl)ethyl]phosphan} molybdän(II)}tetrafluoroborat (**11e**)*

Analog 14. aus 225 mg (0.51 mmol) $\{C_5H_5(OC)_3Mo[P(Ph)H_2]\}BF_4$ (**1a**) und 82 mg (1.42 mmol) Aceton (**10d**) in 10 ml Dichlormethan nach 1 h. – Ausb.: 212 mg (83%). – Gelber mikrokristalliner Feststoff. – Schmp.: 146 °C.

$C_{17}H_{18}BF_4MoO_3PW$ (500.04)

Ber.: C 40.83, H 3.63

Gef.: C 39.89, H 3.72

19. *{Tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl){phenyl[2,2-(methyl)(hydroxy)ethyl]phosphan} wolfram(II)}tetrafluoroborat (**11f**)*

Analog 14. aus 167 mg (0.32 mmol) $\{C_5H_5(OC)_3W[P(Ph)H_2]\}BF_4$ (**1b**) und 40 mg (0.69 mmol) Aceton (**10d**) in 10 ml Dichlormethan nach 15 min. – Ausb.: 171 mg (91%). – Gelber mikrokristalliner Feststoff. – Schmp.: 99 °C (Zers.).

$C_{17}H_{18}BF_4O_3PW$ (587.95)

Ber.: C 34.73, H 3.08

Gef.: C 35.22, H 3.51

20. *{Tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl){*o*-tolyl[2,2-(methyl)(hydroxy)ethyl]phosphan} wolfram(II)}tetrafluoroborat (**11f**)*

Analog 14. aus 255 mg (0.42 mmol) $\{C_5H_5(OC)_3W[P(o-Tol)H_2]\}BF_4$ (**1c**) und 52 mg (0.89 mmol) Aceton (**10d**) in 10 ml Dichlormethan nach 10 h. – Ausb.: 205 mg (81%). – Gelber mikrokristalliner Feststoff. – Schmp.: 94 °C.

$C_{18}H_{20}BF_4O_3PW$ (601.97)

Ber.: C 35.92, H 3.35

Gef.: C 36.51, H 4.04

21. *{Tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)[phenyl[1-(hydroxy)1-(methyl)butan-2-oyl]phosphan}wolfram(II)}tetrafluoroborat (**11g/11g'**)*

Analog 14. aus 159 mg (0.30 mmol) $\{C_5H_5(OC)_3W[P(Ph)H_2]\}BF_4$ (**1b**) und 142 mg (1.42 mmol) Acetylaceton (**10e**) in 10 ml Dichlormethan nach 1 d. – Ausb.: 119 mg (63%). – Gelber mikrokristalliner Feststoff. – Schmp.: 72 °C (Zers.).

$C_{19}H_{20}BF_4O_4PW$ (629.99)

Ber.: C 36.22, H 3.20

Gef.: C 36.78, H 3.89

22. *{Tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)[mesityl[2,5-(di-hydroxy)phenyl]phosphan} wolfram(II)}tetrafluoroborat (**13/13'**)*

Eine Lösung von 214 mg (0.37 mmol) $\{C_5H_5(OC)_3W[P(Mes)H_2]\}BF_4$ (**1d**) in 10 ml Dichlormethan wird mit 40 mg (0.37 mmol) *p*-Benzochinon (**12**) und 5 mg (0.05 mmol) Triethylamin versetzt. Nach 2 min Rühren wird die Lösung im Vakuum auf 1 ml eingengt und tropfenweise mit 7 ml Diethylether versetzt. Es fällt **13/13'** aus, das abgetrennt, fünfmal mit je 5 ml Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. – Ausb.: 231 mg (91%). – Gelber mikrokristalliner Feststoff. – Schmp.: 205 °C.

$C_{23}H_{22}BF_4O_5PW$ (680.05)

Ber.: C 40.62, H 3.26

Gef.: C 40.18, H 3.33

23. [Tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)]mesityl(*N*-ethyl-formamidato)phosphan]wolfram(II)]tetrafluoroborat (**15a**)

Analog 1. aus 345 mg (0.60 mmol) $\{C_5H_5(OC)_3W[P(Mes)H_2]\}BF_4$ (**1d**), 43 mg (0.60 mmol) Ethylisocyanat (**14a**) und 5 mg (0.05 mmol) Triethylamin in 10 ml Dichlormethan nach 2 d. – Ausb.: 235 mg (61%). – Gelber mikrokristalliner Feststoff. – Schmp.: 54 °C (Zers.).

$C_{20}H_{23}BF_4WNO_4P$ (643.04)

Ber.: C 37.38, H 3.61, N 2.18

Gef.: C 35.49, H 3.63, N 1.87

24. [Tricarbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)]mesityl(*N*-phenyl-formamidato)phosphan]wolfram(II)]tetrafluoroborat (**15b**)

Analog 1. aus 153 mg (0.24 mmol) $\{C_5Me_5(OC)_3W[P(Mes)H_2]\}BF_4$ (**1f**), 29 mg (0.24 mmol) Phenylisocyanat (**14b**) und 5 mg (0.05 mmol) Triethylamin in 10 ml Dichlormethan nach 1 d. – Ausb.: 160 mg (88%). – Gelber mikrokristalliner Feststoff. – Schmp.: 62 °C.

$C_{29}H_{33}BF_4N_1O_4PW$ (761.22)

Ber.: C 45.76, H 4.37, N 1.84

Gef.: C 47.07, H 4.88, N 2.65

25. [Tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)wolframio]mesityl(2-methylcarboxylatoethyl)phosphan (**16**)

Eine Suspension von 211 mg (0.32 mmol) $\{C_5H_5(OC)_3W\{P(Mes)[C(H)_2C(CO_2Me)H_2]-H\}\}BF_4$ (**7a**) in 10 ml Toluol wird bei Raumtemperatur unter Rühren mit 32 mg (0.32 mmol) Triethylamin versetzt. Nach 30 min wird entstandenes Triethylammoniumtetrafluoroborat abfiltriert und die Reaktionslösung im Vakuum auf 2 ml eingeeengt. **16** wird mit 10 ml *n*-Pentan gefällt, viermal mit je 5 ml *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. – Ausb.: 162 mg (89%). – Orangefarbener mikrokristalliner Feststoff. – Schmp.: 47 °C (Zers.).

C₂₁H₂₃WO₅P (570.24)

Ber.: C 44.23, H 4.07

Gef.: C 42.98, H 3.16

26. [Tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)]mesityl(methyl)(2-carboxylato-ethyl)phosphan wolfram(II)jodid (**17**)

Eine Lösung von 125 mg (0.22 mmol) C₅H₅(OC)₃W-P(Mes)C(H)₂C(CO₂Me)H₂ (**16**) in 10 ml Toluol wird mit 31 mg (0.22 mmol) Methyljodid versetzt und 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert, dreimal mit je 5 ml Toluol gewaschen und im Vakuum getrocknet. – Ausb.: 115 mg (78%). – Gelber mikrokristalliner Feststoff. – Schmp.: 93 °C (Zers.).

C₂₂H₂₆BF₄WO₅P (672.07)

Ber.: C 39.31, H 3.90

Gef.: C 38.19, H 3.16

27. [(2-Cyano)ethyl]mesitylphosphan (**19**) und {Acetonitril(carbonyl)[η^2 -1,2-bis(diphenylphosphino)ethan]- η^5 -cyclopentadienyl]wolfram(II)}tetrafluoroborat (**20**)

Zu einer Lösung von 175 mg (0.28 mmol) {C₅H₅(OC)₃W{P(Mes)[C(H)₂C(CN)H₂]-H}}BF₄ (**7c**) in 10 ml Acetonitril werden 105 mg (0.27 mmol) dppe zugegeben und 30 Minuten bei Raumtemperatur mit UV-Licht (UV-Quarzlampe TQ 719, 700 W, Hanau) bestrahlt. Nach Einengen der Lösung auf 3 ml versetzt man das Gemisch mit 10 ml *n*-Pentan und filtriert ausgefallenes **20** ab. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, worauf **19** verbleibt. – Ausb.: 44 mg (76%). – Farblose ölige Flüssigkeit.

C₁₂H₁₆NP (205.25)

20 wird dreimal mit je 5 ml *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. – Ausb.: 193 mg (86%). – Ockerfarbener mikrokristalliner Feststoff. – Schmp.: 54° C.

C₃₄H₃₂NBF₄OP₂W (803.25)

Ber.: C 50.84, H 4.02, N 1.74

Gef.: C 47.25, H 4.55, N 2.06

28. *Strukturbestimmung von {(Tricarbonyl)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl) [(mesityl)(succinyldimethylester)-phosphan]molybdän(II)}tetrafluoroborat (like-3e)*

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete gelbe Kristalle wurden durch langsames Eindiffundieren von Diethylether in eine gesättigte Dichlormethan-Lösung von **3e** erhalten.

Summenformel: $C_{28}H_{36}BF_4MoO_7P$, Molekulargewicht: 698.31, Kristallsystem: monoklin, Raumgruppe: P2(1)/n (Nr. 14), $a = 8.9168(2) \text{ \AA}$, $b = 31.1747(6) \text{ \AA}$, $c = 11.2034(3) \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 98.876(1)^\circ$, $V = 3077.01(12) \text{ \AA}^3$, $D_c = 1.507 \text{ Mg/m}^3$, $Z = 4$, Absorptionskoeffizient $\mu (\text{MoK}\alpha) = 0.545 \text{ mm}^{-1}$, Kristallgröße: 0.20 x 0.20 x 0.15 mm, Meßtemperatur 123(2) K, Gesamtelektronenzahl $F(000) = 1432$, gemessene Reflexe: 37318 auf einem Nonius Kappa CCD Diffraktometer, unabhängige Reflexe: 7509, Meßbereich $2.80^\circ < \theta < 28.33^\circ$, GooF = 0.973, Restelektronendichte = 0.858/-0.818 $e/\text{\AA}^3$, $R_1 = 0.0331$, $wR_2 = 0.0819$. Die Strukturlösung erfolgte nach der Patterson-Schweratom-Methode, die Verfeinerung erfolgte mittels SHELXS-97^[28] und SHELXL-97^[29]. Filename: wma7.

29. *Strukturbestimmung von [Tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl){mesityl[2-(2-pyridyl)ethyl]phosphan}wolfram(II)]tetrafluoroborat (7e)*

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete gelbe Kristalle wurden durch langsames Eindiffundieren von Diethylether in eine gesättigte Dichlormethan-Lösung von **7e** erhalten.

Summenformel: $C_{24}H_{25}NBF_4O_3PW$, Molekulargewicht: 677.11, Kristallsystem: monoklin, Raumgruppe: P2(1)/n (Nr. 14), $a = 13.8789(4) \text{ \AA}$, $b = 9.8815(3) \text{ \AA}$, $c = 18.6703(6) \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 102.4610(10)^\circ$, $V = 2500.21(13) \text{ \AA}^3$, $D_c = 1.799 \text{ Mg/m}^3$, $Z = 4$, Absorptionskoeffizient $\mu (\text{MoK}\alpha) = 4.741 \text{ mm}^{-1}$, Kristallgröße: 0.10 x 0.10 x 0.10 mm, Meßtemperatur 133(2) K, Gesamtelektronenzahl $F(000) = 1320$, gemessene Reflexe: 34131 auf einem Nonius Kappa CCD Diffraktometer, unabhängige Reflexe: 5810, Meßbereich $1.67^\circ < \theta < 28.21^\circ$, GooF = 1.091, Restelektronendichte = 1.877/-0.709 $e/\text{\AA}^3$, $R_1 = 0.0332$, $wR_2 = 0.0795$. Die Strukturlösung erfolgte nach der Patterson-Schweratom-Methode, die Verfeinerung erfolgte mittels SHELXS-97^[28] und SHELXL-97^[29]. Filename: vipy.

30. Strukturbestimmung von [Tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)]mesityl(N-ethylformamidato)phosphan]wolfram(II)]tetrafluoroborat (**15a**)

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete gelbe Kristalle wurden durch langsames Eindiffundieren von Diethylether in eine gesättigte Dichlormethan-Lösung von **15a** erhalten.

Summenformel: $C_{20}H_{23}BF_4WNO_4P$, Molekulargewicht: 643.04, Kristallsystem: monoklin, Raumgruppe: P2(1)/c (Nr. 14), $a = 11.7710(1) \text{ \AA}$, $b = 14.0025(1) \text{ \AA}$, $c = 14.9074(1) \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 112.187(1)^\circ$, $V = 2275.16(3) \text{ \AA}^3$, $D_c = 1.877 \text{ Mg/m}^3$, $Z = 4$, Absorptionskoeffizient $\mu (\text{MoK}\alpha) = 5.207 \text{ mm}^{-1}$, Kristallgröße: 0.40 x 0.20 x 0.08 mm, Meßtemperatur 123(2) K, Gesamtelektronenzahl $F(000) = 1248$, gemessene Reflexe: 41392 auf einem Nonius Kappa CCD Diffraktometer, unabhängige Reflexe: 4003, Meßbereich $2.83^\circ < \theta < 25.00^\circ$, $\text{GooF} = 1.138$, Restelektronendichte = 1.130/-0.886 $e/\text{\AA}^3$, $R_1 = 0.0212$, $wR_2 = 0.0549$. Die Strukturlösung erfolgte nach der Patterson-Schweratom-Methode, die Verfeinerung erfolgte mittels SHELXS-97^[28] und SHELXL-97^[29]. Filename: wma51.

VI. Tabellen

1. $\{C_5Me_5(OC)_3Mo\{P(Mes)[C(CO_2Me)(H)C(CO_2Me)H_2]H\}\}BF_4$ (like-3e)Tab. 1: Atomlageparameter und isotrope Temperaturfaktoren¹⁵

Atom	x	y	z	U _{eq}
Mo(1)	3474(1)	1733(1)	4463(1)	21(1)
C(1A)	3753(3)	2058(1)	2940(2)	30(1)
O(1A)	3945(2)	2247(1)	2114(2)	46(1)
C(1B)	1927(3)	2186(1)	4445(2)	36(1)
O(1B)	1046(2)	2453(1)	4497(2)	54(1)
C(1C)	1657(3)	1406(1)	4889(2)	34(1)
O(1C)	643(2)	1231(1)	5161(2)	59(1)
C(1)	5885(2)	1462(1)	5356(2)	22(1)
C(2)	6047(2)	1906(1)	5104(2)	24(1)
C(3)	5099(2)	2143(1)	5788(2)	25(1)
C(4)	4351(2)	1846(1)	6465(2)	24(1)
C(5)	4846(2)	1422(1)	6191(2)	21(1)
C(6)	6806(2)	1106(1)	4929(2)	29(1)
C(7)	7181(3)	2094(1)	4391(2)	37(1)
C(8)	5048(3)	2623(1)	5910(2)	38(1)
C(9)	3376(3)	1962(1)	7401(2)	34(1)
C(10)	4499(3)	1016(1)	6819(2)	32(1)
P(1)	3165(1)	1133(1)	2917(1)	19(1)
C(11)	1613(2)	755(1)	2927(2)	20(1)
C(12)	1894(2)	331(1)	3362(2)	24(1)
C(13)	661(3)	55(1)	3339(2)	30(1)
C(14)	-821(3)	181(1)	2925(2)	28(1)
C(15)	-1078(2)	600(1)	2529(2)	27(1)
C(16)	111(2)	891(1)	2521(2)	22(1)
C(17)	3443(2)	165(1)	3851(2)	30(1)
C(18)	-2112(3)	-130(1)	2916(2)	42(1)
C(19)	-261(2)	1339(1)	2074(2)	26(1)
C(20)	3163(2)	1244(1)	1272(2)	24(1)
C(21)	2406(2)	897(1)	406(2)	28(1)
C(22)	3075(3)	460(1)	660(2)	30(1)
O(1)	4366(2)	392(1)	1147(2)	37(1)
O(2)	2072(2)	154(1)	280(2)	40(1)
C(23)	2550(4)	-282(1)	515(3)	56(1)
C(24)	4787(2)	1339(1)	1108(2)	25(1)
O(3)	5818(2)	1392(1)	1931(1)	31(1)
O(4)	4922(2)	1375(1)	-52(1)	32(1)
C(25)	6453(3)	1474(1)	-285(2)	35(1)
B(1)	-430(4)	1374(1)	7971(3)	33(1) a)
F(1)	869(2)	1178(1)	7723(2)	40(1) a)
F(2)	-834(3)	1705(1)	7157(2)	66(1) a)
F(3)	-1603(3)	1083(1)	7794(2)	65(1) a)
F(4)	-248(3)	1524(1)	9131(2)	55(1) a)

¹⁵ Isotroper Temperaturfaktor $U_{eq} = \exp[-8\pi^2 U(\sin\Theta/l)^2]$

B(1')	-685(10)	1664(3)	8030(8)	33(1) b)
F(1')	-1672(7)	1965(2)	8283(5)	58(2) b)
F(2')	571(6)	1655(2)	8914(5)	40(2) b)
F(3')	-243(7)	1757(2)	6921(5)	37(2) b)
F(4')	-1474(10)	1271(3)	7869(8)	89(3) b)

Tab. 2: Bindungslängen [Å]

Mo(1)-C(1B)	1.974(2)	C(11)-C(12)	1.417(3)
Mo(1)-C(1C)	2.031(2)	C(12)-C(13)	1.394(3)
Mo(1)-C(1A)	2.032(2)	C(12)-C(17)	1.497(3)
Mo(1)-C(4)	2.285(2)	C(13)-C(14)	1.388(3)
Mo(1)-C(3)	2.297(2)	C(14)-C(15)	1.389(3)
Mo(1)-C(5)	2.334(2)	C(14)-C(18)	1.504(3)
Mo(1)-C(2)	2.358(2)	C(15)-C(16)	1.394(3)
Mo(1)-C(1)	2.382(2)	C(16)-C(19)	1.504(3)
Mo(1)-P(1)	2.5354(5)	C(20)-C(24)	1.517(3)
C(1A)-O(1A)	1.134(3)	C(20)-C(21)	1.538(3)
C(1B)-O(1B)	1.151(3)	C(21)-C(22)	1.497(3)
C(1C)-O(1C)	1.137(3)	C(22)-O(1)	1.214(3)
C(1)-C(5)	1.420(3)	C(22)-O(2)	1.330(3)
C(1)-C(2)	1.425(3)	O(2)-C(23)	1.437(3)
C(1)-C(6)	1.502(3)	C(24)-O(3)	1.209(2)
C(2)-C(3)	1.431(3)	C(24)-O(4)	1.328(2)
C(2)-C(7)	1.501(3)	O(4)-C(25)	1.462(3)
C(3)-C(4)	1.426(3)	B(1)-F(4)	1.367(4)
C(3)-C(8)	1.504(3)	B(1)-F(3)	1.375(5)
C(4)-C(5)	1.442(3)	B(1)-F(1)	1.376(4)
C(4)-C(9)	1.506(3)	B(1)-F(2)	1.387(4)
C(5)-C(10)	1.504(3)	B(1')-F(1')	1.348(9)
P(1)-C(11)	1.818(2)	B(1')-F(2')	1.376(9)
P(1)-C(20)	1.875(2)	B(1')-F(3')	1.391(10)
C(11)-C(16)	1.412(3)	B(1')-F(4')	1.408(10)

Tab. 3: Bindungswinkel [°]

C(1B)-Mo(1)-C(1C)	77.28(10)	C(2)-C(3)-Mo(1)	74.44(12)
C(1B)-Mo(1)-C(1A)	79.06(10)	C(8)-C(3)-Mo(1)	126.00(14)
C(1C)-Mo(1)-C(1A)	130.71(9)	C(3)-C(4)-C(5)	107.36(18)
C(1B)-Mo(1)-C(4)	91.83(9)	C(3)-C(4)-C(9)	125.66(19)
C(1C)-Mo(1)-C(4)	90.67(8)	C(5)-C(4)-C(9)	126.60(19)
C(1°)-Mo(1)-C(4)	132.76(8)	C(3)-C(4)-Mo(1)	72.32(12)
C(1B)-Mo(1)-C(3)	88.73(8)	C(5)-C(4)-Mo(1)	73.66(11)
C(1C)-Mo(1)-C(3)	125.01(8)	C(9)-C(4)-Mo(1)	125.00(15)
C(1°)-Mo(1)-C(3)	96.79(8)	C(1)-C(5)-C(4)	108.19(17)
C(4)-Mo(1)-C(3)	36.25(7)	C(1)-C(5)-C(10)	125.79(18)
C(1B)-Mo(1)-C(5)	125.59(9)	C(4)-C(5)-C(10)	125.46(19)
C(1C)-Mo(1)-C(5)	86.12(9)	C(1)-C(5)-Mo(1)	74.31(11)
C(1°)-Mo(1)-C(5)	141.86(8)	C(4)-C(5)-Mo(1)	69.98(11)
C(4)-Mo(1)-C(5)	36.36(7)	C(10)-C(5)-Mo(1)	128.19(14)
C(3)-Mo(1)-C(5)	59.85(7)	C(11)-P(1)-C(20)	103.90(9)
C(1B)-Mo(1)-C(2)	118.98(8)	C(11)-P(1)-Mo(1)	118.50(7)
C(1C)-Mo(1)-C(2)	144.79(9)	C(20)-P(1)-Mo(1)	121.25(7)
C(1°)-Mo(1)-C(2)	84.37(8)	C(16)-C(11)-C(12)	119.95(18)
C(4)-Mo(1)-C(2)	59.77(7)	C(16)-C(11)-P(1)	119.24(15)
C(3)-Mo(1)-C(2)	35.77(7)	C(12)-C(11)-P(1)	120.80(15)

C(5)-Mo(1)-C(2)	58.81(7)	C(13)-C(12)-C(11)	118.17(19)
C(1B)-Mo(1)-C(1)	147.41(8)	C(13)-C(12)-C(17)	118.30(18)
C(1C)-Mo(1)-C(1)	115.14(8)	C(11)-C(12)-C(17)	123.52(18)
C(1°)-Mo(1)-C(1)	108.04(8)	C(14)-C(13)-C(12)	122.67(19)
C(4)-Mo(1)-C(1)	59.52(7)	C(13)-C(14)-C(15)	118.31(19)
C(3)-Mo(1)-C(1)	59.16(7)	C(13)-C(14)-C(18)	120.6(2)
C(5)-Mo(1)-C(1)	35.03(7)	C(15)-C(14)-C(18)	121.1(2)
C(2)-Mo(1)-C(1)	34.98(7)	C(14)-C(15)-C(16)	121.7(2)
C(1B)-Mo(1)-P(1)	121.29(7)	C(15)-C(16)-C(11)	119.16(18)
C(1C)-Mo(1)-P(1)	77.53(6)	C(15)-C(16)-C(19)	118.46(18)
C(1°)-Mo(1)-P(1)	78.97(6)	C(11)-C(16)-C(19)	122.38(17)
C(4)-Mo(1)-P(1)	140.28(5)	C(24)-C(20)-C(21)	113.31(18)
C(3)-Mo(1)-P(1)	147.54(6)	C(24)-C(20)-P(1)	107.45(14)
C(5)-Mo(1)-P(1)	104.36(5)	C(21)-C(20)-P(1)	115.08(15)
C(2)-Mo(1)-P(1)	112.04(5)	C(22)-C(21)-C(20)	113.36(18)
C(1)-Mo(1)-P(1)	91.24(5)	O(1)-C(22)-O(2)	124.3(2)
O(1A)-C(1A)-Mo(1)	177.64(19)	O(1)-C(22)-C(21)	124.5(2)
O(1B)-C(1B)-Mo(1)	176.5(2)	O(2)-C(22)-C(21)	111.2(2)
O(1C)-C(1C)-Mo(1)	177.76(19)	C(22)-O(2)-C(23)	117.0(2)
C(5)-C(1)-C(2)	108.18(17)	O(3)-C(24)-O(4)	124.2(2)
C(5)-C(1)-C(6)	126.11(18)	O(3)-C(24)-C(20)	124.2(2)
C(2)-C(1)-C(6)	125.31(19)	O(4)-C(24)-C(20)	111.59(18)
C(5)-C(1)-Mo(1)	70.66(11)	C(24)-O(4)-C(25)	114.90(17)
C(2)-C(1)-Mo(1)	71.61(11)	F(4)-B(1)-F(3)	109.9(3)
C(6)-C(1)-Mo(1)	129.10(14)	F(4)-B(1)-F(1)	111.3(3)
C(1)-C(2)-C(3)	108.02(18)	F(3)-B(1)-F(1)	108.9(3)
C(1)-C(2)-C(7)	125.55(19)	F(4)-B(1)-F(2)	110.5(3)
C(3)-C(2)-C(7)	125.87(19)	F(3)-B(1)-F(2)	106.3(3)
C(1)-C(2)-Mo(1)	73.41(11)	F(1)-B(1)-F(2)	109.8(3)
C(3)-C(2)-Mo(1)	69.79(11)	F(1')-B(1')-F(2')	110.4(7)
C(7)-C(2)-Mo(1)	129.13(15)	F(1')-B(1')-F(3')	109.1(7)
C(4)-C(3)-C(2)	108.25(17)	F(2')-B(1')-F(3')	109.6(7)
C(4)-C(3)-C(8)	125.1(2)	F(1')-B(1')-F(4')	107.7(7)
C(2)-C(3)-C(8)	126.2(2)	F(2')-B(1')-F(4')	114.2(7)
C(4)-C(3)-Mo(1)	71.43(11)	F(3')-B(1')-F(4')	105.8(7)

Tab. 4: Ausgewählte Torsionswinkel [°]

C(2)-C(1)-C(5)-C(10)	-171.8(2)
C(3)-C(4)-C(5)-C(1)	0.0(2)
C(9)-C(4)-C(5)-C(1)	-173.2(2)
C(6)-C(1)-C(5)-C(4)	172.96(19)
C(3)-C(4)-C(5)-C(10)	171.78(19)
C(1B)-Mo(1)-P(1)-C(11)	-65.25(11)
C(1C)-Mo(1)-P(1)-C(11)	1.28(10)
C(1A)-Mo(1)-P(1)-C(11)	-135.08(10)
C(1B)-Mo(1)-P(1)-C(20)	65.22(12)
C(1C)-Mo(1)-P(1)-C(20)	131.75(11)
C(1A)-Mo(1)-P(1)-C(20)	-4.61(10)
Mo(1)-P(1)-C(11)-C(16)	72.03(17)
Mo(1)-P(1)-C(11)-C(12)	-106.45(16)
C(11)-P(1)-C(20)-C(21)	-22.13(17)
Mo(1)-P(1)-C(20)-C(21)	-158.60(12)
P(1)-C(20)-C(21)-C(22)	-56.2(2)
P(1)-C(20)-C(24)-O(4)	172.99(14)

