

RÖNTGENSTRUKTURUNTERSUCHUNGEN
AN KOORDINATIONS- UND MOLEKÜLVERBINDUNGEN
DER SCHWEREREN HAUPTGRUPPENELEMENTE

Diplomarbeit

vorgelegt von

Frank Ruthe

angefertigt am
Institut für Anorganische und
Analytische Chemie
der
Technischen Universität Braunschweig

Referent: Prof. Dr. Peter. G. Jones

Koreferent: Prof. Dr. Wolf-Walther du Mont

Die vorliegende Arbeit wurde
unter der Leitung von
Herrn Prof. Dr. Peter G. Jones
in der Zeit von
Dezember 1995 bis August 1996
angefertigt.

Ich danke Herrn Prof. Dr. Peter G. Jones für seine Hilfsbereitschaft und Unterstützung bei theoretischen und praktischen Problemen, seine Geduld und seinen unvergleichlichen Humor.

Für das hervorragende und angenehme Arbeitsklima und die stete Hilfsbereitschaft danke ich den Mitgliedern (auch den assoziierten) der Arbeitskreise Jones und du Mont, sowie und insbesondere Herrn Dr. Carsten Thöne, Herrn Dipl. Chem. Jörg Jeske, Frau Ina Dix und Herrn Andreas Weinkauff für zusätzliche Hilfe in theoretischen und praktischen Fragen.

Frau Dipl. Chem. Annette Ostrowski, Herrn Dipl. Chem. Hendrik Wilkens, Herrn Dr. Rainer Streubel, Herrn Dipl. Chem. Markus Hobbold, Herrn Dipl. Chem. Christian Druckenbrodt, Herrn Dipl. Chem. Sebastian Vollbrecht und Herrn Dipl. Chem. Udo Rohde danke ich für die vertrauensvolle Überlassung ihrer Kristalle.

Herrn Prof. Dr. W.-W. du Mont danke ich für sein Vertrauen, interessante Gespräche und Anregungen.

Besonderer Dank gilt meinen Eltern, die mir das Studium ermöglicht und mich jederzeit unterstützt haben.

INHALTSVERZEICHNIS

1. EINLEITUNG	1
2. KRISTALLOGRAPHISCHER TEIL	4
2.1 Grundlagen	5
2.2 Kristallzüchtung und -auswahl	8
2.3 Datensammlung	11
2.4 Absorptionskorrektur	14
2.5 Datenreduktion	16
2.6 Strukturlösung	18
2.7 Strukturverfeinerung	27
2.8 Sonderthemen	31
3. EXPERIMENTELLER TEIL	34
3.1 Experimentelle Methoden	35
3.2 Strukturlösung und -verfeinerung	36
4. STRUKTURCHEMISCHER TEIL	37
4.1 Einleitung	38
4.2 Kristallstrukturen von metallkoordinierten Dreiring-Heterocyclen des Phosphors: 1 <i>H</i> -Phosphiren- und 2 <i>H</i> -Azaphosphiren-Komplexe	39
4.2.1 Die Kristallstruktur von P-[1-Bis(trimethylsilyl)methyl-2-carboxy- ethyl-3-phenyl-1 <i>H</i> -phosphiren]pentacarbonylwolfram(0) (1)	41
4.2.2 Die Kristallstruktur von P-[1-Bis(trimethylsilyl)methyl-2-ethoxy- 3-trimethylsilyl-1 <i>H</i> -phosphiren]pentacarbonylwolfram(0) (2)	48
4.2.3 Die Kristallstruktur von P-[1-Bis(trimethylsilyl)methyl-2-ethoxy- 2-(tri-tert.-butyl)stannyl-1 <i>H</i> -phosphiren]pentacarbonylwolfram(0) (3)	53
4.2.4 Die Kristallstruktur von P-[3-phenyl-2-Bis(trimethylsilyl)methyl- 2 <i>H</i> -azaphosphiren]pentacarbonylchrom(0) (4)	61
4.3 Kristallstrukturen von Phosphanyl-substituierten Alkyl(amino)- und Alkyl(alkoxy)carben-Komplexen der Chromtriade	67
4.3.1 Die Kristallstruktur von Pentacarbonyl[<i>N</i> -[bis(diisopropylamino)- phosphanyl]amino(phenyl)carben]chrom(0) (5)	69
4.3.2 Die Kristallstruktur von Pentacarbonyl[<i>N</i> -[bis(diisopropylamino)- phosphanyl]amino(methyl)carben]molybdän(0) (6)	75
4.3.3 Die Kristallstruktur von Triphenylphosphin-tetracarbonyl[ethoxy- ([bis(diisopropylamino)phosphanyl]methyl)carben]wolfram(0) (7)	80
4.3.4 Die Kristallstruktur von <i>N,N'</i> -Bis[amino(4-chlorphenyl)carben]penta- carbonylwolfram(0)]pentamethylcyclopentadienylphosphan (8)	87

4.4 Kristallstrukturen von 1,3-Diphospha-2,4-digermetanen	93
4.4.1 Die Kristallstruktur von 2,4-Dichlor-1,1,3,3-tetra-tert.-butyl- 1,3-Diphospha-2,4-digermetan (9)	95
4.4.2 Die Kristallstruktur von 2,4-Bis(di-iso-propylphosphano)- 1,1,3,3-tetra-iso-propyl-1,3-Diphospha-2,4-digermetan (10)	100
4.5 Kristallstrukturen von tetravalentem Phosphor in fünfgliedrigen Heterocyclen: Phosphole und Phospholderivate	104
4.5.1 Die Kristallstruktur von 1-Hydroxy-1-oxo-2,2-dibromo- phosphindolin-3-one (11)	106
4.5.2 Die Kristallstruktur von P-[1-Bis(trimethylsilyl)methyl-3,4-dicarbon- säuredimethylester-5-phenyl-2 <i>H</i> -1,2-azaphosphol]pentacarbonyl- wolfram(0) (12)	113
4.5.3 Die Kristallstruktur von P-[1-Bis(trimethylsilyl)methyl-1,3-dihydro-3- phenyl-1,2-benzoxaphosphol]pentacarbonylwolfram(0) (13)	119
5. ZUSAMMENFASSUNG	125
6. LITERATURVERZEICHNIS	130
7. ANHANG	136
7.1 Verwendete Abkürzungen	137
7.2 Kristalldaten	138
7.3 Daten zur Messung, Strukturlösung und Verfeinerung	146
7.4 Atomkoordinaten der Nicht-Wasserstoffatome und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter	154

1. EINLEITUNG

Die direkte Beobachtung atomarer und interatomarer Bereiche ist heute durch moderne Geräte wie das Rastertunnel- oder Rasterkraftmikroskop, welche Auflösungen in dieser Größenordnung (100 bis 300 pm) liefern, möglich. Diese Methoden sind allerdings nach wie vor auf die Oberfläche oder zumindest die Peripherie von Festkörpern beschränkt. Das "Hineinsehen" in solche Festkörperstrukturen und die Analyse seiner Bauelemente kann durch Neutronenbeugungsexperimente oder mit Hilfe der *Röntgenstrukturanalyse*, welche auf einzigartige Weise die Eigenschaften einkristalliner Substanzen zu nutzen weiß, geschehen.

Einkristalle zeichnen sich durch eine makroskopische Form und Gestalt aus, die auf dem inneren Aufbau dieses Festkörpers beruht. Die ständige Wiederholung der kleinsten Baueinheit eines solchen Kristallsystems, der *Elementarzelle*, in alle drei Raumrichtungen führt zu einem dreidimensional geordneten *Kristallgitter*.

VON LAUE erkannte schon 1912, daß aufgrund dieser Eigenschaft Interferenz möglich sein sollte, wenn man Strahlung von entsprechender Wellenlänge auf ein Kristallgitter wirken läßt. Da Röntgenstrahlung eine Wellenlänge im Bereich der atomaren Abstände besitzt ($\lambda = 50$ bis 230 pm, z.B. MoK_α -Strahlung 71.073 pm), ist es tatsächlich möglich *Röntgenbeugung* an Einkristallen durchzuführen. Diese Wechselwirkung elektromagnetischer Strahlung mit dem Festkörper führt zu Reflexen gleicher Wellenlänge in unterschiedliche Raumrichtungen. Die Messung dieser Reflexe, d.h. die genaue Analyse ihrer Intensität und Raumrichtung, und die darauf folgende Entschlüsselung dieser Daten zur Festlegung der Atomanordnung innerhalb des Kristalls, ist Gegenstand der Röntgenstrukturanalyse.

Große Fortschritte auf dem Gebiet dieser Entschlüsselungsmethoden, der *Strukturlösung*, und im Bereich der Rechnertechnologie erlauben es heute, im hohen Maße automatisiert und nahezu im Routinebetrieb Messungen vorzunehmen und den teilweise immensen Rechenaufwand bei der Lösung einer Kristallstruktur innerhalb kürzester Zeit zu bewältigen, so daß das Ergebnis einer solchen Untersuchung oftmals schon nach wenigen Stunden zur Verfügung steht.

Die Röntgenstrukturanalyse stellt damit mittlerweile eines der wichtigsten Hilfsmittel in der Strukturaufklärung dar. Die steigende Zahl von Veröffentlichungen, die Röntgenstrukturen beinhalten, mag dies belegen. Man erhält als Ergebnis einer röntgenographischen Untersuchung ein meist sehr genaues Abbild der räumlichen Anordnung der kristallisierten Molekülspezies.

Diese Informationen umfassen neben sehr genauen Bindungslängen und- winkeln auch Angaben über die Konstitution und Konformation der Verbindung. Damit sind Aussagen über die exakte stöchiometrische Zusammensetzung, die Dichte und die Symmetrie von Baugruppen möglich, was unter Umständen sogar die Bestimmung der absoluten Konfiguration bei chiralen Verbindungen erlaubt. Mit Einschränkungen (siehe Kapitel 2.7) besteht darüberhinaus die Möglichkeit, dieses Verfahren als Analysemethode zur Charakterisierung unbekannter Verbindungen zu benutzen.

Zusammenfassend wird dem präparativ arbeitenden Chemiker mit dieser Methode neben den klassischen Verfahren (z.B. IR- oder Massenspektroskopie) ein Mittel in die Hand gegeben, daß wertvolle Hinweise auf Stabilität und Struktur, Reaktivität und Reaktionsmechanismus liefern kann.

In dieser Arbeit werden die Möglichkeiten dieser Methode exemplarisch an neuen Molekül- und Koordinationsverbindungen aus der anorganischen Synthesechemie aufgezeigt.

2. KRISTALLOGRAPHISCHER TEIL

2.1 Grundlagen [1-15]

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, beruht die Röntgenstrukturanalyse auf der Ausnutzung von Beugungserscheinungen am dreidimensionalen Kristallgitter.

Genauer betrachtet, handelt es sich um die Beugung monochromatischer Röntgenstrahlung an den Elektronenhüllen der im Kristall befindlichen Atome. Grundsätzlich kann dieser Effekt auch als teilweise Reflexion der einfallenden Strahlung an imaginären Netzebenenscharen innerhalb des Kristalls, ohne Änderung seiner Wellenlänge (*elastische Streuung*), beschrieben werden. Diese Netzebenen werden durch Angabe der MILLER-Indizes hkl gekennzeichnet und geben die Orientierung dieser Ebenen in Bezug auf die Elementarzelle an (siehe Abbildung 2.1.1). Das Auftreten eines Reflexes, d.h. eines Beugungsmaximums, ist nach LAUE an bestimmte, sehr anspruchsvolle, Bedingungen geknüpft, da in diesem Fall *konstruktive Interferenz* erfolgen muß. Dies beinhaltet neben einer Spiegelbedingung, d.h. der Einfallswinkel der Strahlung ist gleich dem Ausfallswinkel der gebeugten Welle, außerdem die Bedingung, daß alle austretenden Streuwellen, also auch die an allen parallelen Netzebenen erzeugten, die gleiche Phase besitzen sollen, dieser Winkel also einen ganz bestimmten Wert annehmen muß. Diese Vorgabe ist genau dann erfüllt, wenn der Gangunterschied der Wellen nach Reflexion an einer Netzebenenschar ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge ist. Die BRAGGSche Gleichung zeigt den Zusammenhang auf (siehe auch Abbildung 2.1.2):

$$2 d_{hkl} \sin \theta = n \lambda \quad (1)$$

mit d_{hkl} = senkrechter Abstand zwischen den Netzebenen der Netzebenschar hkl
 θ = Beugungswinkel
 n = Beugungsordnung
 λ = Wellenlänge der Strahlung

Die Intensität I_{hkl} eines solchen Reflexes hängt wiederum neben dem Beugungswinkel auch vom Streuvermögen und der Anordnung der Atome in der Elementarzelle ab, wobei deren spezifischer atomarer Streufaktor f (manchmal auch Atomformfaktor genannt) von der jeweiligen Atomsorte abhängt.

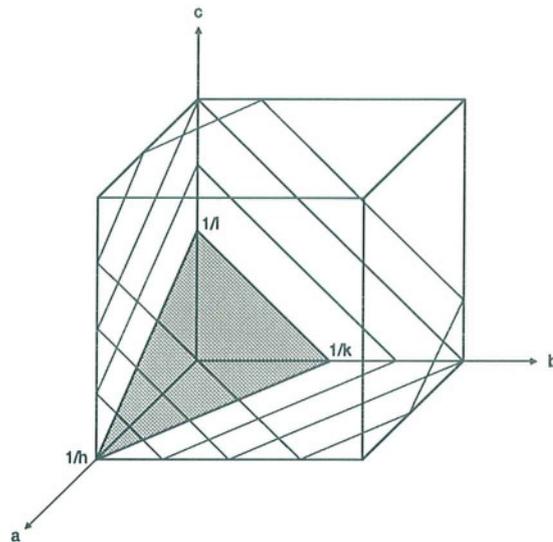


Abbildung 2.1.1 Zur Definition der MILLER-Indizes hkl

In erster Näherung, d.h. bei einem hypothetischen Winkel von $\theta = 0^\circ$, ist dieser Wert bei neutralen Atomen direkt proportional der Ordnungszahl. Mit größer werdenden Winkel 2θ , dem eigentlichen Beugungswinkel als Summe von Einfallswinkel und Ausfallswinkel (siehe Abbildung 2.1.2), nimmt die Streuamplitude der Atome für jeden Atomtyp in charakteristischer Weise ab.

Die Reflexintensität ist der Messung direkt zugänglich. Der Zusammenhang zwischen dieser Meßgröße und den Streufaktoren kann über folgenden Zusammenhang hergestellt werden:

$$|F_{hkl}|^2 = k I_{hkl} \quad (2)$$

mit F_{hkl} = Strukturfaktor
 I_{hkl} = Reflexintensität
 k = Proportionalitätskonstante

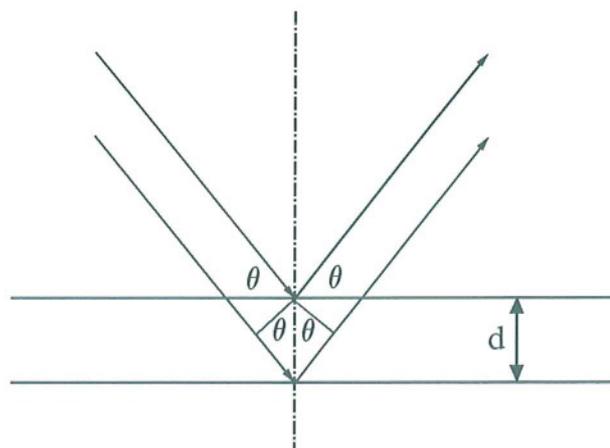


Abbildung 2.1.2 Zur Definition der BRAGGSchen Gleichung

F_{hkl} ist der Strukturfaktor, eine zentrale Beziehung in der Röntgenstrukturanalyse. Er ist eine komplexe vektorielle Größe und enthält die Summe der atomaren Streufaktoren, deren relative Position in der Elementarzelle und damit den Phasenwinkel ϕ der resultierenden Beugungswelle, welcher die Richtung des Vektors vorgibt:

$$F_{hkl} = \sum_i f_i e^{2\pi i (hx_i + ky_i + lz_i)} \quad (3a)$$

mit f_i = atomarer Streufaktor des i-ten Atoms in der Elementarzelle
 h, k und l = MILLER-Indizes der Netzebenenschar
 $hx_i + ky_i + lz_i$ = relative Position des i-ten Atoms in der Zelle

$$\phi_i = 2\pi (hx_i + ky_i + lz_i) \quad (3b)$$

mit ϕ_i = Phasenwinkel der Beugungswelle für das i-te Atom

Um nun die Position der Atome in der Zelle zu erhalten, d.h. die Struktur zu lösen, wird folgende Beziehung (eine Fourier-Transformation) eingeführt, die den Zusammenhang von Strukturfaktor und Elektronendichte, also den Orten, an denen sich Atome befinden, herstellt:

$$\rho(x,y,z) = \frac{1}{V_z} \sum_{hkl} F_{hkl} e^{-2\pi i (hx + ky + lz)} \quad (4)$$

mit $\rho(x,y,z)$ = Elektronendichte am Ort (x,y,z) in der Zelle
 V_z = Volumen der Elementarzelle

Somit zeigen die Gleichungen (2), (3) und (4) zwar prinzipiell einen Lösungsweg, aber es stehen leider nicht alle Daten zur Verfügung, da man zwar nach Gleichung (2) bei bekannter Proportionalitätskonstante k durch Bestimmen der Reflexintensität den *Betrag* der Strukturamplitude erhält, der für eine Lösung notwendige Phasenwinkel ϕ ist jedoch experimentell nicht - oder nur mit großem Aufwand - zugänglich. Dies als das *Phasenproblem* der Röntgenstrukturanalyse bekannte Phänomen kann durch die in Kapitel 2.6 vorgestellten Lösungsansätze behoben werden, denn durch entsprechenden Aufwand ist es möglich, diesen Parameter aus den erhaltenen Meßdaten zu eluieren.

2.2 Kristallzucht und -auswahl [1,16,17]

Die zur röntgenographischen Untersuchung benötigten Einkristalle sind auf recht unterschiedlichen Wegen darstellbar. Es gibt nach wie vor keine "Patentmethode" zur sauberen Kristallisation einer neuen Verbindung, so daß oftmals viele Versuche mit zum Teil sehr unbefriedigenden Ergebnissen nötig sind, um ein für eine neue Substanzklasse erfolgversprechendes Verfahren zu finden. Oftmals gelingt es nicht einmal, Verbindungen, die aufgrund ihrer Eckdaten (z.B. Metallcarbonylkoordinierte Verbindungen mit einer Molmasse von über 1000 g/mol)^[25] eigentlich leicht zur Kristallisation neigen sollten, zur Bildung von Einkristallen zu bewegen.

Im Folgenden werden einige recht häufig eingesetzte Methoden vorgestellt. Allen Methoden gemeinsam ist das Ziel, das Wachstum und damit die Qualität der Kristalle durch ein adäquates Verhältnis von Keimbildungsgeschwindigkeit, d.h. das Auftreten der Orte an denen die eigentliche Kristallbildung beginnt, zur Kristallwachstumsgeschwindigkeit einzustellen. Das Wachstum sollte danach wesentlich schneller vonstatten gehen als die Keimbildung. Die Verwendung neuer, sehr sauberer Gefäße kann bei der Kristallzucht helfen, da keine unerwünschten Verunreinigungen als Kristallisationskeime in Frage kommen können. Die *absolute* Wachstumsgeschwindigkeit sollte allerdings nicht zu hoch sein, da dies unter Umständen zu ungleichmäßigen, verwachsenen Kristallen führt, die für eine Messung nicht geeignet sind.

Sublimation

Die Sublimation stellt eigentlich eher eine "Notlösung" dar, da sie in den wenigsten Fällen zu wirklich brauchbaren Kristallen führt. Zum einen muß die Substanz natürlich überhaupt sublimierbar sein und zum anderen führt diese Technik häufig zu Zwillingskristallen, oder amorphen, zum Teil nur mikrokristallinen Überzügen auf dem Kühlfinger. Dennoch ist dies oftmals aufgrund extremer Löslichkeit der Verbindung in allen zur Verfügung stehenden Solventien oder aufgrund totaler Unlöslichkeit in den selbigen die einzige Möglichkeit.

Verdampfen des Lösungsmittels

Dies ist eine der am häufigsten verwendeten Methoden der Kristallzüchtung (zum Teil auch unfreiwillig, z.B. durch Verdampfen des Lösungsmittels in einem NMR-Röhrchen). Das Einengen der Lösung sollte nicht zu schnell geschehen, da hierdurch der Bildung polykristalliner Niederschläge und der Bildung von Zwillingkristallen Vorschub geleistet wird. Problematisch ist häufig die Krustenbildung an der Gefäßwand, die es schwierig macht, Einkristalle für die Messung zu isolieren.

Abkühlen einer gesättigten Lösung

Dies ist die klassische Methode der Kristallzüchtung. Die Umkristallisation einer Substanz erfolgt durch die Herstellung einer gesättigten Lösung, die danach möglichst langsam abgekühlt wird. Man kann eine Lösung in der Wärme bereiten und dann langsam auf Zimmertemperatur abkühlen lassen. Dies kann leicht zu Übersättigung führen, so daß eine plötzliche, zu schnelle Kristallisation einsetzt, was zu Verwachsungen und Einschluß an Mutterlauge führen kann. Eine andere Möglichkeit ist es, die bei Raumtemperatur gesättigte Lösung bei tiefen bis sehr tiefen Temperaturen zu lagern, was für eine extrem geringe Wachstumsgeschwindigkeit aber sehr gute Kristalle sorgen kann. Schwierigkeiten können auftreten, wenn die Substanz bei verschiedenen Temperaturen unterschiedliche Modifikationen annehmen kann und bei Erwärmung in der Mutterlauge gelöst wird. Bei dieser Methode ist gerade bei sehr tiefen Temperaturen auf den Festpunkt des Lösungsmittels zu achten!

Dampfdiffusion

Hierbei werden in einer geschlossenen Apparatur die Lösung der Substanz und ein geeignetes Fällungsmittel, durch einen Gasraum voneinander getrennt, untergebracht. Durch den Dampfraum diffundiert das Fällungsmittel in die Lösung und setzt hierdurch langsam die Löslichkeit der Verbindung herab. Der Dampfdruck des Fällungsmittels muß ersichtlicherweise unbedingt höher sein als der des Lösungsmittels. Das Anlegen eines leichten Unterdrucks kann die Diffusionsgeschwindigkeit erhöhen.

Flüssig-flüssig-Diffusion

Bei dieser Methode wird die Lösung der zu kristallisierenden Verbindung mit einem Fällungsmittel geringerer Dichte überschichtet. Die langsame Diffusion des Fällungsmittels in die Lösung bewirkt oft schon nach kurzer Zeit in der ehemaligen Grenzschicht die Ausbildung brauchbarer Einkristalle. Wie bei der Dampfdiffusion besteht auch hier die Schwierigkeit, geeignete Lösungsmittel mit entsprechenden Eigenschaften zu finden.

Ein Sonderfall der Flüssig-flüssig-Diffusion ist ein Verfahren, bei dem die Unlöslichkeit des Reaktionsproduktes schon bei der Darstellung genutzt wird. Sind die Reaktanden in einem Solvens löslich, das Produkt hingegen nicht, so kann es durch entsprechende Reaktionsführung, d.h. das möglichst langsame Ineinander-diffundieren der Reaktionspartner, an der Reaktionsgrenzschicht zur Ausbildung von geeigneten Kristallen kommen.

Die erhaltenen Einkristalle müssen, um für eine röntgenstrukturanalytische Untersuchung geeignet zu sein, einige Bedingungen erfüllen. Sie sollten klar sein, gleichmäßig geformt und keine größeren Einschlüsse, Risse oder Satelliten aufweisen. Unter dem Stereomikroskop betrachtet sollten sie bei Drehung polarisiertes Licht möglichst vollständig und gleichmäßig löschen; dies gilt selbstverständlich nur für Kristalle, die eine entsprechende optische Anisotropie aufweisen, einige hochsymmetrische Kristallsysteme zeigen demgemäß keine Auslöschung. Die Größe des Kristalls unterliegt durch den Durchmesser des primären Röntgenstrahls einer gewissen Obergrenze. Auch die Anwesenheit von einem oder mehreren Schweratomen im Molekül kann durch verstärkte Absorptionseffekte die Verwendung kleinerer Kristalle nahelegen; eventuell müssen sie auf eine adäquate Größe geschnitten werden. Die Untergrenze wird durch das Streuvermögen des Kristalls gesetzt.