2. $\{C_5H_5(OC)_3W\{P(Mes)[C(H)_2C(2-Py)H_2]H\}\}BF_4$ (**7e**)Tab. 1: Atomlageparameter und isotrope Temperaturfaktoren¹⁶

Atom	x	y	z	U_{eq}
B(1)	8836(4)	675(6)	2180(3)	49(1)
C(1)	6872(4)	6299(5)	793(3)	41(1)
C(2)	8133(4)	7833(5)	468(3)	45(1)
C(3)	8768(4)	5778(4)	-6(2)	36(1)
C(4)	9383(4)	7040(5)	1913(3)	45(1)
C(5)	9910(4)	5951(5)	1688(3)	40(1)
C(6)	9416(4)	4739(5)	1798(3)	42(1)
C(7)	8585(4)	5085(6)	2098(3)	49(1)
C(8)	8579(4)	6512(6)	2173(3)	51(1)
C(9)	7648(4)	3177(5)	-457(3)	47(1)
C(10)	6940(4)	3693(5)	-1051(3)	50(1)
C(11)	6949(5)	3230(6)	-1758(3)	61(1)
C(12)	7617(5)	2324(6)	-1891(4)	68(1)
C(13)	8304(5)	1855(6)	-1335(4)	65(1)
C(14)	8368(4)	2270(5)	-592(4)	58(1)
C(15)	6185(4)	4714(6)	-959(3)	51(1)
C(16)	9183(5)	1726(6)	10(4)	70(1)
C(17)	7559(7)	1818(8)	-2682(4)	94(2)
C(18)	6507(4)	3149(5)	708(3)	36(1)
C(19)	6287(5)	1672(5)	500(3)	44(1)
C(20)	5474(4)	1105(5)	820(3)	45(1)
C(21)	5545(5)	-187(6)	1108(3)	55(2)
C(22)	4782(7)	-685(8)	1395(3)	71(2)
C(23)	3991(6)	85(9)	1381(3)	73(2)
C(24)	3957(6)	1384(9)	1085(3)	67(2)
F(4)	8793(3)	-96(4)	2776(2)	84(1)
F(1)	9691(4)	448(7)	1982(4)	91(2)
F(2)	8458(5)	1935(4)	2201(3)	81(2)
F(3)	8119(5)	17(7)	1649(3)	101(2)
F(1')	9738(12)	1440(18)	2399(12)	97(6)
F(2')	7959(13)	1190(20)	1778(13)	116(6)
F(3')	8966(15)	223(18)	1493(8)	72(4)
N(1)	4687(4)	1897(5)	802(2)	54(1)
O(1)	6037(3)	6516(4)	746(2)	54(1)
O(2)	8038(3)	8861(3)	186(3)	61(1)
O(3)	9049(3)	5704(3)	-542(2)	43(1)
P(4)	7649(1)	3711(1)	478(1)	33(1)
W(1)	8315(1)	5984(1)	930(1)	31(1)

Tab. 2: Bindungslängen [Å]

B(1)-F(1)	1.335(7)	C(11)-H(11)	0.9500
B(1)-F(2)	1.355(6)	C(12)-C(13)	1.332(10)
B(1)-F(4)	1.361(6)	C(12)-C(17)	1.544(9)
B(1)-F(2')	1.384(14)	C(13)-C(14)	1.430(9)
B(1)-F(3)	1.404(7)	C(13)-H(13)	0.9500
B(1)-F(3')	1.407(12)	C(14)-C(16)	1.512(10)

¹⁶ Isotroper Temperaturfaktor $U_{eq} = \exp[-8\pi^2 U(\sin\Theta/l)^2]$

B(1)-F(1')	1.444(12)	C(15)-H(15A)	0.9800
C(1)-O(1)	1.163(6)	C(15)-H(15B)	0.9800
C(1)-W(1)	1.988(5)	C(15)-H(15C)	0.9800
C(2)-O(2)	1.139(6)	C(16)-H(16A)	0.9800
C(2)-W(1)	2.013(5)	C(16)-H(16B)	0.9800
C(3)-O(3)	1.152(6)	C(16)-H(16C)	0.9800
C(3)-W(1)	1.991(5)	C(17)-H(17A)	0.9800
C(4)-C(8)	1.410(8)	C(17)-H(17B)	0.9800
C(4)-C(5)	1.415(7)	C(17)-H(17C)	0.9800
C(4)-W(1)	2.342(5)	C(18)-C(19)	1.523(6)
C(4)-H(4)	0.95(5)	C(18)-P(4)	1.816(5)
C(5)-C(6)	1.417(7)	C(18)-H(18)	0.88(5)
C(5)-W(1)	2.356(5)	C(18)-H(19)	0.91(5)
C(5)-H(5)	0.89(6)	C(19)-C(20)	1.495(7)
C(6)-C(7)	1.427(8)	C(19)-H(20)	0.92(6)
C(6)-W(1)	2.325(5)	C(19)-H(21)	0.91(6)
C(6)-H(6)	0.89(7)	C(20)-N(1)	1.338(8)
C(7)-C(8)	1.417(9)	C(20)-C(21)	1.382(7)
C(7)-W(1)	2.310(5)	C(21)-C(22)	1.375(9)
C(7)-H(7)	0.88(5)	C(21)-H(22)	0.91(7)
C(8)-W(1)	2.330(5)	C(22)-C(23)	1.332(11)
C(8)-H(8)	0.94(6)	C(22)-H(23)	0.98(8)
C(9)-C(14)	1.404(7)	C(23)-C(24)	1.394(11)
C(9)-C(10)	1.410(9)	C(23)-H(24)	0.83(7)
C(9)-P(4)	1.824(5)	C(24)-N(1)	1.339(7)
C(10)-C(11)	1.399(8)	C(24)-H(25)	0.92(6)
C(10)-C(15)	1.492(8)	P(4)-W(1)	2.5048(11)
C(11)-C(12)	1.349(9)	P(4)-H(1)	1.37(2)

Tab. 3: Bindungswinkel [°]

F(1)-B(1)-F(2)	122.4(6)	C(19)-C(18)-P(4)	111.7(4)
F(1)-B(1)-F(4)	109.3(5)	C(19)-C(18)-H(18)	114(3)
F(2)-B(1)-F(4)	113.9(5)	P(4)-C(18)-H(18)	107(3)
F(1)-B(1)-F(2')	129.9(13)	C(19)-C(18)-H(19)	113(3)
F(2)-B(1)-F(2')	51.2(9)	P(4)-C(18)-H(19)	105(3)
F(4)-B(1)-F(2')	117.6(13)	H(18)-C(18)-H(19)	105(5)
F(1)-B(1)-F(3)	105.3(5)	C(20)-C(19)-C(18)	112.6(4)
F(2)-B(1)-F(3)	103.1(5)	C(20)-C(19)-H(20)	108(3)
F(4)-B(1)-F(3)	99.7(5)	C(18)-C(19)-H(20)	106(3)
F(2')-B(1)-F(3)	51.8(10)	C(20)-C(19)-H(21)	108(3)
F(1)-B(1)-F(3')	53.0(8)	C(18)-C(19)-H(21)	113(3)
F(2)-B(1)-F(3')	116.4(9)	H(20)-C(19)-H(21)	109(5)
F(4)-B(1)-F(3')	127.2(9)	N(1)-C(20)-C(21)	122.6(5)
F(2')-B(1)-F(3')	83.9(12)	N(1)-C(20)-C(19)	117.0(5)
F(3)-B(1)-F(3')	54.5(8)	C(21)-C(20)-C(19)	120.4(6)
F(1)-B(1)-F(1')	53.1(9)	C(22)-C(21)-C(20)	119.1(7)
F(2)-B(1)-F(1')	80.1(9)	C(22)-C(21)-H(22)	120(4)
F(4)-B(1)-F(1')	104.4(10)	C(20)-C(21)-H(22)	120(4)
F(2')-B(1)-F(1')	124.6(13)	C(23)-C(22)-C(21)	119.2(7)
F(3)-B(1)-F(1')	151.9(11)	C(23)-C(22)-H(23)	118(4)
F(3')-B(1)-F(1')	98.7(10)	C(21)-C(22)-H(23)	123(4)
O(1)-C(1)-W(1)	176.6(5)	C(22)-C(23)-C(24)	119.5(6)
O(2)-C(2)-W(1)	177.7(5)	C(22)-C(23)-H(24)	115(5)
O(3)-C(3)-W(1)	177.5(4)	C(24)-C(23)-H(24)	125(5)
C(8)-C(4)-C(5)	108.6(5)	N(1)-C(24)-C(23)	122.8(8)
C(8)-C(4)-W(1)	72.0(3)	N(1)-C(24)-H(25)	118(4)
C(5)-C(4)-W(1)	73.0(3)	C(23)-C(24)-H(25)	119(4)

C(8)-C(4)-H(4)	130(3)	C(20)-N(1)-C(24)	116.8(6)
C(5)-C(4)-H(4)	121(3)	C(18)-P(4)-C(9)	108.5(2)
W(1)-C(4)-H(4)	122(3)	C(18)-P(4)-W(1)	118.20(16)
C(4)-C(5)-C(6)	107.5(5)	C(9)-P(4)-W(1)	120.38(14)
C(4)-C(5)-W(1)	71.9(3)	C(18)-P(4)-H(1)	99(2)
C(6)-C(5)-W(1)	71.2(3)	C(9)-P(4)-H(1)	106(2)
C(4)-C(5)-H(5)	128(3)	W(1)-P(4)-H(1)	102(3)
C(6)-C(5)-H(5)	124(3)	C(1)-W(1)-C(3)	113.8(2)
W(1)-C(5)-H(5)	120(4)	C(1)-W(1)-C(2)	76.84(19)
C(5)-C(6)-C(7)	108.2(5)	C(3)-W(1)-C(2)	75.59(19)
C(5)-C(6)-W(1)	73.6(3)	C(1)-W(1)-C(7)	97.8(2)
C(7)-C(6)-W(1)	71.5(3)	C(3)-W(1)-C(7)	140.5(2)
C(5)-C(6)-H(6)	126(5)	C(2)-W(1)-C(7)	137.2(2)
C(7)-C(6)-H(6)	125(5)	C(1)-W(1)-C(6)	131.65(19)
W(1)-C(6)-H(6)	127(5)	C(3)-W(1)-C(6)	105.88(19)
C(8)-C(7)-C(6)	107.4(5)	C(2)-W(1)-C(6)	141.43(19)
C(8)-C(7)-W(1)	73.0(3)	C(7)-W(1)-C(6)	35.86(19)
C(6)-C(7)-W(1)	72.7(3)	C(1)-W(1)-C(8)	91.8(2)
C(8)-C(7)-H(7)	122(4)	C(3)-W(1)-C(8)	152.3(2)
C(6)-C(7)-H(7)	131(4)	C(2)-W(1)-C(8)	101.7(2)
W(1)-C(7)-H(7)	121(3)	C(7)-W(1)-C(8)	35.6(2)
C(4)-C(8)-C(7)	108.2(5)	C(6)-W(1)-C(8)	59.0(2)
C(4)-C(8)-W(1)	72.9(3)	C(1)-W(1)-C(4)	118.8(2)
C(7)-C(8)-W(1)	71.4(3)	C(3)-W(1)-C(4)	117.84(18)
C(4)-C(8)-H(8)	123(4)	C(2)-W(1)-C(4)	86.1(2)
C(7)-C(8)-H(8)	128(4)	C(7)-W(1)-C(4)	58.99(19)
W(1)-C(8)-H(8)	117(4)	C(6)-W(1)-C(4)	58.61(18)
C(14)-C(9)-C(10)	119.4(5)	C(8)-W(1)-C(4)	35.14(19)
C(14)-C(9)-P(4)	120.2(5)	C(1)-W(1)-C(5)	150.4(2)
C(10)-C(9)-P(4)	120.3(4)	C(3)-W(1)-C(5)	95.26(19)
C(11)-C(10)-C(9)	118.5(6)	C(2)-W(1)-C(5)	106.55(18)
C(11)-C(10)-C(15)	118.7(6)	C(7)-W(1)-C(5)	59.19(18)
C(9)-C(10)-C(15)	122.8(5)	C(6)-W(1)-C(5)	35.24(16)
C(12)-C(11)-C(10)	122.5(7)	C(8)-W(1)-C(5)	58.63(19)
C(12)-C(11)-H(11)	118.8	C(4)-W(1)-C(5)	35.05(18)
C(10)-C(11)-H(11)	118.8	C(1)-W(1)-P(4)	78.99(14)
C(13)-C(12)-C(11)	119.5(6)	C(3)-W(1)-P(4)	77.09(12)
C(13)-C(12)-C(17)	120.9(7)	C(2)-W(1)-P(4)	131.81(15)
C(11)-C(12)-C(17)	119.6(8)	C(7)-W(1)-P(4)	86.88(15)
C(12)-C(13)-C(14)	122.7(6)	C(6)-W(1)-P(4)	84.23(12)
C(9)-C(14)-C(13)	117.3(6)	C(8)-W(1)-P(4)	120.21(16)
C(9)-C(14)-C(16)	122.7(6)	C(4)-W(1)-P(4)	142.05(13)
C(13)-C(14)-C(16)	120.0(5)	C(5)-W(1)-P(4)	114.85(12)

Tab. 4: Ausgewählte Torsionswinkel [°]

C(9)-P(4)-W(1)-C(2)	44.5(3)
C(9)-P(4)-W(1)-C(3)	-12.3(3)
C(9)-P(4)-W(1)-C(1)	105.5(3)
C(18)-P(4)-W(1)-C(1)	-31.5(2)
C(18)-P(4)-W(1)-C(3)	-149.3(2)
C(18)-P(4)-W(1)-C(2)	-92.5(3)
C(14)-C(9)-P(4)-W(1)	101.9(4)
C(10)-C(9)-P(4)-W(1)	-76.7(4)
C(19)-C(18)-P(4)-C(9)	47.4(5)
C(19)-C(18)-P(4)-W(1)	-171.0(3)
C(14)-C(9)-P(4)-C(18)	-117.5(4)
C(10)-C(9)-P(4)-C(18)	64.0(4)

P(4)-C(9)-C(10)-C(15)	1.8(6)
P(4)-C(18)-C(19)-C(20)	168.1(4)

3. $\{C_5H_5(OC)_3W\{P(Mes)[C(=O)N(H)Et]\}\}BF_4$ (**15a**)Tab. 1: Atomlageparameter und isotrope Temperaturfaktoren¹⁷

Atom	x	Y	z	U _{eq}
W(1)	2150(1)	4742(1)	2907(1)	16(1)
C(1A)	2944(3)	3770(2)	3959(3)	26(1)
O(1A)	3345(3)	3262(2)	4595(2)	37(1)
C(1B)	3214(4)	5406(2)	2318(3)	26(1)
O(1B)	3808(3)	5806(2)	1988(2)	44(1)
C(1C)	3314(4)	5533(3)	3983(3)	30(1)
O(1C)	3987(3)	5984(2)	4582(2)	47(1)
C(1)	143(3)	4213(3)	2121(3)	35(1)
C(2)	291(3)	4414(3)	3073(3)	35(1)
C(3)	544(4)	5398(3)	3239(3)	34(1)
C(4)	541(3)	5802(3)	2378(3)	36(1)
C(5)	302(3)	5067(4)	1681(3)	38(1)
P(1)	2589(1)	3468(1)	1917(1)	19(1)
C(6)	2403(3)	2208(2)	2270(3)	25(1)
O(1)	1759(3)	2073(2)	2725(2)	44(1)
N(1)	2958(3)	1541(2)	1951(3)	35(1)
C(7)	2783(4)	516(3)	2053(3)	38(1)
C(8)	2274(6)	34(3)	1090(4)	59(1)
C(9)	3898(3)	3499(2)	1554(2)	19(1)
C(10)	3720(3)	3776(2)	604(2)	24(1)
C(11)	4730(3)	3761(2)	334(3)	28(1)
C(12)	5878(3)	3475(2)	957(3)	28(1)
C(13)	6037(3)	3222(2)	1896(3)	26(1)
C(14)	5076(3)	3243(2)	2223(2)	22(1)
C(15)	5310(3)	3027(3)	3265(3)	31(1)
C(16)	6950(4)	3436(3)	637(3)	44(1)
C(17)	2490(4)	4075(3)	-138(3)	34(1)
B(1)	-601(4)	2510(3)	-318(3)	30(1)
F(1)	-468(2)	3478(2)	-65(2)	45(1)
F(2)	-1280(3)	2413(2)	-1289(2)	67(1)
F(3)	-1161(4)	2043(2)	197(3)	82(1)
F(4)	541(2)	2116(2)	-126(2)	69(1)

Tab. 2: Bindungslängen [Å]

W(1)-C(1C)	2.004(4)	P(1)-H(1P)	1.386(18)
W(1)-C(1B)	2.008(4)	C(6)-O(1)	1.209(4)
W(1)-C(1A)	2.019(4)	C(6)-N(1)	1.326(5)
W(1)-C(5)	2.297(4)	N(1)-C(7)	1.467(5)
W(1)-C(4)	2.300(3)	N(1)-H(1N)	0.883(19)
W(1)-C(3)	2.317(4)	C(7)-C(8)	1.493(6)
W(1)-C(1)	2.327(3)	C(9)-C(10)	1.405(5)
W(1)-C(2)	2.340(4)	C(9)-C(14)	1.414(5)
W(1)-P(1)	2.4902(8)	C(10)-C(11)	1.393(5)
W(1)-Z(cp)	1.984(3)	C(10)-C(17)	1.512(5)

¹⁷ Isotroper Temperaturfaktor $U_{eq} = \exp[-8\pi^2 U(\sin\theta/l)^2]$

C(1A)-O(1A)	1.137(4)	C(11)-C(12)	1.379(5)
C(1B)-O(1B)	1.142(4)	C(12)-C(13)	1.386(5)
C(1C)-O(1C)	1.135(5)	C(12)-C(16)	1.509(5)
C(1)-C(2)	1.393(6)	C(13)-C(14)	1.391(5)
C(1)-C(5)	1.409(6)	C(14)-C(15)	1.503(5)
C(2)-C(3)	1.412(6)	B(1)-F(3)	1.354(5)
C(3)-C(4)	1.401(6)	B(1)-F(2)	1.371(5)
C(4)-C(5)	1.414(6)	B(1)-F(4)	1.379(5)
P(1)-C(9)	1.816(3)	B(1)-F(1)	1.401(5)
P(1)-C(6)	1.877(3)		

Tab. 3: Bindungswinkel [°]

C(1C)-W(1)-C(1B)	75.16(15)	C(1)-C(2)-C(3)	108.2(4)
C(1C)-W(1)-C(1A)	77.00(15)	C(1)-C(2)-W(1)	72.1(2)
C(1B)-W(1)-C(1A)	118.00(15)	C(3)-C(2)-W(1)	71.5(2)
C(1C)-W(1)-C(5)	133.07(16)	C(4)-C(3)-C(2)	107.9(4)
C(1B)-W(1)-C(5)	96.92(16)	C(4)-C(3)-W(1)	71.7(2)
C(1A)-W(1)-C(5)	140.58(15)	C(2)-C(3)-W(1)	73.2(2)
C(1C)-W(1)-C(4)	98.23(16)	C(3)-C(4)-C(5)	108.0(4)
C(1B)-W(1)-C(4)	96.92(15)	C(3)-C(4)-W(1)	73.0(2)
C(1A)-W(1)-C(4)	141.35(14)	C(5)-C(4)-W(1)	72.0(2)
C(5)-W(1)-C(4)	35.82(16)	C(1)-C(5)-C(4)	107.5(4)
C(1C)-W(1)-C(3)	88.62(15)	C(1)-C(5)-W(1)	73.4(2)
C(1B)-W(1)-C(3)	127.12(15)	C(4)-C(5)-W(1)	72.2(2)
C(1A)-W(1)-C(3)	106.08(15)	C(9)-P(1)-C(6)	107.90(15)
C(5)-W(1)-C(3)	59.14(15)	C(9)-P(1)-W(1)	123.27(10)
C(4)-W(1)-C(3)	35.32(15)	C(6)-P(1)-W(1)	115.78(11)
C(1C)-W(1)-C(1)	146.75(15)	C(9)-P(1)-H(1P)	102.9(15)
C(1B)-W(1)-C(1)	127.54(16)	C(6)-P(1)-H(1P)	97.0(15)
C(1A)-W(1)-C(1)	105.09(14)	W(1)-P(1)-H(1P)	105.7(15)
C(5)-W(1)-C(1)	35.49(16)	O(1)-C(6)-N(1)	126.1(3)
C(4)-W(1)-C(1)	58.97(14)	O(1)-C(6)-P(1)	117.9(3)
C(3)-W(1)-C(1)	58.59(14)	N(1)-C(6)-P(1)	115.8(3)
C(1C)-W(1)-C(2)	114.04(15)	C(6)-N(1)-C(7)	123.0(3)
C(1B)-W(1)-C(2)	154.16(15)	C(6)-N(1)-H(1N)	119(3)
C(1A)-W(1)-C(2)	87.84(14)	C(7)-N(1)-H(1N)	118(3)
C(5)-W(1)-C(2)	58.67(15)	N(1)-C(7)-C(8)	111.3(4)
C(4)-W(1)-C(2)	58.68(14)	C(10)-C(9)-C(14)	120.9(3)
C(3)-W(1)-C(2)	35.29(14)	C(10)-C(9)-P(1)	119.1(2)
C(1)-W(1)-C(2)	34.74(14)	C(14)-C(9)-P(1)	120.0(2)
C(1C)-W(1)-P(1)	129.66(11)	C(11)-C(10)-C(9)	117.9(3)
C(1B)-W(1)-P(1)	76.67(10)	C(11)-C(10)-C(17)	118.6(3)
C(1A)-W(1)-P(1)	80.71(10)	C(9)-C(10)-C(17)	123.5(3)
C(5)-W(1)-P(1)	90.96(12)	C(12)-C(11)-C(10)	122.4(3)
C(4)-W(1)-P(1)	126.00(11)	C(11)-C(12)-C(13)	118.7(3)
C(3)-W(1)-P(1)	141.17(10)	C(11)-C(12)-C(16)	121.4(4)
C(1)-W(1)-P(1)	82.62(10)	C(13)-C(12)-C(16)	120.0(4)
C(2)-W(1)-P(1)	109.51(11)	C(12)-C(13)-C(14)	122.0(3)
C(1A)-W(1)-Z(cp)	118.5(2)	C(13)-C(14)-C(9)	118.0(3)
C(1B)-W(1)-Z(cp)	123.5(2)	C(13)-C(14)-C(15)	120.1(3)
C(1C)-W(1)-Z(cp)	118.6(2)	C(9)-C(14)-C(15)	121.9(3)
P(1)-W(1)-Z(cp)	111.8(2)	F(3)-B(1)-F(2)	109.7(4)
O(1A)-C(1A)-W(1)	174.3(3)	F(3)-B(1)-F(4)	109.5(4)
O(1B)-C(1B)-W(1)	178.2(3)	F(2)-B(1)-F(4)	108.2(3)
O(1C)-C(1C)-W(1)	178.7(3)	F(3)-B(1)-F(1)	110.1(3)
C(2)-C(1)-C(5)	108.3(4)	F(2)-B(1)-F(1)	109.9(3)
C(2)-C(1)-W(1)	73.1(2)	F(4)-B(1)-F(1)	109.3(3)

C(5)-C(1)-W(1) 71.1(2) |

Tab. 4: Ausgewählte Torsionswinkel [°]

C(1C)-W(1)-P(1)-C(9)	-35.34(19)
C(1B)-W(1)-P(1)-C(9)	22.08(18)
C(1A)-W(1)-P(1)-C(9)	-99.76(16)
C(1C)-W(1)-P(1)-C(6)	101.15(18)
C(1B)-W(1)-P(1)-C(6)	158.57(17)
C(1A)-W(1)-P(1)-C(6)	36.73(16)
C(9)-P(1)-C(6)-O(1)	164.5(3)
W(1)-P(1)-C(6)-O(1)	21.7(3)
C(9)-P(1)-C(6)-N(1)	-18.5(3)
W(1)-P(1)-C(6)-N(1)	-161.3(2)
O(1)-C(6)-N(1)-C(7)	4.7(6)
W(1)-P(1)-C(9)-C(10)	-101.6(2)
W(1)-P(1)-C(9)-C(14)	78.6(3)

VII. Literaturverzeichnis

- [1] J. P. Collman, L. S. Hegedus, J. R. Norton, R. Finke, *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, CA, **1987**.
- [2] P. L. McGrane, M. Jensen, T. Livingstone, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5459. - P. J. Walsh, F. J. Hollander, R. G. Bergman, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *428*, 13. - M. S. Driver, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4206.
- [3] D. J. Brauer, T. Lebbe, O. Stelzer, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 432. - E. Lindner, C. Haase, H. A. Mayer, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1985. - E. Lindner, C. Haase, H. A. Mayer, M. Kemmler, R. Fawzi, M. Steinmann, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1521. - E. Lindner, T. Schlenker, R. Fawzi, C. Maichle, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *459*, 303. - J. L. Bookham, W. McFarlowe, I. J. Colquhoun, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 503.
- [4] D. J. Darensbourg, F. Joo, M. Kannisto, A. Katho, J. H. Reibenspies, D. J. Daigle, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 202. - T. Bartik, B. B. Bann, B. Bartik, B. E. Hansom, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 164. - G. M. Kosolapoff, L. Maier, *Organic Phosphorus Compounds*, Wiley-Interscience, New York/London/Sydney/Toronto **1972**. - K. M. Pietrusiewicz, M. Zalblocha, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1375.
- [5] M. Epstein, S. A. Buckler, *Tetrahedron* **1962**, *18*, 1231. - R. B. King, A. Efraty, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1974**, 1371. - H. Oehme, E. Leißring, A. Zschunke, *Phosphorus Sulfur* **1978**, *4*, 59.
- [6] W. Wolfsberger, *Chem. Ztg.* **1985**, *109*, 317. - W. Wolfsberger, *Chem. Ztg.* **1988**, *112*, 53. - W. Wolfsberger, *Chem. Ztg.* **1988**, *112*, 215.
- [7] A. N. Pudovik, I. V. Konovalova, *Synthesis* **1979**, 81.
- [8] T. N. Mitchell, K. Heesche, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *409*, 163. - L. R. Frank, I. Jibril, L. Zsolnai, G. Huttner, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *336*, 337.
- [9] Ch. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie*, Teubner Verlag, Stuttgart **1988**.
- [10] H. B. Kagan, O. Riant, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1007.
- [11] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemie der Elemente*, VCH, Weinheim **1990**.

-
- [12] P. A. T. Hoye, P. G. Pringle, M. B. Smith, K. Worboys, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 269.
- [13] S. Nielsen-Marsh, R. J. Crowte, P. G. Edwards, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 699.
- [14] L.-B. Han, N. Choi, M. Tanaka, *Organometallics* **1996**, *15*, 3259.
- [15] D. K. Wicht, I. V. Kourkine, B. M. Lew, J. M. Nthenge, D. S. Glueck, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5039.
- [16] D. K. Wicht, I. Kovacik, D. S. Glueck, L. M. Liable-Sands, C. D. Incarvito, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1999**, *18*, 5141.
- [17] D. K. Wicht, I. V. Kourkine, I. Kovacik, D. S. Glueck, T. E. Concolino, G. P. A. Yap, C. D. Incarvito, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1999**, *18*, 5381.
- [18] I. Kovacik, D. K. Wicht, N. S. Grewal, D. S. Glueck, C. D. Incarvito, I. A. Guzei A. L. Rheingold, *Organometallics* **2000**, *19*, 950.
- [19] H. Adams, N. A. Bailey, P. Blenkiron, M. J. Morris, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3074.
- [20] F.-J. Rehmann, *Diplomarbeit*, Universität Würzburg, **1998**.
- [21] B. Klüpfel, *Diplomarbeit*, Universität Würzburg, **1999**.
- [22] K. Grün, *Dissertation*, Universität Würzburg, **1997**.
- [23] K. H. Linke, W. Brandt, *Z. Anorg. Chem.* **1977**, *433*, 119.
- [24] R. A. Bartlett, M. M. Olmstead, P. P. Power, G. A. Sigel, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 1941.
- [25] M. Boras, *Diplomarbeit*, Universität Würzburg, **1998**.
- [26] O. Fey, *Dissertation*, Universität Würzburg, **1996**.
- [27] U.-A. Hirth, *Dissertation*, Universität Würzburg, **1991**.
- [28] G. M. Sheldrick, SHELXS-97, *Acta Crystallogr.*, **1990**, *A46*, 467.
- [29] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Universität Göttingen, **1997**.

VIII. Ausklapptafel

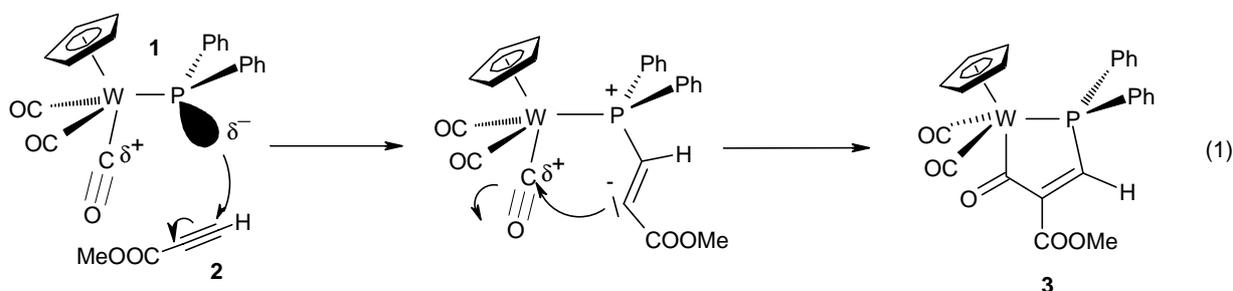
Kapitel D

**Cycloadditionsreaktionen des sekundären Wolframio-
phosphans $C_5H_5(OC)_3W-P(Mes)H$ mit Alkinen**

I. Kenntnisstand und Aufgabenstellung

Tertiäre Metallo-phosphane zeigen eine ausgeprägte Tendenz, mit elektronenarmen Alkenen und Alkinen über 1,3-dipolare [3+2]-Cycloadditionen fünfgliedrige Phospha-metallacyclen aufzubauen^[1-4]. So resultiert, wie erstmals von *Paine* anhand des Ferrio-phosphans $C_5H_5(OC)_2Fe-PPh_2$ nachgewiesen, mit Acetylendicarbonsäuredimethylester, das Ferraphosphacyclopentenon $C_5H_5(OC)Fe-P(Ph)_2C(CO_2Me)C(CO_2Me)C(O)$ ^[5]. Mit Maleinsäuredimethylester und $C_5H_5(OC)_2Fe-PPh_2$ läßt sich $C_5H_5(OC)Fe-P(Ph)_2CH(CO_2Me)CH(CO_2Me)C(O)$ aufbauen, bekannt ist inzwischen auch die Darstellung entsprechender Systeme mit den Metallen der Chromreihe, ausgehend von den Metallo-phosphanen $C_5H_5(OC)_3M-PPh_2$ ($M = Cr, Mo, W$)^[6-8].

Für die Kopplung tertiärer Metallo-phosphane mit elektronenarmen C-C-Mehrfachbindungssystemen wird, wie am Beispiel des Wolframio-diphenylphosphans **1** mit Propiolsäuremethylester **2** skizziert, ein zweistufiger Mechanismus angenommen.



Dabei erfolgt einleitend Wechselwirkung des als 1,3-Dipol fungierenden Metallo-phosphans über das nukleophile Phosphorzentrum am leichter zugänglichen sp-Kohlenstoffatom des Dipolarophils. Die hieraus resultierende zwitterionische Zwischenstufe unterliegt einem Ringschluß durch Kopplung des carbanionischen Kohlenstoffatoms mit dem elektrophilen Carbonyl-Kohlenstoff.

Systematische Studien über das dipolarophile Verhalten von sekundären Metallo-phosphanen $C_5H_5(OC)_3M-P(H)R$ ($M = Cr, Mo, W$) gegenüber elektronenarmen

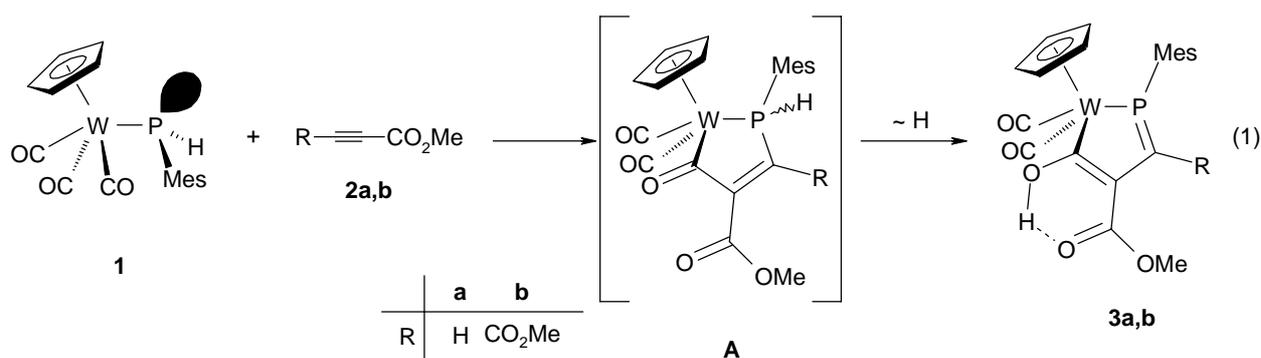
Alkinen und Alkenen wurden bisher nicht unternommen, obwohl diese P-H-funktionellen Komplexe äußerst interessante Edukte im Hinblick auf eine dem Ringschluß sich anschließende Funktionalisierung über P-H-Insertionsreaktionen darstellen.

Aufgabe der vorliegenden Arbeit war es, das Cycloadditionsverhalten des leicht zugänglichen und thermisch stabilen Wolframio-mesitylphosphans $C_5H_5(OC)_3W-P(Mes)H$ sowie die Reaktivität der dabei erwarteten Phospha-metallacyclen zu untersuchen. Die so dargestellten neuartigen Phosphor-Liganden sollten vom Metallfragment abgelöst werden, wobei auf die in Kap. C gewonnenen Erfahrungen zurückgegriffen werden sollte.

II. Neue Ergebnisse

II.1 Wolframio-phospha-cyclopentadiene $C_5H_5(OC)_2W[P(Mes)=C(R)C(CO_2Me)=COH]$ ($R = H, CO_2Me$) (**3a,b**)

Umsetzung von Wolframio-mesityl-phosphan **1** mit einem Äquivalent Propiolsäuremethylester **2a** bzw. Acetylendicarbonsäuredimethylester **2b** in Dichlormethan führt nach 30 bzw. 15 min bei Raumtemperatur zur Bildung der Hydroxy-substituierten Metalla-phospha-cyclopentadiene **3a,b**. Beim Einsatz von **2a** ist hierbei auf eine exakte Stöchiometrie zu achten, da sonst Weiterreaktion mit einem zweiten Äquivalent des Alkins eintritt (s. unten).

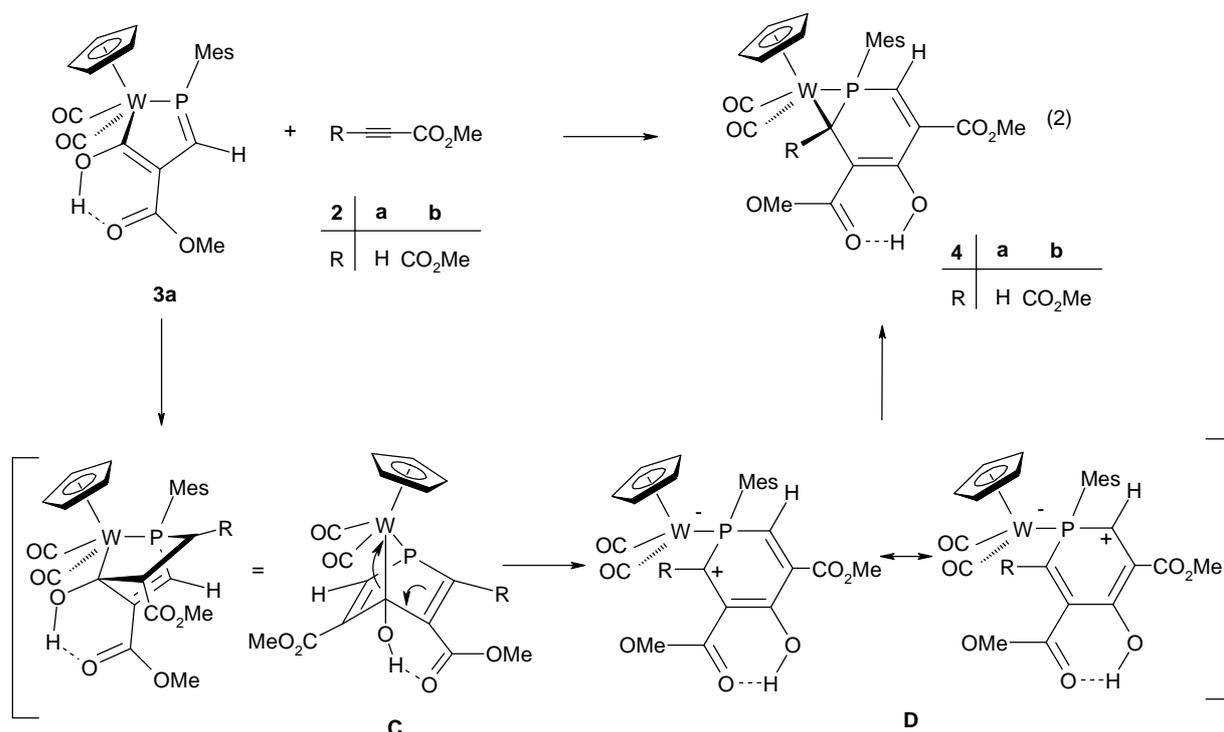


Mechanistisch wird die Bildung von **3a,b** mit einer [3+2]-Cycloaddition unter Bildung von **A** eingeleitet, wie sie für tertiäre Metallo-phosphane mehrfach nachgewiesen ist. Im vorliegenden Fall schließt sich aber eine Wasserstoffverschiebung vom Phosphor zum Sauerstoffatom eines Carbonylliganden an, so daß das resultierende Metalla-phospha-cyclopentadiensystem neben der Estergruppe noch eine Hydroxyleinheit aufweist.

II.2 Wolframio-phospha-cyclopropane $[C_5H_5(OC)_2W[P(Mes)C(H)=C(CO_2Me)-C(OH)=C(CO_2Me)CR]]$ ($R = H, CO_2Me$) (**4a/4a',4b**)

Im Falle von **3a** tritt bei Einwirkung eines weiteren Äquivalents von Propiolsäuremethylester **2a** Weiterreaktion unter Bildung der bicyclischen Phosphametalla-spezies **4a** ein. Mit Acetylcabonsäuredimethylester **2b** erfolgt die entsprechende Reaktion zu dem um eine Estergruppe reicheren Produkt **4b**.

Als Mechanismus für die weitere Alkinkopplung wird eine [4+2]-Cycloaddition des Metalla-phosphadiens **3a** mit dem Alkin **2a,b** zum Phosphametalla-norbornadiensystems **C** postuliert, das sich unter Lösen der Wolfram-Kohlenstoff-Bindung zum delokalisierten Phosphacyclohexadien-Wolfram-Komplex **D** umlagert, der sich unter W-C-Bindungsbildung zum Phospha-Wolframa-cyclopropan **4a,b** stabilisiert.



Bei der Umsetzung von **3a** mit Acetylendicarbonsäuredimethylester **2b** sind ausgehend von der Zwischenstufe **D** durch W-C(H) bzw. W-C(CO₂Me)-Bindungsbildung zwei Produkte mit side-on koordinierter R(Mes)P=C(CO₂Me)R'- bzw. R(Mes)P=C(H)R'-Einheit denkbar. Beobachtet wird aber ausschließliche Koordination der Ester-substituierten P=C-Funktion.

Im Gegensatz zu **3a** zeigt das Metallaphospha-cyclopentadien **3b** keine weitere Reaktivität gegenüber den Alkinen **2a,b**, was auf eine größere sterische Belastung des zu **4a** analogen Kopplungsprodukt mit drei- bzw. vierfacher Estersubstitution des Sechsringsystems zurückzuführen ist.

Ein Grund könnte auch die vergrößerte HOMO-LUMO-Lücke sein, da der bei klassischen Diels-Alder-Reaktionen erforderliche Elektronenreichtum des Diens bei **3b** im Vergleich zu **3a** deutlich reduziert ist.

Im Falle von **4a** können ^{31}P -NMR-spektroskopisch bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ zwei Diastereomere in einem Verhältnis von 70:30 detektiert werden, deren Signale bei höheren Temperaturen zu einem Signalsatz verschmelzen^[9]. Betrachtet man den Sechsring als side-on koordiniertes Phosphabenzolderivat, kann man analog zu den Verhältnissen in Alkenen annehmen, daß die beobachteten Diastereomere durch 180° -Rotation der (P=C)-Einheit ineinander übergehen.

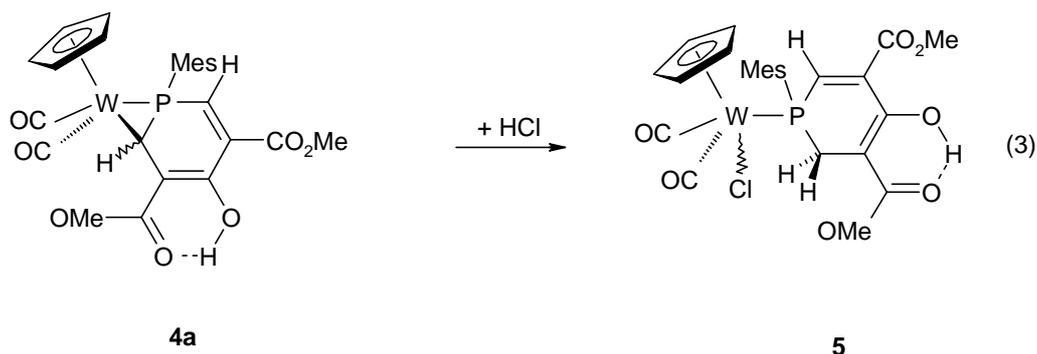


4a/4a'

Für **4b** lässt sich auch unterhalb $-60\text{ }^\circ\text{C}$ kein NMR-spektroskopischer Nachweis für das Vorliegen von Diastereomeren erbringen.

II.3 Phosphacyclohexadien-Chloro-Wolframkomplex *cis-/trans-C₅H₅(OC)₂(Cl)W-P(Mes)C(H)C(CO₂Me)C(OH)C(CO₂Me)CH₂* (**5**)

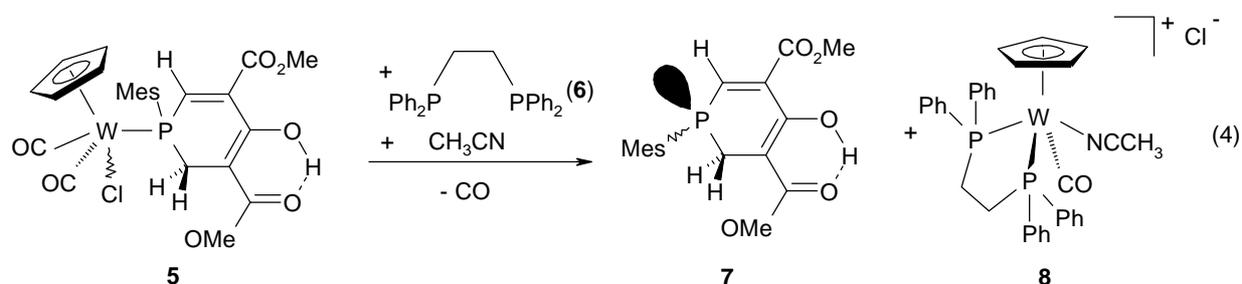
In vorangegangenen Arbeiten konnte bereits gezeigt werden, daß sich Metallaphosphacyclopropane mit Chlorwasserstoff öffnen lassen^[10]. Anhand der Umsetzung von **4a** in Dichlormethan mit etherischer HCl konnte nun nachgewiesen werden, daß diese Reaktivität auch auf Vertreter übertragbar ist, bei denen das Dreiringsystem Bestandteil eines bicyclischen Systems ist.



Der nach Gl. (3) gebildete Phosphacyclohexadien-Chloro-Wolframkomplex **5** fällt nach einer Reaktionszeit von 1.5 h in Form eines *cis/trans*-Isomerengemisches an, wobei das *cis*-Isomer dominiert (68:32 *cis/trans*). Nach vierstündigem Rühren in Dichlormethan liegt ausschließlich *cis*-**5** vor.

II.4 Freisetzung des Phosphacyclohexadiens **7**

Für die Freisetzung des als 2-Elektronendonator fungierenden Phosphacyclohexadiens bietet sich das bereits mit Erfolg angewandte $\text{CH}_3\text{CN}/\text{dppe}$ -Verfahren an (Kap. C). Zu diesem Zweck wurde **5** in Acetonitril gelöst und nach Zugabe von einem Äquivalent dppe (**6**) das Reaktionsgemisch mit UV-Licht bestrahlt. Nach 30 min wird quantitative Umsetzung zum Phosphacyclohexadien **7** und dem Acetonitril(dppe)-Wolfram-Komplex **8** nachgewiesen, der aus **5** durch Verdrängung des Phosphan-, Kohlenmonoxid- und Chloroliganden durch das Chelatphosphan und Acetonitril resultiert.



Nach Eindampfen der Reaktionslösung wird das cyclische Phosphan extrahiert und als farblose ölige Flüssigkeit isoliert. Zurück bleibt der kationische Komplex **8** in Form von gelben Kristallen.

Somit ist eine zwar mehrstufige, aber einfache Phosphacyclohexadien-Synthese, ausgehend von Mesitylphosphan unter Beteiligung von Kohlenmonoxid und zwei Alkinmolekülen realisiert, die das auf herkömmlichen Routen nicht darstellbare **7** generiert. **7** zeichnet neben der Dien-Einheit eine Wasserstoffbrücke zwischen der 1,2-ständigen Hydroxy- und Estergruppe aus.

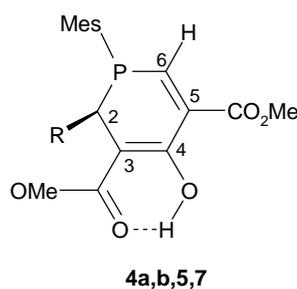
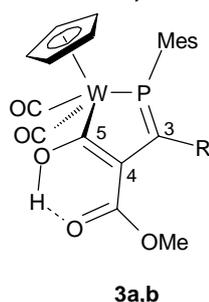
III. Spektroskopische Daten

$C_5H_5(OC)_2W[P(Mes)=C(R)C(CO_2Me)=COH]$ ($R = H, CO_2Me$) (**3a,b**)¹

In den ¹H-NMR-Spektren treten die Protonen der Cyclopentadienylliganden bei 5.60 bzw. 5.61 ppm als Singulettsignal auf, während das an der 3-Position gebundene Wasserstoffatom als Dublettsignal bei 8.60 ppm mit einer ²J(PCH)-Kopplungskonstante von 8.4 Hz erscheint. Charakteristisch ist die extreme Tieffeldverschiebung des Hydroxyprotons bei 13.24 bzw. 13.07 ppm, dessen Signal durch eine ⁴J(PCCOH)-Kopplung von ca. 2.7 Hz zu einem Dublett aufspaltet. Ähnliche Verschiebungswerte sind für Verbindungen bekannt, die intramolekulare Wasserstoffbrücken zwischen einer benachbarten Carbonyl- und Hydroxygruppe ausbilden^[11].

Die ¹³C-NMR-Spektren weisen zwei Dublettsignale bei 246.78 bzw. 239.68 und 231.16 bzw. 229.57 für die Carbonylliganden auf, wobei jeweils die Resonanz bei tieferem Feld aufgrund der geringen ²J(PWC)-Kopplung von 5.7 bzw. 1.3 Hz dem zum Phosphor *trans*-ständigen Liganden zuzuordnen ist, während diese Kopplung zum *cis*-ständigen Carbonyl-Kohlenstoff mit 27.8 und 28.9 Hz wesentlich größer ausfällt. Der Metall-gebundene Kohlenstoff (5-C) erscheint bei 228.81 bzw. 225.08 als Dublett mit einer ²J(PWC)-Kopplung von 10.0 bzw. 10.9 Hz, während für die bei 164.73 bzw. 164.42 und 130.01 bzw. 128.86 ppm auftretenden Kohlenstoffatome in Position 3 und 4 jeweils sehr große ²J(PCC)- bzw. ³J(PCCC)-Kopplungen von etwa 40 Hz gefunden werden.

¹ Numerierung der C-Atome von **3a,b** bzw. **4a,b,5,7**:



In den $^{31}\text{P-NMR-Spektren}$ findet sich ein Singulettsignal bei 98.97 bzw. 130.32 ppm. Es zeigt sich die für Wolfram-Phosphor-Fünfringe charakteristisch große $^1J(\text{WP})$ -Kopplung von 275.8 bzw. 297.7 Hz.

Die **IR-Lösungsspektren** zeigen die $\nu(\text{CO})$ -Banden bei 1964 bzw. 1973 und 1892 bzw. 1907 cm^{-1} sowie eine $\nu[\text{C}(\text{O})]$ -Bande bei etwa 1634 cm^{-1} für die Estergruppe, die an der intramolekularen Wasserstoffbrücke beteiligt ist. Die $\nu[\text{C}(\text{O})]$ -Absorption der zweiten Estergruppe von **3b** erscheint hochfrequent verschoben bei 1710 cm^{-1} .

$[\text{C}_5\text{H}_5(\text{OC})_2\text{W}[\text{P}(\text{Mes})\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})\text{C}(\text{OH})=\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CR}]]$ ($R = \text{H}, \text{CO}_2\text{Me}$)
(4a/4a',4b), *cis-/trans*- $\text{C}_5\text{H}_5(\text{OC})_2(\text{Cl})\text{W-P}(\text{Mes})\text{C}(\text{H})\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})\text{C}(\text{OH})\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CH}_2$
(5), $\text{P}(\text{Mes})\text{C}(\text{H})\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})\text{C}(\text{OH})\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CH}_2$ **(7)**

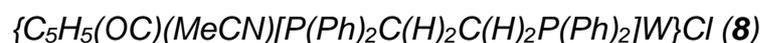
Die $^1\text{H-NMR-Spektren}$ von **4a/4a'**, **4b** und *cis-/trans*-**5** zeigen jeweils ein Singulettsignal zwischen 5.44 und 5.63 ppm für die Wasserstoffatome des Cyclopentadienylliganden. Charakteristisch für **4,5,7** ist, wie schon bei **3a,b**, die extreme Tieffeldresonanz des Hydroxyprotons bei 11.91 bis 13.06 ppm, die allerdings keine Kopplung zum Phosphoratom mehr zeigt. Das Signal des Wasserstoffatoms an C-6 erscheint zwischen 7.29 und 8.34 ppm und weist eine große $^2J(\text{PCH})$ -Kopplung von 16.0 bis 26.8 Hz auf. Für **4a/4a'**, *cis-/trans*-**5,7** finden sich weiterhin die Resonanzen der C-2-gebundenen Protonen als schlecht aufgelöste breite Singulett- oder Multiplettsignale bei etwa 3 ppm. Im Falle von *cis-/trans*-**5** finden sich zwei Signale für die diastereotopen Wasserstoffatome. Als Besonderheit ergibt sich für **4a/4a'** die Rotationshinderung des Mesitylrests, die sich in einer zu ungewöhnlich tiefem Feld (2.80 ppm) verschobenen Resonanz einer der beiden *o*-Methylgruppen und zwei getrennten Signalen für die *m*-Wasserstoffatome manifestiert.