2.3 Datensammlung [1-7,9-15]

Die Messung der Intensitätsdaten erfolgt heutzutage mit rechnergesteuerten *Vierkreis-Diffraktometern*. Zur mechanischen Realisierung dieses Gerätetyps haben sich zwei Bauformen durchgesetzt, die sogenannte *Kappa-Geometrie* (z.B. CAD4 der Firma Enraf-Nonius) und die sehr häufig anzutreffende *Eulerwiegen-Geometrie* (siehe Abbildung 2.3.1). Die letztere Bauform ermöglicht es, durch Drehung der drei Kreise χ , ϕ und ω den Kristall so zu orientieren, daß jede Netzebenenschar hkl in Reflexionsstellung gebracht werden kann. Auf dem vierten Kreis, dem θ -Kreis, kann in äquatorialer Ebene ein Detektor (Szintillationszähler) zur Messung der Reflexintensität bewegt werden. Die Bewegungsfreiheit um diese Kreise ist aus mechanischen Gründen begrenzt, so daß nicht jeder theoretisch mögliche Reflex vermessen werden kann.

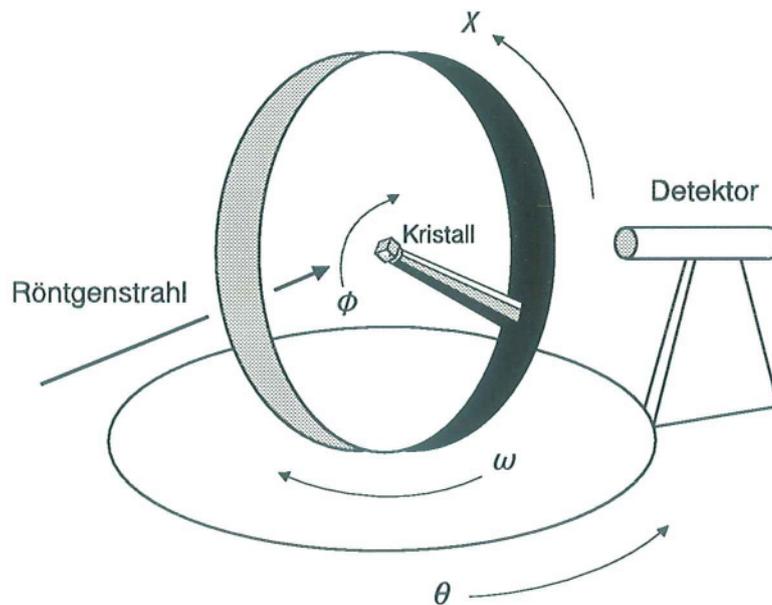


Abbildung 2.3.1 Vierkreis-Diffraktometer nach dem Prinzip der Eulerwiege

Der Kristall selbst befindet sich auf der Spitze eines Glasfadens, der Bestandteil des Goniometerkopfes ist. Die Befestigung kann zum Beispiel mit Hilfe eines Inertöles (perfluorierte Polyether) erfolgen, welches bei tiefen Temperaturen erstarrt. Der Kristall wird sodann durch entsprechende Justierung am Goniometerkopf in die optische Mitte der drei Diffraktometerkreise gebracht.

Der erste Schritt besteht in der Bestimmung einer Orientierungsmatrix und der Gitterkonstanten, d.h. der Eckparameter der Elementarzelle. Hierfür wird zunächst eine noch ungenaue Orientierungsmatrix bestimmt, die durch das Zentrieren von 12 bis 15 starken Reflexen erfolgt. Diese Reflexe werden aus einer Drehkristallaufnahme oder per Zufallssuche erhalten. Die Matrix beinhaltet grundsätzlich eine Rechenvorschrift, die das orthogonale, reale Koordinatensystem des Diffraktometers mit dem Achsensystem des Kristalls in Beziehung setzt. Darüber hinaus enthält sie in verschlüsselter Form die (vorläufige) Elementarzelle, welche durch eine Indizierung der zentrierten Reflexe bestimmt wird. Während oder nach der Zentrierung, je nach Diffraktometertyp und Steuerprogramm, dieser ersten Reflexe wird deren Profilform in Augenschein genommen. Sie sollten im Idealfall möglichst schmal sein, 0.5 bis 1°, bezogen auf ω , regelmäßig geformt, entsprechend einer Gaußkurve, und keine Asymmetrien, d.h. mehrere Maxima, Schultern oder unregelmäßige Untergründe, aufweisen. Sind diese Bedingungen erfüllt, schließt sich eine weitere Verfeinerung der vorläufigen Zelle und Orientierungsmatrix an. Hierzu werden in einer vorläufigen Datensammlung im höheren 2θ -Winkelbereich (z.B. 20 bis 23°) weitere intensive Reflexe gesucht und diese einschließlich ihrer Äquivalenten, zusammen ca. 50 Stück, zentriert. Einige Vierkreis-Diffraktometer (z.B. Siemens/Nicolet) und das entsprechende Steuerprogramm (Siemens XSCANS) führen eine Zentrierung dieser Reflexe inklusive einer Verfeinerung der Kristallposition durch. Geräte der Firma Stoe mit der Steuersoftware DIF4 realisieren bei dieser Datensammlung eine Doppelzentrierung, d.h. durch Abtasten der Reflexprofile bei positiven und negativen ω werden eventuelle Nullpunktsfehler minimiert. Nach Erhalt dieser Daten schließt sich eine Verfeinerung der Orientierungsmatrix und der Zellparameter nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate an.

Im Anschluß erfolgt die eigentliche Datensammlung. Hierbei wird der zur Strukturbestimmung notwendige unabhängige Datensatz inklusive eventuell notwendiger äquivalenter Reflexe gesammelt, wobei im allgemeinen ein bestimmter, durch die Lauesymmetrie des Kristallsystems vorgegebener Abschnitt einer um den Kristall gedachten Kugel (eigentlich: Segment der Ewald-Kugel im reziproken Raum) abgefahren wird. Desweiteren wird je nach Bauweise des Diffraktometers (mechanische Limitierung), verwendeter Röntgenstrahlung (Auflösungsvermögen) und Streukraft des Kristalls der untersuchende 2θ -Bereich festgelegt, typische Werte sind hier 6 bis 50° oder 6 bis 55°. Die eigentliche Abtastung der Reflexprofile kann auf unterschiedlichen Wegen erfolgen. Einige Systeme bevorzugen sogenannte ω -scans, bei denen der Detektor auf einer stationären vorherberechneten Position im θ -

Kreis bleibt, und der Kristall durch Drehung mit definierter Winkelgeschwindigkeit um ω bewegt wird, um die Netzebenen in Reflexionsstellung zu bringen. Prinzipiell erhält man so einen Schnitt durch das dreidimensionale Reflexprofil. Die zweite oftmals angewandte Methode, der ω/θ -scan, beinhaltet zusätzlich die Drehung der detektierenden Vorrichtung mit doppelter Winkelgeschwindigkeit auf dem θ -Kreis, wobei eine synchrone Bewegung zum ω -Kreis erreicht wird.

Das Profil eines gemessenen Reflexes ist unter anderem von seiner Lage im (reziproken) Raum und vom Beugungswinkel 2θ anhängig. Um die durchschnittliche Reflexbreite und damit die Messzeit pro Reflex (Scan-Geschwindigkeit) zu optimieren, wird ein sogenanntes *Profil-Lernen* durchgeführt. Hierbei wird durch die Abtastung von Reflexen bei verschiedenen Beugungswinkeln versucht, diese proportionale Abhängigkeit der Reflexbreite zu bestimmen. Das Profil-Lernen wird, je nach Hersteller des Diffraktometers, als eigener Schritt während der Kristallstrukturbestimmung durchgeführt oder ist integrierter Bestandteil eines anderen Messabschnittes (z.B. während der Zellverfeinerung). Neben der Breite des Reflexprofils ist auch die Reflexform einer Analyse unterworfen. Die aufgenommene Intensitätsverteilung wird mit einer theoretischen Idealform verglichen. Die Funktion, die dieses Idealprofil beschreibt, wird dabei durch Änderung ihrer Parameter an die erhaltene Intensitätsverteilung angepaßt, wodurch eine präzisere Bestimmung der Reflexintensität besonders bei schwachen Reflexen ermöglicht wird. Dieses *profile-fitting* kann, wieder herstellerepezifisch, während oder nach der eigentlichen Messung durchgeführt werden.

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, während der Datensammlung in regelmäßigen Abständen, z.B. nach einer gewissen Anzahl an gemessenen Reflexen oder nach Ablauf einer bestimmten Zeit, drei vorher festgelegte starke und gut verteilte *Checkreflexe* anzufahren und deren Intensität und Lage zu kontrollieren. Anhand dieses Vergleichs ist das Steuerprogramm in der Lage mögliche Bewegungen des Kristalls durch veränderte Positionsparameter und eventuelle Zersetzung durch Abnahme der Reflexintensitäten zu erkennen. Liegen die Intensitätsveränderungen innerhalb eines vorher gesteckten Rahmens, so wird ein Skalierungsfaktor errechnet, der für die anschließende Datenreduktion benötigt wird. Bei nicht zu starker Differenz der Lageparameter kann eventuell eine Nachzentrierung und Neubestimmung der Orientierungsmatrix für eine Fortsetzung der Messung erfolgen. Bei den hier durchgeführten Tieftemperaturmessungen, siehe Kapitel 3, ist dies allerdings nur selten nötig.

2.4 Absorptionskorrektur [1-7,9-15,18]

Der primäre Röntgenstrahl wird bei seinem Weg durch den Kristall abgeschwächt, d.h. es findet keine ideale Beugung statt. Für diese Absorptionsprozesse, die die Verringerung der Reflexintensität bedingen, sind mehrere physikalische Effekte verantwortlich, unter anderem Ionisation, inelastische COMPTON-Streuung und elastische RAYLEIGH-Streuung. Die Abhängigkeit dieses Gesamteffektes von der Ordnungszahl der im Kristall anwesenden Atome und der vom Röntgenstrahl zurückgelegten Wegstrecke wird durch den stoffabhängigen, linearen Absorptionskoeffizienten μ und den Parameter x in der folgenden Beziehung ausgedrückt (LAMBERT-BEERSches Gesetz):

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (5)$$

mit	I	= Intensität des austretenden Röntgenstrahls
	I_0	= Intensität des eintretenden Röntgenstrahls
	μ	= linearer Absorptionskoeffizient
	x	= geometrische Weglänge der Strahlung durch den Kristall

Die Abhängigkeit von der Ordnungszahl der Atome macht vor allen Dingen bei schweratomhaltigen Strukturen bemerkbar, da die Absorptionseffekte mit der vierten Potenz der Ordnungszahl wachsen, so daß hier eine deutliche Verfälschung der Daten zu erwarten ist. Die nach (5) exponentielle Korrelation der nAbschwächung mit der Weglänge durch den Kristall schlägt sich insbesondere bei sehr großen oder stark anisotropen Kristallen nieder (z.B. Plättchen); letzteres führt durch die unterschiedlich langen Wege der Röntgenstrahlung durch den Einkristall zu richtungsabhängigen Fehlern.

Ab einer bestimmten Größe des Absorptionskoeffizienten (μ ca. 1 mm^{-1}) muß an eine Korrektur der gesammelten Daten gedacht werden. Neben anderen Methoden hat ein semi-empirisches Verfahren, das auf der Durchführung von ψ -scans basiert, einen hohen Stellenwert erlangt, da es wenig Zeit benötigt und mit geringem praktischen Aufwand verbunden ist. Es nutzt die Tatsache, daß Diffraktometer mit Eulerwiegen-Geometrie vier Kreise besitzen und damit vier Freiheitsgrade für die Positionierung des Kristalls zur Verfügung stehen. Zur Angabe einer Reflexlage sind jedoch nur drei Winkel notwendig, so daß ein und derselbe Reflex (und seine durch

die Lauesymmetrie erzeugten Äquivalente) aus verschiedenen Stellungen für die Winkel ω und θ gemessen werden können. Diese ψ -scans sind Azimut-Rotationen des Kristalls um die Normalen der Netzebenen, d.h. die jeweiligen Ebenenscharen bleiben während der Messung in Reflexionsstellung. Durch die sich ständig ändernde Orientierung (z.B. in 30°-Schritten) des Kristalls und die damit einhergehende Intensitätsschwankung des Reflexes erhält man eine winkelabhängige Transmissionskurve, die nach Normierung und Reduktion zur Korrektur des gesamten Datensatzes geeignet ist.

2.5 Datenreduktion [1-7,9-15]

Der durch die in Kapitel 2.3 beschriebene Datensammlung erhaltene Rohdatensatz, der größtenteils aus Zählraten und Meßzeiten für jeden Reflex besteht, wird zur weiteren Verwendung korrigiert und reduziert. Die Korrektur geschieht zur weitestgehenden Eliminierung systematischer Fehler, die durch verschiedene Einflüsse hervorgerufen worden sind. Diese werden durch entsprechende Korrekturglieder berücksichtigt, die in der Beziehung (2) durch den Faktor k repräsentiert sind. Man erhält folgenden Ausdruck:

$$I_{hkl} = t^2 L p A |F_{hkl(\text{obs.})}|^2 \quad (6)$$

mit t = Skalierungsfaktor
 L = Lorentzfaktor
 p = Polarisationsfaktor

Der durch t charakterisierte Skalierungsfaktor ist zu Beginn der Datenreduktion nicht bekannt, sondern kann nur grob abgeschätzt werden (um genau zu sein, er kann erst berechnet werden, wenn die Struktur schon bekannt ist). Daher wird ein weiterer Faktor (t') eingeführt, der die beobachteten Strukturamplituden $|F_{hkl(\text{obs.})}|$ mit den berechneten Struktur Faktoren ($F_{hkl(\text{calc.})}$) in Beziehung setzt:

$$|F_{hkl(\text{calc.})}| = t' |F_{hkl(\text{obs.})}| \quad (7)$$

Dieser Faktor wird bei der späteren Verfeinerungsrechnung optimiert. Die Terme L und p in Gleichung (6) werden zusammen als *Lp-Korrektur* bezeichnet. Der LORENTZ-Faktor L ist von der verwendeten Messtechnik abhängig und kann für Diffraktometer mit Eulerwiegen-Geometrie durch den folgenden Ausdruck beschrieben werden:

$$L = 1 / \sin 2\theta \quad (8)$$

Er berücksichtigt, daß für die gemessenen Reflexe keine "Chancengleichheit" herrscht, sondern bei einem ω -scan mit konstanter Winkelgeschwindigkeit die reziproken Gitterpunkte je nach Winkel 2θ unterschiedlich lange in Reflexionsstellung verweilen, und die gemessenen Intensitäten damit umgekehrt

proportional zur Durchdringungszeit der Reflexstrahlung sind. Dies bedeutet, daß die Gitterpunkte nicht ideal punktförmig sind, sondern eine endliche Ausdehnung besitzen. Der Polarisationsfaktor p berücksichtigt, daß die Intensität des einfallenden Röntgenstrahls durch Polarisierungseffekte bei der Beugung geschwächt wird. Beschreibt man die Polarisationsrichtung der ursprünglichen Röntgenwelle durch einen (elektrischen) Feldvektor *parallel* und einen Vektor *senkrecht* zur reflektierenden Ebene, so wird der erstere Bestandteil ohne Verlust reflektiert, der letztere Anteil erfährt hingegen eine einfallswinkelabhängige Schwächung bei der Reflexion. Dies wird im einfachsten Fall durch den folgenden Ausdruck erfasst:

$$p = (1 + \cos^2 2\theta) / 2 \quad (9)$$

Der Faktor A in Gleichung (6) repräsentiert die Korrektur der Intensitätsdaten durch Berücksichtigung von Absorptionseffekten (siehe auch Kapitel 2.4). Die eventuelle Nachbereitung des Datensatzes mit Hilfe von zusätzlich durchgeführten ψ -scans erfolgt nach der eigentlichen Datenreduktion. Auch die Berücksichtigung von Intensitätsverlusten durch *Extinktion* ist nicht Bestandteil der Datenreduktion, sondern kann bei den später beschriebenen Verfeinerungsrechnungen eingeführt werden, meist am Schluß der Strukturverfeinerung. Formal könnte also im Endeffekt Gleichung (6) noch durch einen Faktor E erweitert werden. Hierzu werden die berechneten Strukturformfaktoren $F_{hkl(\text{calc.})}$ nach der folgenden Gleichung

$$F_{hkl(\text{calc./korr.})} = \frac{F_{hkl(\text{calc.})}}{(1 + x F_{hkl(\text{calc.})}^2 \lambda^3 / \sin 2\theta)^{1/4}} \quad (10)$$

weiter angepaßt, der neu eingeführte Parameter x (Extinktionsfaktor) wird bei der Verfeinerungsrechnung optimiert. Die Intensitätsverluste durch auftretende primäre und sekundäre Extinktion können im Ansatz nicht getrennt voneinander behandelt werden, so daß Beziehung (10) eine praxisbezogene empirische Korrektur darstellt. Die unterschiedlichen Beiträge zur Extinktion setzen sich aus der Mehrfachreflexion des Röntgenstrahls an aufeinander folgenden Netzebenen in idealen Einkristallen (primär) und der Intensitätsabschwächung durch teilweise Reflexion an den Kanten von Einzelvolumina (sekundär), aus denen der Gesamtkristall gebildet ist (Mosaikstruktur), zusammen. Letzterem Effekt wird in der Regel eine höhere Bedeutung beigemessen.

2.6 Strukturlösung [1-5,9-16]

Wie bereits in Kapitel 2.1 erwähnt, fehlen zu Beginn der eigentlichen Strukturlösung noch die Phasen der Beugungswellen. Um diese zur Berechnung der Elektronendichteverteilung innerhalb der Elementarzelle zur Verfügung zu haben, wurden in der Vergangenheit verschiedene Ansätze zur Lösung des Phasenproblems vorgestellt. Im Endeffekt haben sich zwei Methoden durchgesetzt, die in der Lage sind, aus dem vorhandenen Datensatz (vorläufige) Phasen zu ermitteln, die für eine Bestimmung der Struktur geeignet sind. Beide sollen nun kurz vorgestellt werden.

Die Direkten Methoden

Bei der hier vorgestellten Methode handelt es sich um die historisch jüngere Verfahrensweise. Sie beruht, was die praktische Umsetzung des Verfahrens angeht, größtenteils auf Arbeiten von KARLE und HAUPTMANN, die hierfür 1985 den Nobelpreis erhielten; die ersten theoretischen Ansätze für diese Methode stammen von HARKER und KASPER (1948). Wie später ersichtlich wird, basiert diese Methode auf nicht unerheblichen Rechenaufwand, so daß ihre Anwendung mit der Entwicklung der ersten leistungsfähigen Rechnersysteme in der 50er und 60er Jahren einhergeht.

Zur Vorbereitung der Strukturlösung werden nach Gleichung (11) *normalisierte Strukturfaktoren* ($|E_{hkl}|$) eingeführt. Dies hat folgenden Hintergrund: Die Streukraft von Atomen nimmt mit größer werdendem Beugungswinkel 2θ ab (vgl. Kapitel 2.1). Die Strukturamplituden von Reflexen, die bei unterschiedlichen Werten für 2θ erhalten wurden, sind somit nicht ohne weiteres direkt vergleichbar.

$$|E_{hkl}| = \frac{|F_{hkl}|}{\sqrt{\varepsilon \sum_{i=1}^n f_i^2}} = \frac{|F_{hkl}|}{\sqrt{\langle |F_{hkl(\text{erw.})}|^2 \rangle}} \quad (11)$$

mit ε = Gewichtungsfaktor

$F_{hkl(\text{erw.})}$ = Erwartungswert für die Strukturfaktoren im 2θ -Bereich von F_{hkl}

Unter der vereinfachenden Annahme, daß es sich bei den Atomen um punktförmige Teilchen ohne räumliche Ausdehnung handelt, kann man nach der WILSON-Statistik einen Erwartungswert für die Strukturamplituden errechnen, indem über alle in der Elementarzelle vorhandenen Atomformfaktoren bei dem jeweiligen Beugungswinkel summiert wird (Interferenz wird vernachlässigt).

Grundsätzlich ist die Phase eines *einzelnen* Strukturfaktors abhängig von der Wahl des Nullpunktes für die vorliegende Elementarzelle. Wählt man einen Nullpunkt, der die Symmetrieeigenschaften der jeweiligen Raumgruppe mit einbezieht (z.B. nach [24]), so führt dies für fast alle Raumgruppen zu *Klassen von Reflexen*, sogenannten *Semiinvarianten*. Es ist bewiesen worden, daß für diese Reflexklassen nur bestimmte Phasen möglich sind. Zusätzlich wurde gezeigt, daß die Kombination von Gittervektoren, die zusammen einen geschlossenen Kurvenzug durch den reziproken Raum bilden, dazu führt, daß die Phasensumme der zugehörigen Strukturfaktoren unabhängig von der Nullpunktswahl ist (*Strukturinvariante*). Die Direkten Methoden versuchen nun, aufgrund dieser Annahmen mit statistischen Verfahren die Invarianten abzuschätzen und für eine erfolgreiche Lösung des Phasenproblems zu verwenden.

Die fundamentale Beziehung der Direkten Methoden ist, unter Voraussetzung von Phasengleichheit für $|E_{hkl}|$ und $|F_{hkl}|$ und der Annahme, daß negative Elektronendichte nahezu ausgeschlossen werden kann, die nach SAYRE benannte Gleichung (12):

$$E(h) = k \sum_{h'} E(h') E(h-h') \quad (12)$$

mit k = berechenbare Konstante
 h = Reflex $h_1k_1l_1$
 h' = Reflex $h_2k_2l_2$
 $h-h'$ = Reflex $h_1-h_2 \quad k_1-k_2 \quad l_1-l_2 \equiv h_3k_3l_3$

Die SAYRE-Gleichung besagt, daß der E-Wert eines beliebigen Reflexes ($E(h)$) aus der Summe der Produkte der Strukturfaktoren aller Reflexpaare berechnet werden kann, deren Indizes sich zum Index des gesuchten Reflexes addieren. Enthält ein Produkt sehr hohe E-Werte und ist auch der gesuchte Reflex sehr stark, so ist die *Wahrscheinlichkeit* hoch, daß dieses Produkt ihn und seine Phase maßgeblich

beeinflußt. Produkte, die auch nur einen schwachen Reflex aufweisen, liefern hingegen kaum Beiträge (oder heben sich mit gewisser Wahrscheinlichkeit ganz auf). Bei der Lösung von *zentrosymmetrischen Strukturen* können die Phasen aufgrund der vorliegenden Inversionssymmetrie nur zwei verschiedene Werte, 0 oder π , annehmen. Hierdurch reduziert sich das Phasenproblem nach Gleichung (13) zu einem Vorzeichenproblem:

$$E(h) = \pm |E(h)| \quad (13)$$

Zur Bestimmung des Vorzeichens wird unter Verwendung von Gleichung (12) eine Beziehung aufgestellt, die besagt, daß bei großen Werten für $E(h)$ die Summe auf der rechten Seite von Gleichung (12) mehr Produkte mit gleichen Vorzeichen wie $E(h)$ aufweist als Ausdrücke mit entgegengesetzten Vorzeichen. Dies gilt insbesondere für große Werte $E(h')$ und $E(h-h')$. Ersetzt man in Gleichung (12) auf der linken Seite h durch $-h$, was bei zentrosymmetrischen Strukturen ($E(h) = E(-h)$) ohne weiteres möglich ist, kann dieser Ausdruck, der als *Tripel-Produkt-Beziehung* bezeichnet wird (auch als TPR oder Σ_2 -Beziehung bekannt), folgende Form annehmen:

$$s(h_1) s(h_2) s(h_3) \approx 1 \quad (14)$$

mit $s(h_x) =$ Vorzeichen von $E(h_x)$

$h_1 = -h$

$h_2 = h'$

$h_3 = h-h'$

(\approx bedeutet in diesem Zusammenhang "mit hoher Wahrscheinlichkeit gleich")

Zusätzlich müssen die drei Reflexe folgende Bedingung erfüllen:

$$h_1 + h_2 + h_3 = 0 \quad (15)$$

Man spricht auch davon, daß Reflex-Triplets, die Bedingung (15) erfüllen, durch die Σ_2 -Beziehung miteinander verknüpft sind. Die statistische Beziehung (14) ist also unter den gemachten Annahmen mit hoher Wahrscheinlichkeit gültig, so daß man hiermit die fehlenden Phasen ermitteln kann, indem aus zwei Reflexen mit bekanntem Vorzeichen das des dritten berechnet wird. Die Wahrscheinlichkeit p , mit der die TPR zutreffend ist, wird nach COCHRAN und WOOLFSON durch den Ausdruck (16) charakterisiert. Man erkennt, daß mit größer werdender Zahl an Atomen und damit verbundener Komplexität der Struktur, die Wahrscheinlichkeit p abnimmt.