In den $^{13}\text{C-NMR-Spektren}$ finden sich die Carbonylliganden der Komplexe **4a/4a'**, **4b** und *cis*-**5** in Form von jeweils einem Dublettsignal für den zum Phosphor *cis*-ständigen Carbonyl-Kohlenstoff bei 237.40 bis 246.28 ppm [$^2J(\text{PWC})$ 19.1 bis 24.1 Hz] und einem Dublettsignal für das *trans*-ständige Kohlenstoffatom bei 224.08 bis 236.46 [$^2J(\text{PWC})$ 0 bis 8.7 Hz]. Für *trans*-**5** liefern die beiden *cis*-ständigen diastereotopen Carbonylgruppen zwei Dublettsignale bei 247.33 und 236.69 ppm mit

einer ${}^2J(\text{PWC})$ -Kopplung von etwa 14 Hz. Der Kohlenstoff C-6 des Heterocyclus in **5,7** tritt als Dublettsignal bei 145.99 bis 152.41 ppm auf [${}^1J(\text{PC})$ 11.4 bis 17.2 Hz], während der zweite Phosphor-gebundene Kohlenstoff C-2 als Dublettsignal je nach Bindungsmodus für die Wolframa-phosphacyclopropane **4** bei -13.33 bis -15.34 [${}^1J(\text{PC}) = 10.3$ Hz] und für **5** und **7** bei 15.18 bis 26.58 ppm [${}^1J(\text{PC}) = 8.2$ bis 28.5 Hz] erscheint.

Die ${}^{31}\text{P-NMR-Spektren}$ von **4** weisen eine Resonanz zwischen -90.80 und -92.41 ppm auf. **4** zeigt die charakteristische ${}^1J(\text{WP})$ -Kopplung von 190.8 bis 198.0 Hz. Deutlich größer fällt dieser Parameter mit 280.7 bzw. 279.5 Hz im Phosphacyclohexadien-Chloro-Komplex **5** aus, dessen beide Isomere Resonanzen bei -14.68 und -24.98 ppm liefern. Die chemische Verschiebung des freien Phosphors **7** findet sich erwartungsgemäß ca. 20 ppm hochfeldverschoben bei -41.62 ppm.

In den **IR-Lösungsspektren** treten zwei $\nu(\text{CO})$ -Banden bei 1931 bis 1963 und 1850 bis 1885 cm^{-1} auf. Die $\nu[\text{C}(\text{O})]$ -Banden der Estergruppen erscheinen bei etwa 1730 cm^{-1} (frei) bzw. knapp oberhalb 1600 cm^{-1} (H-verbrückt).



Das ${}^1\text{H-NMR-Spektrum}$ von **8** zeigt neben der Resonanz der Cyclopentadienylwasserstoffatome bei 4.97 ppm ein Dublett [${}^5J(\text{PWNCCH}) = 2.6$ Hz] für die Methylprotonen des Acetonitrilliganden bei 2.00 ppm. Die Protonen der Ethylenbrücke treten als Multipllett bei 2.80 bis 2.07 ppm auf.

Der Carbonyl-Kohlenstoff erscheint im ${}^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ als dd-Signal bei 237.13 ppm, wobei die Kopplung zum *trans*-ständigen Phosphor mit 1.9 Hz kleiner ist als die zum *cis*-ständigen mit 17.2 Hz. Die Kohlenstoffe der Ethylenbrücke liefern zwei dd-Signalen bei 35.78 [dd, ${}^1J(\text{PC}) = 36.4$ Hz, ${}^2J(\text{PCC}) = 12.3$ Hz] und 27.06 ppm [dd, ${}^1J(\text{PC}) = 33.4$ Hz, ${}^2J(\text{PCC}) = 11.9$ Hz], während die Methylgruppe des Acetonitrilliganden eine mit ${}^4J(\text{PWNCC}) = 1.9$ Hz aufgespaltene Dublettresonanz bei 5.05 ppm ergibt.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum beobachtet man zwei Dublettsignale für den dppe-Liganden bei 57.61 und 52.68 ppm mit einer $^2J(\text{PWP})$ -Kopplung von 15.7 Hz und einer $^1J(\text{WP})$ -Kopplung von 238.1 bzw. 288.0 Hz.

Im IR-Lösungsspektrum findet sich eine $\nu(\text{CO})$ -Bande für den Carbonylliganden bei 1859 cm^{-1} .

$\text{C}_5\text{H}_5(\text{OC})_2\text{W}[P(\text{Mes})=\text{C}(\text{H})\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})=\text{COH}]$ (**3a**)

^1H -NMR (CDCl_3 , 300.4 MHz): $\delta = 13.24$ [d, $^4J(\text{PWCOH}) = 2.7$ Hz, 1 H, HO], 8.60 [d, $^2J(\text{PCH}) = 8.4$ Hz, 1 H, 3-H], 6.99 [d, $^4J(\text{PCCCH}) = 3.1$ Hz, 2 H, *m*-H], 5.60 (s, 5 H, H_5C_5), 3.47 (s, 3 H, H_3CO), 2.36 (s, br, 6 H, *o*- H_3C), 2.25 ppm (s, 3 H, *p*- H_3C).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 100.6 MHz): $\delta = 246.78$ [d, $^2J(\text{PWC}) = 5.7$ Hz, *trans*-CO], 231.16 [d, $^2J(\text{PWC}) = 27.8$ Hz, *cis*-CO], 228.81 [d, $^2J(\text{PWC}) = 10.0$ Hz, 5-C], 168.36 (s, CO_2Me), 164.73 [d, $^1J(\text{PC}) = 39.4$ Hz, 3-C], 143.54 [d, $^4J(\text{PCCCC}) = 2.8$ Hz, *p*-C], 141.05 [d, $^2J(\text{PCC}) = 10.5$ Hz, *o*-C], 130.01 [d, $^2J(\text{PCC}) = 40.1$ Hz, 4-C], 129.44 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 7.9$ Hz, *m*-C], 121.28 [d, $^1J(\text{PC}) = 43.0$ Hz, *i*-C], 91.87 (s, C_5H_5), 53.22 (s, OCH_3), 23.87 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 12.1$ Hz, *o*- CH_3], 21.16 ppm [d, $^5J(\text{PCCCCC}) = 3.3$ Hz, *p*- CH_3].

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 121.5 MHz): $\delta = 98.97$ ppm [s, $^1J(\text{WP}) = 275.8$ Hz].

IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{CO}) = 1964$ (vs), 1892 (s); $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1634$ (m) cm^{-1} .

$\text{C}_5\text{H}_5(\text{OC})_2\text{W}[P(\text{Mes})=\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})=\text{COH}]$ (**3b**)

^1H -NMR (CD_3CN , 300.4 MHz): $\delta = 13.07$ [d, $^4J(\text{PWCOH}) = 2.8$ Hz, 1 H, HO], 7.07 [d, $^4J(\text{PCCCH}) = 3.5$ Hz, 1 H, *m*-H], 7.00 (s, 1 H, *m*-H), 5.61 (s, 5 H, H_5C_5), 3.72 (s, 3 H, H_3CO), 3.43 (s, 3 H, H_3CO), 2.55 (s, 3 H, *o*- H_3C), 2.33 (s, 3 H, *o*- H_3C), 2.10 ppm (s, 3 H, *p*- H_3C).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN , 75.5 MHz): $\delta = 239.68$ [d, $^2J(\text{PWC}) = 1.3$ Hz, *trans*-CO], 229.57 [d, $^2J(\text{PWC}) = 28.9$ Hz, *cis*-CO], 225.08 [d, $^2J(\text{PWC}) = 10.3$ Hz, 5-C], 167.44 (s, 4- CO_2Me), 167.33 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 25.5$ Hz, 3- CO_2Me], 164.42 [d, $^1J(\text{PC}) = 37.9$ Hz, 3-C], 143.86 [d, $^2J(\text{PCC}) = 10.0$ Hz, *o*-C], 143.73 [d, $^2J(\text{PCC}) = 8.0$ Hz, *o*-C], 142.09 [d, $^4J(\text{PCCCC}) = 2.4$ Hz, *p*-C], 129.00 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 6.9$ Hz, *m*-C], 128.86 [d,

$^2J(\text{PCC}) = 38.3 \text{ Hz}$, 4-C], 128.82 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 9.4 \text{ Hz}$, *m*-C], 126.33 [d, $^1J(\text{PC}) = 36.2 \text{ Hz}$, *i*-C], 91.41 (s, C₅H₅), 51.90 [s, 4-OCH₃], 51.88 [d, $^4J(\text{PCCOC}) = 4.2 \text{ Hz}$, 3-OCH₃], 23.40 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 12.1 \text{ Hz}$, *o*-CH₃], 21.78 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 4.5 \text{ Hz}$, *o*-CH₃], 20.78 ppm (s, *p*-CH₃).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD₃CN, 121.5 MHz): $\delta = 130.32 \text{ ppm}$ [s, $^1J(\text{WP}) = 297.7 \text{ Hz}$].

IR (CH₂Cl₂): $\nu(\text{CO}) = 1973 \text{ (vs)}$, 1907 (s); $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1710 \text{ (m)}$, 1635 (m) cm⁻¹.

$[C_5H_5(OC)_2W[P(\text{Mes})C(H)=C(\text{CO}_2\text{Me})C(OH)=C(\text{CO}_2\text{Me})CH] (\mathbf{4a/4a'})^2$

^1H -NMR ([D]₆-Aceton, 300.4 MHz, 213 K): $\delta = 11.91 \text{ (s, 1 H, HO)}$, 7.53 [d, br, $^2J(\text{PCH}) = 21.4 \text{ Hz}$, 1 H, 6-H], 6.97 [d, $^4J(\text{PCCCH}) = 4.6 \text{ Hz}$, 1 H, *m*-H], 6.94 (s, br, 1 H, *m*-H), 5.50 (s, 5 H, H₅C₅), 3.92 (s, 3 H, H₃CO), 3.67 (s, 3 H, H₃CO), 3.17 (s, br, 1 H, 2-H), 2.80 (s, 3 H, *o*-H₃C), 2.23 (s, 3 H, *o*/*p*-H₃C), 2.06 ppm (s, 3 H, *o*/*p*-H₃C).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ([D]₆-Aceton, 75.5 MHz): $\delta = 237.40 \text{ [d, } ^2J(\text{PWC}) = 24.1 \text{ Hz, cis-CO]}$, 224.08 (s, *trans*-CO), 174.37 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 9.0 \text{ Hz}$, 3-CO₂Me], 166.63 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 16.5 \text{ Hz}$, 4-CO₂Me], 152.41 [d, $^1J(\text{PC}) = 15.5 \text{ Hz}$, 6-C], 145.28 (s, 4-C), 143.09 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 2.4 \text{ Hz}$, *p*-C], 142.67-142.61 (m, br, *o*-C), 135.71 [d, $^2J(\text{PCC}) = 5.1 \text{ Hz}$, 5-C], 132.05 [d, $^1J(\text{PC}) = 53.0 \text{ Hz}$, *i*-C], 130.17-130.10 (m, br, *m*-C), 120.90 (s, 3-C), 90.60 (s, C₅H₅), 52.94 (s, OCH₃), 52.61 (s, OCH₃), 24.44 (s, *o*-CH₃), 23.60 (s, *o*-CH₃), 21.10 (s, *p*-CH₃), -13.41-(-13.33) ppm (m, br, 2-C).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ([D]₆-Aceton, 121.5 MHz, 213 K): **4a**: $\delta = -90.80 \text{ ppm}$ [s, $^1J(\text{WP}) = 190.8 \text{ Hz}$]. – **4a'**: $\delta = -90.75 \text{ ppm}$ [s, $^1J(\text{WP}) = 192.0 \text{ Hz}$].

IR (CH₂Cl₂): $\nu(\text{CO}) = 1931 \text{ (s)}$, 1850 (s), $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1734 \text{ (m)}$, 1648 (m) cm⁻¹.

$C_5H_5(OC)_2W[P(\text{Mes})C(H)=C(\text{CO}_2\text{Me})C(OH)=C(\text{CO}_2\text{Me})CCO_2\text{Me}] (\mathbf{4b})$

^1H -NMR (CD₃CN, 300.4 MHz): $\delta = 11.32 \text{ [s, 1 H, HO]}$, 7.29 [d, $^2J(\text{PCH}) = 21.6 \text{ Hz}$, 1 H, 6-H], 6.94 (s, br, 2 H, *m*-H), 5.44 (s, 5 H, H₅C₅), 3.94 (s, 3 H, H₃CO), 3.77 (s, 3 H, H₃CO), 3.66 (s, 3 H, H₃CO), 2.27 (s, 3 H, *o*-H₃C), 2.25 (s, 3 H, *o*-H₃C), 2.10 ppm (s, 3 H, *p*-H₃C).

² Sowohl im ^1H -NMR- als auch im ^{13}C -NMR-Spektrum kann nur ein Signalsatz für beide Diastereomere detektiert werden.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD₃CN, 75.5 MHz): δ = 237.46 [d, $^2J(\text{PWC})$ = 24.1 Hz, *cis*-CO], 224.13 (s, *trans*-CO), 173.29 [d, $^3J(\text{PCCC})$ = 9.0 Hz, 3-CO₂Me], 166.63 [d, $^3J(\text{PCCC})$ = 16.5 Hz, 4-CO₂Me], 165.97 [d, $^2J(\text{PCC})$ = 12.4 Hz, 2-CO₂Me], 150.26 [d, $^2J(\text{PCC})$ = 11.4 Hz, 5-C], 145.55 [d, $^3J(\text{PCCC})$ = 1.7 Hz, 4-C], 144.51-144.33 (m, br, *o*-C), 143.51 [d, $^4J(\text{PCCCC})$ = 1.4 Hz, *p*-C], 135.36 [d, $^2J(\text{PCC})$ = 5.2 Hz, 5-C], 134.98 [d, $^1J(\text{PC})$ = 53.0 Hz, *i*-C], 130.83 [d, $^3J(\text{PCCC})$ = 11.1 Hz, *m*-C], 129.85 [d, $^3J(\text{PCCC})$ = 7.2 Hz, *m*-C], 121.53 (s, 3-C), 91.11 (s, C₅H₅), 53.60 (s, OCH₃), 53.56 (s, OCH₃), 53.36 (s, OCH₃), 23.07 [d, $^3J(\text{PCCC})$ = 15.8 Hz, *o*-CH₃], 22.32 [d, $^3J(\text{PCCC})$ = 4.5 Hz, *o*-CH₃], 21.19 (s, *p*-CH₃), -15.34 ppm [d, $^1J(\text{PC})$ = 10.3 Hz, 2-C].

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD₃CN, 121.5 MHz): δ = -92.41 ppm [s, $^1J(\text{WP})$ = 198.0 Hz].

IR (CH₂Cl₂): $\nu(\text{CO})$ = 1957 (s), 1883 (s), $\nu(\text{C=O})$ = 1723 (m), 1604 (m) cm⁻¹.

cis-/*trans*-C₅H₅(OC)₂(Cl)W-P(Mes)C(H)C(CO₂Me)C(OH)C(CO₂Me)CH₂ (**5**)

^1H -NMR (CD₃CN, 300.4 MHz): Diastereomerenverhältnis (bestimmt aus der Integration der Signale des C₅H₅-Liganden): 62:38.

***cis*-5**: δ = 12.19 (s, 1 H, HO), 7.40 [d, 1 H, $^2J(\text{PCH})$ = 23.8 Hz, 6-H], 5.65 (s, 5 H, H₅C₅), 6.87 (s, 2 H, *m*-H), 3.81 (s, 3 H, H₃CO), 3.77 (s, 3 H, H₃CO), 3.36-3.29 (m, 1 H, 2-H), 3.04-2.99 (m, 1 H, 2-H), 2.42 (s, 3 H, *o*-H₃C), 2.38 (s, 3 H, *o*-H₃C), 2.23 ppm (s, 3 H, *p*-H₃C). – ***trans*-5**: δ = 12.14 (s, 1 H, HO), 7.67 [d, 1 H, $^2J(\text{PCH})$ = 26.8 Hz, 6-H], 5.63 (s, 5 H, H₅C₅), 6.84 (s, 2 H, *m*-H), 3.82 (s, 3 H, H₃CO), 3.76 (s, 3 H, H₃CO), 3.36-3.29 (m, 1 H, 2-H), 3.04-2.99 (m, 1 H, 2-H), 2.42 (s, 3 H, *o*-H₃C), 2.38 (s, 3 H, *o*-H₃C), 2.23 ppm (s, 3 H, *p*-H₃C).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD₃CN, 100.6 MHz): ***cis*-5**: δ = 247.33 [d, $^2J(\text{PWC})$ = 14.4 Hz, CO], 236.69 [d, $^2J(\text{PWC})$ = 13.2 Hz, CO], 172.58 (s, CO₂Me), 164.26 [d, $^3J(\text{PCCC})$ = 7.7 Hz, CO₂Me], 150.21-150.13 (m, br, 6-C), 146.36 (s, 4-C), 142.37 (s, *p*-C), 141.10 [d, $^2J(\text{PCC})$ = 14.4 Hz, *o*-C], 136.21 [d, $^2J(\text{PCC})$ = 6.7 Hz, 5-C], 131.39 [d, $^3J(\text{PCCC})$ = 8.5 Hz, *m*-C], 125.31 [d, $^1J(\text{PC})$ = 40.9 Hz, *i*-C], 122.33 (s, 3-C), 94.81 (s, C₅H₅), 53.34 (s, OCH₃), 53.12 (s, OCH₃), 25.21 [d, $^1J(\text{PC})$ = 26.6 Hz, 2-C], 24.67 (s, br, *o*-CH₃), 24.20 ppm (s, *p*-CH₃). - ***trans*-5**: δ = 246.28 [d, $^2J(\text{PWC})$ = 19.1 Hz, CO], 236.46 [d, $^2J(\text{PWC})$ = 8.7 Hz, CO], 172.55 (s, CO₂Me), 163.27 [d, $^3J(\text{PCCC})$ = 9.0 Hz, CO₂Me], 150.21-150.13 (m, br, 6-C), 146.77 (s, 4-C), 142.45 (s, *p*-C), 140.99 [d,

$^2J(\text{PCC}) = 13.4 \text{ Hz}$, $o\text{-C}$], 135.49 [d, $^2J(\text{PCC}) = 4.8 \text{ Hz}$, 5-C], 131.36 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 8.6 \text{ Hz}$, $m\text{-C}$], 125.53 [d, $^1J(\text{PC}) = 41.0 \text{ Hz}$, $i\text{-C}$], 122.47 (s, 3-C), 94.43 [d, $^2J(\text{PWC}) = 0.9 \text{ Hz}$, C_5H_5], 53.27 (s, OCH_3), 53.09 (s, OCH_3), 25.18 [d, $^1J(\text{PC}) = 28.5 \text{ Hz}$, 2-C], 24.67 (s, br, $o\text{-CH}_3$), 23.88 ppm (s, $p\text{-CH}_3$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_3CN , 121.5 MHz): **cis-5**: $\delta = -14.68 \text{ ppm}$ [s, $^1J(\text{PW}) = 280.7 \text{ Hz}$]. – **trans-5**: $\delta = -24.98 \text{ ppm}$ [s, $^1J(\text{PW}) = 279.5 \text{ Hz}$].

IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{CO}) = 1963 \text{ (s)}$, 1885 (vs) ; $\nu(\text{C=O}) = 1717 \text{ (m)} \text{ cm}^{-1}$.

P(Mes)C(H)C(CO₂Me)C(OH)C(CO₂Me)CH₂ (7)

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , 300.4 MHz): $\delta = 13.06 \text{ (s, 1 H, HO)}$, $8.34 \text{ [dd, } ^2J(\text{PCH}) = 16.0 \text{ Hz, } ^4J(\text{HCPCH}) = 2.7 \text{ Hz, 1 H, 6-H}]$, $6.93 \text{ [d, } ^4J(\text{PCCCH}) = 2.6 \text{ Hz, 2 H, } m\text{-H}]$, $3.71 \text{ (s, 6 H, H}_3\text{CO)}$, $3.12\text{-}2.90 \text{ (m, 2 H, 2-H)}$, $2.45 \text{ (s, 6 H, } o\text{-H}_3\text{C)}$, $2.23 \text{ ppm (s, 3 H, } p\text{-H}_3\text{C)}$.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_3CN , 100.6 MHz): $\delta = 163.15 \text{ (s, CO}_2\text{Me)}$, $162.90 \text{ (s, CO}_2\text{Me)}$, 146.05 (s, 4-C) , $145.99 \text{ [d, } ^1J(\text{PC}) = 17.2 \text{ Hz, 6-C}]$, $142.60 \text{ (s, } p\text{-C)}$, $142.60 \text{ [d, } ^2J(\text{PCC}) = 4.1 \text{ Hz, } o\text{-C}]$, 133.36 (s, 5-C) , $130.75 \text{ [d, } ^3J(\text{PCCC}) = 5.1 \text{ Hz, } m\text{-C}]$, $130.04 \text{ [d, } ^1J(\text{PC}) = 13.2 \text{ Hz, } i\text{-C}]$, 129.87 (s, 3-C) , $52.78 \text{ (s, OCH}_3\text{)}$, $52.71 \text{ (s, OCH}_3\text{)}$, $26.58 \text{ [d, } ^1J(\text{PC}) = 8.2 \text{ Hz, 2-C}]$, $23.55 \text{ [d, } ^3J(\text{PCCC}) = 7.6 \text{ Hz, } o\text{-CH}_3\text{}]$, $23.35 \text{ ppm (s, } p\text{-CH}_3\text{)}$.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_3CN , 121.5 MHz): $\delta = -41.62 \text{ ppm (s)}$.

{C₅H₅(OC)(MeCN)[P(Ph)₂C(H)₂C(H)₂P(Ph)₂]W}Cl (8)

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , 300.4 MHz): $\delta = 7.66\text{-}7.13 \text{ (m, 20 H, H}_5\text{C}_6\text{)}$, $4.97 \text{ (s, 5 H, H}_5\text{C}_5\text{)}$, $2.80\text{-}2.07 \text{ (m, 4 H, H}_2\text{C)}$, $2.00 \text{ ppm [d, } ^5J(\text{PWNCCH}) = 2.6 \text{ Hz, 3 H, H}_3\text{CCN}]$.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_3CN , 100.6 MHz): $\delta = 237.13 \text{ [dd, } ^2J(\text{PWC}) = 17.2 \text{ Hz, } ^2J(\text{PWC}) = 1.89 \text{ Hz,}]$, $137.80 \text{ [dd, } ^1J(\text{PC}) = 41.1 \text{ Hz, } ^3J(\text{PWPC}) = 1.9 \text{ Hz, } i\text{-C}]$, $137.49 \text{ [dd, } ^1J(\text{PC}) = 43.8 \text{ Hz, } ^3J(\text{PWPC}) = 1.9 \text{ Hz, } i\text{-C}]$, $136.10 \text{ [d, } ^1J(\text{PC}) = 42.0 \text{ Hz, } i\text{-C}]$, $136.10 \text{ [d, } ^1J(\text{PC}) = 42.0 \text{ Hz, } i\text{-C}]$, $133.90 \text{ [d, } ^1J(\text{PC}) = 43.0 \text{ Hz, } i\text{-C}]$, $133.69 \text{ [d, } ^2J(\text{PCC}) = 9.6 \text{ Hz, } o\text{-C}]$, $133.33 \text{ [d, } ^2J(\text{PCC}) = 10.5 \text{ Hz, } o\text{-C}]$, $132.99 \text{ [d, } ^2J(\text{PCC}) = 9.5 \text{ Hz, } o\text{-C}]$, $132.62 \text{ [d, } ^2J(\text{PCC}) = 10.5 \text{ Hz, } o\text{-C}]$, $131.86 \text{ [d, } ^4J(\text{PCCCC}) = 3.1 \text{ Hz, } p\text{-C}]$, $131.84 \text{ [d, } ^4J(\text{PCCCC}) = 1.7 \text{ Hz, } p\text{-C}]$, $131.73 \text{ [d, } ^4J(\text{PCCCC}) = 1.9 \text{ Hz, } p\text{-C}]$, $131.39 \text{ [d, } ^4J(\text{PCCCC}) = 1.7 \text{ Hz, } p\text{-C}]$, $130.08 \text{ [d, } ^3J(\text{PCCC}) = 10.3 \text{ Hz, } m\text{-C}]$, $129.91 \text{ [d, } ^3J(\text{PCCC}) = 10.3 \text{ Hz, } m\text{-C}]$.

$^3J(\text{PCCC}) = 9.6 \text{ Hz}$, *m*-C], 129.61 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 10.5 \text{ Hz}$, *m*-C], 129.36 [d, $^3J(\text{PCCC}) = 10.5 \text{ Hz}$, *m*-C], 121.49 [d, $^3J(\text{PWNC}) = 7.7 \text{ Hz}$, CN], 92.01 (s, C₅H₅), 35.78 [dd, $^1J(\text{PC}) = 36.4 \text{ Hz}$, $^2J(\text{PCC}) = 12.3 \text{ Hz}$, CH₂], 27.06 [dd, $^1J(\text{PC}) = 33.4 \text{ Hz}$, $^2J(\text{PCC}) = 11.9 \text{ Hz}$, CH₂], 5.05 ppm [d, $^4J(\text{PWNCC}) = 1.9 \text{ Hz}$, NC-CH₃].

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD₃CN, 121.5 MHz): $\delta = 57.61$ [d, $^2J(\text{PWP}) = 15.7 \text{ Hz}$, $^1J(\text{PW}) = 238.1 \text{ Hz}$], 52.68 ppm [d, $^2J(\text{PWP}) = 15.7 \text{ Hz}$, $^1J(\text{PW}) = 288.0 \text{ Hz}$].

IR (CH₂Cl₂): $\nu(\text{CO}) = 1859 \text{ (vs)} \text{ cm}^{-1}$.

IV. Röntgenstrukturanalysen

1. $C_5H_5(OC)_2W-P(Mes)=C(CO_2Me)-C(CO_2Me)=C-OH$ (**3b**)

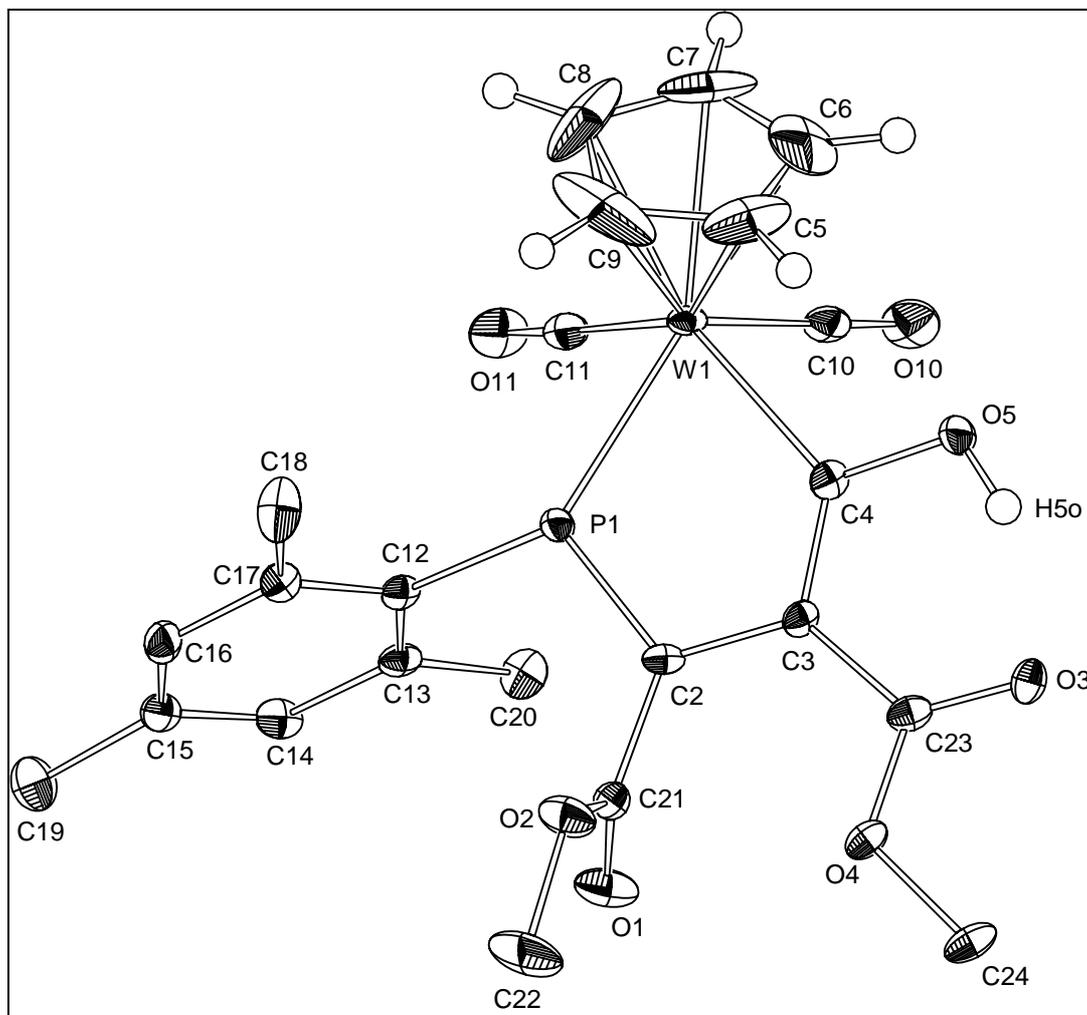


Abb. 1: Molekülstruktur von **3b**

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete rote Kristalle wurden durch langsames Eindiffundieren von Diethylether in eine gesättigte Dichlormethanlösung von **3b** erhalten.

Die Liganden ordnen sich quadratisch-pyramidal um das zentrale Wolframatom an, wobei der Cyclopentadienylligand die apikale Position einnimmt, während die Carbonylgruppen, das Phosphoratom sowie das Kohlenstoffatom C4 des Chelatliganden die Basis der Pyramide bilden. Der phosphororganische Ligand ist

als Phosphadien-System aufzufassen, wobei die Vinylgruppe σ -gebunden ist, während die Phosphaalken-Einheit über das sp^2 -hybridisierte Phosphoratom an das Metall koordiniert. Im Vergleich zu normalen, quadratisch-pyramidalen Phosphan-Komplexen finden sich zwischen den Liganden an der Basis relativ kleine Winkel. So sind C(4)-W(1)-P(1) [73.05(10)°], C(10)-W(1)-C(4) [73.24(14)°] und C(11)-W(1)-P(1) [76.00(12)°], bedingt durch die Ringstruktur, kleiner, während C(10)-W(1)-C(11) mit 81.20(15)° größer ausfällt. Aus dem gleichen Grund fallen die Winkel gegenüberliegender Liganden mit dem Metall kleiner aus als in Triscarbonyl-Phosphan-Wolframkomplexen [C(10)-W(1)-P(1) 117.79(11)°, C(11)-W(1)-C(4) 123.30(14)°].

Im Einklang damit finden sich die W(1)-P(1)-Bindung mit 2.4069(9) Å und die W(1)-C(4)-Bindung mit 2.168(3) Å bei Werten, die der Summe der kovalenten Radien entsprechen. Der C(2)-C(3)- bzw. C(3)-C(4)-Abstand [1.417(5) Å bzw. 1.411(5) Å] fällt etwas größer aus als der einer C=C-Doppelbindung. Der Phosphor-Kohlenstoffabstand P(1)-C(2) [1.706(3) Å] liegt deutlich im Bereich einer P=C-Doppelbindung^[12]. Der fünfgliedrige Cyclus ist durch weitgehende Planarität charakterisiert, wie der maximale Torsionswinkel C(12)-P(1)-C(2)-C(3) von 7.0(3)° deutlich macht. Innerhalb des Ringes liegen die Abweichungen der Winkel vom Idealwert 120°, bedingt durch die unterschiedlichen Bindungslängen, zwischen 109.85(12)° für C(2)-P(1)-W(1) und 127.3(3)° für C(3)-C(4)-W(1)]. Der Mesitylrest am Phosphor ist deutlich aus der Fünfring-Ebene herausgedreht [C(12)-P(1)-C(2)-C(3) 161.2(3)°], was auf den hohen sterischen Anspruch des Liganden zurückzuführen sein dürfte wie auch die Kippung des Arylliganden aus der Phosphametallacyclopentadienylebene [C(2)-P(1)-C(12)-C(13) -63.8(3)°]. Die Hydroxylgruppe am ursprünglichen Carbonyl-Kohlenstoffatom C(4) bildet mit dem Carbonyl-Sauerstoffatom O(3) der Estergruppe in Nachbarstellung eine Wasserstoffbrückenbindung aus [H(5O)⋯O(3) 1.78(3) Å, O(5)-H(5O)⋯O(3) 155(5)°].

2. $[C_5H_5(OC)_2W[P(Mes)C(H)C(CO_2Me)C(OH)C(CO_2Me)C(H)]]$ (**4a/4a'**)

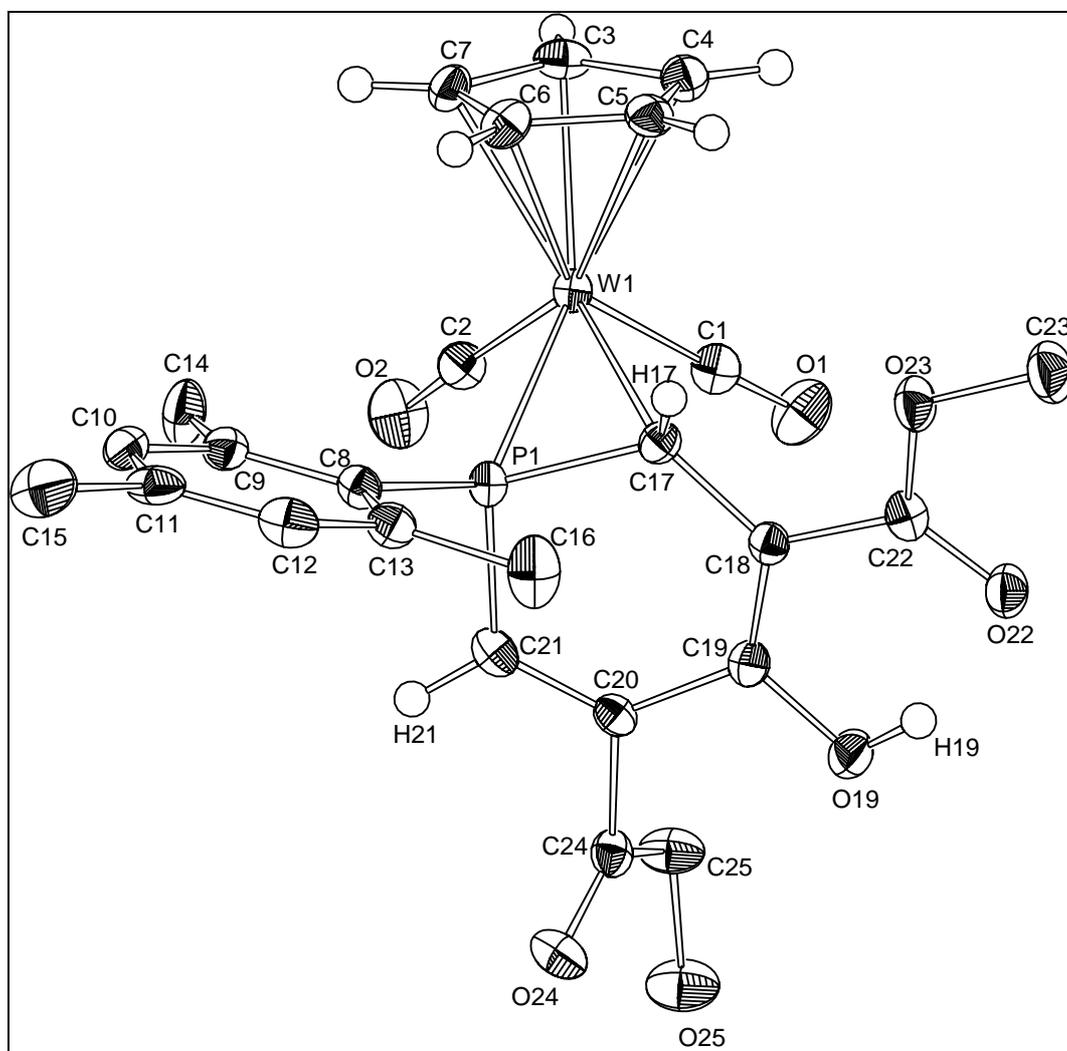


Abb. 2: Molekülstruktur von **4a**

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete rote Kristalle wurden durch langsames Eindiffundieren von Diethylether in eine gesättigte Dichlormethanolösung von **4a** erhalten.

Die Liganden ordnen sich verzerrt quadratisch-pyramidal um das zentrale Wolframatom an, wobei der Cyclopentadienylligand die apikale Position einnimmt, während die beiden Carbonylgruppen und die Phosphor-Kohlenstoffeinheit P(1)-C(17) des Phosphininliganden die Basis der Pyramide bilden. Während der Winkel C(1)-W(1)-C(2) zwischen den Carbonylliganden mit $79.90(17)^\circ$ sowie die Winkel

C(2)-W(1)-P(1) [83.47(12)°] und C(1)-W(1)-C(2) [82.72(14)°] im üblichen Bereich für quadratisch-pyramidale Cyclopentadienyl-Wolframkomplexe liegen, ist C(17)-W(1)-P(1) mit 44.35(10)° bedingt durch die Dreiringstruktur extrem klein. Dementsprechend beobachtet man für die beiden restlichen Winkel innerhalb der Phosphametallacyclopropan-Anordnung C(17)-P(1)-W(1) [65.67(12)°] und P(1)-C(17)-W(1) [69.98(12)°] Werte, die den Idealwert von 60° überschreiten, was durch die im Vergleich zu W(1)-P(1) [2.3715(10) Å] und W(1)-C(17) [2.300(3) Å] kurze P(1)-C(17)-Bindung [1.764(4) Å] erklärt wird. Die Strukturparameter des Metalloxypropans korrelieren sehr gut mit bekannten Werten für W-P-C-Dreiringe^[13], was besonders für den W-P-Abstand gilt, dessen Wert zwischen dem einer Einfach- (ca. 2.45-2.64 Å)^[14] und einer Doppelbindung (ca. 2.25 Å)^[15] liegt. Auch der Phosphor-Kohlenstoffabstand P(1)-C(8) von 1.820(4) Å entspricht dem dort gefundenen Wert und deutet auf eine Einfachbindung hin, während die P(1)-C(21)-Bindungslänge von 1.789(4) bereits geringen Doppelbindungscharakter anzeigt. Doppelbindungscharakter lässt sich für C(18)-C(19) [1.374(5) Å] und C(20)-C(21) [1.354(5) Å] ableiten, während C(17)-C(18) [1.470(5) Å] und C(19)-C(20) [1.461(5) Å] als Einfachbindungen aufzufassen sind. Damit ist der phosphororganische Ligand als ein über die P=C-Einheit η^2 -koordiniertes λ^3 -Phosphabenzol zu interpretieren. Während die übrigen Winkel im Sechsring nur unwesentlich größer als der Idealwert 120° sind, findet man für C(17)-P(1)-C(21) einen Winkel von 104.83(18)°, wie er auch in Rechnungen für Phosphabenzol gefunden wurde^[16]. Der Phosphorhaltige Sechsring, der mit einem Winkel von 60° gegenüber dem W-P-C-Dreiring abgeknickt ist [W(1)-P(1)-C(17)-C(18) -120.6(3)°], zeichnet sich durch eine nahezu planare Anordnung aus [maximaler Torsionswinkel P(1)-C(17)-C(18)-C(19) -169.8(3)°]. Wie in **3b** bildet auch in **4a** die Hydroxylgruppe mit dem Carbonyl-Sauerstoffatom O(22) der benachbarten Estergruppe eine Wasserstoffbrückenbindung aus [H(19)···O(22) 1.76(3) Å, O(19)-H(19)···O(22) 154(5)°].

V. Experimenteller Teil

Alle Arbeitsvorgänge wurden unter einer Schutzgasatmosphäre von gereinigtem und getrocknetem Stickstoff durchgeführt. Die verwendeten Glasgeräte wurden zuvor im Ölpumpenvakuum ausgeheizt und mehrmals mit Stickstoff geflutet. Die eingesetzten Lösungsmittel wurden zur Trocknung über LiAlH_4 [Diethylether, *n*-Pentan, Petrolether (30-50)] oder über P_2O_5 (Acetonitril, Dichlormethan) refluxiert, abdestilliert und mit Stickstoff gesättigt.

$\text{C}_5\text{H}_5(\text{OC})_3\text{W-P}(\text{Mes})\text{H}^{[17]}$ wurde nach Literaturangaben dargestellt.

Alle weiteren Reagenzien wurden käuflich erworben und ohne weitere Reinigung verwendet.

1. 1,1-Dicarbonyl-1-(η^5 -cyclopentadienyl)-4-carbonsäuremethylester-2-mesityl-2-phospha-1-wolframa-cyclopenta-2,4-dien-5-ol (**3a**)

Zu einer Lösung von 210 mg (0.43 mmol) $\text{C}_5\text{H}_5(\text{OC})_3\text{W-P}(\text{Mes})\text{H}$ (**1**) in 50 ml Dichlormethan werden bei 0 °C langsam 36 mg (0.43 mmol) Propiolsäuremethylester (**2a**) zugegeben und 30 min bei dieser Temperatur gerührt. Nach dem Einengen der Lösung im Vakuum auf 2 ml versetzt man das Gemisch tropfenweise mit 10 ml Petrolether (30-50). Der resultierende Feststoff wird dreimal mit je 5 ml Petrolether (30-50) gewaschen und im Vakuum getrocknet. – Ausb.: 88 mg (61%) – Orangeroter mikrokristalliner Feststoff. – Schmp.: 60 °C (Zers.).

$\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{O}_5\text{PW}$ (568.21)

Ber.: C 44.39, H 3.73

Gef.: C 44.05, H 3.64

2. 1,1-Dicarbonyl-1-(η^5 -cyclopentadienyl)-3,4-dicarbonsäuredimethylester-2-mesityl-2-phospha-1-wolframa-cyclopenta-2,4-dien-5-ol (**3b**)

Zu einer Lösung von 230 mg (0.48 mmol) $\text{C}_5\text{H}_5(\text{OC})_3\text{W-P}(\text{Mes})\text{H}$ (**1**) in 25 ml Dichlormethan werden 68 mg (0.48 mmol) Acetylendicarbonsäuredimethylester (**2b**) zugegeben und 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird im Vakuum auf 2 ml eingeeengt und mit 10 ml Petrolether (30-50) versetzt, woraufhin **3b** ausfällt, das

abgetrennt, dreimal mit je 5 ml Petrolether (30-50) gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. – Ausb.: 270 mg (90%). – Orangefarbener mikrokristalliner Feststoff. – Schmp.: 70 °C (Zers.).

C₂₃H₂₃O₇PW (626.24)

Ber.: C 44.11, H 3.70

Gef.: C 43.79, H 3.70

3. *1,1-Dicarbonyl-1-(η^5 -cyclopentadienyl)-2-mesityl-2-phospha-1-wolframa-cyclopropan-2,3-conjuncto-dicarbonsäuredimethylester-2-phosphacyclohexa-4,6-dien-5-ol (4a)*

Eine Lösung von 190 mg (0.39 mmol) C₅H₅(OC)₃W-P(Mes)H (**1**) in 10 ml Dichlormethan wird mit 95 mg (1.12 mmol) Propiolsäuremethylester versetzt, woraufhin ein sofortiger Farbumschlag der Lösung von gelb nach tiefrot beobachtet werden kann. Nach 30 min Rühren bei Raumtemperatur wird die Lösung im Vakuum auf 2 ml eingeeengt und tropfenweise mit 10 ml Diethylether versetzt. Es fällt **4a** aus, das abgetrennt, dreimal mit je 5 ml Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. – Ausb.: 186 mg (73%). – Roter mikrokristalliner Feststoff. – Schmp.: 164 °C (Zers.).

C₂₅H₂₅O₇PW (652.29)

Ber.: C 46.03, H 3.86

Gef.: C 44.77, H 3.80

4. *1,1-Dicarbonyl-1-(η^5 -cyclopentadienyl)-2-mesityl-2-phospha-1-wolframa-cyclopropan-2,3-conjuncto-3,4,6-tricarbonsäuretrimethylester-2-phosphacyclohexa-4,6-dien-5-ol (4b)*

Eine Lösung von 201 mg (0.35 mmol) C₅H₅(OC)₃W[P(Mes)=C(CO₂Me)C(CO₂Me)=COH] (**3a**) in 20 ml Dichlormethan wird mit 151 mg (1.06 mmol) Propiolsäuremethylester (**2a**) versetzt, woraufhin ein sofortiger Farbumschlag der Lösung von gelb nach tiefrot beobachtet werden kann. Nach 30 min Rühren bei Raumtemperatur wird die Lösung im Vakuum auf 2 ml eingeeengt und tropfenweise mit 10 ml *n*-Pentan versetzt. Es fällt **4b** aus, das

abgetrennt, dreimal mit je 5 ml *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird.
– Ausb.: 210 mg (73%). – Hellroter mikrokristalliner Feststoff. – Schmp.: 172 °C.

C₂₇H₂₇O₉PW (710.33)

Ber.: C 45.66, H 3.83

Gef.: C 44.87, H 3.94

5. 1-[Dicarbonyl(chloro)(η^5 -cyclopentadienyl)wolframio]-3,5-dicarbonsäuredimethylester-1-mesityl-1-phospha-cyclohexa-3,5-dien-4-ol (**5**)

Eine Lösung von 219 mg (0.34 mmol) [C₅H₅(OC)₂W[P(Mes)C(H)=C(CO₂Me)C(OH)=C(CO₂Me)CH] (**4a**) in 10 ml Dichlormethan wird mit 12 mg (0.34 mmol) 1.65 M etherischer HCl-Lösung versetzt und 1.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Lösung im Vakuum auf 3 ml eingeeengt, mit 10 ml *n*-Pentan versetzt, der ausgefallene Feststoff dreimal mit je 5 ml *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. – Ausb.: 181 mg (78%). – Rotbrauner Feststoff. – Schmp.: 54 °C (Zers.).

C₂₅H₂₆ClO₅PW (691.78)

Ber.: C 43.41, H 4.23

Gef.: C 42.07, H 3.53

6. 3,5-Dicarbonsäuredimethylester-1-mesityl-1-phospha-cyclohexa-3,5-dien-4-ol (**7**) und {Acetonitril(carbonyl)[η^2 -1,2-bis(diphenylphosphino)ethan]- η^5 -cyclopentadienyl]wolfram(II)}chlorid (**8**)

Zu einer Lösung von 175 mg (0.28 mmol) C₅H₅(OC)₂(Cl)W[P(Mes)C(H)=C(CO₂Me)C(OH)=C(CO₂Me)CH₂] (**5**) in 5 ml Acetonitril werden 50 mg (0.28 mmol) dppe (**6**) zugegeben und 30 min bei Raumtemperatur mit UV-Licht (UV-Quarzlampe TQ 719, 700 W, Hanau) bestrahlt. Nach Einengen der Lösung im Vakuum auf 2 ml versetzt man das Gemisch mit 10 ml *n*-Pentan und trennt ausgefallenes **8** mittels Filtration ab. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, worauf **7** verbleibt. – Ausb.: 86 mg (88%). – Farblose ölige Flüssigkeit.

C₁₈H₂₁O₅P (348.33)

8 wird dreimal mit je 5 ml *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. – Ausb.: 182 mg (81%). – Ockerfarbener mikrokristalliner Feststoff. – Schmp.: 56° C.

C₃₄H₃₂NBF₄OP₂W (803.25)

Ber.: C 50.84, H 4.02, N 1.74

Gef.: C 47.25, H 4.55, N 2.06

7. *Strukturbestimmung von 1,1-Dicarbonyl-1-(η^5 -cyclopentadienyl)-3,4-dicarbon-säuredimethylester-2-mesityl-2-phospha-1-wolframa-cyclopenta-2,4-dien-5-ol (3b)*

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete gelbe Kristalle wurden durch langsames Eindiffundieren von Diethylether in eine gesättigte Dichlormethan-Lösung von **3b** erhalten.

Summenformel: C₂₃H₂₃O₇PW, Molekulargewicht: 626.24, Kristallsystem: monoklin, Raumgruppe: P2(1)/c (Nr. 14), $a = 15.9789(3)$ Å, $b = 8.6516(2)$ Å, $c = 16.4968(4)$ Å, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 90.212(2)^\circ$, $V = 2280.55(9)$ Å³, $D_c = 1.824$ Mg/m³, $Z = 4$, Absorptionskoeffizient μ (MoK α) = 5.177 mm⁻¹, Kristallgröße: 0.30 x 0.25 x 0.15 mm, Meßtemperatur 123(2) K, Gesamtelektronenzahl $F(000) = 1224$, gemessene Reflexe: 27044 auf einem Nonius Kappa CCD Diffraktometer, unabhängige Reflexe: 4018, Meßbereich $2.47^\circ < \theta < 25.00^\circ$, GooF = 1.110, Restelektronendichte = 1.526/-1.439 e/Å³. $R_1 = 0.0269$, $wR_2 = 0.0600$. Die Strukturlösung erfolgte nach der Patterson-Schweratom-Methode, die Verfeinerung erfolgte mittels SHELXS-97^[18] und SHELXL-97^[19]. Filename: Jyk_w05.

8. *Strukturbestimmung von 1,1-Dicarbonyl-1-(η^5 -cyclopentadienyl)-2-mesityl-2-phospha-1-wolframata-cyclopropan-2,3-conjuncto-4,6-dicarbon-säuredimethylester-2-phosphacyclohexa-4,6-dien-5-ol (4a)*

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete gelbe Kristalle wurden durch langsames Eindiffundieren von Diethylether in eine gesättigte Dichlormethan-Lösung von **4a** erhalten.

Summenformel: C₂₅H₂₅O₇PW, Molekulargewicht: 652.29, Kristallsystem: triklin, Raumgruppe: P-1 (Nr. 2), $a = 7.9206(3)$ Å, $b = 12.8947(5)$ Å, $c = 13.4413(5)$ Å, $\alpha =$

$108.962(2)^\circ$, $\beta = 92.960(2)^\circ$, $\gamma = 106.675(2)^\circ$, $V = 1227.71(8) \text{ \AA}^3$, $D_c = 1.764 \text{ Mg/m}^3$, $Z = 2$, Absorptionskoeffizient $\mu (\text{MoK}\alpha) = 4.812 \text{ mm}^{-1}$, Kristallgröße: $0.20 \times 0.10 \times 0.05 \text{ mm}$, Meßtemperatur $123(2) \text{ K}$, Gesamtelektronenzahl $F(000) = 640$, gemessene Reflexe: 21789 auf einem Nonius Kappa CCD Diffraktometer, unabhängige Reflexe: 5893, Meßbereich $2.94^\circ < \theta < 28.30^\circ$, $\text{GooF} = 1.005$, Restelektronendichte = $1.847/-2.058 \text{ e/\AA}^3$. $R_1 = 0.0396$, $wR_2 = 0.0730$. Die Strukturlösung erfolgte nach der Patterson-Schweratom-Methode, die Verfeinerung erfolgte mittels SHELXS-97^[18] und SHELXL-97^[19]. Filename: wma36.