Die Anwendungsgrenze der Direkten Methoden liegt bei 150 bis 200 Atomen pro asymmetrische Einheit (ohne Wasserstoffatome).

$$p = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \tanh\left[\frac{1}{\sqrt{N}} |E(h_1)E(h_2)E(h_3)|\right] \quad (16)$$

mit N = Anzahl der unabhängigen Atome in der Struktur

Bei der Lösung von *nicht-zentrosymmetrischen Strukturen*, d.h. bei Abwesenheit eines Symmetriezentrums, ist zu beachten, daß grundsätzlich alle Phasen (0 bis 2π) erlaubt sind. Es reicht also nicht mehr aus, nur ein Vorzeichen zu bestimmen, sondern es muß für jeden Reflex der Phasenwinkel ϕ gefunden werden. Man greift hierfür auf die allgemeine Form der SAYRE-Gleichung zurück, die die Strukturaktoren als komplexe Zahlen enthält. Hieraus läßt sich eine der Gleichung (14) verwandte Beziehung ableiten, die hier allerdings die Phasenwinkel der Reflexe korreliert:

$$\phi(h_1) = \phi(h_2) + \phi(h_3) \quad (17)$$

Man versucht hier, ähnlich dem zentrosymmetrischen Fall, die Phase $\phi(h_1)$ durch möglichst viele Triplett-Beziehungen zu bestimmen. Um dies zu erreichen, wurde die sogenannte *Tangens-Formel* aufgestellt, die formal über alle geeigneten Triplets summiert:

$$\tan \phi(h_1) = \frac{\sum_{h_2} |E(h_2) E(h_3)| \sin(\phi(h_2) + \phi(h_3))}{\sum_{h_2} |E(h_2) E(h_3)| \cos(\phi(h_2) + \phi(h_3))} \quad (18)$$

Es ist ersichtlich, daß bei der Anwendung der vorgestellten Beziehungen ein gewisser Satz an sogenannten *Startphasen* zur Verfügung stehen muß, um einen Ansatzpunkt für die nachfolgenden Rechnungen zu haben. Bei den heutzutage angewendeten Methoden (*multisolution-methods*) werden 200 bis 300 Reflexen mit möglichst hohem E-Wert willkürliche Phasen, im Rahmen der obigen Ansätze und unter anderem abhängig von der Raumgruppe, zugeordnet und verfeinert. Mit diesen Parametern werden sodann einige Phasensätze bestimmt und durch Anwendung der TPR bzw. Tangens-Formel eine Ausdehnung auf die restlichen Reflexe versucht. Man erhält auf diese Weise eine große Anzahl an möglichen Lösungen, wobei der "beste" Phasensatz anhand verschiedener Gütekriterien (*Figures of Merit*) identifiziert wird, z.B. vom Programm SHELXS-86^[26] die Werte NQUEST, R_α , NQUAL und schließlich der aus den letzten beiden kombinierte CFOM-Wert (*Combined Figure of Merit*), der hier bei einer korrekten (oder besser: *wahrscheinlichen*) Lösung möglichst klein ist.

Die Schweratom-Methode nach PATTERSON

Die hier vorgestellte Methode stellte bis zur praktischen Handhabbarkeit der Direkten Methoden bis in die späten 60er Jahre die wichtigste Lösungsmethode dar. Sie geht maßgeblich auf die Arbeiten von PATTERSON zurück. Der Name dieses Verfahrens impliziert schon, daß zur Anwendung dieser Methode schwerere Atome als Bestandteil der zu lösenden Struktur vorliegen müssen. Dies hat bis zur Einführung der Direkten Methoden dafür gesorgt, daß eine große Anzahl sogenannter "Leichtatomstrukturen" (z.B. reine Kohlenwasserstoffe) nur sehr schwer oder gar nicht durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden konnten. Oftmals gelang eine Strukturlösung über Derivate der vorliegenden Substanz, z.B. als Schweratom-Salz oder durch Iod-/Brom-Substitution.

Nimmt man an, daß die in einer Struktur vorhandenen Schweratome aufgrund ihrer hohen Elektronendichte auch den größten Anteil am Streuvermögen haben, kann davon ausgegangen werden, daß Gleichung (19) zutrifft:

$$F \approx F_s \quad (19)$$

mit F_s = Strukturfaktoren der Schweratome

Kennt man die Lage der Schweratome (siehe unten), ist es möglich, mit Hilfe der bekannten atomaren Streufaktoren f über die Gleichung (3) die Phasenwinkel zurückzurechnen. Man ordnet also den beobachteten Strukturamplituden $|F_{hkl(\text{obs.})}|$ die Phasen von F_s zu. Über die Fourier-Transformation (4) ist es dann möglich, eine Elektronendichteverteilung für die Zelle zu berechnen. Es werden allerdings meistens *Differenz-Fouriersynthesen* durchgeführt, wobei nicht die eigentlichen Strukturfaktoren $|F_{hkl(\text{obs.})}|$, sondern ihre Differenz $|\Delta F|$ zu den berechneten Strukturfaktoren $|F_{hkl(\text{calc.})}|$ (und die Phasen von F_s) der Synthese unterworfen werden. Es gilt also:

$$|\Delta F| = |F_{hkl(\text{obs.})}| - |F_{hkl(\text{calc.})}| \quad (20)$$

Dies hat Vorteile bei der Berechnung der Elektronendichteverteilung, da Fehler leichter erkannt werden, insbesondere das Auffinden fehlender Atome wird hierdurch erleichtert. Grundsätzlich werden auf diese Weise die Elektronendichtemaxima der anderen Nicht-Wasserstoffatome errechnet, wobei

folgende Bedingung erfüllt sein sollte:

$$\sum Z^2_{(\text{Schweratome})} / \sum Z^2_{(\text{andere Atome})} \simeq 1 \quad (21)$$

mit Z = Kernladungszahl der Atome

Liegt dieses Verhältnis unter 1, sind eher Direkte Methoden zu verwenden.

Die für diese Rechnung nötige Lage der Schweratome wird über eine Funktion erhalten, die eine Fouriersynthese mit $|F_{hkl}|^2$, also ohne Phasen, darstellt. Diese sind, wie oben bereits erwähnt, direkt über Gleichung (2) mit den gemessenen Intensitäten I_{hkl} verknüpft. PATTERSON gelang es, zwei Elektronendichtemaxima nach Gleichung (4) miteinander in der Form $\rho(x,y,z) \rho(x+u,y+v,z+w)$ zu verknüpfen, wobei der Vektor (u,v,w) den Abstand dieser Maxima (Atome) voneinander beschreibt. Das Resultat ist die Beziehung (22), die *PATTERSON-Funktion* :

$$P(u,v,w) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} |F_{hkl}|^2 e^{-2\pi i (hu + kv + lw)} \quad (22)$$

mit u, v, w = relative Koordinaten im PATTERSON-Raum

Diese Funktion $P(u,v,w)$ zeigt also immer dann einen Maximalwert (*Peak*), wenn der Vektor (u,v,w) im *PATTERSON-Raum* einen interatomaren Abstandsvektor darstellt. Die Größe (H) dieses Peaks ist proportional zu seiner Häufigkeit und den Ordnungszahlen (Z) der beteiligten Atome:

$$H = \frac{P_{000}}{n} \sum_{i=1}^n Z_i Z_j \quad (23)$$

mit P_{000} = Peakhöhe im Ursprung des PATTERSON-Raums, meist auf 999 normiert
 n = Anzahl der in der Zelle vorhandenen Atome

Man erhält so neben dem größten Maximum im Ursprung der Zelle* insgesamt $n(n-1)$ Maxima bzw. Abstandsvektoren, wobei aufgrund der Abhängigkeit (23) die größten Peaks für Vektoren zwischen Schweratomen zu erwarten sind. Der PATTERSON-Raum ist immer zentrosymmetrisch, denn zwischen zwei Atomen existieren immer zwei Abstandsvektoren mit gleicher Länge aber entgegengesetzter

* Da jedes Atom *zu sich selbst* den Abstand 0 hat, addieren sich nach (23) alle Ordnungszahlen der in der Zelle vorhandenen n Atome.

Orientierung. Desweiteren konnte gezeigt werden, daß die Symmetrie der Elementarzelle (LAUE-Gruppe) erhalten bleibt, so daß als Symmetrieelemente schließlich neben dem immer vorhandenen Inversionszentrum auch Spiegelebenen und Drehachsen im PATTERSON-Raum auftreten können. Alle translationshaltigen Symmetrietransformationen führen im PATTERSON-Raum zu sogenannten *HARKER-Vektoren*, die konstante Werte in ihrer vektoriellen Beschreibung aufweisen. Dies führt für Gleitspiegelebenen zu HARKER-Geraden und für Schraubenachsen zu HARKER-Ebenen, an bzw. in denen Maxima auftreten. Als Beispiel mag ein c-Gleitspiegel senkrecht zu b (z.B. in $P2_1/c$) mit den Operatoren (x,y,z) und $(x,-y,1/2+z)$ dienen: Der Abstandsvektor zwischen diesen allgemeinen Punktlagen berechnet sich zu $(0,2y,1/2)$, d.h. zu einer HARKER-Geraden $(0,v,1/2)$ im PATTERSON-Raum (zwei Konstanten). Zusätzlich zu diesen besitzen die *Selbstvektoren*, d.h. die Abstandsvektoren zwischen den Schweratomen und ihren eigenen Symmetrieäquivalenten, und die *Kreuzvektoren*, also die entsprechenden Vektoren zwischen zwei verschiedenen Schweratomen und allen ihren Äquivalenten eine hohe Bedeutung. Desweiteren ist zu beachten, daß diese unterschiedlichen Vektoren unterscheidbare *Gewichte* und damit Peakhöhen H besitzen, d.h. manche Vektoren nur einmal auftauchen (z.B. die Selbstvektoren), andere hingegen häufiger (z.B. HARKER- oder Kreuzvektoren).

Unter diesen Voraussetzungen besteht also die Aufgabe darin, die größten Peaks der PATTERSON-Funktion zu analysieren und den oben genannten Vektoren zuzuordnen. Im Falle einer zentrosymmetrischen Raumgruppe können die Koordinaten des bzw. der Schweratome prinzipiell direkt aus den jeweiligen Selbstvektoren $(2x_i, 2y_i, 2z_i)$, die durch die Inversionssymmetrie generiert worden sind, erhalten werden. Die Entscheidung, welcher der Peaks dieser gesuchte Selbstvektor ist, kann durch Analyse und Vergleich der (aufgrund der konstanten Werte recht einfach zu findenden) HARKER-Peaks entschieden werden. Bei Anwesenheit mehrerer Schweratome werden zudem die Kreuzvektoren überprüft, so daß man also bei der Lösung einen *konsistenten Satz an Vektoren* finden muß, um die Koordinatenlage des oder der Schweratome zu entschlüsseln.

Als Beispiel sei hier eine solche Lösung anhand der PATTERSON-Synthese für Verbindung (8) kurz vorgestellt:

Da für die Raumgruppe $P\bar{1}$ nur Inversionssymmetrie mit den allgemeinen Lagen (x,y,z) und $(-x,-y,-z)$ vorhanden ist, treten hier keine HARKER-Vektoren auf. In Verbindung (8) befinden sich zwei Schweratome (Wolfram). Man erhält also, wie in Tabelle 2.6.1 aufgeführt, für jedes der Wolframatom Selb- und Kreuzvektoren,

wobei letztere doppeltes Gewicht und damit doppelte Peakhöhe aufweisen. In Tabelle 2.6.2 findet sich ein Ausschnitt der vom Strukturlösungsprogramm (siehe auch Kapitel 3.1) berechneten PATTERSON-Peaks.

Tabelle 2.6.1 Abstandsvektoren für zwei Schweratome (x_1, y_1, z_1) und (x_2, y_2, z_2) in $P\bar{1}$

	$x_1 \ y_1 \ z_1$	$-x_1 \ -y_1 \ -z_1$	$x_2 \ y_2 \ z_2$	$-x_2 \ -y_2 \ -z_2$
$x_1 \ y_1 \ z_1$	0	$2x_1 \ 2y_1 \ 2z_1$	$x_1-x_2 \ y_1-y_2 \ z_1-z_2$	$x_1+x_2 \ y_1+y_2 \ z_1+z_2$
$-x_1 \ -y_1 \ -z_1$	$-2x_1 \ -2y_1 \ -2z_1$	0	$-x_1-x_2 \ -y_1-y_2 \ -z_1-z_2$	$x_2-x_1 \ y_2-y_1 \ z_2-z_1$
$x_2 \ y_2 \ z_2$	$x_2-x_1 \ y_2-y_1 \ z_2-z_1$	$x_2+x_1 \ y_2+y_1 \ z_2+z_1$	0	$2x_2 \ 2y_2 \ 2z_2$
$-x_2 \ -y_2 \ -z_2$	$-x_2-x_1 \ -y_2-y_1 \ -z_2-z_1$	$x_1-x_2 \ y_1-y_2 \ z_1-z_2$	$-2x_2 \ -2y_2 \ -2z_2$	0

Anhand Tabelle 2.6.1 und unter Berücksichtigung von Gleichung (23) können den in Tabelle 2.6.2 aufgeführten PATTERSON-Maxima entsprechende Vektoren zugeordnet werden. Man unterscheidet recht schnell die Selbst- und Kreuzvektoren für die beiden Wolframotope anhand ihrer Peakhöhe (durch Peak gekennzeichnet), muß aber feststellen, daß sich zuerst kein konsistenter Satz an Vektoren erstellen läßt, da mit der Zuordnung von $(2x_1 \ 2y_1 \ 2z_1)$ für Peak 4 und $(2x_2 \ 2y_2 \ 2z_2)$ für Peak 5 nicht die Kreuzvektoren (Peak 2 und Peak 3) errechnen lassen. Berücksichtigt man, daß mögliche Verschiebungen und Transformationen von Atomkoordinaten vorliegen können, kann man Peak 5 auch in der Form $(2x_a \ 2y_a \ 2z_a)$ mit (x_a, y_a, z_a) als Koordinaten dieser "neuen" Position beschreiben.

Tabelle 2.6.2 PATTERSON-Peaks für Verbindung (8)

	X	Y	Z	Weight	Peak	Length	Zuordnung
1	0.0000	0.0000	0.0000	2.	999.	0.00	
2	0.6350	0.8584	0.4173	1.	426.	8.65	$x_1+x_2 \ y_1+y_2 \ z_1+z_2$
3	0.0571	0.3380	0.3568	1.	417.	8.26	$x_2-x_1 \ y_2-y_1 \ z_2-z_1$
4	0.5776	0.5204	0.0604	1.	232.	6.96	$2x_1 \ 2y_1 \ 2z_1$
5	0.3017	0.8085	0.2291	1.	202.	5.99	$1-2x_2 \ 2-2y_2 \ 1-2z_2$
6	0.8399	0.0578	0.2378	1.	74.	4.80	
7	0.4170	0.5779	0.3003	1.	74.	8.46	
8	0.5267	0.0837	0.3429	1.	68.	4.81	
(...)							

Setzt man nun $(2x_a \ 2y_a \ 2z_a)$ gleich $(1-2x_2 \ 2-2y_2 \ 1-2z_2)$, erhält man für die Lage (x_2, y_2, z_2) Werte, die mit dem für $(2x_1 \ 2y_1 \ 2z_1)$ zugeordneten Peak konsistente Kreuzvektoren, also Peak 2 und 3, liefern.

Die Atompositionen für die Wolframatome berechnen sich demnach zu $(0.289 \ 0.260 \ 0.030)$ für Wolframatom 1 und $(0.346 \ 0.598 \ 0.387)$ für Wolframatom 2.

Schon an diesem recht einfachen Beispiel (ohne Konsistenzprüfung über HARKER-Vektoren) ist ersichtlich, daß die Lösung von Strukturen, die mehr als zwei gleiche Schweratome besitzen, sehr unübersichtlich werden kann. Besonders im Fall von hochsymmetrischen Raumgruppen bei Besetzung spezieller Lagen oder der möglichen teilweisen Überlappung der PATTERSON-Maxima bei Strukturen mit vielen Atomen können Probleme auftreten. Da solche Umstände aber eher selten eintreten, ist die Schweratom-Methode nach wie vor eine hervorragende Möglichkeit, durch Lokalisation von Schweratomlagen eine komplette Strukturlösung zu erreichen.

2.7 Strukturverfeinerung [1-7,9-15,19,20]

Die im vorigen Kapitel vorgestellten Lösungsmethoden führen zu einem Strukturmodell, das die bisher lokalisierten Atome mit nur ungenauen Koordinaten wiedergibt. Zudem sind zu diesem Zeitpunkt meistens noch Fehler in der Lösung vorhanden (z.B. fehlende Atome) und einige Elektronendichtemaxima noch nicht explizit mit Atomtypen korreliert worden.

Der nun folgende Schritt besteht also in der Verfeinerung der Strukturparameter, wobei das *theoretische* Modell der Lösung, durch die berechneten Strukturformfaktoren $F_{hkl(\text{calc.})}$ charakterisiert, mit den beobachteten Werten $F_{hkl(\text{obs.})}$ verglichen und angepasst wird. Diese Anpassung erfolgt in mehreren, unten näher aufgeschlüsselten, Schritten, wobei jeweils nach der *Methode der kleinsten Fehlerquadrate* vorgegangen wird:

$$\Delta = \sum (|F_{hkl(\text{obs.})}|^2 - |F_{hkl(\text{calc.})}|^2) \quad (24)$$

Der Wert für Δ in Beziehung (24) sollte demnach mit zunehmender Übereinstimmung immer kleiner werden.

Es ist das Ziel, die in der Elementarzelle aufgefundenen Elektronendichten mit zunehmender Verbesserung des Strukturmodells quasi zu "verbrauchen", d.h. Atomen und Gruppen der Struktur zuzuordnen. Der erste Schritt umfaßt hierbei eine *isotrope* Verfeinerung des Strukturmodells. Dies bedeutet, daß für die Atome eine in allen Raumrichtungen gleichartige Thermalbewegung angenommen wird. Der aus Gleichung (3) bekannte Atomformfaktor f_i wird in der folgenden Form genauer aufgeschlüsselt:

$$f_i = f_0 e^{-B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}} \quad (25a)$$

$$B = 8 \pi^2 U \quad (25b)$$

mit f_0 = atomarer Streufaktor (ohne Thermalbewegung)
 B = DEBYE-WALLER-Faktor
 U = isotroper Auslenkungsparameter (Temperaturfaktor)

Durch diese, sehr einfache, Näherung wird die Annahme starrer Atome aufgegeben und berücksichtigt, dass die Elektronendichte im Bereich der Atome durch ihre Bewegung "verschmiert" wird. Nach diesem Verfeinerungsschritt ist es in der Regel noch möglich, durch weitere Differenz-Fouriersynthesen noch fehlende Atome zu finden. Die Zuordnung der Elektronendichtemaxima zu bestimmten Atomtypen unterliegt aufgrund der Methode gewissen Beschränkungen, da es im Ansatz nicht möglich ist, nahezu isoelektronische Gruppen mit ähnlicher Ausdehnung voneinander zu unterscheiden, z.B. Cl^- und SH^- . Hier müssen andere spektroskopische Methoden zum Einsatz kommen, die Röntgenstrukturanalyse ist damit in solchen Fällen nur, wie in der Einleitung erwähnt, bedingt als Analysemethode anwendbar.

Die nach diesem Schritt noch vorhandenen größten Peaks der Differenz-Fouriersynthese liegen hauptsächlich in der Nähe von Atomen, deren Thermalbewegung nicht durch eine einfache isotrope Auslenkung beschrieben werden kann. Folgerichtig schließt sich die *anisotrope* Verfeinerung an, in der die Bewegung der Atome näherungsweise als Schwingungsellipsoid angenommen wird. Die in Gleichung (26) angegebenen Parameter U mit gleichem Index geben die Achsen des Ellipsoids an, die Parameter mit gemischten Indizes beschreiben die Ausrichtung in Bezug auf das Koordinatensystem des Kristalls:

$$f_i = f_0 e^{-2\pi^2 (U_{11}x_1^2 + U_{22}x_2^2 + U_{33}x_3^2 + U_{12}x_1x_2 + U_{13}x_1x_3 + U_{23}x_2x_3)} \quad (26)$$

mit U_{ij} = anisotrope Auslenkungsparameter

Auch dies ist nur eine Näherung, da nur harmonische Schwingungen berücksichtigt werden. Auch Deformationen der Elektronenwolken in Richtung der Bindungsachsen oder durch freie Elektronenpaare finden keine Entsprechung in Beziehung (26). Für die praktische Anwendung ist gerade bei Tieftemperaturmessungen trotzdem mit guten bis sehr guten Ergebnissen zu rechnen.

Durch die Einführung von Beziehung (26) erhöht sich die Zahl der zu verfeinernden Parameter auf 9 pro Atom (3 Koordinaten, 6 Temperaturfaktoren). Damit die durchgeführten Verfeinerungsrechnungen *stabil* bleiben, d.h. keine auffälligen und sprunghaften Parameterverschiebungen mehr stattfinden (die Struktur kann in solchen Fällen quasi "auseinanderfallen"), sollte ein bestimmtes Verhältnis von zur Verfügung stehenden signifikanten Daten und zu berechnenden Parametern eingehalten werden; im Regelfall versucht man durch einen ausreichenden Winkel $2\theta_{\max}$ bei der Datensammlung (siehe auch Kapitel 2.3) das Verhältnis $\text{Daten}_{(\text{unabhängig})}/\text{Parameter}$ bei 8 bis 10 zu halten (ca. 80 bis 100 Daten pro Atom).

Eine anisotrope Verfeinerung ist nicht für jedes Atom oder jede Atomgruppe sinnvoll. Insbesondere bei schlechten Datensätzen (z.B. schwach streuende Kristalle), bei ungeordneten Gruppen oder bei "Leichtatomen", die in der Nähe von Schweratomen liegen und verglichen mit diesen nur relativ schwach streuen, sollte daher nur isotrop verfeinert werden.

Dies gilt besonders für Wasserstoffatome, die grundsätzlich nur isotrop verfeinert werden, wobei deren isotroper Auslenkungsfaktor oftmals mit dem des wasserstofftragenden Atoms (im folgenden A genannt) korreliert wird (siehe Kapitel 3.2). Da das eine Elektron eines Wasserstoffatoms ersichtlicherweise kein besonders hohes Streuvermögen besitzt, gelingt es nicht immer diese durch die Differenz-Fouriersynthesen zu lokalisieren und "frei" zu verfeinern (wie z.B. für Verbindung (5)). Diese freie Verfeinerung ist gerade bei Aminoprotonen wichtig, da im Ansatz nicht immer entschieden werden kann, ob dieses eine pyramidale oder planare Bindungsumgebung besitzt. Erst das Auffinden des H-Atoms verschafft hier Klarheit. Der Nachteil dieser Lokalisierungs- und Verfeinerungsform liegt darin begründet, daß die Bindungslänge A-H systematisch zu kurz bestimmt wird, da das eine Elektron in Richtung der Bindung verschoben ist. Es gibt daher unterschiedliche Ansätze, diese Probleme zu umgehen. In den meisten Fällen findet das *riding model* Anwendung, wobei die Wasserstoffatome einer Gruppe anhand eines geometrischen Modells mit idealisierten Bindungslängen- und Winkeln gesetzt und verfeinert werden. Der Bindungsvektor A-H verschiebt sich hierbei synchron, wenn sich die Lage von Atom A bei der Verfeinerung ändert, der Vektor bzw. das H-Atom "reitet" auf dem Bindungspartner. Ein zweites, sehr häufig bei Methylgruppen angewandtes Modell, faßt die Wasserstoffatome und das tragende C-Atom als starre Gruppe auf, die festgelegte Bindungsgeometrie und -längen aufweist (*rigid model*).