VI. Tabellen

1. $C_5H_5(OC)_2W-P(Mes)=C(CO_2Me)-C(CO_2Me)=C-OH$ (**3b**)

Tab. 1: Atomlagenparameter und isotrope Temperaturfaktoren³

Atom	x	y	z	U_{eq}
W(1)	3846(1)	3742(1)	6155(1)	13(1)
P(1)	2715(1)	4961(1)	6872(1)	14(1)
C(2)	1780(2)	4367(4)	6479(2)	13(1)
C(3)	1868(2)	3177(4)	5896(2)	13(1)
C(4)	2693(2)	2763(4)	5685(2)	14(1)
C(5)	4107(3)	1275(5)	6676(4)	43(1)
C(6)	4625(4)	1492(6)	6047(4)	47(2)
C(7)	5164(3)	2629(7)	6208(4)	53(2)
C(8)	5029(4)	3212(6)	6944(5)	68(2)
C(9)	4328(5)	2362(9)	7283(3)	78(3)
C(10)	3879(2)	3980(4)	4963(2)	18(1)
O(10)	3907(2)	4072(4)	4269(2)	28(1)
C(11)	4116(2)	5988(5)	6101(2)	20(1)
O(11)	4298(2)	7266(3)	6054(2)	29(1)
C(12)	2563(2)	6849(4)	7329(2)	13(1)
C(13)	2332(2)	8123(4)	6843(2)	15(1)
C(14)	2165(2)	9532(4)	7225(2)	18(1)
C(15)	2217(2)	9709(4)	8059(2)	18(1)
C(16)	2466(2)	8447(4)	8523(2)	18(1)
C(17)	2641(2)	7024(4)	8171(2)	15(1)
C(18)	2888(3)	5672(5)	8701(2)	26(1)
C(19)	1984(3)	11226(5)	8455(3)	32(1)
C(20)	2246(2)	8035(5)	5935(2)	21(1)
C(21)	969(2)	5003(4)	6775(2)	15(1)
O(1)	576(2)	6029(3)	6461(2)	27(1)
O(2)	751(2)	4293(3)	7460(2)	24(1)
C(22)	-67(3)	4697(6)	7772(3)	39(1)
C(23)	1149(2)	2358(4)	5534(2)	15(1)
O(3)	1208(2)	1333(3)	5026(2)	21(1)
O(4)	414(2)	2846(3)	5809(2)	24(1)
C(24)	-328(2)	2216(6)	5410(3)	32(1)
O(5)	2805(2)	1558(3)	5174(2)	19(1)
H(5O)	2321(17)	1340(50)	5000(30)	28

Tab. 2: Bindungslängen [Å]

W(1)-C(10)	1.977(4)	C(7)-C(8)	1.333(10)
W(1)-C(11)	1.993(4)	C(8)-C(9)	1.453(10)
W(1)-C(4)	2.168(3)	C(10)-O(10)	1.149(5)
W(1)-C(6)	2.318(5)	C(11)-O(11)	1.145(5)
W(1)-C(7)	2.318(5)	C(12)-C(17)	1.403(5)
W(1)-C(8)	2.337(5)	C(12)-C(13)	1.411(5)
W(1)-C(5)	2.338(4)	C(13)-C(14)	1.398(5)
W(1)-C(9)	2.339(5)	C(13)-C(20)	1.505(5)

³ Isotroper Temperaturfaktor $U_{eq} = \exp[-8\pi^2 U(\sin\theta/l)^2]$

W(1)-P(1)	2.4069(9)	C(14)-C(15)	1.387(5)
W(1)-Z(Cp)	2.014(2)	C(15)-C(16)	1.390(6)
P(1)-C(2)	1.706(3)	C(15)-C(19)	1.513(5)
P(1)-C(12)	1.816(4)	C(16)-C(17)	1.390(5)
C(2)-C(3)	1.417(5)	C(17)-C(18)	1.511(5)
C(2)-C(21)	1.492(5)	C(21)-O(1)	1.204(5)
C(3)-C(4)	1.411(5)	C(21)-O(2)	1.333(5)
C(3)-C(23)	1.473(5)	O(2)-C(22)	1.449(5)
C(4)-O(5)	1.353(4)	C(23)-O(3)	1.225(4)
C(5)-C(6)	1.343(8)	C(23)-O(4)	1.330(4)
C(5)-C(9)	1.417(9)	O(4)-C(24)	1.460(4)
C(6)-C(7)	1.334(8)	O(5)-H(5O)	0.842(19)

Tab. 3: Bindungswinkel [°]

C(10)-W(1)-C(11)	81.20(15)	C(4)-C(3)-C(2)	116.6(3)
C(10)-W(1)-C(4)	73.24(14)	C(4)-C(3)-C(23)	120.4(3)
C(11)-W(1)-C(4)	123.30(14)	C(2)-C(3)-C(23)	123.0(3)
C(10)-W(1)-C(6)	89.69(19)	O(5)-C(4)-C(3)	118.3(3)
C(11)-W(1)-C(6)	134.3(2)	O(5)-C(4)-W(1)	114.2(2)
C(4)-W(1)-C(6)	95.77(18)	C(3)-C(4)-W(1)	127.3(3)
C(10)-W(1)-C(7)	93.0(2)	C(6)-C(5)-C(9)	107.5(5)
C(11)-W(1)-C(7)	102.09(19)	C(6)-C(5)-W(1)	72.4(3)
C(4)-W(1)-C(7)	128.5(2)	C(9)-C(5)-W(1)	72.4(3)
C(6)-W(1)-C(7)	33.4(2)	C(7)-C(6)-C(5)	110.4(6)
C(10)-W(1)-C(8)	123.3(3)	C(7)-C(6)-W(1)	73.3(3)
C(11)-W(1)-C(8)	92.35(17)	C(5)-C(6)-W(1)	74.1(3)
C(4)-W(1)-C(8)	143.81(17)	C(8)-C(7)-C(6)	110.7(6)
C(6)-W(1)-C(8)	56.3(2)	C(8)-C(7)-W(1)	74.1(3)
C(7)-W(1)-C(8)	33.3(2)	C(6)-C(7)-W(1)	73.3(3)
C(10)-W(1)-C(5)	117.08(19)	C(7)-C(8)-C(9)	106.6(5)
C(11)-W(1)-C(5)	150.25(17)	C(7)-C(8)-W(1)	72.6(3)
C(4)-W(1)-C(5)	85.71(15)	C(9)-C(8)-W(1)	72.0(3)
C(6)-W(1)-C(5)	33.5(2)	C(5)-C(9)-C(8)	104.8(5)
C(7)-W(1)-C(5)	56.34(19)	C(5)-C(9)-W(1)	72.3(3)
C(8)-W(1)-C(5)	58.20(18)	C(8)-C(9)-W(1)	71.8(3)
C(10)-W(1)-C(9)	146.50(17)	O(10)-C(10)-W(1)	177.9(3)
C(11)-W(1)-C(9)	117.6(3)	O(11)-C(11)-W(1)	177.5(4)
C(4)-W(1)-C(9)	111.2(3)	C(17)-C(12)-C(13)	120.0(3)
C(6)-W(1)-C(9)	57.1(2)	C(17)-C(12)-P(1)	119.8(3)
C(7)-W(1)-C(9)	57.4(2)	C(13)-C(12)-P(1)	120.1(3)
C(8)-W(1)-C(9)	36.2(3)	C(14)-C(13)-C(12)	118.4(3)
C(5)-W(1)-C(9)	35.3(2)	C(14)-C(13)-C(20)	118.4(3)
C(10)-W(1)-P(1)	117.79(11)	C(12)-C(13)-C(20)	123.2(3)
C(11)-W(1)-P(1)	76.00(12)	C(15)-C(14)-C(13)	122.1(3)
C(4)-W(1)-P(1)	73.05(10)	C(14)-C(15)-C(16)	118.4(3)
C(6)-W(1)-P(1)	144.13(16)	C(14)-C(15)-C(19)	120.6(4)
C(7)-W(1)-P(1)	147.92(18)	C(16)-C(15)-C(19)	121.0(4)
C(8)-W(1)-P(1)	114.8(2)	C(15)-C(16)-C(17)	121.5(3)
C(5)-W(1)-P(1)	110.65(15)	C(16)-C(17)-C(12)	119.5(3)
C(9)-W(1)-P(1)	94.50(13)	C(16)-C(17)-C(18)	119.8(3)
P(1)-W(1)-Z(Cp)	125.4(2)	C(12)-C(17)-C(18)	120.8(3)
C(4)-W(1)-Z(Cp)	114.9(2)	O(1)-C(21)-O(2)	124.6(3)
C(10)-W(1)-Z(Cp)	116.0(2)	O(1)-C(21)-C(2)	125.6(3)
C(10)-W(1)-Z(Cp)	121.8(2)	O(2)-C(21)-C(2)	109.7(3)
C(2)-P(1)-C(12)	108.06(17)	C(21)-O(2)-C(22)	115.4(3)
C(2)-P(1)-W(1)	109.85(12)	O(3)-C(23)-O(4)	122.2(3)
C(12)-P(1)-W(1)	134.44(12)	O(3)-C(23)-C(3)	124.4(3)

C(3)-C(2)-C(21)	125.4(3)	O(4)-C(23)-C(3)	113.4(3)
C(3)-C(2)-P(1)	112.8(2)	C(23)-O(4)-C(24)	116.4(3)
C(21)-C(2)-P(1)	121.7(3)	C(4)-O(5)-H(5O)	105(3)

Tab. 4: Ausgewählte Torsionswinkel [°]

C(4)-W(1)-P(1)-C(2)	-4.96(15)
C(11)-W(1)-P(1)-C(12)	-17.7(2)
C(12)-P(1)-C(2)-C(3)	161.2(3)
W(1)-P(1)-C(2)-C(3)	7.0(3)
W(1)-P(1)-C(2)-C(21)	-176.6(2)
P(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-4.9(4)
C(23)-C(3)-C(4)-W(1)	-178.2(2)
P(1)-W(1)-C(4)-C(3)	3.3(3)
C(2)-P(1)-C(12)-C(13)	-63.8(3)
C(9)-W(1)-P(1)-C(2)	-115.8(3)
C(10)-W(1)-P(1)-C(12)	-89.7(2)
C(4)-W(1)-P(1)-C(12)	-149.61(19)
C(12)-P(1)-C(2)-C(3)	161.2(3)
C(21)-C(2)-C(3)-C(4)	178.7(3)
C(10)-W(1)-C(4)-O(5)	60.8(3)
C(2)-C(3)-C(4)-O(5)	175.4(3)
P(1)-C(2)-C(3)-C(23)	173.3(3)
C(23)-C(3)-C(4)-O(5)	-2.9(5)
C(2)-C(3)-C(4)-W(1)	0.1(5)

Tab. 5: Wasserstoffbrücken [Å, °]

D-H \cdots A	d(D-H)	d(H \cdots A)	d(D \cdots A)	\angle (DHA)
O(5)-H(5O) \cdots O(3)	0.842(19)	1.78(3)	2.570(4)	155(5)

2. [C₅H₅(OC)₂W[P(Mes)C(H)C(CO₂Me)C(OH)C(CO₂Me)C(H)] (4a/4a')

Tab. 1: Atomlagenparameter und isotrope Temperaturfaktoren⁴

Atom	x	y	z	U _{eq}
W(1)	6222(1)	7762(1)	5430(1)	16(1)
C(1)	4433(5)	6402(4)	5506(3)	23(1)
O(1)	3366(4)	5582(3)	5526(3)	34(1)
C(2)	4179(5)	8332(4)	5627(3)	22(1)
O(2)	2945(4)	8654(3)	5767(3)	35(1)
C(3)	6221(5)	7440(4)	3631(3)	23(1)
C(4)	7025(5)	6686(4)	3867(3)	23(1)
C(5)	8625(5)	7363(3)	4562(3)	22(1)
C(6)	8805(5)	8538(4)	4785(3)	22(1)
C(7)	7302(5)	8601(4)	4200(3)	23(1)
P(1)	7233(1)	8971(1)	7244(1)	17(1)
C(8)	9011(5)	10357(3)	7787(3)	18(1)
C(9)	8775(5)	11292(4)	7542(3)	21(1)
C(10)	10126(6)	12353(4)	7934(3)	25(1)
C(11)	11682(5)	12510(4)	8562(3)	26(1)
C(12)	11885(5)	11577(4)	8793(3)	26(1)

⁴ Isotroper Temperaturfaktor $U_{eq} = \exp[-8\pi^2 U(\sin\theta/l)^2]$

C(13)	10593(5)	10503(4)	8429(3)	22(1)
C(14)	7097(6)	11199(4)	6903(4)	32(1)
C(15)	13104(6)	13690(4)	9010(4)	40(1)
C(16)	10908(6)	9535(4)	8748(4)	35(1)
C(17)	7710(5)	7655(3)	6891(3)	18(1)
C(18)	7017(5)	6829(3)	7428(3)	17(1)
C(19)	5761(5)	6931(3)	8089(3)	19(1)
O(19)	5039(4)	6139(3)	8543(2)	26(1)
C(20)	5157(5)	7941(3)	8460(3)	18(1)
C(21)	5780(5)	8905(3)	8213(3)	20(1)
C(22)	7668(5)	5839(3)	7253(3)	19(1)
O(22)	7096(4)	5066(2)	7624(2)	25(1)
O(23)	8962(4)	5849(2)	6673(2)	25(1)
C(23)	9665(6)	4884(4)	6481(4)	33(1)
C(24)	3856(5)	7934(4)	9238(3)	20(1)
O(24)	4203(4)	8597(3)	10150(2)	28(1)
O(25)	2292(4)	7134(3)	8805(2)	28(1)
C(25)	1028(6)	7015(5)	9550(4)	35(1)

Tab. 2: Bindungslängen [Å]

W(1)-C(1)	1.948(4)	C(8)-C(13)	1.413(5)
W(1)-C(2)	1.957(4)	C(9)-C(10)	1.388(6)
W(1)-C(17)	2.300(3)	C(9)-C(14)	1.497(6)
W(1)-C(3)	2.317(4)	C(10)-C(11)	1.381(6)
W(1)-C(7)	2.327(3)	C(11)-C(12)	1.386(6)
W(1)-C(4)	2.344(4)	C(11)-C(15)	1.515(6)
W(1)-C(6)	2.348(4)	C(12)-C(13)	1.378(6)
W(1)-P(1)	2.3715(10)	C(13)-C(16)	1.524(6)
W(1)-C(5)	2.377(3)	C(17)-C(18)	1.470(5)
W(1)-Z(cp)	2.0102(15)	C(18)-C(19)	1.374(5)
C(1)-O(1)	1.158(5)	C(18)-C(22)	1.465(5)
C(2)-O(2)	1.168(5)	C(19)-O(19)	1.360(4)
C(3)-C(4)	1.410(6)	C(19)-C(20)	1.461(5)
C(3)-C(7)	1.419(6)	C(20)-C(21)	1.354(5)
C(4)-C(5)	1.397(5)	C(20)-C(24)	1.506(5)
C(5)-C(6)	1.407(6)	C(22)-O(22)	1.238(4)
C(6)-C(7)	1.429(5)	C(22)-O(23)	1.320(4)
P(1)-C(17)	1.764(4)	O(23)-C(23)	1.458(5)
P(1)-C(21)	1.789(4)	C(24)-O(24)	1.208(5)
P(1)-C(8)	1.820(4)	C(24)-O(25)	1.319(5)
C(8)-C(9)	1.407(5)	O(25)-C(25)	1.464(5)

Tab. 3: Bindungswinkel [°]

C(1)-W(1)-C(2)	79.90(17)	C(6)-C(5)-W(1)	71.5(2)
C(1)-W(1)-C(17)	82.72(14)	C(5)-C(6)-C(7)	108.4(4)
C(2)-W(1)-C(17)	117.98(14)	C(5)-C(6)-W(1)	73.8(2)
C(1)-W(1)-C(3)	105.76(16)	C(7)-C(6)-W(1)	71.4(2)
C(2)-W(1)-C(3)	99.18(15)	C(3)-C(7)-C(6)	106.2(3)
C(17)-W(1)-C(3)	142.83(14)	C(3)-C(7)-W(1)	71.8(2)
C(1)-W(1)-C(7)	140.72(16)	C(6)-C(7)-W(1)	73.0(2)
C(2)-W(1)-C(7)	96.94(15)	C(17)-P(1)-C(21)	104.83(18)
C(17)-W(1)-C(7)	130.41(14)	C(17)-P(1)-C(8)	121.06(18)
C(3)-W(1)-C(7)	35.58(14)	C(21)-P(1)-C(8)	107.61(18)
C(1)-W(1)-C(4)	92.94(16)	C(17)-P(1)-W(1)	65.67(12)
C(2)-W(1)-C(4)	129.97(15)	C(21)-P(1)-W(1)	120.53(13)
C(17)-W(1)-C(4)	109.89(14)	C(8)-P(1)-W(1)	128.06(12)

C(3)-W(1)-C(4)	35.21(14)	C(9)-C(8)-C(13)	120.3(4)
C(7)-W(1)-C(4)	59.11(14)	C(9)-C(8)-P(1)	117.8(3)
C(1)-W(1)-C(6)	148.66(17)	C(13)-C(8)-P(1)	121.9(3)
C(2)-W(1)-C(6)	126.74(16)	C(10)-C(9)-C(8)	118.8(4)
C(17)-W(1)-C(6)	95.51(13)	C(10)-C(9)-C(14)	118.7(4)
C(3)-W(1)-C(6)	58.42(14)	C(8)-C(9)-C(14)	122.5(4)
C(7)-W(1)-C(6)	35.60(13)	C(11)-C(10)-C(9)	121.7(4)
C(4)-W(1)-C(6)	58.09(14)	C(10)-C(11)-C(12)	118.6(4)
Z(cp)-W(1)-C(1)	123.4(2)	C(10)-C(11)-C(15)	120.4(4)
Z(cp)-W(1)-C(2)	124.6(2)	C(12)-C(11)-C(15)	121.1(4)
Z(cp)-W(1)-P(1)	127.1(2)	C(13)-C(12)-C(11)	122.6(4)
C(1)-W(1)-P(1)	103.44(12)	C(12)-C(13)-C(8)	118.1(4)
C(2)-W(1)-P(1)	83.47(12)	C(12)-C(13)-C(16)	119.0(4)
C(17)-W(1)-P(1)	44.35(10)	C(8)-C(13)-C(16)	122.9(4)
C(3)-W(1)-P(1)	150.70(11)	C(18)-C(17)-P(1)	120.4(3)
C(7)-W(1)-P(1)	115.17(11)	C(18)-C(17)-W(1)	125.8(3)
C(4)-W(1)-P(1)	145.31(10)	P(1)-C(17)-W(1)	69.98(12)
C(6)-W(1)-P(1)	96.54(11)	C(19)-C(18)-C(22)	117.5(3)
C(1)-W(1)-C(5)	114.36(15)	C(19)-C(18)-C(17)	123.1(4)
C(2)-W(1)-C(5)	154.71(15)	C(22)-C(18)-C(17)	119.4(3)
C(17)-W(1)-C(5)	85.56(13)	O(19)-C(19)-C(18)	123.6(4)
C(3)-W(1)-C(5)	57.75(13)	O(19)-C(19)-C(20)	111.9(3)
C(7)-W(1)-C(5)	58.53(13)	C(18)-C(19)-C(20)	124.3(3)
C(4)-W(1)-C(5)	34.42(13)	C(21)-C(20)-C(19)	124.6(3)
C(6)-W(1)-C(5)	34.65(13)	C(21)-C(20)-C(24)	118.2(4)
P(1)-W(1)-C(5)	111.33(10)	C(19)-C(20)-C(24)	117.0(3)
O(1)-C(1)-W(1)	178.4(4)	C(20)-C(21)-P(1)	121.7(3)
O(2)-C(2)-W(1)	177.8(3)	O(22)-C(22)-O(23)	122.2(4)
C(4)-C(3)-C(7)	109.1(4)	O(22)-C(22)-C(18)	124.0(3)
C(4)-C(3)-W(1)	73.5(2)	O(23)-C(22)-C(18)	113.8(3)
C(7)-C(3)-W(1)	72.6(2)	C(22)-O(23)-C(23)	115.9(3)
C(5)-C(4)-C(3)	107.7(4)	O(24)-C(24)-O(25)	124.0(3)
C(5)-C(4)-W(1)	74.1(2)	O(24)-C(24)-C(20)	123.7(4)
C(3)-C(4)-W(1)	71.3(2)	O(25)-C(24)-C(20)	112.3(3)
C(4)-C(5)-C(6)	108.6(3)	C(24)-O(25)-C(25)	114.6(3)
C(4)-C(5)-W(1)	71.5(2)		

Tab. 4: Ausgewählte Torsionswinkel [°]

W(1)-P(1)-C(8)-C(9)	65.2(3)
C(21)-P(1)-C(8)-C(13)	87.9(3)
W(1)-P(1)-C(8)-C(13)	-114.4(3)
P(1)-C(8)-C(9)-C(10)	-179.0(3)
W(1)-P(1)-C(17)-C(18)	-120.6(3)
C(21)-P(1)-C(17)-W(1)	117.19(14)
C(1)-W(1)-C(17)-C(18)	-4.1(3)
C(2)-W(1)-P(1)-C(8)	-106.2(2)
P(1)-C(17)-C(18)-C(19)	10.7(5)
P(1)-C(17)-C(18)-C(22)	-169.8(3)
C(22)-C(18)-C(19)-O(19)	-3.2(6)
C(17)-C(18)-C(19)-O(19)	176.3(4)
C(17)-C(18)-C(19)-C(20)	-9.3(6)
C(19)-C(18)-C(22)-O(22)	3.5(6)
C(17)-C(18)-C(22)-O(22)	-175.9(4)
C(19)-C(18)-C(22)-O(23)	-175.4(3)
C(17)-C(18)-C(22)-O(23)	5.2(5)
C(19)-C(20)-C(24)-O(25)	-67.0(4)

Tab. 5: Wasserstoffbrücken [Å, °]

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(19)-H(19)···O(22)	0.842(19)	1.76(3)	2.546(4)	154(5)
C(4)-H(4)···O(1)#1	0.95	2.52	3.220(5)	131.0
C(23)-H(23A)···O(1)#2	0.98	2.32	3.268(5)	161.9
C(7)-H(7)···O(2)#3	0.95	2.65	3.587(5)	169.9
C(12)-H(12)···O(24)#4	0.95	2.52	3.438(5)	161.5
C(21)-H(21)···O(24)#5	0.95	2.36	3.252(5)	155.5

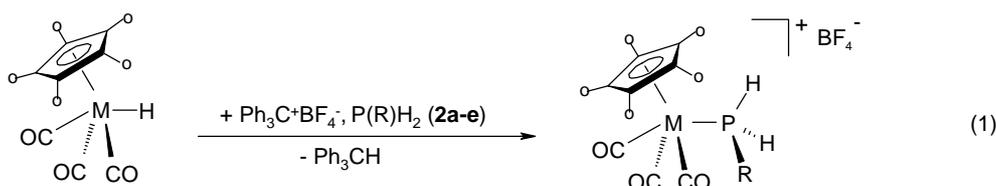
VII. Literaturverzeichnis

- [1] F. Mercier, F. Mathey, *Organometallics* **1990**, 9, 863.
- [2] F. Y. Petillon, F. Le Flouch-Perennou, J. E. Guerchais, D. W. A. Sharp, Lj. Manojlovic-Muir, K. W. Muir, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 202, 23.
- [3] L. Carlton, J. L. Davidson, M. Shiralian, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 2283.
- [4] M. T. Ashby, J. H. Enemark, *Organometallics*, **1987**, 6, 1323.
- [5] A. Fried, *Dissertation*, Universität Würzburg, **1992**.
- [6] E. Lindner, *Adv. Heterocycl. Chem.* **1986**, 39, 237
- [7] J. Matreux, *Dissertation*, Universität Würzburg, **1994**.
- [8] H. Adams, N. A. Bailey, A. N. Day, M. J. Morris, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 407, 247.
- [9] J. A. Gladiysz, B. J. Boone, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 566.
- [10] C. Abdelbaky, *Dissertation*, Universität Würzburg, **2000**.
- [11] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart/New York **1991**.
- [12] C. Hahner, *Dissertation*, Universität Würzburg, **1994**.
- [13] Fried, *Dissertation*, Universität Würzburg, **1994**.
- [14] S. Kurz, H. Oesen, J. Sieler, E. Hey-Hawkins, *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.* **1996**, 117, 189.
- [15] A.-C. Gaumont, A. Simon, J.-M. Denis, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 985.
- [16] T. A. Albright, *Org. Magn. Reson.* **1976**, 8(10), 489.
- [17] U.-A. Hirth, *Dissertation*, Universität Würzburg, **1991**.
- [18] G. M. Sheldrick, SHELXS-97, *Acta Crystallogr.*, **1990**, A46, 467.
- [19] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Universität Göttingen, **1997**.

VIII. Ausklapptafel

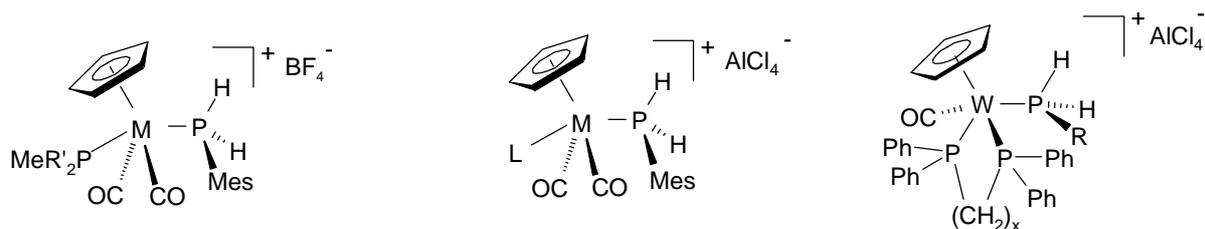
Kapitel A Primärphosphan-Komplexe des Molybdäns und Wolframs und korrespondierende Metallo-phosphane

Ausgehend von den Metallhydriden **1a-d** sind die Primärphosphan-Molybdän- und Wolframkomplexe **3a-i** nach Zusatz von Trityliumtetrafluoroborat und den primären Phosphanen $P(R)H_2$ (**2a-e**) in Ausbeuten von 68 bis 95% zugänglich.



1	a	b	c	d	2	a	b	c	d	e	3	a	b	c	d	e	f	g	h	i
M	Mo	W	Mo	W	R	<i>t</i> -Bu	Ph	<i>o</i> -Tol	Mes	C ₆ H ₄ F	M	Mo	Mo	W	Mo	W	Mo	W	W	W
<i>o</i> -	H	H	Me	Me							<i>o</i> -	Me	H	H	H	H	H	H	Me	H
											R	<i>t</i> -Bu	Ph	Ph	<i>o</i> -Tol	<i>o</i> -Tol	Mes	Mes	Mes	C ₆ H ₄ F

Die $R(Me)_2P$ -substituierten Vertreter **5a,b** ($R = Me, Ph$) resultieren analog zu Gl. (1) aus den korrespondierenden Metallhydriden $C_5H_5(OC)_2[R(Me)_2P]M-H$ (**4a,b**).