Aus der obigen Bemerkung, daß Elektronendichte bei der Strukturlösung "verbraucht" wird, ist abzuleiten, daß nach Beendigung der Strukturverfeinerung die *Restelektronendichte* möglichst gering sein sollte ($< 1 \text{ e}/\text{Å}^3$). Ist diese Bedingung erfüllt und sind bei den Verfeinerungsrechnungen keine signifikanten Parameterverschiebungen mehr festzustellen, ist die Strukturverfeinerung beendet. Die Güte der Lösung wird unter anderem durch den *R-Wert* (von *residuals*) charakterisiert, der heutzutage mit folgender Beziehung umschrieben werden kann:

$$R(F^2) = \frac{\sum ||F_{hkl(\text{obs.})}|^2 - |F_{hkl(\text{calc.})}|^2|}{\sum |F_{hkl(\text{obs.})}|^2} \quad (27)$$

Beziehung (27) bezieht sich auf eine Verfeinerung gegen $|F^2|$, wobei üblicherweise alle vorhandenen Daten in die Verfeinerungsrechnungen einbezogen worden sind. Der "konventionelle" R-Wert $R(F)$ beruht auf der früher üblichen Verfeinerung gegen $|F|$, in der nicht alle Daten verwendet wurden, da gelegentlich auftretende negative $|F_{hkl(\text{obs.})}|^2$ -Werte nicht umgerechnet werden konnten. Beide sind ein Maß für die Übereinstimmung des berechneten Strukturmodells, als $|F_{hkl(\text{calc.})}|$ charakterisiert, mit den experimentellen Daten ($|F_{hkl(\text{obs.})}|$), wobei beide in der Regel als prozentuale Abweichung angegeben werden. Eine zufriedenstellende Verfeinerung sollte einen $R(F^2)$ -Wert von 4 bis 15 % aufweisen ($R(F)$ ca. 2 bis 5 %). Da aufgrund technischer Grenzen nicht alle Reflexe des Datensatzes mit gleicher Genauigkeit gemessen werden können, werden diesen unterschiedliche *Gewichte* zugeordnet. Damit werden Reflexe, die zu hohen Standardabweichungen in der Zählrohrstatistik des Diffraktometers führen, mit geringerem Gewicht bedacht als anderen, genauer bestimmten Reflexen. Dies kann z.B. mit einer Gewichtung w nach folgender Beziehung berücksichtigt werden:

$$w_{hkl} = [\sigma^2(F^2_{hkl(\text{obs.})}) + (aP)^2 + bP]^{-1} \quad (28a)$$

$$P = [F^2_{hkl(\text{obs.})} + 2F^2_{hkl(\text{calc.})}] / 3 \quad (28b)$$

mit σ = Standardabweichung nach der Zählstatistik
 a, b = Gewichtungparameter (kleine konstante Werte)

Die Einbeziehung des Gewichtsschemas nach Gleichung (28) in den R-Wert nach Gleichung (27) führt zum sogenannten *gewichteten* R-Wert $wR(F^2)$:

$$wR(F^2) = \frac{\sum w_{hkl} ||F_{hkl(\text{obs.})}|^2 - |F_{hkl(\text{calc.})}|^2|}{\sum w_{hkl} |F_{hkl(\text{obs.})}|^2} \quad (29)$$

Der wR -Wert hat aufgrund der Einbringung (vernünftiger) Gewichtungen, die meist erst gegen Ende der Verfeinerung eingesetzt werden, die höhere Aussagekraft. Neben diesen Gütekriterien gibt es noch andere Qualitätsmerkmale. Der Parameter S , der als *goodness of fit* bezeichnet wird, berücksichtigt z.B. auch den Grad der *Überbestimmung* der Strukturparameter. S sollte bei richtiger Struktur und vernünftiger Gewichtung einen Zahlenwert von 1 aufweisen. Zusätzlich zu allen oben aufgeführten Gütekriterien sollten natürlich auch sinnvolle Strukturparameter (Auslenkungsfaktoren, Bindungswinkel und -längen) mit niedrigen Standardabweichungen erhalten werden.

2.8 Sonderthemen

Im Folgenden werden zwei wichtige Bereiche der Strukturlösung und -verfeinerung angesprochen, die bei der Beschäftigung mit der Röntgenstrukturanalyse nicht außer Acht gelassen werden sollten. Während das Auftreten von *Un-* oder *Fehlordnung* die Lösung einer Struktur oftmals erschwert oder gar unmöglich macht, kann der als *anomale Dispersion* bezeichnete Effekt durchaus zu spezieller Anwendung, nämlich der Bestimmung der *absoluten Konfiguration* von Molekülen, genutzt werden.

Unordnung [1,9,12,13,16]

Oftmals können Strukturgruppen oder kleine Moleküle, wie z.B. im Kristall eingeschlossene Lösungsmittelmoleküle oder hochsymmetrische Gegenionen, in verschiedener Orientierung oder Lage in der Elementarzelle auftreten. Diese nur lockere Einbindung in das Kristallsystem führt häufig zu *statischer* oder *dynamischer* Unordnung. Der Übergang zwischen diesen beiden Formen ist fließend.

Als statische Unordnung bezeichnet man in der Regel den Umstand, daß ein oder mehrere Atome in der Struktur *alternative* Lagen mit nahezu gleicher Energie einnehmen können. Manchmal findet man in der Differenz-Fouriersynthese getrennte Maxima hierfür, unter Umständen gibt die Strukturlösung aber auch nur ein *gemitteltes* Bild dieser Lagen wider. Erkennt man eine solche Unordnung, die meist durch sehr ungewöhnliche und große Auslenkungsfaktoren, sowie atypische Dimensionen (Bindungslängen und -winkel) für das betreffende gemittelte Strukturelement ausgezeichnet sind, versucht man die verschiedenen Lagen zu separieren und getrennt zu verfeinern.

Man bedient sich dabei des *splitatom*-Modells, wobei der (prozentuale) Anteil der verschiedenen möglichen Stellungen am Gesamtmodell des Strukturelements durch einen *Besetzungsgrad* (Summe aller Besetzungsgrade gleich 1) gekennzeichnet ist. Es ist nicht immer möglich diese Separierung mit befriedigendem Ergebnis durchzuführen, häufig addieren sich die Besetzungsgrade nicht zu 1, d.h. ein Teil der Elektronendichte für das betreffende Strukturelement ist über einen gewissen Grad "verschmiert" und kann keiner Lage direkt zugeordnet werden.

Der fließende Übergang zu dynamischer Unordnung findet mit zunehmender Beweglichkeit der betreffenden Gruppen oder Moleküle statt. Die heftige Thermalbewegung (z.B. in Form von Rotation) dieser Einheiten im Kristall führt zu einer Verteilung der zugehörigen Elektronendichte um den Schwerpunktsbereich ihrer Lage. Besonders torsionssymmetrische Gruppen wie $-\text{CH}_3$, hochsymmetrische, nahezu kugelförmige kleine Ionen wie BF_4^- , ClO_4^- oder PF_6^- oder lange Alkylseitenketten neigen zu solcher Fehlordnung. Durch Tieftemperaturmessungen kann versucht werden, diesen Effekt möglichst gering zu halten. Mögliche statische Unordnung wird durch die Messtemperatur hingegen kaum beeinflusst, kann aber bei Tieftemperaturmessungen oftmals besser "aufgelöst", d.h. in unterschiedliche Lagen separiert werden.

Anomale Dispersion und absolute Struktur [1,21,22]

Die kurzwellige Röntgenstrahlung, die bei der Röntgenstrukturanalyse eingesetzt wird, führt durch ihren Energiegehalt zu Effekten, die bisher nur bedingt berücksichtigt wurden (siehe auch Kapitel 2.4). Mögliche Ionisationseffekte, die zur Freisetzung von Elektronen aus der K-Schale von Atomen führen, sorgen für das Auftreten ungerichteter K_α -Strahlungsemission (ähnlich dem Strahl der Röntgenröhre) und damit verstärktem Untergrundrauschen bei der Intensitätsmessung. Die übrige, gestreute Strahlung erfährt durch die stärkere Wechselwirkung an der durch Ionisation betroffenen Atomsorte eine kleine Veränderung in Bezug auf Phase und Amplitude. Dieser Vorgang wird als *anomale Streuung* oder *anomale Dispersion* bezeichnet. Die zusätzlichen Streubeiträge werden in der folgenden Form bei den atomaren Streufaktoren berücksichtigt:

$$f = f_0 + f' + if'' \quad (30)$$

mit f' = reeller anomaler Streufaktor
 if'' = imaginärer anomaler Streufaktor
 f_0 = Beugungswinkel-abhängiger atomarer Streufaktor

Aus Gleichung (30) ist zu ersehen, daß die Streubeiträge aufgrund der enthaltenen Phaseninformation einen reellen und einen imaginären Teil aufweisen. Im Gegensatz zum "normalen" Streufaktor f_0 , der eine Abhängigkeit vom Beugungswinkel besitzt ($f_0 = f_0(\sin \theta / \lambda)$), werden die anomalen Streufaktoren als nicht abhängig vom Beugungswinkel betrachtet. Da der imaginäre Teil in Beziehung (30) immer positives Vorzeichen besitzt, erfährt der Phasenwinkel durch die anomale Dispersion immer eine Veränderung in die gleiche Richtung. Bei allen schwereren Atomen (abhängig von der verwendeten Wellenlänge) muß dieser Effekt bei der Berechnung der

Strukturfaktoren berücksichtigt werden, da hohe anomale Streuung auch zu hohen atomaren Absorptionskoeffizienten führt. Ansonsten zeigt sich im Falle zentrosymmetrischer Raumgruppen keine weitere Einbeziehung dieses Effekts. Anders ist die Lage bei nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppen. Durch das Fehlen eines Symmetriezentrums ist das FRIEDELsche Gesetz in diesem Fall nicht mehr gültig:

$$F_{hkl} \neq F_{-h-k-l} \quad (31)$$

Dies bedeutet praktisch, daß die Intensitäten der FRIEDEL-Paare I_{hkl} und I_{-h-k-l} nicht mehr äquivalent sind und daher nicht gemittelt werden dürfen, denn durch Invertierung der Indizes ändert man zwar die Vorzeichen der "normalen" (imaginären) Streubeiträge, nicht aber die der anomalen, so daß sich für F_{-h-k-l} und F_{hkl} *unterschiedliche* Beiträge zum Phasenwinkel ergeben. Dies führt, wie oben erwähnt, besonders für Schweratome zu kleinen, aber messbaren Intensitätsunterschieden. Bei genauerer Betrachtung dieser Differenzen zeigt sich, daß bei nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppen zwischen enantiomorphen Strukturen zu unterscheiden ist, d.h. welches der beiden möglichen Inversionsbilder mit den gemessenen Daten besser übereinstimmt.

Es gibt mehrere Ansätze, um eine solche Analyse durchzuführen. Bei der η -Methode nach ROGERS wird ein Parameter η in den Imaginärteil von Gleichung (30) eingeführt, der bei den Verfeinerungsrechnungen für die richtige Struktur gegen +1 und bei der inversen *absoluten Struktur* zu -1 konvergiert. Eine sehr elegante und neue Methode stammt von FLACK und beschreibt den vorliegenden Kristall als *Inversionszwilling*, der aus Bestandteilen beider Enantiomere gebildet wird. Hierzu wird ein FLACK-Parameter x in die Verfeinerungsrechnungen einbezogen, der den Bruchteil der kleineren, inversen, Strukturkomponente am Gesamtkristall beinhaltet. Dabei werden die berechneten Intensitäten $F^2_{hkl(\text{calc.})}$ aus einem Anteil $(1-x)$ des ursprünglichen Strukturmodells und einem Anteil x der invertierten Struktur zusammengesetzt. Bei der richtigen Struktur bewegt sich x gegen 0, ein x von 1 deutet auf eine zu invertierende Struktur hin. Sowohl η als auch x werden vorteilhafter Weise mit Standardabweichung bestimmt.

Wird der Kristall aus einem möglichen Enantiomer eines chiralen (optisch aktiven) Moleküls gebildet, bestimmt man durch Festlegung der absoluten Struktur auch die *absolute Konfiguration* des Moleküls. Auf diese Weise wurde 1951 von BIJVOET erstmals die absolute Konfiguration des Natrium-Rubidium-Salzes (!) von (+)-Weinsäure bestimmt^[23].

3. EXPERIMENTELLER TEIL

3.1 Experimentelle Methoden

Die zur Messung geeigneten Einkristalle wurden mittels eines Inertöles auf dem Glasfaden des Goniometerkopfes fixiert und im Kaltgasstrom eingefroren; der Kristall wurde sodann unter Verwendung eines Mikroskops optisch zentriert.

Die nachfolgende Datenerfassung wurde mit vollautomatischen rechnergesteuerten Vierkreisdiffraktometern der Firmen Siemens (P4) und Stoe (STADI-4) durchgeführt. Beide Geräte waren mit einem Tieftemperaturaufsatz der Firma Siemens (LT-2) ausgerüstet, wobei die Meßtemperatur mittels N₂-Kaltgasstrom auf Siemens P4 bei -100 °C und auf Stoe STADI-4 bei -130 °C eingeregelt wurde. Als Röntgenstrahlungsquelle diente auf beiden Geräten eine MoK_α-Kathodenstrahlröhre ($\lambda = 71.073$ pm) mit Graphitmonochromator.

Die Messung erfolgte auf Siemens P4 mittels ω -Scans, die Datensammlung auf Stoe STADI-4 wurde mittels ω/θ -Scans durchgeführt.

Eine grobe Orientierungsmatrix zur vorläufigen Bestimmung der Gitterkonstanten wurde durch die Messung und Zentrierung von 12 starken Reflexen und nachfolgender Indizierung erhalten. Die Reflexe wurden entweder automatisch (Stoe) oder durch Anfertigen einer Drehkristallaufnahme (Siemens) ermittelt. Anschließend erfolgte eine Verfeinerung der Gitterkonstanten durch die Bestimmung von weiteren 50 starken Reflexen im 2θ -Bereich 20° bis 23°.

Als Steuerprogramm diente auf Siemens P4 das Programm Siemens XSCANS, welches auch bei der Datenreduktion und Zellsymmetriebestimmung Anwendung fand. Das Stoe STADI-4-Diffraktometer wurde durch das Programm Stoe DIF4 gesteuert, die Datenreduktion erfolgte mit dem Programm Stoe REDU4 und die Symmetrie der Zelle wurde unter Zuhilfenahme des Programms XPREP bestimmt.

Als weitere Programmsysteme kamen SHELXS-86^[26] zur Strukturlösung und SHELXL-93^[27] zur Strukturverfeinerung zum Einsatz.

3.2 Strukturlösung und -verfeinerung

Die Strukturlösungen für die Verbindungen (3), (6), (8), (12) und (13) wurden mit der Schweratommethode nach PATTERSON erreicht, alle anderen erfolgten mit Direkten Methoden.

Die Strukturverfeinerung basierte auf der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (*full-matrix-least-squares*) an $|F|^2$. Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert; Wasserstoffatome wurden als isotrop ausgelenkt in den Verfeinerungsrechnungen berücksichtigt, wobei für C-H-Protonen die Auslenkungsparameter über die Funktion $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2 U_{\text{eq}}(\text{C})$ mit den zugehörigen Kohlenstoffatomen korreliert wurden. Für die Wasserstoffatome kamen unterschiedliche Verfeinerungsmethoden für die Bindungslängen und -winkel zum Einsatz. So wurden alle Methylprotonen und das Proton der Hydroxygruppe in (11) nach dem *Rigid-Modell* als starre Strukturelemente behandelt, die Aminoprotonen in den Verbindungen (5), (6) und (8) wurden frei verfeinert. Alle anderen Wasserstoffatome wurden unter Verwendung des *Riding-Modells* mit idealisierten Bindungswinkeln und -längen verfeinert.

Es wurden für alle Verbindungen mit Ausnahme von (2), (5), (10) und (11) *restraints* in die Verfeinerungsrechnungen eingeführt. So wurde der restraint SIMU zur lockeren Angleichung der Auslenkungsparameter *räumlich benachbarter* Atome eingesetzt; der zusätzlich verwendete restraint DELU diente zur Angleichung der anisotropen Komponenten von Atomen *entlang gemeinsamer Bindungen*. Zusätzlich wurden bei den Verbindungen (1), (7) und (8) die dort vorzufindenden Phenylringsysteme durch restraints in Bezug auf Planarität (FLAT) und Bindungslängen ausgeglichen (SAME).

Die beiden alternativen Lagen der Carboxyethylestergruppe in Verbindung (1) wurden mittels *Splitatom-Modell* erhalten. Verbindung (3) kristallisierte in der nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppe $P2_1$ (siehe Kapitel 4.2.3) mit einer polaren Achse entlang der b-Achse. Die Festlegung des Ursprungs erfolgte nach FLACK und SCHWARZENBACH^[28]. Desweiteren wurde die Struktur als Inversionszwilling (*racemic twin*) verfeinert, der x-Wert nach FLACK^[22] (*absolute structure factor*) berechnete sich für Verbindung (3) auf 0.112(5).

Für alle Verbindungen wurde eine semiempirische Absorptionskorrektur auf der Basis von ψ -Scans durchgeführt.

4. STRUKTURCHEMISCHER TEIL

4.1 Einleitung

Die in den folgenden Kapiteln erwähnten Standardwerte für Bindungslängen wurden der Literatur [29] und [30] entnommen. Die Berechnung von Bindungsabständen auf der Grundlage von Kovalenzradiensummen wurde gemäß der Methode von SCHOMAKER und STEVENSON^[31] durchgeführt. Die entsprechenden Werte wurden [32] entnommen.

Den Atomen in den dargestellten Molekül- und Packungsbildern wurden willkürliche Radien zugeordnet, die Numerierung der Atome wurde nicht nach den geltenden Nomenklaturregeln durchgeführt. Desweiteren wurde der Übersicht halber in den meisten Fällen auf eine Darstellung der Wasserstoffatome verzichtet; Ausnahmen: Abbildung 4.3.1.1, Abbildung 4.3.2.1, Abbildung 4.3.4.1 und Abbildung 4.5.1.1.

Der Abbildungsmaßstab ist nicht in allen Bildern identisch, die eingezeichneten Bindungen lassen keine Schluß auf den jeweiligen Bindungsgrad zu.

Eine Auflistung der häufig gebrauchten Abkürzungen findet sich im Anhang.

4.2 Kristallstrukturen von metallkoordinierten Dreiring-Heterocyclen des Phosphors: 1*H*-Phosphiren- und 2*H*-Azaphosphiren-Komplexe

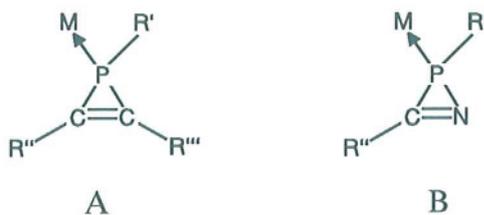
Die hier vorgestellten ungesättigten Dreiring-Heterocyclen lassen sich formal vom Cyclopropen-Ringgerüst ableiten, indem man ein Ringkohlenstoffatom durch Phosphor (Phosphirene) oder zwei Kohlenstoffatome durch Phosphor und Stickstoff (Azaphosphirene) ersetzt. Diese Verbindungen sind wertvolle Bausteine der Heterocyclensynthese [33,34], da sie unter Ringöffnung potentielle 1,3-Dipole für nachfolgende [3+2]-Cycloadditionen darstellen.

Desweiteren sind aufgrund der hohen Ringspannung gesteigerte Reaktivität sowohl im Bereich der Heteroatome als auch des Bindungsgerüsts zu erwarten [34]. Daher sind diese Systeme ein Ausgangspunkt für eine vielfältige Folgechemie und werden mit intensiver Forschung bedacht [35,36].

Durch die formale Substitution sind prinzipiell mehrere Ringisomere denkbar, je nachdem an welcher Position im Ringsystem die Doppelbindung steht. Bei Phosphirenen wäre die Möglichkeit einer C-C-Doppelbindung (1*H*-Phosphirene) oder einer P-C-Doppelbindung (2*H*-Phosphirene) gegeben. In vielen Fällen wird nur erstere Möglichkeit verwirklicht, da 2*H*-Phosphirene zur Umlagerung in 1*H*-Phosphirene neigen [37,38]. In ähnlicher Weise sind auch für Azaphosphirene unterschiedliche Isomere denkbar, wobei das 2*H*-Azaphosphiren mit einer C-N-Doppelbindung das bisher einzige in der Literatur beschriebene Ringisomer darstellt [40].

Ein 1*H*-Phosphiren-Metallkomplex (**A** in Schema 4.2.1) wurde erstmals von MATHEY et al. beschrieben [39]. Die Darstellung erfolgte durch eine [2+1]-Cycloaddition eines terminalen Phosphandiylkomplexes mit der Dreifachbindung eines Acetylderivates. Der Phosphandiylkomplex wurde *in situ* durch die Thermolyse eines geeigneten Precursors (Phosphanorbonadien-Metallkomplex) bereitgestellt.

Die noch recht seltene Verbindungsklasse der 2*H*-Azaphosphirenkomplexe (**B** in Schema 4.2.1) wurde zuerst von STREUBEL et al. vorgestellt [40] und war das Ergebnis der Umsetzung eines Amino(aryl)carben-Wolframkomplexes mit Chlor-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan in Gegenwart von Triethylamin. Interessanterweise sind auch 2*H*-Azaphosphirenkomplexe als Precursor für terminale Phosphandiyl-Metallkomplexe geeignet [41].



Schema 4.2.1 1*H*-Phosphiren- und 2*H*-Azaphosphiren-Metallkomplexe

Die Eigenschaft des Phosphors zur Ausbildung unterschiedlichster Valenz- und Koordinationszustände ^[42] führt auch bei den hier vorgestellten Heterocyclen zu einer Vielzahl von Verbindungstypen. Den metallkoordinierten Systemen kommt eine besondere Bedeutung zu, da diese Phosphor-Metallkomplexe sich durch erhöhte Betsändigkeit auszeichnen ^[43].

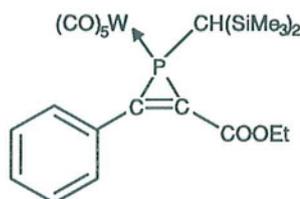
Daher ist es von Interesse, den Einfluß unterschiedlicher Substitutionsmuster am Ringsystem und verschiedenartiger Metallkomplexierung am Phosphor auf die Stabilität und Reaktivität des Heterocyclus zu untersuchen.

Die Röntgenstrukturanalyse kann hierbei wertvolle Hinweise durch Bereitstellung strukturchemischer Daten liefern, wobei die Koordinationssphäre des Phosphors und Bindungslängen und -winkel am eigentlichen Dreiring-Heterocyclus besondere Beachtung finden.

4.2.1 Die Kristallstruktur von P-[1-Bis(trimethylsilyl)methyl-2-carboxyethyl-3-phenyl-1*H*-phosphiren]pentacarbonylwolfram(0) (1)

Darstellung (Dipl. Chem. Annette Ostrowski) [44]:

In 3 ml Toluol wurden 0.6 g (1 mmol) P-[3-phenyl-1-bis(trimethylsilyl)methyl-2*H*-azaphosphiren]pentacarbonylwolfram(0) gelöst und bei Raumtemperatur mit 0.33 ml (2 mmol) 1-Phenylpropionsäureethylester versetzt. Diese Reaktionslösung wurde 4 h bei 75 °C gerührt und danach bei reduziertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Die Aufarbeitung des so erhaltenen Rohprodukts erfolgte durch zweimalige Säulenchromatographie. Die Umkristallisation des Produktes aus Pentan bei 6 °C führte zu hellgelben, nadelförmigen Kristallen.



Schema 4.2.1.1 Verbindung (1)

Diskussion der Kristallstruktur von (1):

Verbindung (1) kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/c$ des monoklinen Kristallsystems mit 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus einem Molekül des metallkoordinierten Dreiring-Heterocyclus.

Die Carboxyethylester-Gruppe an C7 ist über zwei Lagen ungeordnet. Sie wurde auf diesen Positionen mit befriedigender Güte verfeinert, wobei für die Lage 1 (O6-C8-O7-C9-C10) ein Besetzungsgrad von 0.61(2) und für die alternative Lage 2 (O6'-C8-O7'-C9'-C10') ein Wert von 0.39(2) resultiert.

In der nachfolgenden Besprechung werden zum Vergleich bekannte Verbindungen herangezogen, wobei alle als Wolframpentacarbonyl-koordinierte Phosphirensysteme einzuordnen sind. Aus [45] wird die Verbindung $[\overline{\text{HC-C(Ph)-P(W(CO)}_5\text{)}(\text{CH(SiMe}_3\text{)}_2\text{)}}]$, aus [39] das Molekül $[(\text{Ph})\overline{\text{C-C(Ph)-PPh(W(CO)}_5\text{)}}]$ und aus [46] die Verbindung $[\overline{\text{HC-C(OEt)-P(W(CO)}_5\text{)}(\text{CH(SiMe}_3\text{)}_2\text{)}}]$ als Vergleichsbasis hinzugezogen.