5	a	b
M	Mo	W
R'	Ph	Me

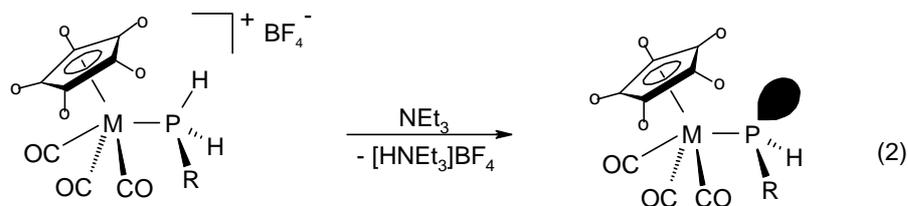
	8	9a	9b
M	W	W	Mo
L	CO	PMe ₃	P(<i>t</i> -Bu) ₂

13	a	b
x	1	2
R	C ₆ H ₄ F	Mes

Ein alternativer Zugang zu den Primärphosphan-Komplexen findet sich mit der Chloridabstraktion der Chlorokomplexe $C_5H_5(OC)_2(L)M-Cl$ ($M = Mo, W$; $L = CO, PMe_3$) (**6,7a,b**) mit $AlCl_3$ und Koordination von Mesitylphosphan unter Bildung von **8,9a,b**. Die entsprechenden dppm- bzw. dppe-substituierten Vertreter **13a,b** sind aus den

Chelatphosphan-substituierten Chlorokomplexen $C_5H_5(OC)(L_2)W-Cl$ ($L_2 = dppe, dppe$) (**11a,b**) und Mesityl- bzw. *p*-Fluorphenylphosphan zugänglich.

Die Primärphosphankomplexe **3** lassen sich mit Triethylamin zu den Metallphosphanen **14** deprotonieren, die in Ausbeuten von bis zu 90% isolierbar sind.

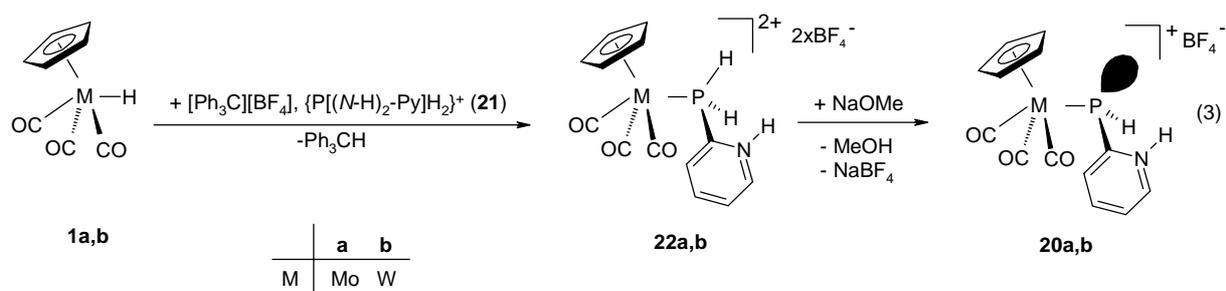


3	a	d	e	f	g	i
M	Mo	Mo	W	Mo	W	W
o-	Me	H	H	H	H	H
R	<i>t</i> -Bu	<i>o</i> -Tol	<i>o</i> -Tol	Mes	Mes	C_6H_4F

14	a	b	c	d	e	f
M	Mo	Mo	W	Mo	W	W
o-	Me	H	H	H	H	H
R	<i>t</i> -Bu	<i>o</i> -Tol	<i>o</i> -Tol	Mes	Mes	C_6H_4F

Studien bezüglich der thermischen Stabilität von **14e** belegen die Zersetzung zum komplexen Wolframhydrid und Dimesityldiphosphan $H(Mes)P-P(Mes)H$. Mit Wasser reagiert **14e** unter M-P-Bindungsspaltung zum Mesitylphosphanoxid $H_2(Mes)P(O)$ (**17**).

Reaktion der Metallhydride **1a,b** mit Trityliumtetrafluoroborat und Pyridylphosphan führt direkt zu den Metallo-pyridiniumphosphanen **20a,b** aufgrund von P->N-Protonenverschiebung. **20a,b** werden vorteilhafter unter Verwendung von Pyridyliumphosphan **21** und Deprotonierung der dikationischen Komplexe **22a,b** mit Natriummethanolat dargestellt.



1a,b

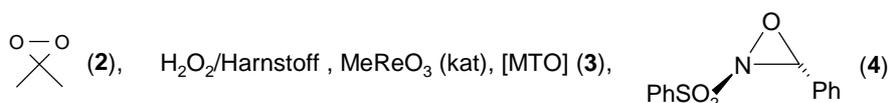
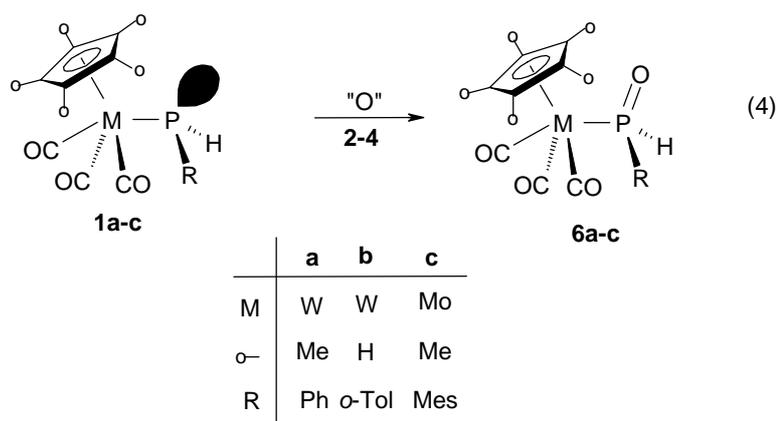
	a	b
M	Mo	W

22a,b

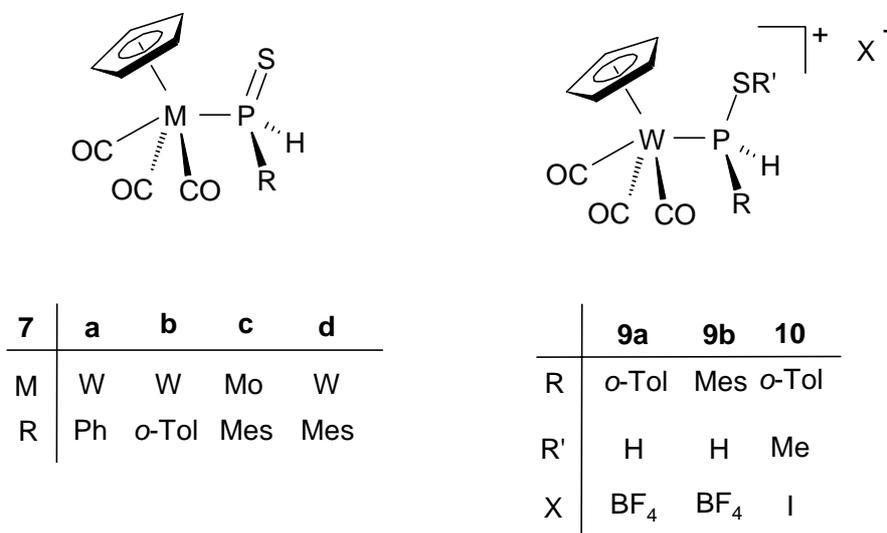
20a,b

Kapitel B Oxidation von sekundären Metallo-phosphanen des Molybdäns und Wolframs mit Chalkogenen

Die sekundären Metallo-phosphane **1a-c** erfahren bei Einwirkung von 1,1-Dimethyldioxiran, H_2O_2 /Harnstoff/ $MeReO_3$ oder *trans*-2-Phenylsulfonyl-3-phenyloxaziridin eine kontrollierte Überführung in die P-H-funktionellen Metallo-phosphanoxide **6a-c**.

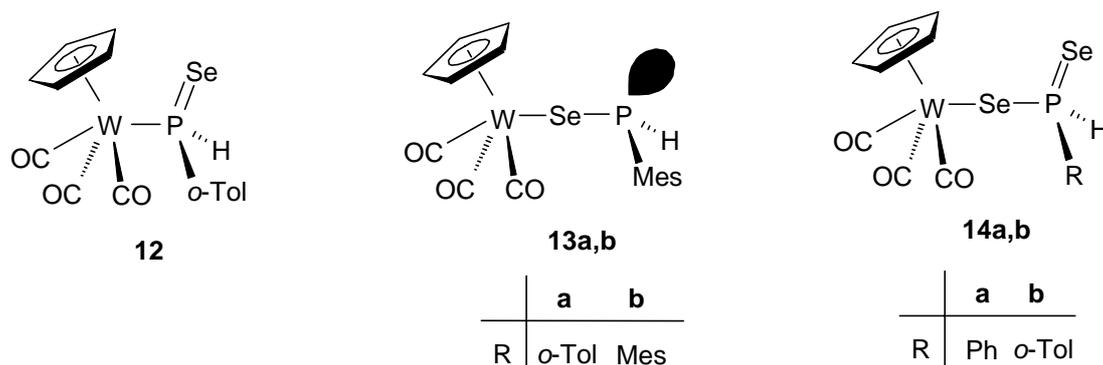


Die analogen Metallo-thiophosphorane **7a-d** sind durch Umsetzung der Metallo-phosphane $C_5H_5(OC)_3M-P(R)H$ ($M = Mo, W$; $R = Ph, o-Tol, Mes$) (**1b,d-f**) mit elementarem Schwefel zugänglich.



Protonierung mit HBF_4 ergibt die kationischen Mercaptophosphan-Komplexe **9a,b**, die Umsetzung mit Methyljodid den Thiomethylphosphan-Komplex **10**.

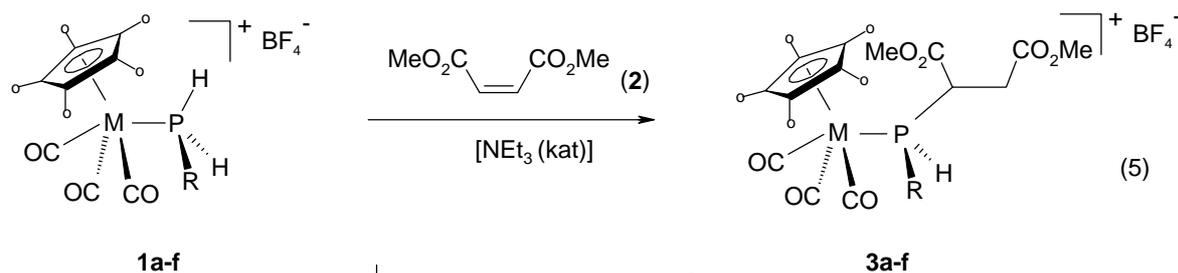
Die Oxidation mit Selen führt nur im Falle von $\text{C}_5\text{H}_5(\text{OC})_3\text{W-P}(o\text{-Tol})\text{H}$ (**1b**) zum erwarteten metallierten Selenophosphan **12** zusammen mit dem Umlagerungsprodukt **13a**. Beim Mesityl-Vertreter $\text{C}_5\text{H}_5(\text{OC})_3\text{W-P}(\text{Mes})\text{H}$ beobachtet man die ausschließliche Bildung des Se-Insertionsproduktes **13b**.



Der Einsatz von zwei Äquivalenten Selen ergibt die Wolframio-selenophosphinsäureester **14a,b**.

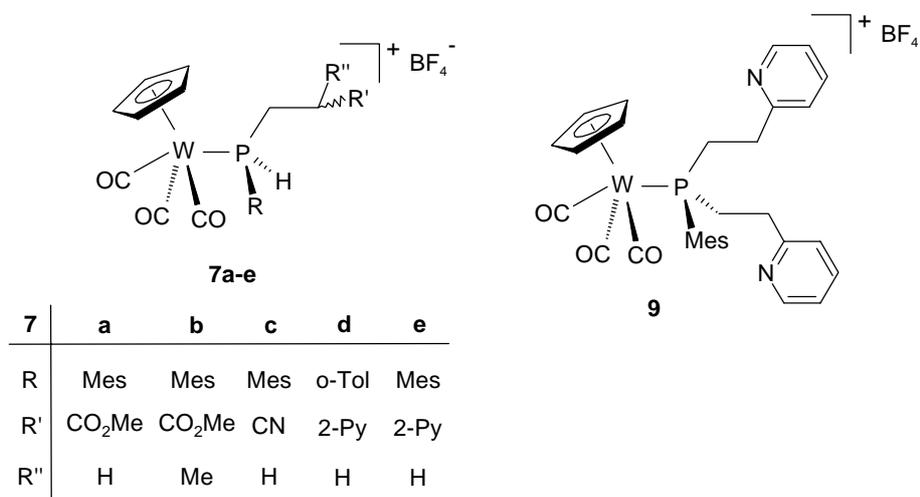
Kapitel C Insertion organischer Mehrfachbindungssysteme in die P-H-Funktion von Primärphosphan-Komplexen des Molybdäns und Wolframs

Die Primärphosphan-Molybdän- und Wolfram-Komplexe **1a-f** reagieren mit Maleinsäuredimethylester in Gegenwart katalytischer Mengen an Triethylamin unter Insertion in die P-H-Funktion zu den sekundären Succinylphosphan-Komplexen **3a-f**.



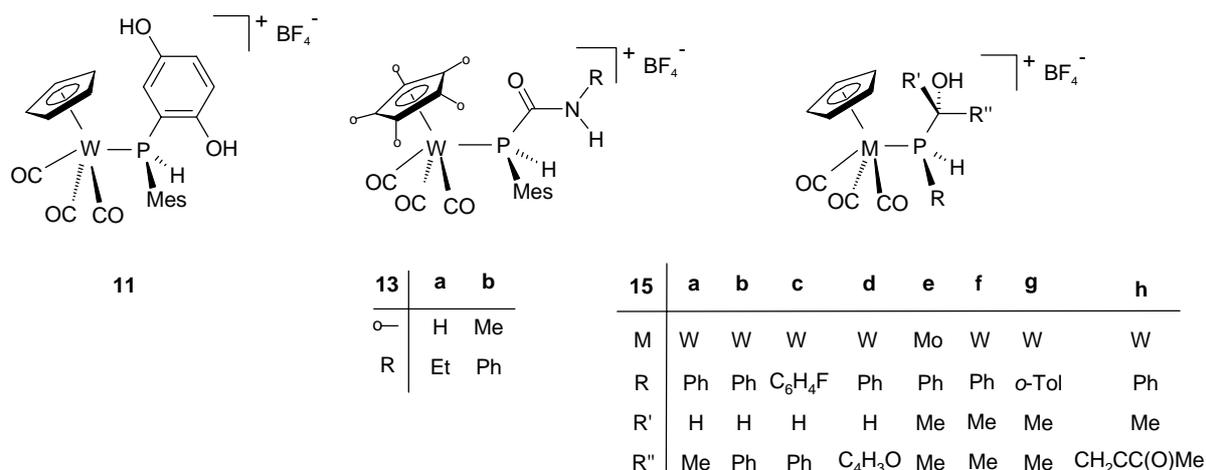
	a	b	c	d	e	f
M	Mo	W	W	W	Mo	W
o	H	H	H	H	Me	Me
R	Ph	Ph	o-Tol	Mes	Mes	Mes

Acrylsäuremethylester $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})\text{H}$, Methacrylsäuremethylester $\text{Me}(\text{H})\text{C}=\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})\text{H}$, Acrylnitril $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CN})\text{H}$ und 2-Vinylpyridin $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{Py})\text{H}$ reagieren in gleicher Weise zu den sekundären, β -funktionalisierten Alkyl(Aryl)phosphan-Komplexen. Beim Einsatz eines Überschusses an 2-Vinylpyridin erhält man **9** als das Zweifach-Insertionsprodukt.



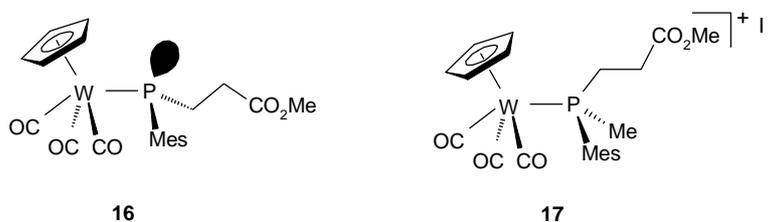
7	a	b	c	d	e
R	Mes	Mes	Mes	o-Tol	Mes
R'	CO_2Me	CO_2Me	CN	2-Py	2-Py
R''	H	Me	H	H	H

Die Umsetzung von $\{\text{C}_5\text{H}_5(\text{OC})_3\text{W}[\text{P}(\text{Mes})\text{H}_2]\}\text{BF}_4$ (**1d**) mit *p*-Benzochinon ergibt bei Triethylaminzusatz den 2,5-Bishydroxyarylphosphan-Komplex **11**. Der Einsatz von Isocyanaten führt analog zum Aufbau der sekundären Carbamoylphosphan-Komplexe **13a,b**.

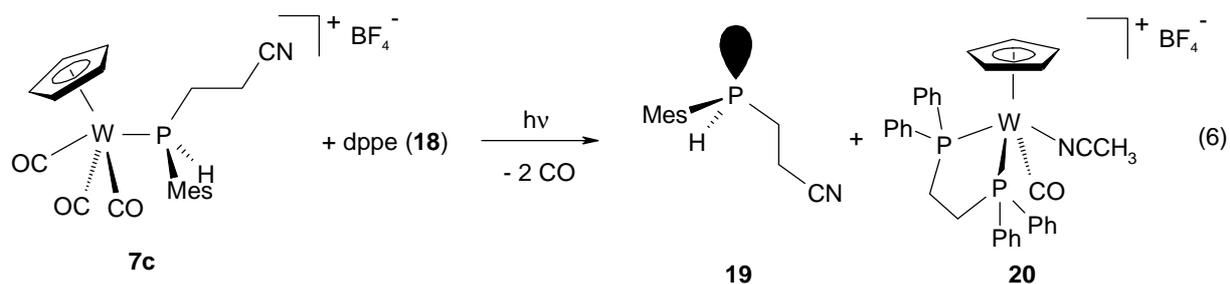


Molybdän- und Wolfram-Arylphosphan-Komplexe reagieren ohne Basenkatalyse mit Acetaldehyd, Benzaldehyd, Furfural, Aceton und Acetylaceton unter Ausbildung der Hydroxyalkylphosphan-Komplexe **15a-h**.

Die in den sekundären Phosphan-Komplexen noch vorhandene P-H-Funktion ist wie für **3d** demonstriert deprotonierbar, das so erzeugte Metallo-phosphan **16** lässt sich mit Methyljodid zu **17** quaternisieren.



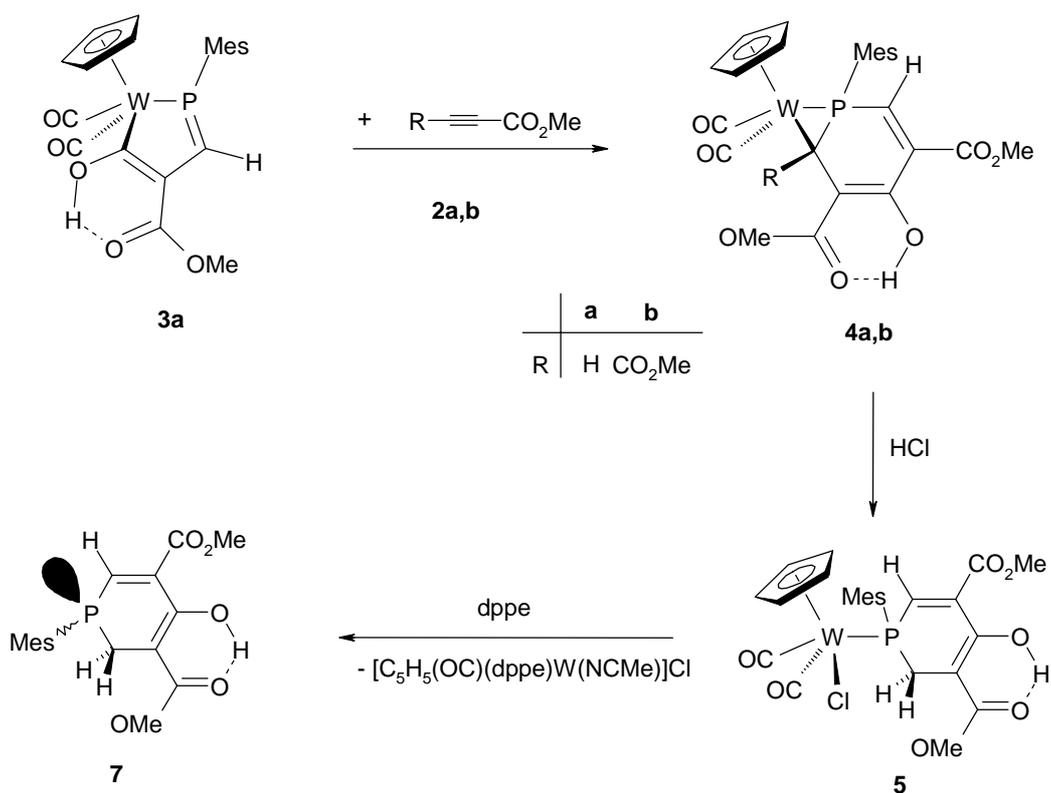
Eine Ablösung des funktionalisierten Phosphans **19** ist im Falle von $\{C_5H_5(OC)_3W\{P(Mes)[C(H)_2C(H)_2CN]H\}\}BF_4$ (**7c**) in Acetonitril bei Anwesenheit von dppe durch UV-Bestrahlung realisierbar, wobei das Metallfragment in Form des dppe-Acetonitril-Komplexes $\{C_5H_5(OC)(CH_3CN)[\eta^2-Ph_2P(CH_2)_2PPh_2]W$ **20** anfällt.



Kapitel D Cycloadditionsreaktionen des sekundären Wolframio-phosphans $C_5H_5(OC)_3W-P(Mes)H$ mit Alkinen

Die Umsetzung des sekundären Wolframio-phosphans $C_5H_5(OC)_3W-P(Mes)H$ mit einem Äquivalent Propiolsäuremethylester (**2a**) bzw. Acetylendicarbonsäure-dimethylester (**2b**) liefert *via* [3+2]-Cycloaddition und Verschiebung des P-gebundenen Wasserstoffs zum Kohlenmonoxid-Sauerstoff die Metallaphosphacyclopentadienole **3a,b**.

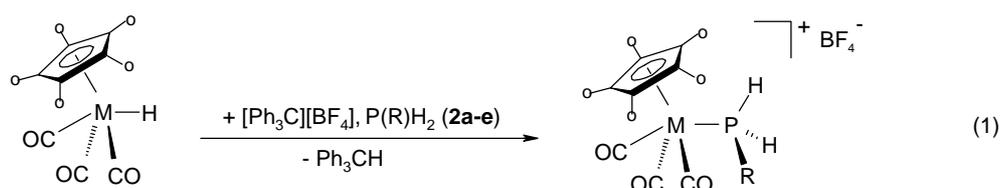
Setzt man **3a** mit einem weiteren Äquivalent des Alkins **2a,b** um, so erhält man infolge [4+2]-Cycloaddition und nachfolgender Umlagerung die Metallaphosphacyclopropane **4a,b**, die als Komplexe mit η^2 -koordinierten Phosphabenzol aufzufassen sind.



Behandlung von **4a** mit etherischer HCl-Lösung führt unter W-C-Bindungsspaltung zum Chlorowolfram-Phosphankomplex **5**, aus dem der cyclische Phosphordonor **7** photochemisch mit dppe in Acetonitril freigesetzt wird.

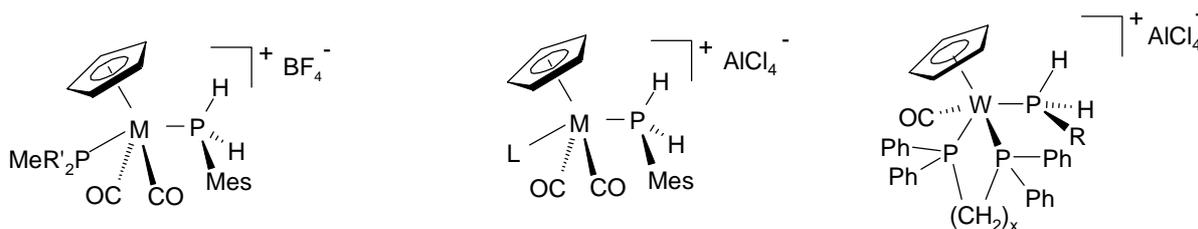
Chapter A Primary phosphine complexes of molybdenum and tungsten as well as the corresponding metallo-phosphines

Primary phosphine complexes of molybdenum and tungsten **3a-i** are accessible from the metal hydrides **1a-d** via hydride abstraction with tritylium tetrafluoroborate and addition of the primary phosphine.



1	a	b	c	d	2	a	b	c	d	e	3	a	b	c	d	e	f	g	h	i
M	Mo	W	Mo	W	R	<i>t</i> -Bu	Ph	<i>o</i> -Tol	Mes	C ₆ H ₄ F	M	Mo	Mo	W	Mo	W	Mo	W	W	W
<i>o</i> -	H	H	Me	Me							<i>o</i> -	Me	H	H	H	H	H	H	Me	H
											R	<i>t</i> -Bu	Ph	Ph	<i>o</i> -Tol	<i>o</i> -Tol	Mes	Mes	Mes	C ₆ H ₄ F

The trimethylphosphine and dimethyl(phenyl)phosphine derivatives **5a,b** can be generated analogously to eq. (1) starting with the corresponding metal hydrides C₅H₅(OC)₂(R₃P)M-H (**4a,b**).

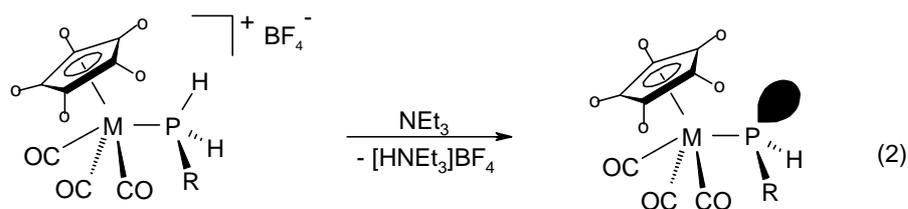


5	a	b	8	9a	9b	13	a	b	
M	Mo	W	M	W	W	Mo	x	1	2
R'	Ph	Me	L	CO	PMe ₃	P(<i>t</i> -Bu) ₂	R	C ₆ H ₄ F	Mes

An alternative route to the primary phosphine complexes is given by chloride abstraction from the chloro complexes C₅H₅(OC)₂(L)M-Cl (M = Mo, W; L = CO, PMe₃) (**6,7a,b**) with AlCl₃ followed by coordination of mesitylphosphine to give **8,9a,b**. In an analogous manner the corresponding dppm- and dppe- substituted primary

phosphine-tungsten complexes **13a,b** can be generated starting with $C_5H_5(OC)(L_2)W-Cl$ ($L_2 = dppe, dpmm$) (**11a,b**) and mesitylphosphine or *para*-fluorophenylphosphine.