Das zentrale Strukturelement von Verbindung (1), der ungesättigte Dreiring-Heterocyclus, zeigt endocyclische Winkel von C6-P-C7 [43.1(2)°], C6-C7-P [69.5(3)°] und C7-C6-P [67.4(2)°]. Der kleine Winkel am Phosphor ist die direkte Folge des kurzen Bindungsabstandes C6-C7 [132.1(6) pm] und weist auf eine hohe Ringspannung hin. Während dieser Winkel von unterschiedlicher Substitution an den Ringkohlenstoffatomen kaum beeinflusst wird (zum Vergleich: 42.9(4)°^[46], 43.0(2)°^[45]), werden die anderen Winkel des Ringsystems deutlicher durch variierende Reste beeinflusst. Das symmetrisch substituierte Molekül in [39] (Phenylreste) besitzt nahezu gleiche Winkel von 68.7(3)° bzw. 68.4(3)° an den Ringkohlenstoffatomen. In (1) finden sich Werte von [67.4 (2)°] an C6 (Phenylrest) und [69.5(3)°] an C7 (Carboxyethylester-Gruppe). Die Bindungslängen P-C6 mit 181.1(4) pm und P-C7 mit 178.4(4) pm unterscheiden sich deutlicher voneinander als die entsprechenden Bindungen in [39] (178.7(4) pm und 179.0(4) pm). Ein Einfluß auf die exocyclischen Winkel durch Wechselwirkung der Substituenten untereinander ist ebenfalls belegbar. So vergrößern sich diese Winkel an den Ringkohlenstoffatomen von 141.9(4)°^[45] über 144.5(4)° und 142.9(4)° bei (1) zu 150.0(4)° und 149.5(4)° in [39] mit zunehmender Raumerfüllung der Substituentengruppen. Die C-C-Doppelbindungslänge in diesen Ringsystemen kann auf die gleiche Weise in einem weiten Bereich von 130 bis 136 pm variieren^[37] und

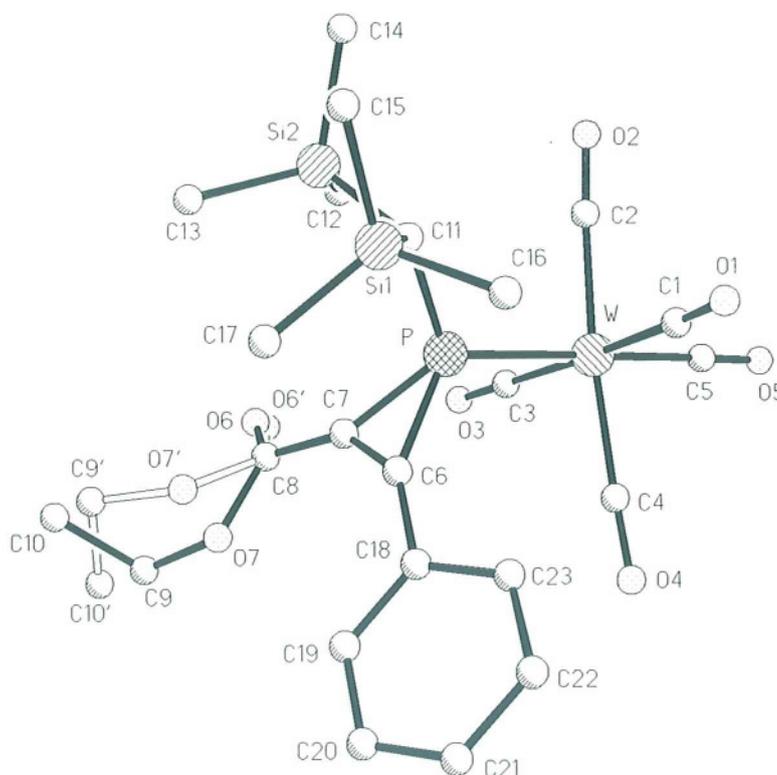


Abbildung 4.2.1.1 Die Molekülstruktur von (1) im Kristall (ohne H-Atome)

liegt damit immer oberhalb des Standardwertes für eine Cyclopropen-Doppelbindung (129.4 pm) (Zum Vergleich: Standard C=C (132.2 pm)). Ein Grund für diese generell längeren Bindungsabstände ist unter anderem die Wechselwirkung des $p^*_{(P)}$ -Orbitals des Phosphoratoms mit dem π^*_2 -Orbital der ehemaligen C-C-Dreifachbindung; diese Kombination stellt das höchste besetzte Molekülorbital des Systems dar. Die Besetzung entspricht formal einem Elektronentransfer vom Phosphor in das antibindende π^*_2 -Orbital der vormaligen C-C-Dreifachbindung (σ -Delokalisierung), was zu einer Schwächung und damit Verlängerung der C-C-Doppelbindung im Ring führt^[43,47].

So findet man hier eine Bindungslänge C6-C7 von 132.1(6) pm (zum Vergleich: 131.1(7) pm^[45], 130.7(6) pm^[39] und 129.8(11) pm^[46]). Somit scheint ein Einfluß der Substitution auf die Länge dieser Bindung nicht auszuschließen zu sein, möglicherweise durch zunehmende Delokalisierung des π -Elektronenpaars in Richtung der Substituenten und/oder sterische Beeinflussung der Substituenten untereinander. Für eine Delokalisierung in Richtung der Ringsubstituenten spricht unter anderem die in (1) recht kurze Bindungslänge C6-C18 von 144.9(6) pm. Die entsprechenden Werte in [45] (146.3(7) pm) und [39] (147.4(6) und 145.3(6) pm) sind größer. Eine zusätzliche Delokalisierung ist auch in Richtung der C=O-Gruppe C8-O6 (bzw. C8-O6') möglich. Die zunehmende C-C-Doppelbindungslänge könnte somit zusätzlich durch eine bessere $p^*_{(P)}-\pi^*_2$ -Überlappung aufgrund des durch diese Delokalisierung herabgesetzten π^*_2 -Orbitalniveaus resultieren.

Bei der Betrachtung der Koordinationssphäre des Phosphoratoms fällt auf, daß die größten Bindungswinkel an P durch die übrigen Ringatome und das Wolframatombildet werden (C6-P-W [120.76(14)°] bzw. C7-P-W [125.52(14)°]). Der endocyclische C6-P-C7-Winkel [43.1(2)°] ist erwartungsgemäß der kleinste Winkel am Phosphoratom. Die vergrößerten Winkel weisen darauf hin, daß das Wolframpentacarbonylfragment aufgrund seines sterischen Anspruchs von der Ringebene weggedrückt wird. Dies deckt sich mit den beobachteten Winkeln von C6-P-W [124.4(2)°] und C7-P-W [122.9 (2)°] in [45]. Die Bis(trimethylsilyl)methyl-Einheit scheint in Bezug auf die Ringebene einen geringeren Raumbedarf zu haben, was sich dementsprechend durch kleinere Winkel am Phosphor bemerkbar macht: C6-P-C11 [114.5(2)°] und C7-P-C11 [110.5(2)°] (In [45]: C6-P-C14 [114.4(2)°] und C7-P-C14 [112.2(2)°]).

Die Bindungslänge P-W von 249.29(11) pm liegt im für diese Verbindungsklasse üblichen Bereich; zum Vergleich: 249.6(1) pm^[39] und 249.6(2) pm^[46]. Ebenso zeigt der Bindungsabstand P-C11 von 182.1(4) pm im Vergleich zu [45] (182.7(4) pm) keinen signifikanten Unterschied.

Die an Kohlenstoffatom C11 vorliegenden Bindungswinkel lassen auf eine leicht verzerrt tetraedrische Koordination schließen, was durch den sterischen Druck der Trimethylsilylsubstituenten erklärt werden kann. Hierfür sprechen auch die gegenüber dem Standardwert von 188.8 pm etwas verlängerten Bindungsabstände Si1-C11 und Si2-C11 (190.6(4) pm und 189.9(4) pm; zum Vergleich [45]: 190.5(5) pm). Die vom Phosphor und den Siliciumatomen an C11 gebildeten Winkel betragen $112.4(2)^\circ$ und $115.8(2)^\circ$, der Winkel Si1-C11-Si2 ist mit $116.5(2)^\circ$ noch etwa stärker geweitet. Die beiden Siliciumatome besitzen erwartungsgemäß eine nahezu ideal tetraedrische Koordinationssphäre mit Bindungswinkeln zwischen $107.0(2)^\circ$ und $112.8(2)^\circ$ sowie Si-C(Methyl)-Bindungslängen zwischen 185.6(5) pm und 186.8(5) pm (Standardwert: 185.7 pm). Diese Werte stimmen gut mit den in [45] beschriebenen Winkeln ($106.6(3)^\circ$ bis $113.5(2)^\circ$) und Bindungsabständen (185.7(7) pm bis 186.8(5) pm) überein.

Die Konformation der gesamten Bis(trimethylsilyl)methyl-Gruppe führt zu einer + bzw. -antiklinalen Stellung der Trimethylsilylreste zum Wolframpentacarbonylfragment (Torsionswinkel: Si1-C11-P-W [-126.8°] und Si2-C11-P-W [95.9°], siehe Abbildung 4.2.1.2).

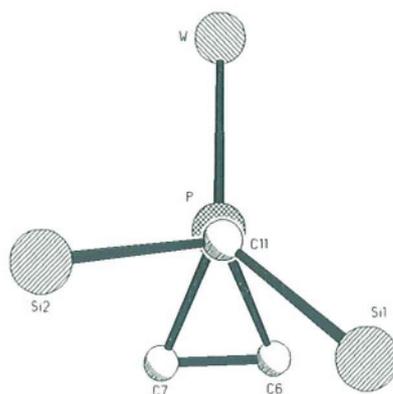


Abbildung 4.2.1.2 Stellung der Siliciumatome zum Wolfram

Das Wolframpentacarbonylfragment hat die Struktur eines leicht verzerrten Oktaeders. So weichen die Winkel am Wolframatom in beide Richtungen vom Idealwert (90°) ab (größte Differenz: C2-P-W [$92.30(13)^\circ$] und C3-W-P [$86.92(13)^\circ$]). Die Wolfram-Kohlenstoff-Bindungsabstände *cis* zur W-P-Bindung bewegen sich in einem Bereich von 201.9(5) pm (W-C2) bis 205.5(5) pm (W-C3) (zum Vergleich: 203.4(5) pm bis 205.1(5) pm in [45]). *Trans* zum Phosphoratom ist die Bindung auf 199.8(5) pm (W-C5) verkürzt (in [45]: 201.0(5) pm), was für Verbindungen dieser Art nicht ungewöhnlich ist^[48].

Die Ebene des Phenylrings an C6 ist gegenüber der Ebene des Dreiringes leicht geneigt (Interplanarwinkel von 9.2°). Ungewöhnlich ist, daß die Bindung C18-C6 mit 7.1° aus der Ebene des Dreirings herausragt und damit gegen eine ideal planare Umgebung für C6 spricht. Das Atom C6 befindet sich 8.5 pm oberhalb einer gedachten Ebene, die durch die Atome P-C7-C18 aufgespannt wird.

Die an C7 gebundene Carboxyethylester-Gruppe soll aufgrund des oben angesprochenen Unordnungsphänomens nur kurz behandelt werden. So unterscheiden die alternativen Lagen der Gruppe durch ihre Stellung zum Heterocyclus. Dies läßt sich durch die Interplanarwinkel der gedachten Ebenen C8-O7-C9 bzw. C8-O7'-C9' zur Dreiringebene verdeutlichen: 11.0° bzw. -42.7° . Ebenso ist die Anordnung der Ethylgruppe für beide Positionen unterschiedlich, was durch die Torsionswinkel C8-O7-C9-C10 von -80.4° und C8-O7'-C9'-C10' von 70.1° dargelegt wird. Grundsätzlich sind alle Bindungslängen für Lage 1 deutlich kürzer als die für Lage 2 bestimmten Werte.

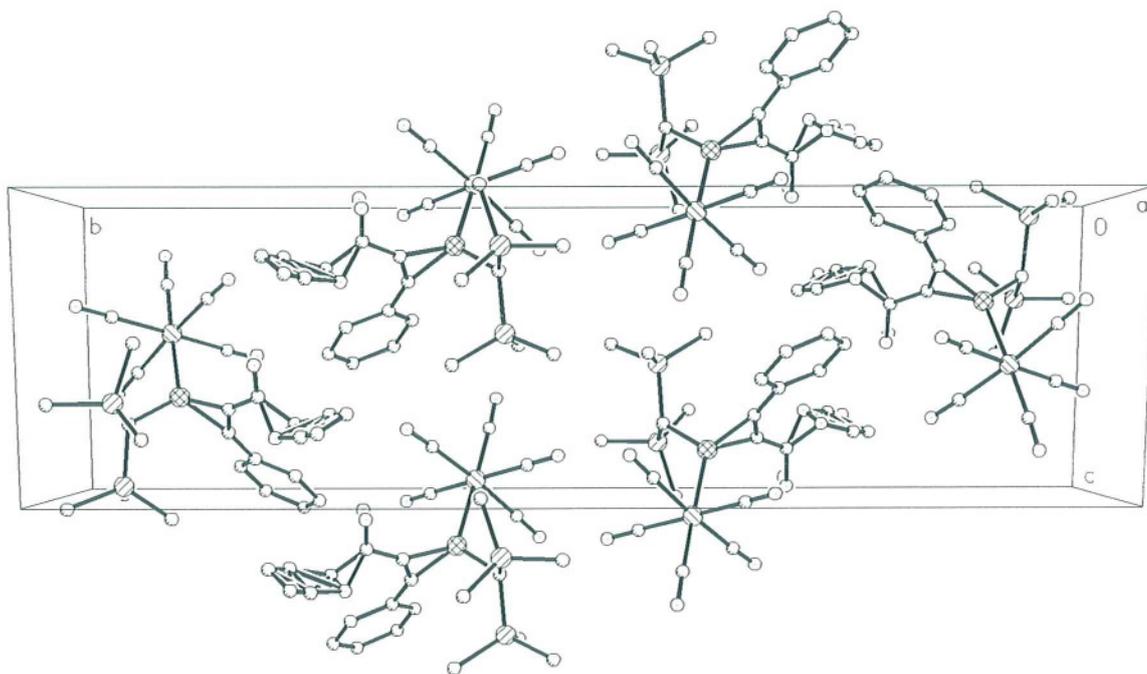


Abbildung 4.2.1.3 Packungsbild von (1), Blick entlang der x-Achse (ohne H-Atome)

Tabelle 4.2.1.1 Bindungslängen [pm] für (1)

W-C(5)	199.8(5)	W-C(2)	201.9(5)
W-C(1)	202.1(5)	W-C(4)	202.9(5)
W-C(3)	205.5(5)	W-P	249.29(11)
P-C(7)	178.4(4)	P-C(6)	181.1(4)
P-C(11)	182.1(4)	Si(1)-C(15)	185.7(5)
Si(1)-C(17)	186.3(5)	Si(1)-C(16)	186.8(5)
Si(1)-C(11)	190.6(4)	Si(2)-C(13)	185.6(5)
Si(2)-C(14)	186.3(5)	Si(2)-C(12)	186.4(5)
Si(2)-C(11)	189.9(4)	O(1)-C(1)	114.3(5)
O(2)-C(2)	114.5(5)	O(3)-C(3)	113.3(6)
O(4)-C(4)	115.2(6)	O(5)-C(5)	114.5(6)
C(6)-C(7)	132.1(6)	C(6)-C(18)	144.9(6)
C(7)-C(8)	146.9(6)	C(8)-O(6)	113(2)
C(8)-O(6')	133(3)	C(8)-O(7)	134.6(7)
C(8)-O(7')	143.3(12)	O(7)-C(9)	144.5(12)
C(9)-C(10)	146(2)	O(7')-C(9')	147(2)
C(9')-C(10')	148(3)	C(18)-C(19)	139.1(5)
C(18)-C(23)	139.4(5)	C(19)-C(20)	139
C(20)-C(21)	139	C(21)-C(22)	139
C(22)-C(23)	139		

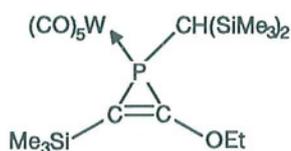
Tabelle 4.2.1.2 Bindungswinkel [°] für (1)

C(5)-W-C(2)	88.6(2)	C(5)-W-C(1)	93.9(2)
C(2)-W-C(1)	87.3(2)	C(5)-W-C(4)	87.9(2)
C(2)-W-C(4)	174.3(2)	C(1)-W-C(4)	88.5(2)
C(5)-W-C(3)	91.6(2)	C(2)-W-C(3)	92.8(2)
C(1)-W-C(3)	174.5(2)	C(4)-W-C(3)	91.7(2)
C(5)-W-P	178.30(14)	C(2)-W-P	92.30(13)
C(1)-W-P	87.58(13)	C(4)-W-P	91.38(13)
C(3)-W-P	86.92(13)	C(7)-P-C(6)	43.1(2)
C(7)-P-C(11)	110.5(2)	C(6)-P-C(11)	114.5(2)
C(7)-P-W	125.52(14)	C(6)-P-W	120.76(14)
C(11)-P-W	119.74(13)	C(15)-Si(1)-C(17)	108.2(3)
C(15)-Si(1)-C(16)	107.9(2)	C(17)-Si(1)-C(16)	110.2(3)
C(15)-Si(1)-C(11)	109.8(2)	C(17)-Si(1)-C(11)	112.8(2)
C(16)-Si(1)-C(11)	107.8(2)	C(13)-Si(2)-C(14)	111.8(2)
C(13)-Si(2)-C(12)	107.1(2)	C(14)-Si(2)-C(12)	107.7(2)
C(13)-Si(2)-C(11)	110.8(2)	C(14)-Si(2)-C(11)	107.0(2)
C(12)-Si(2)-C(11)	112.5(2)	O(1)-C(1)-W	177.5(4)
O(2)-C(2)-W	176.1(4)	O(3)-C(3)-W	177.5(4)
O(4)-C(4)-W	177.3(4)	O(5)-C(5)-W	178.5(4)
C(7)-C(6)-C(18)	144.5(4)	C(7)-C(6)-P	67.4(2)
C(18)-C(6)-P	146.8(3)	C(6)-C(7)-C(8)	142.9(4)
C(6)-C(7)-P	69.5(3)	C(8)-C(7)-P	146.7(3)
O(6)-C(8)-O(7)	123.9(12)	O(6')-C(8)-O(7')	127(2)
O(6)-C(8)-C(7)	125.7(11)	O(6')-C(8)-C(7)	123(2)
O(7)-C(8)-C(7)	109.6(4)	O(7')-C(8)-C(7)	107.4(5)
C(8)-O(7)-C(9)	116.6(6)	O(7)-C(9)-C(10)	112.9(12)
C(8)-O(7')-C(9')	119.5(10)	O(7')-C(9')-C(10')	110(2)
P-C(11)-Si(2)	112.4(2)	P-C(11)-Si(1)	115.8(2)
Si(2)-C(11)-Si(1)	116.5(2)	C(19)-C(18)-C(23)	119.7(3)
C(19)-C(18)-C(6)	120.4(4)	C(23)-C(18)-C(6)	119.9(3)
C(20)-C(19)-C(18)	120.2(2)	C(19)-C(20)-C(21)	120.0
C(22)-C(21)-C(20)	120.0	C(21)-C(22)-C(23)	120.0
C(22)-C(23)-C(18)	120.1(2)		

4.2.2 Die Kristallstruktur von P-[1-Bis(trimethylsilyl)methyl-2-ethoxy-3-trimethylsilyl-1*H*-phosphiren]pentacarbonylwolfram(0) (2)

Darstellung (Dipl. Chem. Hendrik Wilkens) [35]:

Zu einer Lösung von 0.6 g (1 mmol) P-[3-phenyl-1-bis(trimethylsilyl)methyl-2*H*-azaphosphiren]pentacarbonylwolfram(0) in 3 ml Toluol wurde bei Raumtemperatur 0.6 g (2 mmol) einer 50%igen Ethoxyethyl(trimethyl)silan-Toluollösung gegeben und 3h bei 70 °C gerührt. Die Reaktionslösung wurde bis zur Trockne im Vakuum eingengt und das Rohprodukt durch Tieftemperatur-Chromatographie aufgearbeitet. Der erhaltene Feststoff wurde durch Umkristallisation aus Pentan in gelbe Einkristalle überführt.



Schema 4.2.2.1 Verbindung (2)

Diskussion der Kristallstruktur von (2):

Das Molekül (2) kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/n$ des monoklinen Kristallsystems mit insgesamt 4 Formeleinheiten des metallkoordinierten Dreiring-Heterocyclus in der Elementarzelle.

Als Vergleichsstrukturen werden die schon in Kapitel 4.2.1 vorgestellten Verbindungen aus [45] und [46] herangezogen.

Verbindung (2) unterscheidet sich von Molekül (1) durch eine andere Substitution an den Ringpositionen 2 (C7) und 3 (C6). Diese Variation der Reste führt zu entscheidenden Veränderungen bei den strukturchemischen Parametern des Heterocyclus. So wird der endocyclische Winkel an C6 um 1.9° auf $65.5(2)^\circ$ gestaucht und der Winkel C6-C7-P gegenüber (1) um 2° auf $71.5(2)^\circ$ geweitet, während der Winkel C7-P-C6 mit $43.1(2)^\circ$ keinen Unterschied zeigt. Die etwas größere sterische Beeinflussung der Substituenten an C6 und C7 untereinander zeigt sich in der leichten Aufweitung der exocyclischen Winkel C7-C6-Si3 [$143.9(3)^\circ$] und C6-C7-O6 [$145.4(4)^\circ$]. Der Bindungsabstand C6-P ist auf $183.5(4)$ pm verlängert und die Bindungslänge C7-P auf $176.1(4)$ pm verkürzt ((1): $181.1(4)$ pm) bzw. $178.4(4)$ pm).

Die Bindungslänge C6-C7 mit 132.2(5) pm wird hingegen nicht nennenswert tangiert. Somit scheint das Ringkohlenstoffatom, welches den größten Substituenten trägt, jeweils den größten Bindungsabstand zum Phosphor zu haben.

Die Bindungswinkel am Phosphor zeigen ähnliche Werte wie in (1). So ist auch hier der endocyclische Winkel C6-P-C7 der kleinste Bindungswinkel, die Winkel C6-P-W [122.83(14)°] und C7-P-W [120.35(14)°] sind wieder die größten Winkel an P. Die Bindungswinkel, die durch Beteiligung des Bis(trimethyl)silyl-Substituenten am Phosphoratom gebildet werden, weisen Werte von 113.0(2)° (C7-P-C10) und 114.3(2)° (C10-P-C6) auf. Sie liegen damit größenordnungsmäßig zwischen denen in (1) und [45]. Der Bindungsabstand P-W ist mit 250.42(11) pm fast identisch mit dem in [45] angegebenen Wert (250.41(14) pm) und daher etwas länger als für (1) (249.29(11) pm). Ebenso liegt die Bindungslänge P-C10 mit 183.1(4) pm ein wenig über dem entsprechenden Wert für Molekül (1) (182.1(4) pm).

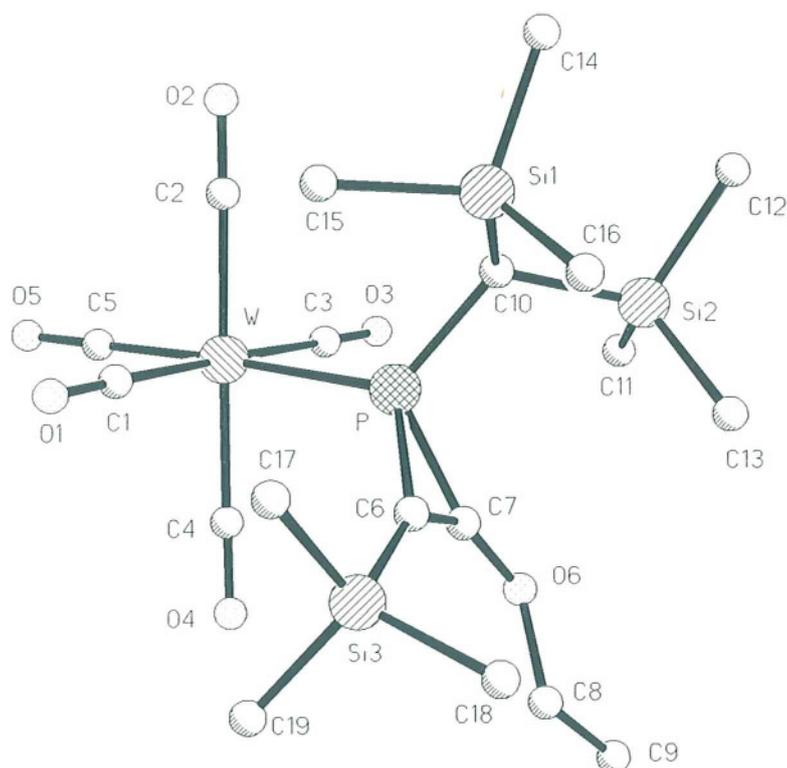


Abbildung 4.2.2.1 Die Molekülstruktur von (2) im Kristall (ohne H-Atome)

Die Umgebung des Kohlenstoffatoms C10 entspricht der in (1), [46] und [45]. So wird auch hier eine verzerrt tetraedrische Koordination verwirklicht, mit Bindungswinkeln an C10 zwischen 112.4(2)° (P-C10-Si2) und 118.7(2)° (Si1-C10-Si2). Die Bindungsabstände zu den Siliciumatomen liegen ebenfalls im üblichen

Bereich: 189.7(4) pm für Si1-C10 und 189.9(4) pm für Si2-C10. Bindungswinkel und -längen für die fast ideal tetraedrisch koordinierten Siliciumatome weisen keine signifikanten Abweichungen zu den in (1), [46] und [45] gefundenen Parametern auf; so liegen die Bindungswinkel zwischen 106.5(5)° (C14-Si1-C15) und 112.5(2)° (C13-Si2-C10) und die Bindungsabstände zu den Methylsubstituenten zwischen 185.5(5) pm (Si2-C11) und 186.7(5) pm (Si1-C15, Si2-C12). Auch hier sind die Trimethylsilyl-Gruppen antiklinal zum Wolframpentacarbonylfragment angeordnet: Torsionswinkel W-P-C10-Si1 [101.0°] und Si2-C10-P-W [-120.4°].

Der Wolframpentacarbonylsubstituent am Phosphor zeigt die erwartete leicht verzerrt oktaedrische Koordinationssphäre. Die größte Abweichung vom idealen Winkel am Wolfram ist für die Werte zu erkennen, an denen die Bindung zum Phosphor beteiligt ist: 85.37(13)° (C4-W-P) und 93.35(13)° (C2-W-P). Die Winkel der Carbonyl-Wolfram-Bindungen sind für (2) etwas näher am ideal linearen Vorbild orientiert als für Molekül (1): 177.2(4)° für O4-C4-W bis 179.2(4)° für O1-C1-W. Verbindung (2) zeigt den im Vergleich zu (1), [46] und [45] kürzesten W-C-Bindungsabstand *trans* zum Phosphoratom: 198.7(5) pm. Die entsprechenden *cis*-Bindungslängen liegen zwischen 203.8(4) pm (W-C4) und 204.7(5) pm (W-C3).

Vergleicht man den Trimethylsilyl-Substituenten an Position 3 (C6) mit den entsprechenden Resten an C10, so fällt auf, daß die Bindungswinkel an Si3 noch näher am Idealwinkel für eine tetraedrische Koordination liegen. So sind die größten Abweichungen für die Winkel C19-Si3-C18 [111.3(3)°] und C19-Si3-C6 [107.4(2)°] zu verzeichnen, was für eine sterisch weniger beeinflussende Umgebung spricht. Die Bindungslängen Silicium-Kohlenstoff bewegen sich in einem Bereich von 185.6(5) pm für Si3-C19 und 186.8(4) pm für Si3-C6 und sind daher mit den entsprechenden Bindungsabständen an Si1 und Si2 nahezu identisch. Wie die Bindung zur Phenylgruppe in (1), ist auch die Bindung Si3-C6 leicht mit einem Winkel 8.5° aus der Ebene P-C6-C7 geneigt.

Die gedachte Bindungsebene O6-C8-C9 der Ethoxygruppe an C7 bildet mit der Dreiringebene einen Interplanarwinkel von nur 4.2°. Unter Berücksichtigung der Diederwinkel C8-O6-C7-P [-174.2°] und C8-O6-C7-C6 [-1.6°] liegt also das gesamte Bindungssystem dieses Substituenten innerhalb der Heterocyclen-Ebene. Die Bindungsparameter dieser Gruppe (Bindungslängen- und Winkel) sind den in [46] für die gleiche Gruppe aufgeführten Werten vergleichbar.

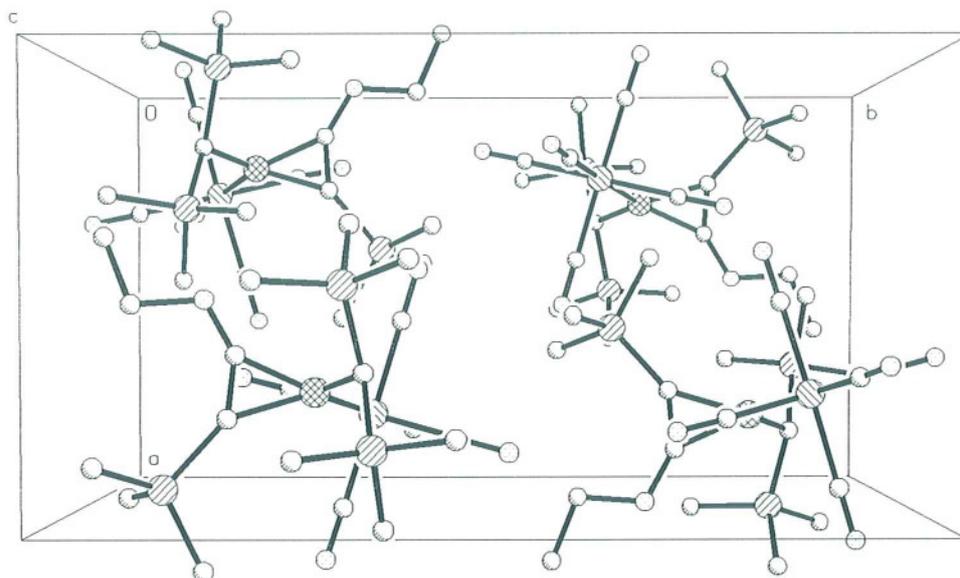


Abbildung 4.2.2.2 Packungsbild von (2), Blick entlang der z-Achse (ohne H-Atome)

Tabelle 4.2.2.1 Bindungslängen [pm] für (2)

W-C(5)	198.7(5)	W-C(4)	203.8(4)
W-C(2)	204.0(4)	W-C(1)	204.3(5)
W-C(3)	204.7(5)	W-P	250.42(11)
P-C(7)	176.1(4)	P-C(10)	183.1(4)
P-C(6)	183.5(4)	Si(1)-C(14)	186.6(5)
Si(1)-C(15)	186.7(5)	Si(1)-C(16)	186.8(5)
Si(1)-C(10)	189.7(4)	Si(2)-C(11)	185.5(5)
Si(2)-C(12)	186.7(5)	Si(2)-C(13)	186.7(4)
Si(2)-C(10)	189.9(4)	Si(3)-C(19)	184.6(5)
Si(3)-C(17)	185.1(5)	Si(3)-C(18)	186.4(6)
Si(3)-C(6)	186.8(4)	O(1)-C(1)	113.2(5)
O(2)-C(2)	113.7(5)	O(3)-C(3)	112.7(6)
O(4)-C(4)	114.5(5)	O(5)-C(5)	115.6(5)
O(6)-C(7)	133.0(5)	O(6)-C(8)	146.1(5)
C(6)-C(7)	132.2(5)	C(8)-C(9)	149.4(7)

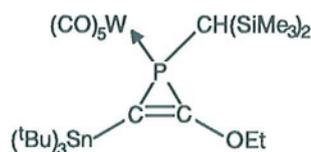
Tabelle 4.2.2.2 Bindungswinkel [°] für (2)

C(5)-W-C(4)	91.9(2)	C(5)-W-C(2)	89.3(2)
C(4)-W-C(2)	178.7(2)	C(5)-W-C(1)	90.2(2)
C(4)-W-C(1)	89.4(2)	C(2)-W-C(1)	90.4(2)
C(5)-W-C(3)	91.0(2)	C(4)-W-C(3)	89.9(2)
C(2)-W-C(3)	90.3(2)	C(1)-W-C(3)	178.6(2)
C(5)-W-P	177.30(13)	C(4)-W-P	85.37(13)
C(2)-W-P	93.35(13)	C(1)-W-P	89.84(13)
C(3)-W-P	88.88(14)	C(7)-P-C(10)	113.0(2)
C(7)-P-C(6)	43.1(2)	C(10)-P-C(6)	114.3(2)
C(7)-P-W	120.35(14)	C(10)-P-W	120.03(13)
C(6)-P-W	122.83(14)	C(14)-Si(1)-C(15)	106.5(2)
C(14)-Si(1)-C(16)	110.1(3)	C(15)-Si(1)-C(16)	110.7(2)
C(14)-Si(1)-C(10)	108.6(2)	C(15)-Si(1)-C(10)	109.0(2)
C(16)-Si(1)-C(10)	111.7(2)	C(11)-Si(2)-C(12)	107.8(2)
C(11)-Si(2)-C(13)	109.2(2)	C(12)-Si(2)-C(13)	109.1(2)
C(11)-Si(2)-C(10)	108.7(2)	C(12)-Si(2)-C(10)	109.5(2)
C(13)-Si(2)-C(10)	112.5(2)	C(19)-Si(3)-C(17)	108.8(3)
C(19)-Si(3)-C(18)	111.3(3)	C(17)-Si(3)-C(18)	109.4(3)
C(19)-Si(3)-C(6)	107.4(2)	C(17)-Si(3)-C(6)	111.2(2)
C(18)-Si(3)-C(6)	108.7(2)	C(7)-O(6)-C(8)	114.0(3)
O(1)-C(1)-W	179.2(5)	O(2)-C(2)-W	178.5(4)
O(3)-C(3)-W	179.2(4)	O(4)-C(4)-W	177.2(4)
O(5)-C(5)-W	178.7(4)	C(7)-C(6)-P	65.5(2)
C(7)-C(6)-Si(3)	143.9(3)	P-C(6)-Si(3)	148.7(2)
C(6)-C(7)-O(6)	145.4(4)	C(6)-C(7)-P	71.5(2)
O(6)-C(7)-P	143.0(3)	O(6)-C(8)-C(9)	107.3(4)
P-C(10)-Si(1)	113.8(2)	P-C(10)-Si(2)	112.4(2)
Si(1)-C(10)-Si(2)	118.7(2)		

4.2.3 Die Kristallstruktur von P-[1-Bis(trimethylsilyl)methyl-3-ethoxy-2-(tri-tert.-butyl)stannyl-1H-phosphiren]pentacarbonylwolfram(0) (3)

Darstellung (Dipl. Chem. Hendrik Wilkens) [35]:

Bei Raumtemperatur wurden 0.8 g (1 mmol) einer 50%igen Ethoxyethyl(tri-tert.-butyl)stannan-Toluollösung zu 0.6 g (1 mmol) P-[3-Phenyl-1-bis(trimethylsilyl)methyl-2H-azaphosphiren]pentacarbonylwolfram(0), gelöst in 3 ml Toluol, gegeben und 2½ h bei 75 °C gerührt. Nachdem diese Reaktionslösung bei reduziertem Druck vom Lösungsmittel befreit wurde, wurde der Rückstand in Hexan aufgenommen und durch Tieftemperatur-Chromatographie aufgereinigt. Nach Umkristallisation aus Pentan wurden hellgelbe Einkristalle erhalten.



Schema 4.2.3.1 Verbindung (3)

Diskussion der Kristallstruktur von (3):

Verbindung (3) kristallisiert in der nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppe $P2_1$ des monoklinen Kristallsystems mit 2 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus einem Molekül des metallkoordinierten Dreiring-Heterocyclus.

Zusätzlich zu den Strukturen aus [45], [46] und [49] (siehe Kapitel 4.2.1) werden die Moleküle $[(t\text{Bu}_3\text{Sn})_2\text{O}]$ aus [49] und $[(i\text{Pr}_3\text{Ph})_4\text{Me}_2\text{Sn}_2]$ aus [50] als Vergleichsmöglichkeit herangezogen.

In Molekül (3) ist der Einfluß des sterisch sehr anspruchsvollen (Tri-tert.-butyl)stannan-Substituenten auf die Geometrie des ungesättigten Dreiring-Heterocyclus erkennbar. So ist die Bindung C6-P mit 184.9(5) pm im Vergleich mit (1) und (2) sichtbar verlängert, der Bindungsabstand C7-P zeigt hingegen mit 176.8(5) pm eine ähnliche Größe wie für (2) gefunden. Der endocyclische Winkel am Phosphor liegt mit 42.8(2)° ebenfalls im üblichen Bereich. Demgegenüber ist am

Winkel C7-C6-P [65.3(3)°] im Vergleich zu (1), (2) und den literaturbekannten Verbindungen dieses Typs die stärkste Verkleinerung zu finden; der Winkel C6-C7-P [71.9(3)°] hingegen ist etwas erweitert. Die formale Doppelbindung C6-C7 weist eine Länge von 132.2(8) pm auf und ist somit, wie der endocyclische Winkel am Phosphor, nur wenig verändert. Diese Betrachtungen lassen den Schluß zu, daß die Größe des endocyclischen Winkels an dem sterisch anspruchsvoller substituierten Kohlenstoffatom der Doppelbindung mit zunehmender Raumerfüllung dieses Substituenten wächst. Der Bindungsabstand dieses Kohlenstoffatoms zum Phosphor wächst hingegen mit steigendem sterischen Anspruch der substituierenden Gruppe. Eine ähnliche Aussage in Bezug auf die Bindungslängen und -winkel am weniger anspruchsvoll substituierten Ringkohlenstoffatom ist hingegen nicht ohne weiteres möglich. Nicht zu vernachlässigen ist aber der Einfluß der *relativen* Größe der Ringsubstituenten untereinander. So ist die Bindungslänge Kohlenstoff-Phosphor für das sterisch anspruchsvoller substituierte Kohlenstoffatom des Ringes immer länger als der Bindungsabstand C-P auf der gegenüberliegenden Seite des Ringsystems. Ein umgekehrtes Verhältnis trifft auf die endocyclischen Winkel an den Kohlenstoffatomen zu. Die in Tabelle 4.2.3.1 aufgeführten Parameter sollen dies verdeutlichen.

Tabelle 4.2.3.1 Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] der Verbindungen (1), (2), (3) und einiger literaturbekannter Moleküle

	(1)	(2)	(3)	[46]	[39]	[45]
	R ¹ =Phenyl R ² =COOEt	R ¹ =SiMe ₃ R ² =OEt	R ¹ = ^t Bu ₃ Sn R ² =OEt	R ¹ =OEt R ² =H	R ¹ =Phenyl R ² =Phenyl	R ¹ =Phenyl R ² =H
C(R ²)-C(R ¹)-P	67.4(2)	65.5(2)	65.3(3)	66.9(5)	68.4(3)	69.5(3)
C(R ¹)-C(R ²)-P	69.5(3)	71.5(2)	71.9(3)	70.2(5)	68.7(3)	67.5(3)
C(R ¹)-P	181.1(4)	183.5(4)	184.9(5)	179.2(8)	179.0(4)	179.9(5)
C(R ²)-P	178.4(4)	176.1(4)	176.8(5)	175.3(8)	178.7(4)	177.5(5)

Interessanterweise verkleinern sich entgegen dem Trend die exocyclischen Winkel C7-C6-Sn [131.2(4)°] und C6-C7-O6 [137.4(5)°] in (3), wodurch die Ringsubstituenten trotz des großen (Tri-tert.-butyl)stannyl-Restes weiter zusammenrücken. Möglicherweise überwiegt in (3) die sterische Beeinflussung des größten Substituenten am Heterocyclus durch die Reste am Phosphor.

Das Phosphoratom selbst zeigt die gleiche Koordinationssphäre wie in (1) und (2). So sind auch hier die Winkel C6-P-W [124.2(2)°] und C7-P-W [121.3(2)°] die größten Bindungswinkel am Phosphor. Der endocyclische Winkel C7-P-C6 [42.8(3)°] zeigt im Vergleich zu (1) und (2) eine nahezu identische Größe. Der Mittelwert der Winkel C7-P-C10 [114.8(3)°] und C10-P-C6 [116.4(3)°] beträgt 115.6° und ist damit gegenüber den entsprechenden Werten für (1) (112.5°) und (2) (113.7°) vergrößert, was für eine Beeinflussung der Bis(trimethylsilyl)methyl-Gruppe durch den sterisch anspruchsvolleren Ringsubstituenten spricht. Dieser Einfluß des überfrachteten Ringsystems auf die Substituenten am Phosphor spiegelt sich auch in den verlängerten Bindungsabständen zum Wolfram (W-P [252.0(2) pm]) und zum Bis(trimethylsilyl)methyl-Rest (P-C10 [184.7(6) pm]) wider; zum Vergleich: 249.29(11) und 182.1(4) pm in (1) bzw. 250.42(11) und 183.1(4) pm in (2).

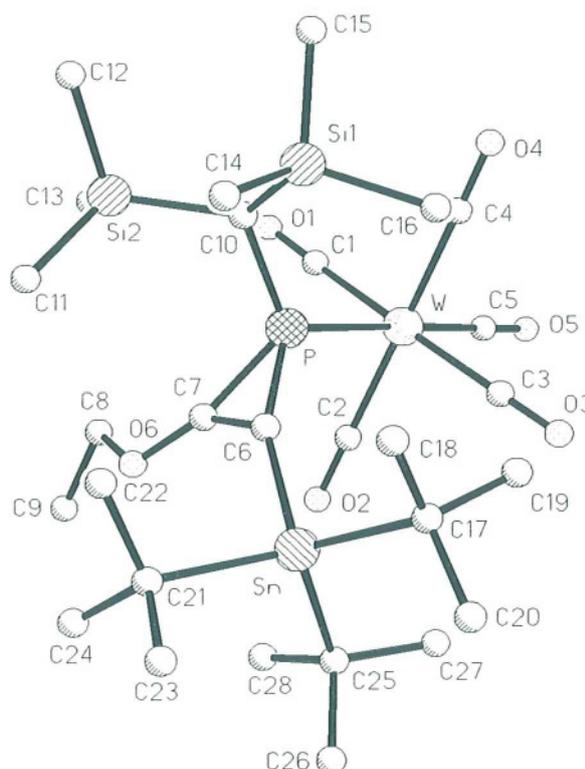


Abbildung 4.2.3.1 Die Molekülstruktur von (3) im Kristall (ohne H-Atome)

Kohlenstoffatom C10 zeigt mit Bindungswinkeln von Si2-C10-Si1 [117.1(3)°], P-C10-Si1 [115.0(3)°] und P-C10-Si2 [115.5(3)°] eine ähnliche Abweichung von einer erwarteten tetraedrischen Koordination wie in (1) und (2). Die Koordinationssphäre der Siliciumatome Si1 und Si2 unterscheidet sich etwas mehr von dem gleichen Vorbild als die entsprechenden Atome in (1) und (2); die Winkel liegen hier in einem Bereich von 105.4(3)° (C12-Si2-C13) bis 113.3(3)° (C11-Si2-C10). Die Bindungslängen Si-C(Methyl) bewegen zwischen 186.1(7) pm (Si1-C16) und 188.0(7) pm (Si2-

C11), die Bindungsabstände der Siliciumatome zu C10 betragen Si1-C10 [190.1(6) pm] und Si2-C10 [189.8(6) pm] und liegen damit im gleichen Bereich wie die entsprechenden Werte für (1) und (2). Die Anordnung der Bis(trimethylsilyl)methyl-Gruppe in Bezug auf das Wolframpentacarbonylfragment führt auch für (3) zu einer + bzw. -antiklinalen Stellung der Siliciumatome zum Wolfram (Torsionswinkel W-P-C10-Si1 [-99.5°] und W-P-C10-Si2 [119.4°]).

Das nur leicht verzerrt tetraedrisch koordinierte Zinnatom des (Tri-tert.-butyl)stannyl-Restes an C6 weist Bindungswinkel zwischen 104.0(2)° (C6-Sn-C21) und 112.5(2)° (C17-Sn-C21) auf. Es fällt auf, daß die Bindungswinkel am Zinn, die durch die substituierenden Tert.-butylgruppen untereinander gebildet werden in der Regel größer sind als die entsprechenden Winkel zum Ringsystem (C6). Dies läßt sich durch die moderate sterische Beeinflussung der Butylgruppen untereinander begründen; in Richtung des Heterocyclus ist hingegen genug Platz, um diesem Druck auszuweichen. Die quartären Kohlenstoffatome der Butylgruppen selbst (C17, C21 und C25) sind uneingeschränkt als nahezu ideal tetraedrisch koordiniert zu bezeichnen, die Bindungswinkel bewegen sich hier in einem Bereich von 107.1(6)° für C20-C17-C19 und 111.1(6)° für C18-C17-C20. Die Bindungsabstände innerhalb der tert.-Butylgruppen liegen zwischen 152.1(10) pm (C17-C18) und 154.2(9) pm (C17-C19) und betragen im Schnitt 153 pm, was dem Standardwert für diesen Bindungstyp (153.4 pm) sehr nahe kommt. Die Sn-C(Tert.-Butyl)-Bindungsabstände sind praktisch gleich groß (Sn-C17 [220.0(7) pm bis Sn-C21 [220.7(6) pm]), die Bindung des Substituenten zum Dreiring (Sn-C6) ist 216.7(5) pm lang und damit etwas kürzer. Diese Werte entsprechen denen für ähnliche Bindungssituationen in [49] und [50] gefundenen Parametern (219.3(4) pm bis 220.0(4) pm bzw. 217.1 pm bis 222.1 pm). Die gesamte Gruppe ist so angeordnet, daß zwei der Butylgruppen auf Lücke (synklinal) zur Dreiring-Doppelbindung C6-C7 stehen, die dritte Gruppe nimmt entsprechend eine antiperiplanare Stellung ein (Torsionswinkel C25-Sn-C6-C7 [57.8°] und C21-Sn-C6-C7 [-59.7°], sowie C17-Sn-C6-C7 [179.2°]).

Tabelle 4.2.3.2 Ausgewählte Winkel [°] für (1), (2) und (3)

	(1)	(2)	(3)
	R=Phenyl	R=SiMe ₃	R=Sn ^t Bu ₃
	Si=Si1	Si=Si1	Si=Si1
	C=C11	C=C10	C=C10
Winkel (C6-R)-(P-C6-C7)	7.1	8.5	10.2
Torsionswinkel W-P-C-Si (Betrag)	126.8	101.0	99.5

Die Bindung vom Dreiring-Heterocyclus zum Stannyl-Substituenten ist, ähnlich wie die Bindungen zu den korrelierenden Resten in (1) und (2), um 10.2° aus der Ringebene P-C6-C7 herausgedrückt. Die Größe dieses Winkel korreliert jeweils sehr gut mit dem sterischen Anspruch der substituierenden Gruppe; zum Vergleich: 7.1° in (1) und 8.5° in (2). Wie oben erwähnt, verkleinert sich zudem in der gleichen Weise der endocyclische Winkel am substituierten Kohlenstoffatom. Möglicherweise sorgt die hierdurch zunehmene sterische Belastung an dieser Stelle zu einer Abweichung von einer ideal planaren Bindungsumgebung für C6. Dies erklärt hingegen nicht, warum diese Abweichung für (1), (2) und (3) immer zu einer angedeuteten *cisoiden* Konformation in Bezug auf den Wolframpentacarbonyl-Rest am Phosphor (bzw. *transoid* zur Bis(trimethylsilyl)methyl-Gruppe) führt.

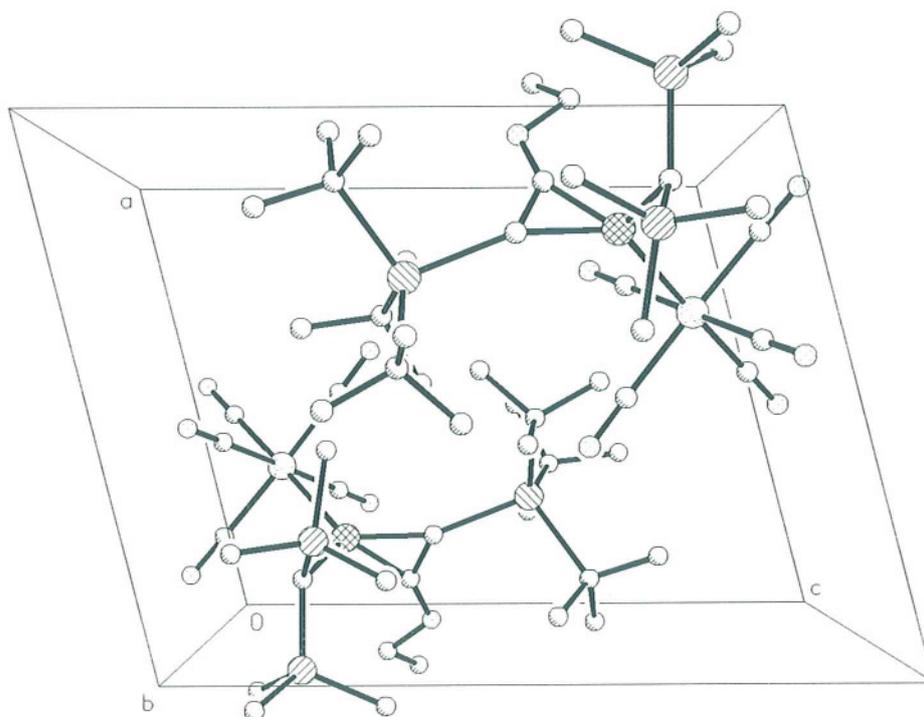


Abbildung 4.2.3.2 Packungsbild von (3), Blick entlang der y-Achse (ohne H-Atome)

Unter Umständen ist hierfür eine Wechselwirkung zwischen einer der Silylmethyl-Gruppen am Bis(trimethylsilyl)methylsubstituenten mit dem jeweils an C6 gebundenen Rest verantwortlich, da die Konformation dieser Gruppe zu einer annähernd deckenden Stellung zu C6 und dem daran gebundenen Rest führt. Zu dieser Aussage paßt zudem, daß der Torsionswinkel zum Wolframatom des jeweils in Frage kommenden Silylmethyl-Restes mit zunehmenden sterischen Anspruch des Substituenten an C6 vom Betrag her verkleinert wird (siehe Tabelle 4.2.3.2 und Abbildung 4.2.3.3).