The primary phosphine complexes **3** can be deprotonated with triethylamine to the corresponding metallo-phosphines **14** in yields up to 90%.

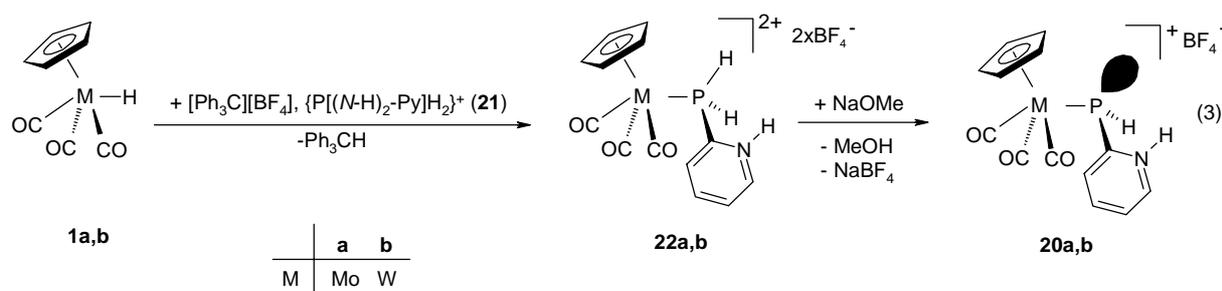


3	a	d	e	f	g	i
M	Mo	Mo	W	Mo	W	W
o-	Me	H	H	H	H	H
R	<i>t</i> -Bu	<i>o</i> -Tol	<i>o</i> -Tol	Mes	Mes	C_6H_4F

14	a	b	c	d	e	f
M	Mo	Mo	W	Mo	W	W
o-	Me	H	H	H	H	H
R	<i>t</i> -Bu	<i>o</i> -Tol	<i>o</i> -Tol	Mes	Mes	C_6H_4F

Studies concerning the thermal stability of **14e** prove that the metallo-phosphine decomposes to the metal hydride $C_5H_5(OC)_3W-H$ and dimesityldiphosphine $H(Mes)P-P(Mes)H$. **14e** reacts with water *via* M-P bond cleavage and formation of $H_2(Mes)P(O)$ (**17**).

Reaction of the metal hydrides **1a,b** with tritylium tetrafluoroborate and pyridylphosphine directly generates the metallo-pyridiniumphosphines **20a,b** due to P->N proton shift. Formation of **20a,b** is most favorably achieved according to eq. (3) by using the pyridiniumphosphine **21** and deprotonation of the dicationic complexes **22a,b** with NaOMe.

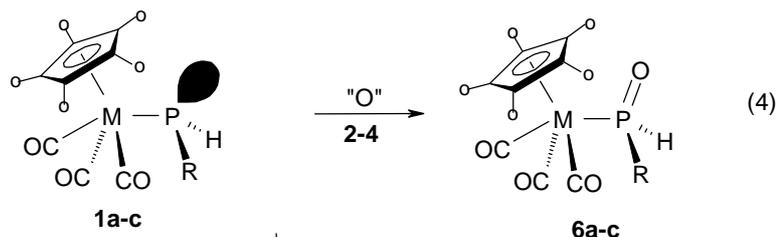
**1a,b**

	a	b
M	Mo	W

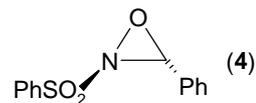
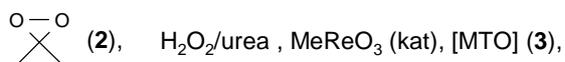
22a,b**20a,b**

Chapter B Oxidation of secondary metallo-phosphines of molybdenum and tungsten with chalcogens

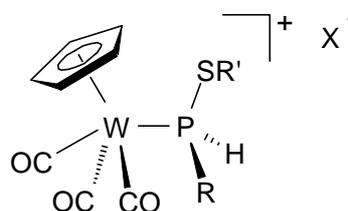
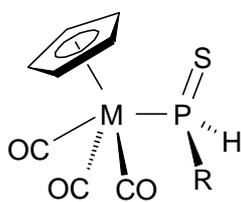
The secondary metallo-phosphines **1a-c** are oxidized with 1,1-dimethyldioxirane, H_2O_2 /urea/ MeReO_3 (cat.) or *trans*-2-phenylsulfonyl-3-phenyloxaziridine, respectively, to give the P-H-functionalized metallo-oxyphosphoranes **6a-c**.



	a	b	c
M	W	W	Mo
o	Me	H	Me
R	Ph	<i>o</i> -Tol	Mes



The analogous metallo-thiophosphoranes **7a-d** are generated by addition of elemental sulfur to the metallo-phosphines $\text{C}_5\text{H}_5(\text{OC})_3\text{M-P}(\text{R})\text{H}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{R} = \text{Ph}, \text{o-Tol}, \text{Mes}$) (**1b,d-f**).

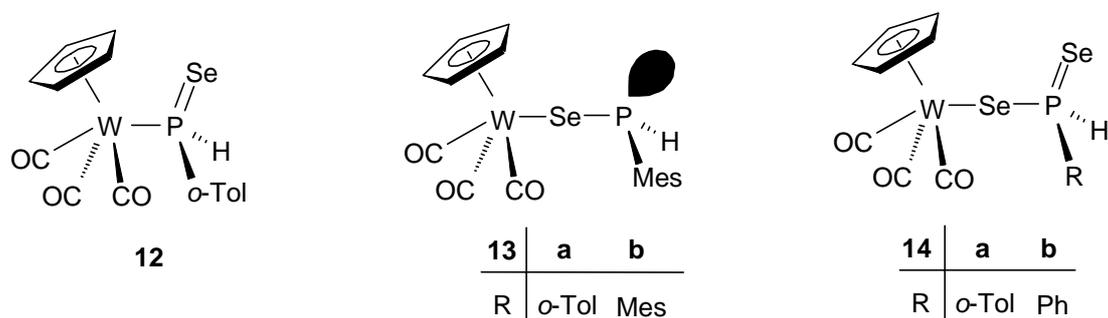


7	a	b	c	d
M	W	W	Mo	W
R	Ph	<i>o</i> -Tol	Mes	Mes

	9a	9b	10
R	<i>o</i> -Tol	Mes	<i>o</i> -Tol
R'	H	H	Me
X	BF_4	BF_4	I

Reaction with HBF_4 or MeI yields the cationic mercapto- or thiomethylphosphine complexes **9a,b,10**.

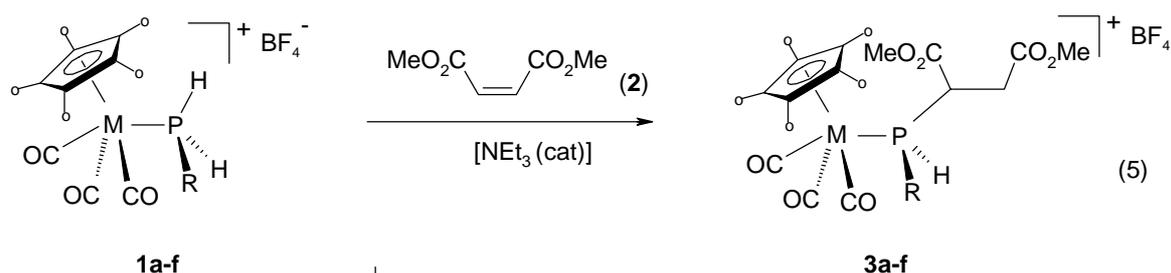
The oxidation with elemental selenium yields the corresponding metallo-selenophosphorane only in the case of $\text{C}_5\text{H}_5(\text{OC})_3\text{W-P}(o\text{-Tol})\text{H}$ (**1b**) together with the isomeric selenophosphinyl-tungsten complex **13a**. In the case of the tungsten mesitylphosphine $\text{C}_5\text{H}_5(\text{OC})_3\text{W-P}(\text{Mes})\text{H}$ (**1d**) the formation of **13b**, the product of Se-insertion into the W-P bond is exclusively observed.



The use of two equivalents of selenium yields the tungsten-selenophosphine acid esters **14a,b**.

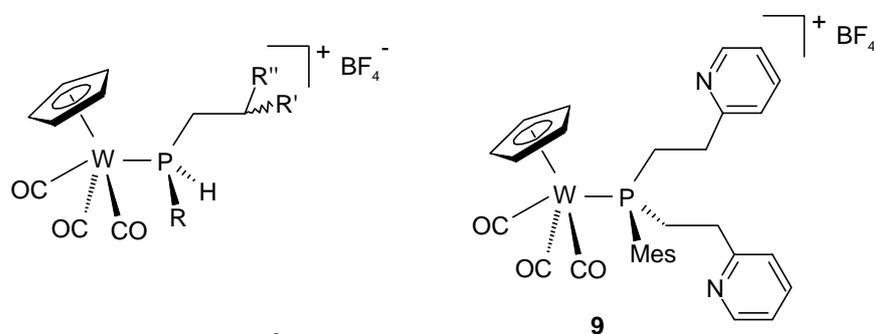
Chapter C Insertion of organic multiple bond systems into the P-H-bond of primary phosphine complexes of molybdenum and tungsten

The primary phosphine molybdenum and tungsten complexes **1a-f** react with dimethyl maleinic acid ester in the presence of catalytic amounts of triethylamine *via* insertion of the alkene into the P-H-function to give the secondary succinylphosphine complexes **3a-f**.



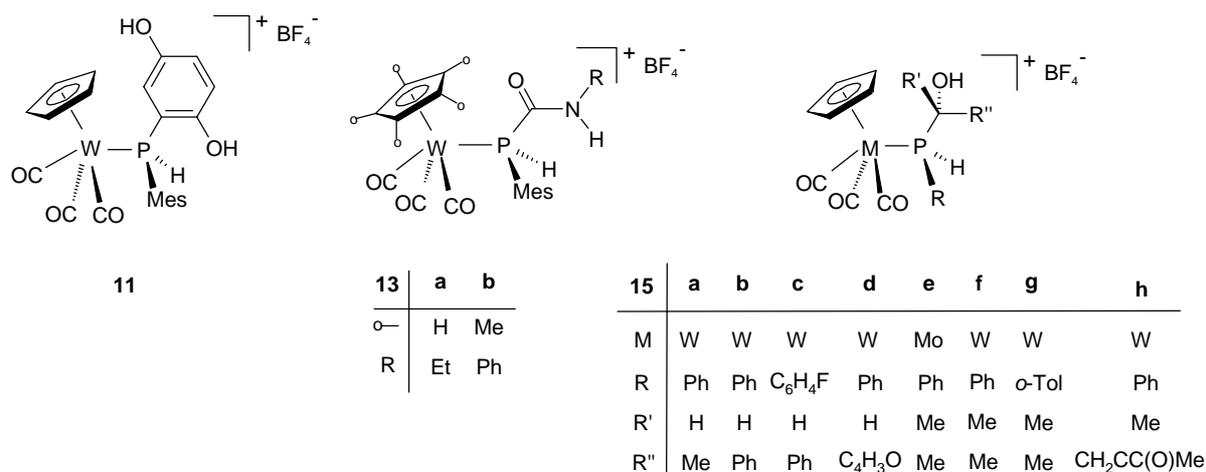
	a	b	c	d	e	f
M	Mo	W	W	W	Mo	W
o	H	H	H	H	Me	Me
R	Ph	Ph	o-Tol	Mes	Mes	Mes

Methyl acrylic acid ester $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})\text{H}$, methyl methacrylate acid ester $\text{Me}(\text{H})\text{C}=\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})\text{H}$, acrylonitrile $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CN})\text{H}$ and 2-vinylpyridine $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{Py})\text{H}$ react in the same manner to give the secondary β -functionalized alkyl/arylphosphine complexes. The use of an excess of 2-vinylpyridine yields the double insertion product **9**.



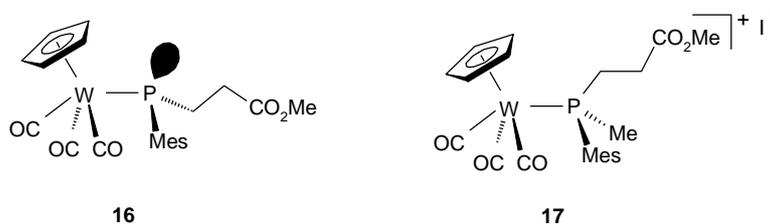
7	a	b	c	d	e
R	Mes	Mes	Mes	o-Tol	Mes
R'	CO_2Me	CO_2Me	CN	2-Py	2-Py
R''	H	Me	H	H	H

The base catalyzed reaction of $\{\text{C}_5\text{H}_5(\text{OC})_3\text{W}[\text{P}(\text{Mes})\text{H}_2]\}\text{BF}_4$ (**1d**) with *p*-benzoquinone gives the 2,5-bis(hydroxy)arylphosphine complex **11**. The use of isocyanates leads to the formation of the secondary carbamoylphosphine complexes **13a,b**.

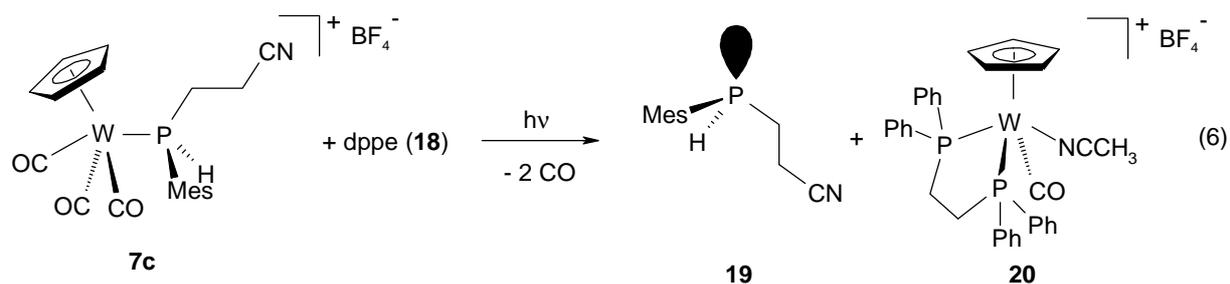


Arylphosphine molybdenum and tungsten complexes react with acetaldehyde, benzaldehyde, furfural, acetone and acetylacetone with formation of the hydroxyalkylphosphine complexes **15a-h**.

The remaining P-H bond in the secondary phosphine complexes can be deprotonated as has been demonstrated for **7**. The formed metallo-phosphine **16** is quaternized with methyl iodide to give **17**.



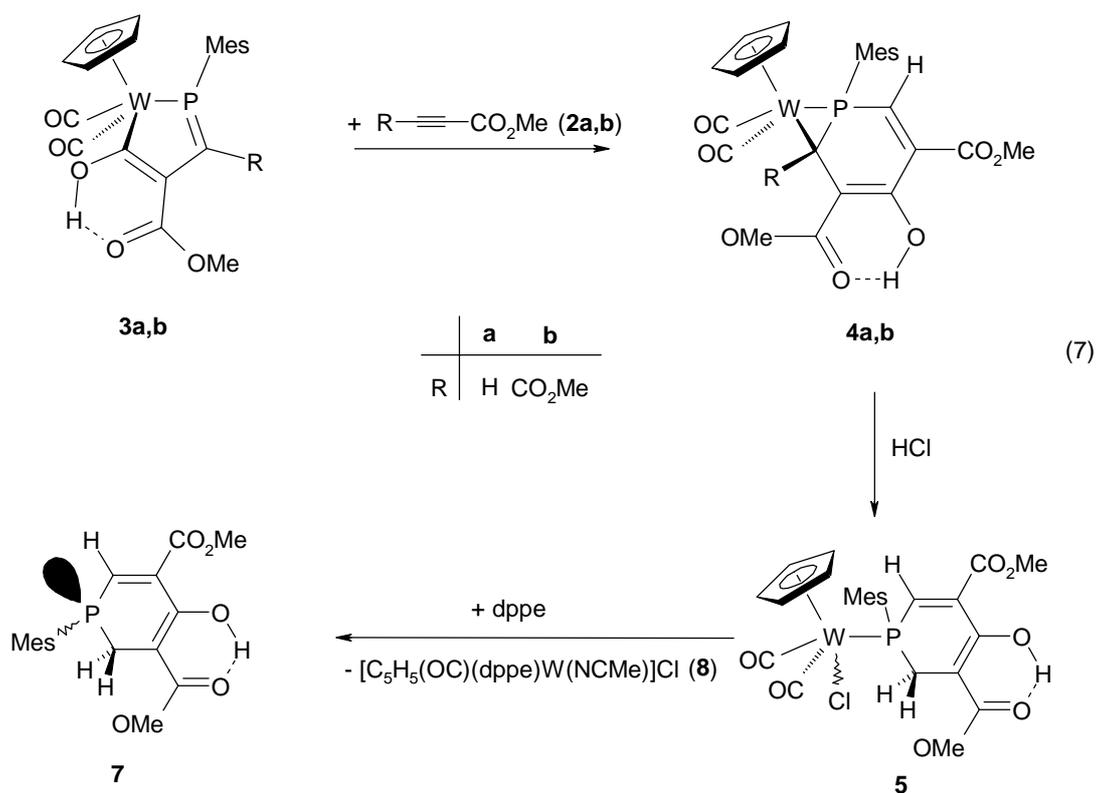
The isolation of the functionalized phosphine is achieved in the case of **19** according to eq. (6) *via* irradiation with UV light in the presence of dppe and acetonitrile. The metal fragment is isolated as the dppe-acetonitrile tungsten complex **20**.



Chapter D Cycloaddition of the secondary metallo-phosphine $C_5H_5(OC)_3W-P(Mes)H$ with alkynes

The reaction of the metallo-phosphine $C_5H_5(OC)_3W-P(Mes)H$ with one equivalent of methyl propiolic acid ester **2a** or dimethyl acetylene carboxylate **2b** yields the metalla-phosphacyclopentadienols **3a,b** via [3+2]-cycloaddition.

Addition of a second equivalent of the alkynes **2a,b** gives only in the case of **3a** the metalla-phosphacyclopropanes **4a,b** via a [4+2]-cycloaddition followed by a rearrangement involving cleavage and formation of a W-C-bond. **4a,b** can be interpreted as η^2 -phosphabenzene complexes.



Treatment of **4a** with HCl leads to the opening of the W-C bond to give the chloro cyclophosphahexadiene tungsten complex **5**. The cyclic phosphine ligand **7** can be set free by a photoreaction of **5** in acetonitrile in the presence of dppe.

Anhang

1. Elementaranalysen

Die C-, H-, N- und S-Analysen wurden im mikrochemischen Laboratorium des Instituts für Anorganische Chemie der Universität Würzburg durchgeführt.

2. NMR-Spektren

Die ^1H -NMR-, ^{31}P -NMR, ^{27}Al -NMR- und die ^{77}Se -NMR-Spektren wurden an einem Gerät des Typs Jeol Lambda 300, die ^{13}C -NMR-Spektren auf einem Jeol Lambda 300 (in den spektroskopischen Daten durch eine Messfrequenz von 75.5 MHz gekennzeichnet) oder einem Bruker AMX 400 (FT) (in den spektroskopischen Daten durch eine Messfrequenz von 100.6 MHz gekennzeichnet) und die ^{19}F -NMR-Spektren auf einem Bruker AMX 400 (FT) aufgenommen. Die in den spektroskopischen Daten auf das verwendete Lösungsmittel folgende Frequenz gibt die jeweils zur Anwendung gekommene Betriebsfrequenz an, die Spektren wurden, sofern nicht anders vermerkt, bei 293 K vermessen.

Die Substanzen wurden als 1-10%ige Lösungen in den jeweils angegebenen Lösungsmitteln vermessen, die chemische Verschiebung ist als δ -Wert in ppm angegeben. Negative Werte geben die Lage bei höheren Feldstärken relativ zum Standard an (^1H -NMR: Restprotonensignale des Lösungsmittels relativ zu TMS; ^{13}C -NMR: Lösungsmittelsignale relativ zu TMS; ^{31}P -NMR: 85%ige H_3PO_4 als externer Standard; ^{27}Al -NMR: $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ als externer Standard; ^{77}Se -NMR: Me_2Se als externer Standard; ^{19}F -NMR: CFCl_3 als externer Standard). Die Kopplungskonstanten sind in Hertz angegeben. Für die Beschreibung der Signale wurden folgende Abkürzungen verwendet: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multiplett, br = verbreitert.

3. IR-Spektren

Die Infrarotspektren wurden an einem Gitterspektrometer Perkin-Elmer, Modell 283 und Perkin Elmer (FT) aufgenommen. Die Substanzen wurden als Lösungen in

NaCl-Küvetten mit einer Schichtdicke von 0.1 mm unter Anwendung der Kompensationsmethode relativ zur Polystyrolbande bei 1601.4 cm^{-1} vermessen. Die Intensitäten der Banden wurden durch folgende Abkürzungen indiziert: w = weak, m = medium, s = strong, vs = very strong.

4. Schmelzpunkte

Die Bestimmung der Schmelzpunkte erfolgte durch Differentialthermoanalyse mit einem DuPont thermo Analyzer und einer DSC-Zelle am Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg.

5. Röntgenstrukturanalysen

Die Röntgenstrukturanalysen wurden freundlicherweise von Dr. M. Nieger am Institut für Anorganische Chemie der Universität Bonn und Dipl.-Chem. D. Schumacher am Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg angefertigt.

6. Danksagung

Dank gebührt Prof. Malisch einerseits für die große Freiheit, die er mir bei der Bearbeitung dieses Themengebietes einräumte, aber auch für das fabelhafte Klima im Arbeitskreis, das erst durch seine entspannte Art möglich ist.

Maßgeblichen Anteil an besagtem Arbeitsklima hatte auch mein langjähriger Laborkollege Marco „hohmann“ Hofmann, der mir nicht nur immer zuhörte, wenn ich ob der schweren Arbeit jammern mußte, sondern auch immer für jeden Unsinn, vor allem aber Basketball, zu haben war. Leider viel zu kurz war die Zeit mit meinem zweiten Laborkollegen, Holger Bera inkl. Familie, aber wenn er früher in unseren Arbeitskreis gekommen wäre, würden wir sicherlich noch in 20 Jahren Kaffee trinken und „Späßle“ machen. Ungeschlagen in Sachen Chemikerwitzen bleibt jedoch Bernd „BK-hobb-auf-wir-fahrn-hemm“ Klüpfel, der mir nicht nur seit Studienbeginn „Sprüch´ aufs Auge drüggd“, sondern sich auch immer die Zeit nahm, spektroskopische Probleme zu diskutieren - hup ab! Unvergessen bleibt auch ein Matthias „MV“ Vögler, der bewiesen hat, daß stille Wasser tief und weniger stille gefährlich für Kniee sind, mir aber immer hilfreich zur Seite stand, wenn Hochprozentiges im Spiel

war. Und was wäre der AK ohne Heinrich „Novize“ Jehle, der trotz aller Katastrophen, die er erlebte, für jede Blödelei allzeit bereit war? Dirk „Schwarm aller Mädels“ Schumacher möchte ich für die musikalische Untermalung der Laborarbeit und die Messung der Strukturen danken. Zwei „Ehemaligen“ gilt weiterhin mein größter Dank, meinem großen Lehrmeister Bernd „Darf-ich-Spülen“ Schmiedeskamp, und wirklich zu guter letzt Markku „Ich-bin-so-entspannt-daß-ich-fast-davonfließe“ Lager, mit dem ich einen ganzen Sommer lang eine Blödsackkonferenz nach der anderen abhalten durfte.

Bedanken möchte ich mich auch bei meinen F-Praktikanten Marta, Michael und Manuela, und Rolf „Rudi Ratlos“ danke ich, daß er zwischen dem Email-Checken und Surfen auch mal Zeit gefunden hat, die ganzen Verbindungen heranzukochen.

Niemals wäre ich jedoch überhaupt so weit gekommen, wenn meine Eltern mich nicht immer unterstützt hätten, egal ob finanziell oder rein mental - Danke!

Und der Grund, dies alles schnell hinter mich zu bringen, war auch jeden Tag für mich da, um alles Ärgerliche zu vergessen und zu verdauen - Danke, Melanie!

Lebenslauf

Name	Mihael Boras	
Geburtsdatum	15. November 1973	
Geburtsort	Bad Mergentheim	
Familienstand	ledig	
Eltern	Anto Boras Katica Boras, geb. Vilić	
Schulbildung	1980-1984	Besuch der Grundschule/Stadtmitte in Bad Mergentheim
	1985-1993	Besuch des Deutschorden-Gymnasiums in Bad Mergentheim
Studium	Okt. 1993	Immatrikulation an der Bayerischen Julius-Maximilians-Universität Würzburg für das Fach Chemie/Diplom
	Okt. 1995	Diplom-Vorprüfung
	Nov. 1997	Diplom-Hauptprüfung
	Jan. 1998-	Anfertigung der Diplomarbeit unter Anleitung von
	Sept. 1998	Prof. Dr. W. Malisch am Institut für Anorganische Chemie mit dem Titel „Metall-assistierte Synthese neuartiger Phosphanliganden ausgehend von Halbsandwichkomplexen des Molybdäns und Wolframs“
	Nov. 1998-	Anfertigung der Dissertation im Arbeitskreis von
	März 2002	Prof. Dr. W. Malisch
	Jan. 1998-	Wissenschaftliche Hilfskraft an der Universität
	Dez. 1998	Würzburg
Berufstätigkeit	Jan. 1999-	Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Universität
	Juni 2001	Würzburg
	Aug. 2001-	Produktmanagement Dr. Wolman GmbH, Sinzheim

Erklärung

Hiermit erkläre ich ehrenwörtlich, daß ich die Dissertation „Primär-Phosphankomplexe und sekundäre Metallo-phosphane des Molybdäns und Wolframs – Synthese und Kopplungsreaktionen“ selbständig angefertigt und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Ich erkläre außerdem, daß diese Dissertation weder in gleicher noch in anderer Form bereits in einem anderen Prüfungsverfahren vorgelegen hat.

Ich habe früher außer den mit dem Zulassungsgesuch urkundlich vorgelegten Graden keine weiteren akademischen Grade erworben oder zu erwerben versucht.

Würzburg, den 26.02.2002

(Mihael Boras)