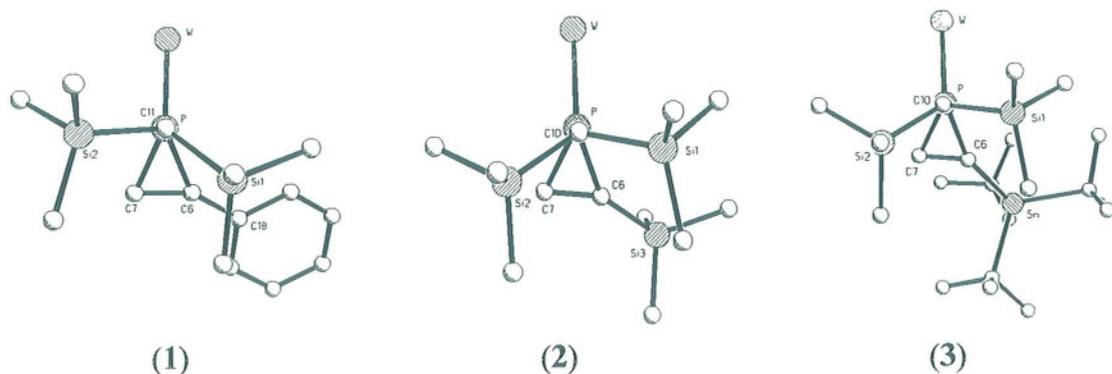


Abbildung 4.2.3.3 Stellung der Bis(trimethylsilyl)methyl-Gruppen in (1), (2) und (3)

Das oktaedrische Koordinationspolyeder für das Wolframatom ist für (3) ähnlich gestört wie in (1) oder (2). So liegen die Winkel am Wolfram zwischen $87.2(2)^\circ$ (C2-W-P) und $91.9(2)^\circ$ (C3-W-P). Die Bindungswinkel der Wolfram-Carbonylbindungen, welche sich im Bereich von $178.1(5)^\circ$ (O3-C3-W) bis $179.5(6)^\circ$ (O2-C2-W) bewegen, liegen hingegen näher am ideal linearen Wert von 180° als die korrespondierenden Parameter in den Verbindungen (1) oder (2). Die zum Phosphoratom *trans*-ständige Bindung W-C5 zeigt mit einer Länge von $200.7(8)$ pm aufgrund des stärkeren *Trans*-Einflusses^[48] der Carbonylgruppe gegenüber dem substituierten Phosphor eine analoge Verkürzung gegenüber den *cis*-ständigen Bindungsabständen ($202.8(7)$ pm für W-C1 bis $204.4(7)$ pm für W-C3), wie sie auch für (1) und (2) gefunden wird. Die Größenordnung dieser Bindungsabstände ist mit denen in Verbindung (1) und (2) vergleichbar.

Die Stellung des Substituenten an Position 3 (C7), die Ethoxygruppe, zum Heterocyclus P-C6-C7 ist im Vergleich zu Molekül (2) anders geartet. So liegt das Bindungssystem dieser Gruppe nicht innerhalb der Ringebene. Zwar sind die Diederwinkel C8-O6-C7-P [-3.9°] und C8-O6-C7-C6 [-169.8°] nur wenig verändert, der Interplanarwinkel der hypothetischen Ebene O6-C8-C9 zur Dreiringebene ist mit 31.1° jedoch signifikant vergrößert. Dies ist möglicherweise durch die Nähe des großen Restes an Position 2 (C6) zu erklären (siehe oben: verkleinerte exocyclische Winkel am Heterocyclus). Ebenso vergrößern sich die Winkel C7-O6-C8 und O6-C7-P um 3.8° bzw 7.1° gegenüber den Werten für (1). Alle anderen Bindungsparameter bewegen sich im Bereich der für (1) und in [46] gefundenen Werte.

Tabelle 4.2.3.3 Bindungslängen [pm] für (3)

W-C(5)	200.7(8)	W-C(1)	202.8(7)
W-C(2)	203.0(7)	W-C(4)	203.1(7)
W-C(3)	204.4(7)	W-P	252.0(2)
Sn-C(6)	216.7(5)	Sn-C(17)	220.0(7)
Sn-C(25)	220.6(6)	Sn-C(21)	220.7(6)
P-C(7)	176.8(5)	P-C(10)	184.7(6)
P-C(6)	184.9(5)	Si(1)-C(16)	186.1(7)
Si(1)-C(14)	187.8(7)	Si(1)-C(15)	187.9(7)
Si(1)-C(10)	190.1(6)	Si(2)-C(12)	186.2(7)
Si(2)-C(13)	186.9(7)	Si(2)-C(11)	188.0(7)
Si(2)-C(10)	189.8(6)	O(1)-C(1)	115.1(8)
O(2)-C(2)	115.4(8)	O(3)-C(3)	114.1(8)
O(4)-C(4)	114.7(8)	O(5)-C(5)	114.9(9)
O(6)-C(7)	133.9(7)	O(6)-C(8)	144.2(7)
C(6)-C(7)	132.2(8)	C(8)-C(9)	150.3(9)
C(17)-C(18)	152.1(10)	C(17)-C(20)	152.3(10)
C(17)-C(19)	154.2(9)	C(21)-C(22)	152.4(9)
C(21)-C(24)	152.6(9)	C(21)-C(23)	153.5(9)
C(25)-C(27)	152.9(10)	C(25)-C(28)	153.6(12)
C(25)-C(26)	153.7(9)		

Tabelle 4.2.3.4 Bindungswinkel [°] für (3)

C(5)-W-C(1)	88.3(3)	C(5)-W-C(2)	90.3(3)
C(1)-W-C(2)	90.9(3)	C(5)-W-C(4)	91.0(3)
C(1)-W-C(4)	89.3(2)	C(2)-W-C(4)	178.8(3)
C(5)-W-C(3)	89.7(3)	C(1)-W-C(3)	178.0(2)
C(2)-W-C(3)	89.4(3)	C(4)-W-C(3)	90.5(2)
C(5)-W-P	176.9(2)	C(1)-W-P	90.1(2)
C(2)-W-P	87.2(2)	C(4)-W-P	91.6(2)
C(3)-W-P	91.9(2)	C(6)-Sn-C(17)	110.6(2)
C(6)-Sn-C(25)	105.4(2)	C(17)-Sn-C(25)	112.2(3)
C(6)-Sn-C(21)	104.0(2)	C(17)-Sn-C(21)	112.5(2)
C(25)-Sn-C(21)	111.6(2)	C(7)-P-C(10)	114.8(3)
C(7)-P-C(6)	42.8(2)	C(10)-P-C(6)	116.4(3)
C(7)-P-W	121.3(2)	C(10)-P-W	116.5(2)

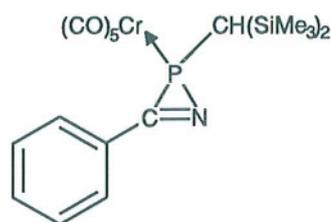
Tabelle 4.2.3.4 (Fortsetzung) Bindungswinkel [°] für (3)

C(6)-P-W	124.2(2)	C(16)-Si(1)-C(14)	109.7(3)
C(16)-Si(1)-C(15)	106.4(3)	C(14)-Si(1)-C(15)	111.1(3)
C(16)-Si(1)-C(10)	111.4(3)	C(14)-Si(1)-C(10)	110.9(3)
C(15)-Si(1)-C(10)	107.3(3)	C(12)-Si(2)-C(13)	105.4(3)
C(12)-Si(2)-C(11)	106.6(3)	C(13)-Si(2)-C(11)	111.8(3)
C(12)-Si(2)-C(10)	111.3(3)	C(13)-Si(2)-C(10)	108.2(3)
C(11)-Si(2)-C(10)	113.3(3)	C(7)-O(6)-C(8)	117.8(4)
O(1)-C(1)-W	178.4(5)	O(2)-C(2)-W	179.5(6)
O(3)-C(3)-W	178.1(5)	O(4)-C(4)-W	178.2(6)
O(5)-C(5)-W	179.3(7)	C(7)-C(6)-P	65.3(3)
C(7)-C(6)-Sn	131.2(4)	P-C(6)-Sn	159.7(3)
C(6)-C(7)-O(6)	137.4(5)	C(6)-C(7)-P	71.9(3)
O(6)-C(7)-P	150.1(4)	O(6)-C(8)-C(9)	107.4(5)
P-C(10)-Si(2)	115.5(3)	P-C(10)-Si(1)	115.0(3)
Si(2)-C(10)-Si(1)	117.1(3)	C(18)-C(17)-C(20)	111.1(6)
C(18)-C(17)-C(19)	108.8(6)	C(20)-C(17)-C(19)	107.1(6)
C(18)-C(17)-Sn	109.5(4)	C(20)-C(17)-Sn	110.5(5)
C(19)-C(17)-Sn	109.8(5)	C(22)-C(21)-C(24)	108.6(6)
C(22)-C(21)-C(23)	110.2(5)	C(24)-C(21)-C(23)	108.9(5)
C(22)-C(21)-Sn	109.0(4)	C(24)-C(21)-Sn	110.5(4)
C(23)-C(21)-Sn	109.7(4)	C(27)-C(25)-C(28)	108.8(7)
C(27)-C(25)-C(26)	109.0(7)	C(28)-C(25)-C(26)	109.4(7)
C(27)-C(25)-Sn	110.0(5)	C(28)-C(25)-Sn	110.2(5)
C(26)-C(25)-Sn	109.4(5)		

4.2.4 Die Kristallstruktur von P-[3-phenyl-2-Bis(trimethylsilyl)methyl-2H-azaphosphiren]pentacarbonylchrom(0) (4)

Darstellung (Dr. Rainer Streubel) [51]:

0.45 g (1.5 mmol) Pentacarbonyl[amino(phenyl)carben]chrom(0) werden mit 0.34 g (1.5 mmol) Chlor[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan und 5 ml Triethylamin 2 Tage in 15 ml Diethylether gerührt. Das Reaktionsgemisch wird bei vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand anschließend mit 30 ml Pentan versetzt, filtriert und die festen Rückstände mit weiteren 5 ml Pentan gewaschen. Die vereinigten Filtrate werden über Säulen-Chromatographie aufgereinigt. Nach Umkristallisation aus Pentan wurden nadelförmige, gelbe Einkristalle erhalten.



Schema 4.2.4.1 Verbindung (4)

Diskussion der Kristallstruktur von (4):

Verbindung (4) kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$ des triklinen Kristallsystems mit 2 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus einem Molekül des metallkoordinierten Heterocyclus.

Zum Vergleich werden die Azaphosphirenverbindungen $[(\text{MePh})\overline{\text{C-N-P}}(\text{W}(\text{CO})_5)(\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2)]$ [40] und $[(\text{Ph})\overline{\text{C-N-P}}(\text{W}(\text{CO})_5)(\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2)]$ aus [52] und das Azirin $[\text{Cl}_2\overline{\text{P(N-C(H)-C(PhMe))}_2}]$ aus [56] herangezogen. Desweiteren werden zur Diskussion des Phosphor-Chrom-Bindungsbereiches Strukturen aus [53] (Phosphorbornadien an $\text{Cr}(\text{CO})_5$ koordiniert), [54] ($\text{Cr}(\text{CO})_5$ -koordiniertes Diphospho-Bicyclosystem) und aus Literatur [55] (Pentacarbonylchrom-koordiniertes Diphosphan) zu Rate gezogen.

Die hier vorgestellte Verbindung (4) unterscheidet sich von den vorangegangenen 1*H*-Phosphirenen durch Ersatz eines Ringkohlenstoffatoms durch ein isosteres Stickstoffatom und eine veränderte Metallkoordination des Dreirings. Daher soll die Analyse der Struktur von (4) zum einen die Unterschiede und Gemeinsamkeiten zu (1), (2) und (3) aufzeigen, sowie mit bekannten 2*H*-Azaphosphirenen^[40,52] verglichen werden.

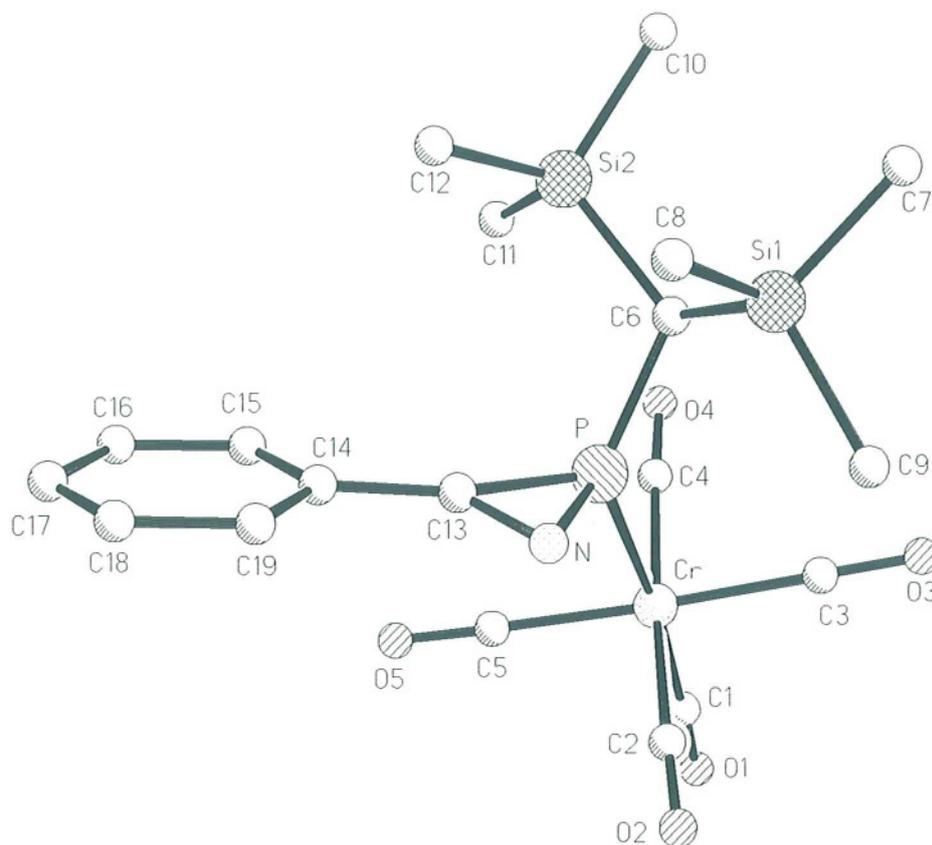


Abbildung 4.2.4.1 Struktur von (4) im Kristall (ohne H-Atome)

Der endocyclische Winkel C13-P-N [41.83(8)°] entspricht nahezu den Werten in [40] und [52] (41.6(4)° und 41.9(2)°). Diese Bindungswinkel sind also gegenüber den 1*H*-Phosphirenen systematisch verkleinert, was zwanglos durch die gegenüber der C-C-Doppelbindung in den 1*H*-Phosphirenen kürzere C-N-Bindung von 127.2(2) pm zu erklären ist (126.5(11) pm in [40] bzw. 127.2(7) pm in [52]). Diese Bindungsabstände liegen zwischen der C-N-Bindungslänge in 2*H*-Azirin-Komplexen (126.4(5) pm^[56]) und dem Standardbindungsabstand von 127.9 pm. Die Bindungswinkel an C13 [70.76(11)°] (N-C13-P) und N [67.41(11)°] (C13-N-P) sind auch im Vergleich zu den entsprechenden endocyclischen Winkeln der 1*H*-Phosphirene nicht ungewöhnlich und stimmen weitgehend mit den in [40] (70.4(6)° bzw. 68.0(5)°) und [52] (70.6(3)° bzw. 67.5(3)°) aufgeführten Werten überein. Die Bindungslänge für P-C13 ist mit 176.1(2) pm (zum Vergleich: 176.5(9) pm^[40] und 175.9(5) pm^[52]) wesentlich kürzer als

die Phosphor-Kohlenstoff-Bindungen in den 1*H*-Phosphirenen. Dies und die fast ideale Koplanarität (Torsionswinkel P-C13-C14-C15 [4.6°] und P-C13-C14-C19 [-177.2°]) von Phenylring und Dreiring spricht für eine Wechselwirkung der Ring- π -Systeme miteinander. Der Bindungsabstand P-N beträgt für (4) 180.1(2) pm (zum Vergleich: [40] [179.3(8) pm] und [52] [179.5(4) pm]). Dieser Wert liegt damit im Bereich der P-C(Ring)-Bindungslängen der 1*H*-Phosphirene. Dies ist eine auffallende Verlängerung im Vergleich zu der Standardbindungslänge von 165.2 pm für P-N in ähnlichen Bindungssituationen.

Das Phosphoratom als Bestandteil des Heterocyclus zeigt eine ähnliche Koordinationssphäre wie sie auch für die Verbindungen (1) bis (3) festgestellt wurden. So ist der kleinste Winkel mit 41.83(8)° der endocyclische Winkel C19-P-N und der größte Bindungswinkel an Phosphor C6-P-Cr [124.39(6)°]. Im Gegensatz zu den 1*H*-Phosphirenen sind die Winkel [Metallcarbonyl-Phosphor-Dreiring] hier kleiner, während der Winkel [Metallcarbonyl-Phosphor-Bis(trimethylsilyl)methyl] größer ist. Da dieser Parameter nahezu identisch mit dem in [52] (Wolframpentacarbonyl-Substituent am Phosphor, C2-P-W [124.3(2)°]) gefundenen Wert ist, kann davon ausgegangen werden, daß dies nicht mit dem differierenden Metallcarbonylrest begründet werden kann. Vielmehr ist die durch diese Winkelvergrößerung erreichte Entspannung durch geringeren sterischen Druck des Heterocyclus und seines Restes auf die Substituenten am Phosphor zu erklären. Die mit Beteiligung des Bis(trimethylsilyl)methyl-Restes am Phosphor gebildeten Winkel N-P-C6 [108.06(8)°] und C13-P-C6 [110.90(8)°] sind für (4) nur wenig gegenüber den entsprechenden Winkeln in [40] (109.3(4)° bzw. 113.2(4)°) und [52] (108.4(2)° bzw. 111.4(2)°) verändert. Für diese Entspannung spricht außerdem, daß die Bindungslänge P-C6 mit 181.3(2) pm zwar etwas länger als die korrelierenden Bindungen in [40] (180.1(8) pm) und [52] (180.8(5) pm), aber immer noch kürzer als die entsprechenden Bindungsabstände in den 1*H*-Phosphirenen ist. Der Bindungsabstand P-Cr beträgt 233.35(6) pm und bewegt sich damit im üblichen Bereich für diese Bindungssituation, zum Vergleich: 234.7(1) pm^[53], 232.3(3) pm^[54] und 234.8(2) pm^[55].

Die Koordinationssphäre des Kohlenstoffatoms C6 der Bis(trimethylsilyl)methyl-Gruppe weicht ähnlich wie bei den besprochenen 1*H*-Phosphirenen von idealer tetraedrischer Ausrichtung ab. Die Bindungswinkel liegen in der Größenordnung von 112.34(9)° (P-C6-Si1) bis 118.46(6)° (Si2-P-Si1). Die Vergrößerung des letzten Winkels ist auf die sterische Beeinflussung der Trimethylsilyl-Substituenten untereinander zurückzuführen. Die Winkel unter Einbeziehung des Phosphoratoms

liegen näher am tetraedrischen Ideal als für die Verbindungen (1) bis (3) und im Bereich der in [40] und [52] beschriebenen Parameter ($113.5(4)^\circ$ bis $117.8(4)^\circ$ bzw. $112.0(2)^\circ$ bis $118.8(3)^\circ$). Keine nennenswerten Abweichungen im Vergleich zu den 1*H*-Phosphirenen, [40] und [52] sind für die Bindungslängen C6-Si1 [191.0(2) pm] und C6-Si2 [190.3(2)] zu verzeichnen. Die Siliciumatome der Gruppe weisen wie bei den vergleichbaren Strukturen eine nahezu ideal tetraedrische Koordination mit Bindungswinkeln von $107.62(12)^\circ$ (C10-Si2-C11) bis $112.53(9)^\circ$ (C8-Si1-C6) auf. Die Bindungslängen Silicium-Kohlenstoff(Methyl) sind mit 185.9(2) pm (Si1-C8, Si2-C10) bis 186.5(2) pm (Si2-C11) ebenfalls im gleichen Bereich wie die in [40] und [52] angeführten Werte (184.6(10) pm bis 187.3(1) pm bzw. 185.0(6) pm bis 187.2(6) pm) angesiedelt und unterscheiden sich nur marginal von den entsprechenden Parametern für (1) bis (3). Die Konformation der Gruppe zum Metallpentacarbonylsubstituenten kommt einer idealen antiklinalen Stellung der Trimethylsilyl-Reste zum Metallatom wesentlich näher als bei den vorgestellten 1*H*-Phosphirenen: Torsionswinkel Cr-P-C6-Si1 [-112.0°] und Cr-P-C6-Si2 [109.8°]. Dies und die korrespondierenden Werte für [40] (100.2° und -120.9°) und [52] (109.3° und -111.8°) sprechen ebenfalls für eine bei den 2*H*-Azaphosphirenen geringere sterische Belastung der Reste am Phosphor.

Der Pentacarbonylchromsubstituent am Phosphor zeigt wie in [54] eine vom idealen Oktaeder abweichende Koordinationssphäre. Ein ausgeprägter *trans*-Einfluß der Gruppe C1-O1 auf die zugehörige Cr-C-Bindungslänge ist hier interessanterweise kaum zu spüren. So liegt der Bindungsabstand C1-Cr mit 188.4(2) pm nur sehr wenig unterhalb der Bindungslängen *cis* zum Phosphoratom: 188.9(2) pm (Cr-C3) bis 190.5(2) (Cr-C2). Demgegenüber steht, daß in [54] dieser Effekt eindeutiger zu belegen ist, was vermutlich auf die dort anders geartete Substitution des koordinierten Phosphoratoms mit elektronegativeren Elementen ($\text{Cr} \leftarrow \text{P}(\text{NR}_2)_2(\text{PR}_3)$) zurückzuführen ist. Ansonsten weisen die gefundenen Bindungslängen im Vergleich mit den Größen in [54] und [56] keine besonderen Differenzen auf.

Im Gegensatz zu den entsprechenden Substituenten der 1*H*-Phosphirene liegt die Bindung zum Phenylring in (4) (C13-C14) fast in der Ebene des Heterocyclus (2.4° Abweichung).

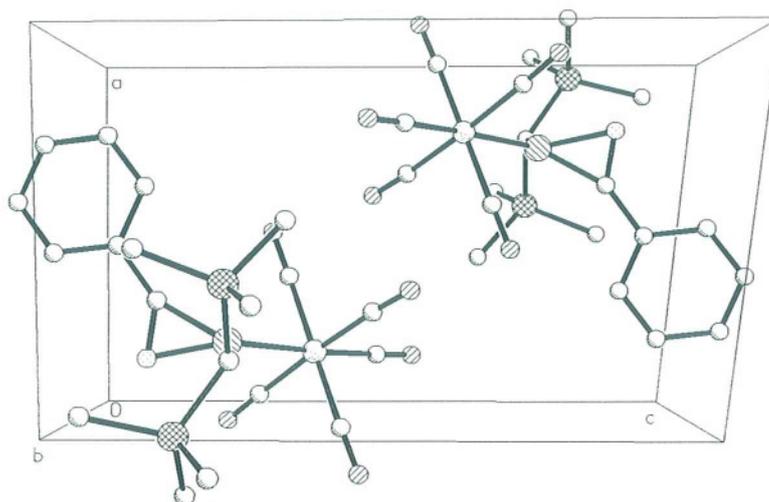


Abbildung 4.2.4.2 Packungsbild von (4), Sicht entlang der y-Achse (ohne H-Atome)

Tabelle 4.2.4.1 Bindungslängen [pm] für (4)

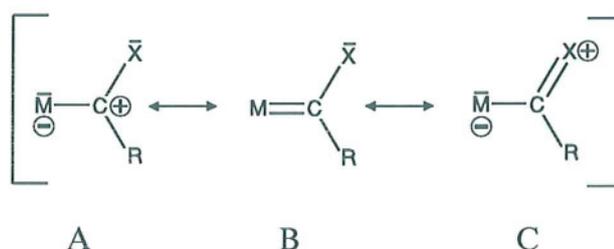
Cr-C(1)	188.4(2)	Cr-C(3)	188.9(2)
Cr-C(5)	189.5(2)	Cr-C(4)	189.5(2)
Cr-C(2)	190.5(2)	Cr-P	233.35(6)
P-C(13)	176.1(2)	P-N	180.1(2)
P-C(6)	181.3(2)	N-C(13)	127.2(2)
Si(1)-C(8)	185.9(2)	Si(1)-C(7)	186.4(2)
Si(1)-C(9)	186.4(2)	Si(1)-C(6)	191.0(2)
Si(2)-C(10)	185.9(2)	Si(2)-C(12)	186.3(2)
Si(2)-C(11)	186.5(2)	Si(2)-C(6)	190.3(2)
O(1)-C(1)	114.0(3)	O(2)-C(2)	113.3(2)
O(3)-C(3)	114.5(2)	O(4)-C(4)	113.9(3)
O(5)-C(5)	114.3(3)	C(13)-C(14)	146.5(3)
C(14)-C(15)	138.2(3)	C(14)-C(19)	139.1(3)
C(15)-C(16)	138.3(3)	C(16)-C(17)	138.0(4)
C(17)-C(18)	136.5(4)	C(18)-C(19)	138.0(3)

Tabelle 4.2.4.2 Bindungswinkel [°] für (4)

C(1)-Cr-C(3)	92.22(9)	C(1)-Cr-C(5)	89.54(9)
C(3)-Cr-C(5)	177.62(9)	C(1)-Cr-C(4)	90.96(9)
C(3)-Cr-C(4)	87.09(9)	C(5)-Cr-C(4)	91.27(10)
C(1)-Cr-C(2)	90.32(10)	C(3)-Cr-C(2)	88.82(9)
C(5)-Cr-C(2)	92.78(9)	C(4)-Cr-C(2)	175.76(10)
C(1)-Cr-P	174.75(7)	C(3)-Cr-P	92.55(6)
C(5)-Cr-P	85.75(6)	C(4)-Cr-P	91.48(6)
C(2)-Cr-P	87.58(6)	C(13)-P-N	41.83(8)
C(13)-P-C(6)	110.90(8)	N-P-C(6)	108.06(8)
C(13)-P-Cr	123.39(6)	N-P-Cr	119.52(6)
C(6)-P-Cr	124.39(6)	C(13)-N-P	67.41(11)
C(8)-Si(1)-C(7)	110.42(12)	C(8)-Si(1)-C(9)	109.84(12)
C(7)-Si(1)-C(9)	106.81(12)	C(8)-Si(1)-C(6)	112.53(9)
C(7)-Si(1)-C(6)	107.74(10)	C(9)-Si(1)-C(6)	109.31(9)
C(10)-Si(2)-C(12)	109.31(11)	C(10)-Si(2)-C(11)	107.62(12)
C(12)-Si(2)-C(11)	109.40(11)	C(10)-Si(2)-C(6)	109.15(10)
C(12)-Si(2)-C(6)	111.89(9)	C(11)-Si(2)-C(6)	109.38(9)
O(1)-C(1)-Cr	178.3(2)	O(2)-C(2)-Cr	178.1(2)
O(3)-C(3)-Cr	178.2(2)	O(4)-C(4)-Cr	177.0(2)
O(5)-C(5)-Cr	178.4(2)	P-C(6)-Si(2)	113.85(9)
P-C(6)-Si(1)	112.34(9)	Si(2)-C(6)-Si(1)	118.46(9)
N-C(13)-C(14)	133.6(2)	N-C(13)-P	70.76(11)
C(14)-C(13)-P	155.5(2)	C(15)-C(14)-C(19)	120.1(2)
C(15)-C(14)-C(13)	121.2(2)	C(19)-C(14)-C(13)	118.6(2)
C(14)-C(15)-C(16)	119.9(2)	C(17)-C(16)-C(15)	119.6(3)
C(18)-C(17)-C(16)	120.7(2)	C(17)-C(18)-C(19)	120.4(2)
C(18)-C(19)-C(14)	119.3(2)		

4.3 Kristallstrukturen von Phosphanyl-substituierten Alkyl(amino)- und Alkyl(alkoxy)carben-Komplexen der Chromtriade

Die hier untersuchten Carbenkomplexe sind alle der Klasse der FISCHER-Carbenkomplexe zuzuordnen^[57]. Es handelt sich also um metallstabilisierte Carbene, die am Carbenkohlenstoffatom Heteroatom-substituiert sind und ein Metallatom der 6. bis 8. Gruppe in niedriger Oxidationsstufe enthalten^[58]. Die erste Verbindung dieses Typs wurde im Jahre 1964 von E.O. FISCHER vorgestellt^[59], seither ist diese Verbindungsklasse Gegenstand regen Forschungsinteresses, nicht zuletzt aufgrund ihrer Rolle in kommerziell genutzten homogenkatalytischen Reaktionen^[60] und ihrer Anwendung in der Synthese zur C-C-Bindungsknüpfung^[57].

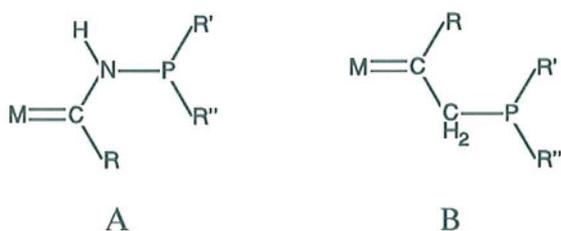


Schema 4.3.1 Resonanzstrukturen für FISCHER-Carbene

Für das Metall-Carben-Bindungsgerüst sind grundsätzlich die in Schema 4.3.1 aufgeführten Resonanzstrukturen denkbar, wobei deren Gewicht durch die π -Donatoreigenschaften der Reste bestimmt wird. Durch entsprechende Variation dieser Substituenten, z.B. unterschiedliche Metallfragmente, können die elektrophilen Eigenschaften (siehe A in Schema 4.3.1) des Carbenkohlenstoffs reguliert werden. Dies führt zu einer Vielzahl von möglichen Reaktionen am zentralen Carbenkohlenstoffatom^[57,58]. Die Darstellung und Ausnutzung funktioneller Elementorganylreste in der Peripherie dieses Zentralatoms ist hingegen noch recht selten^[61]. Daher sind die in Schema 4.3.2 dargestellten, durch α -C- bzw. N-Phosphanilyerung erhaltenen, Carben-Komplexe Gegenstand intensiver Untersuchungen.

Die α -C-Phosphanilyerung von Alkyl(alkoxy)carben-Komplexen (B in Schema 4.3.2, R=Alkoxy-Gruppe) wurde erstmals von RAUBENHEIMER et al. beschrieben^[62], ein verwandter N-phosphanilyerter Alkyl(amino)carben-Komplex (A in Schema 4.3.2) wurde von STREUBEL et al. vorgestellt^[61].

Diese Alkyl(amino)carben-Komplexe sind unter anderem deshalb von Interesse, da sie möglicherweise durch den formalen Austritt einer HNR_2 -Gruppe (z.B. R' bzw. $\text{R}'' = \text{N}(\text{iPr})_2$ in Schema 4.3.2) in Heterobutadiensysteme übergehen könnten (Amin-Eliminierung^[63]). Diese sollten zur Umlagerung in Dreiring-Heterocyclen, d.h. Azaphosphirene, befähigt sein^[61]. Für die Bildung von Azaphosphirenen wurde eine entsprechende Butadien-analoge Zwischenstufe postuliert^[40]. Über einen analogen Bildungsweg für Phosphirene über entsprechende Alkyl(alkoxy)carben-Komplexe wurde hingegen noch nicht berichtet. Eine weitere Möglichkeit zur Bildung eines solchen Systems impliziert zudem eine 1,2-H-Verschiebung zu einem P-H-funktionalisierten Iminophosphoran. Eine verwandte Struktur auf Basis eines Alkyl(alkoxy)carben-Komplexes wurde auf diesem Wege schon erhalten^[64].



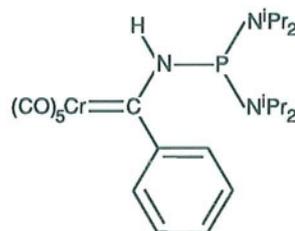
Schema 4.3.2 Phosphanyl-substituierte Metall-Carbenkomplexe

Die Röntgenstrukturanalyse kann zur Aufklärung der Bindungsverhältnisse und der möglicherweise zugrundeliegenden Grenzstrukturen, sowie der Gesamtkonfiguration dieser Metallcarben-Komplexe wesentlich beitragen.

4.3.1 Die Kristallstruktur von Pentacarbonyl[*N*-[bis(diisopropylamino)phosphanyl]amino(phenyl)carben]chrom(0) (5)

Darstellung (Dr. Rainer Streubel) [61]:

Zu einer Lösung von 0.53 g (1.8 mmol) Pentacarbonyl[amino(phenyl)carben]chrom(0) in 11 ml Diethylether wurden bei 0 °C 1.15 ml Methyllithium-Lösung (1.6 M, 1.8 mmol) gegeben. Nach 15 min wurde dieser Lösung eine Suspension von 0.48 g (1.8 mmol) Bis(diisopropylamino)chlorphosphan und 10 ml Diethylether zugefügt und anschließend 2 h bei 0 °C und weitere 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wurde sodann im Vakuum vom Lösungsmittel befreit, der Rückstand in Hexan aufgenommen und filtriert. Das Filtrat wurde wiederum vom Lösungsmittel befreit und der zurückbleibende Feststoff bei -20 °C aus Pentan umkristallisiert. Man erhielt auf diese Weise gelbe Einkristalle.



Schema 4.3.1.1 Verbindung (5)

Diskussion der Kristallstruktur von (5):

Verbindung (5) kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/n$ des monoklinen Kristallsystems mit 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus einem Molekül des Amino(phenyl)carben-Komplexes.

In den nachfolgenden Ausführungen werden bekannte Verbindungen zum Vergleich herangezogen. Im Einzelnen werden die Carbenkomplexe $[(CO)_5Cr=C(Me)-N(H)-P(N^iPr_2)_2]$ aus [61], $[(CO)_5Cr=C(Me)-NHMe]$ [65] und $[(CO)_5Cr=C(NH(C_6H_{11}))C(CH_2)(OMe)]$ aus Literatur [66], sowie $[(iPr_2N)_2P-C-N-P(N^iPr_2)_2]$ aus [68] und ein kationisches Phosphan der Form $[(iPr_2N)_2P-NR]^+Cl^-$ (mit $NR = 1,8$ -Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en (DBN)) [67] erwähnt.

Das zentrale Bindungsgerüst des Carbenliganden zeigt eine *E*-konfigurierte Anordnung des Chromcarbonylfragments und der Phosphanylgruppe. Die Metall-Carbenkohlenstoff-Bindungslänge Cr-C6 ist mit 209.0(3) pm von ähnlicher Größenordnung, wie die in [61] (208.4(2) pm) und [65] (209(2) pm) angegebenen Werte. Man kann hier also auch von einer leichten Bindungsdehnung im Vergleich zum üblicherweise angenommenen Wert einer Cr-C(Alkoxy-carben)-Doppelbindung (201.2 pm) sprechen. Der Bindungsabstand zum Heteroatom (N1-C6) liegt mit 130.9(4) pm deutlich im Bereich einer C-N-Doppelbindung (zum Vergleich: Standardwert [127.9 pm]) und stimmt mit den in [61] (131.1(2) pm), [65] (133(3) pm) und [66] (132.2(2) pm) aufgeführten Längen gut überein. Diese Befunde lassen auf einen ausgeprägten p_{π} - p_{π} -Doppelbindungsanteil der N1-C6-Bindung schließen, wobei die Bindung Cr-C6 an Doppelbindungscharakter verliert (siehe C in Schema 4.3.1). Die Größe des Bindungsabstandes C6-C19 [149.8(4) pm] ist mit dem Standardparameter [149.1 pm] für eine solche Bindungssituation (C(Aryl)-(C=N), unkonjugiert) nahezu identisch. Die Bindungsebene des Carbenkohlenstoffatoms ist nahezu perfekt planar (Winkelsumme an C6: 359.8°).

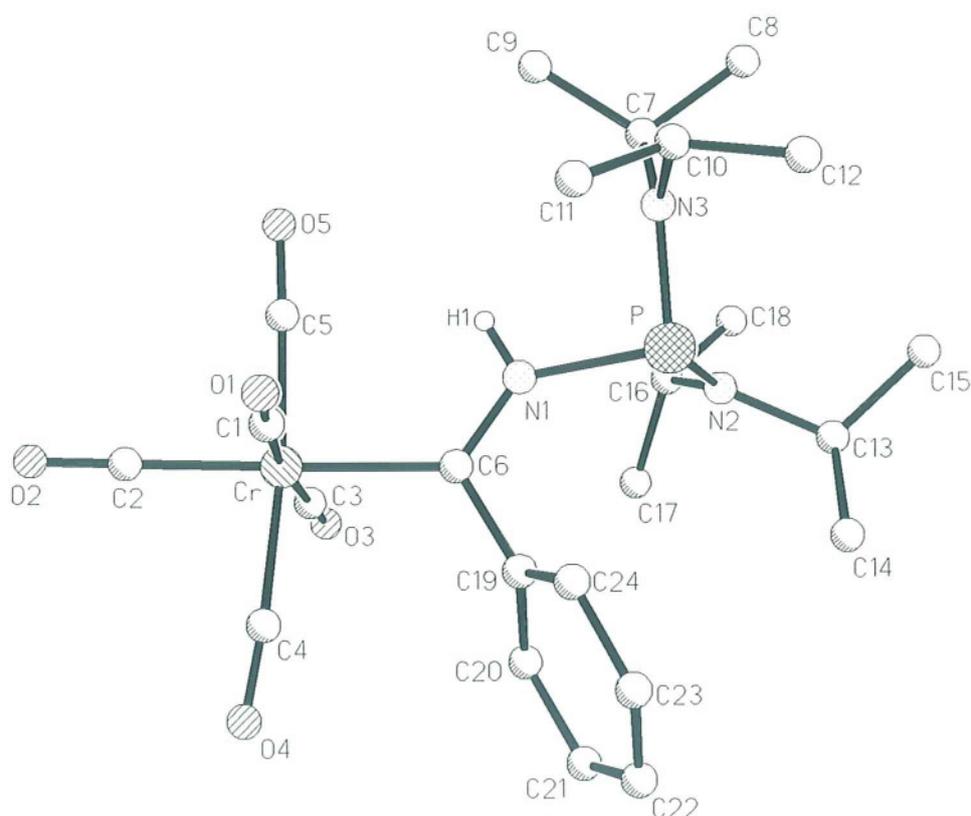


Abbildung 4.3.1.1 Die Molekülstruktur von (5) im Kristall (nur H1 eingezeichnet)

Auch N1 zeigt eine planare Bindungsebene (Winkelsumme an N1: 358.7°). Der Abstand zum Phosphoratom der Phosphanyl-Gruppe beträgt $182.3(2)$ pm und unterstreicht damit die Variabilität von N-P-Einfachbindungsängen, da der mittlere N-P-Standard-einfachbindungsabstand für ein derartiges System 163.7 pm beträgt. Eine solch lange Bindung findet sich auch für vergleichbare Strukturen, wie sie in [61] ($180.7(2)$ pm), [67] ($179.6(3)$ pm) und [68] ($179.6(9)$ pm) zu finden sind. In Verbindung (5) ist damit im Vergleich die größte N-P-Bindungsänge zu verzeichnen. Eine mögliche Wasserstoffbrückenbindung unter Beteiligung von H1 ist in (5) vermutlich auf Grund der räumlichen Abschirmung des N1-H1-Molekülbereichs durch die angrenzenden Metallcarbonyl- und Phosphanylreste nicht nachzuweisen.

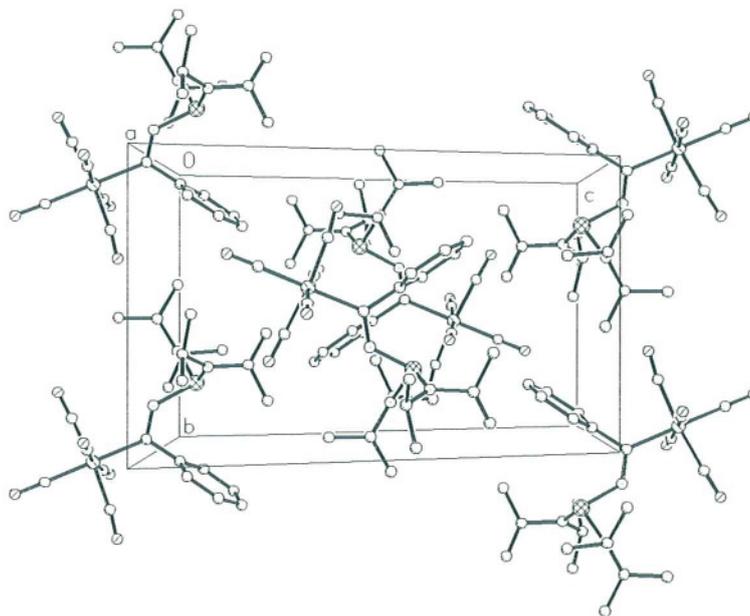


Abbildung 4.3.1.2 Packungsbild von (5), Blick entlang der x-Achse (ohne H-Atome)

Das Phosphoratom der Phosphanylgruppe weist eine gestörte trigonal-pyramidale Koordination zu seinen Substituenten auf, bzw. verzerrt tetraedrisch unter Berücksichtigung des freien Elektronenpaares am Phosphor. Die Bindungswinkel an P variieren im Bereich von $96.52(11)^\circ$ (N3-P-N1) bis $111.01(12)^\circ$ (N2-P-N3) und sind für Phosphor in dieser Koordinationssituation nicht ungewöhnlich^[69]. Die räumliche Beeinflussung der Diisopropylamino-Gruppen untereinander führt scheinbar zu einer Winkelaufweitung am Phosphor, wobei die unter Beteiligung von N1 an P gebildeten Winkel demgegenüber eine Stauchung erfahren. Die Bindungsabstände zu den Amino-Stickstoffatomen P-N2 [$166.6(2)$ pm] und P-N3 [$168.3(2)$ pm] sind den korrespondierenden Werten aus [67] ($166.1(4)$ und $166.6(4)$ pm) und [61] ($167.3(3)$ und $167.4(29)$ pm) ähnlich und aufgrund des sterischen Drucks der Reste gegenüber einer Standard-P-N-Einfachbindung etwas verlängert.

Neben der sehr häufig anzutreffenden pyramidalen Koordination für sp^3 -hybridisierten Stickstoff^[70] zeigt sich oftmals ein Übergang zu trigonal-planarer Bindungsumgebung. Die Bindungsgeometrie der Atome N2 und N3 ist hier trigonal-planar mit Bindungswinkeln zwischen $116.0(2)^\circ$ (C10-N3-P) und $127.2(2)^\circ$ (C16-N2-P und C7-N3-P) sowie Winkelsummen von 360° . Erklärbar ist dies durch die sterische Überfrachtung der zentralen Stickstoffatome, die durch eine erzwungene Bindungseinebnung unter Bildung eines p-artigen Zustandes für die einsamen Elektronenpaare eine Erleichterung erfährt^[71]. Das jeweils einer der Bindungswinkel am Stickstoff signifikant größer als die anderen beiden ist, mag auf dem gleichen Grund beruhen. Dies deckt sich mit den beobachteten Koordinationsgeometrien in [61] und [67].

Ein möglicherweise im Festkörper vorgebildetes Phosphenium-Kation, wie es in [72] und [73] beschrieben wurde, wäre aufgrund der sehr langen P-N1-Bindung und der planaren Bindungsumgebung für N2 und N3 vorstellbar. Dagegen sprechen allerdings die Bindungsabstände P-N2 und P-N3, welche bei Vorhandensein einer solchen Grenzstruktur aufgrund eines merklichen $2p_\pi(N)$ - $3p_\pi(P)$ -Bindungsanteils wesentlich kürzer sein sollten^[72,74]. Für eine Bindungsverlängerung aufgrund sterischer Gründe spricht die Tatsache, daß, wie oben bereits erwähnt, in (5) die P-N1-Bindung besonders lang ist und hier an C6 ein Phenylrest gebunden ist. Bei der in [61] beschriebenen Verbindung befindet sich an dieser Stelle eine räumlich weniger anspruchsvolle Methylgruppe, ansonsten ist sie identisch mit (5). Dies führt scheinbar zu einem kürzeren Bindungsabstand für P-N1.

Die N-C-Bindungslängen bewegen sich in einem Bereich von $147.8(4)$ pm (N3-C7) bis $149.3(3)$ pm (N2-C13) und variieren damit in gleicher Weise wie in [61] ($147.0(2)$ pm bis $149.0(2)$ pm); sie sind gegenüber der Standardbindungslänge $C(sp^3)$ - $N(sp^3)$ (146.9 pm) etwas verlängert. Die Bindungsebenen der drei Stickstoffatome sind in Bezug auf das Phosphoratom propellerartig angeordnet.

Die Isopropylgruppen weisen keine auffälligen Abweichungen von der erwarteten Geometrie auf. So sind die Kohlenstoffatome C7, C10, C13 und C16 verzerrt tetraedrisch koordiniert; Bindungswinkel von C17-C16-C18 [$110.6(2)^\circ$] bis N3-C7-C9 [$113.1(3)^\circ$]. Die Bindungsabstände zu den Methylgruppen liegen zwischen $151.3(4)$ pm (C10-C11) und $153.0(4)$ pm (C7-C9). Diese Parameter sind mit den in [61] vorgestellten Werten nahezu identisch ($110.7(2)^\circ$ bis $114.0(2)^\circ$ bzw. $151.4(3)$ pm bis $153.1(3)$ pm). Die Isopropylgruppen bzw. deren Methylgruppen zeigen abwechselnd eine \pm syn- und \pm antiklinale Stellung zur jeweils benachbarten Phosphor-Stickstoffbindung (z.B. Torsionswinkel P-N2-C13-C15 [74.1°] und P-N2-C16-C17 [110.2°]).

Die Phenylringebene des Substituenten an C6 ist um 68.6° gegenüber der Carben-Kohlenstoff-Bindungsebene verdreht und zeigt vermutlich aufgrund der benachbarten sterisch anspruchsvollen Chrompentacarbonylgruppe und des aminosubstituierten Phosphanylrestes leichte Deformationen in Bezug auf die Ringgeometrie (Planarität, Bindungswinkel und -längen).

Ebenfalls keine ideale Geometrie zeigt das leicht verzerrt oktaedrisch koordinierte Metallcarbonyl-Fragment. So weichen die Bindungswinkel am Chrom zum Teil deutlich vom idealen 90° -Winkel ab, wobei die größten Differenzen für C1-Cr-C6 [$85.00(12)^\circ$] und C2-Cr-C1 [$93.9(2)^\circ$] aufzufinden sind. Die gleiche Beobachtung wurde in [61] ($85.00(8)^\circ$ bis $95.65(10)^\circ$) und [66] ($88.2(4)^\circ$ bis $94.8(5)^\circ$) gemacht. Die zum Carbensubstituenten *trans*-ständige Bindung Cr-C2 [$187.2(3)$ pm] ist kürzer als die Bindungsabstände *cis* zu diesem Rest. Auffällig ist, daß jeweils zwei *trans*-ständige CO-Gruppen signifikant unterschiedliche Bindungsabstände zum zentralen Chromatom aufweisen; der gleiche Effekt zeigt sich auch in [61].

Tabelle 4.3.1.1 Bindungslängen [pm] für (5)

Cr-C(2)	187.2(3)	Cr-C(5)	188.3(3)
Cr-C(1)	188.2(3)	Cr-C(3)	190.6(3)
Cr-C(4)	191.5(4)	Cr-C(6)	209.0(3)
P-N(2)	166.6(2)	P-N(3)	168.3(2)
P-N(1)	182.3(2)	O(1)-C(1)	114.8(4)
O(2)-C(2)	114.6(4)	O(3)-C(3)	113.3(4)
O(4)-C(4)	113.5(4)	O(5)-C(5)	114.4(4)
N(1)-C(6)	130.9(4)	N(3)-C(7)	147.8(4)
N(3)-C(10)	148.4(3)	N(2)-C(16)	148.4(3)
N(2)-C(13)	149.3(3)	C(6)-C(19)	149.8(4)
C(7)-C(8)	152.0(4)	C(7)-C(9)	153.0(4)
C(10)-C(11)	151.3(4)	C(10)-C(12)	152.4(4)
C(13)-C(15)	151.9(4)	C(13)-C(14)	152.0(4)
C(16)-C(17)	152.0(4)	C(16)-C(18)	152.6(4)
C(19)-C(24)	138.6(4)	C(19)-C(20)	139.2(4)
C(20)-C(21)	139.5(4)	C(21)-C(22)	137.6(4)
C(22)-C(23)	137.5(5)	C(23)-C(24)	139.6(4)

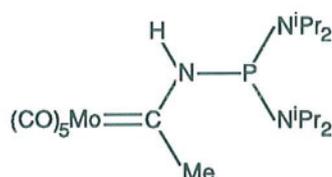
Tabelle 4.3.1.2 Bindungswinkel [°] für (5)

C(2)-Cr-C(5)	87.05(13)	C(2)-Cr-C(1)	93.9(2)
C(5)-Cr-C(1)	88.28(14)	C(2)-Cr-C(3)	92.17(14)
C(5)-Cr-C(3)	91.12(13)	C(1)-Cr-C(3)	173.90(13)
C(2)-Cr-C(4)	87.15(14)	C(5)-Cr-C(4)	174.13(13)
C(1)-Cr-C(4)	91.18(14)	C(3)-Cr-C(4)	90.03(13)
C(2)-Cr-C(6)	178.63(13)	C(5)-Cr-C(6)	92.16(11)
C(1)-Cr-C(6)	85.00(12)	C(3)-Cr-C(6)	88.96(11)
C(4)-Cr-C(6)	93.63(12)	N(2)-P-N(3)	111.01(12)
N(2)-P-N(1)	98.94(11)	N(3)-P-N(1)	96.52(11)
C(6)-N(1)-P	131.3(2)	C(7)-N(3)-C(10)	116.8(2)
C(7)-N(3)-P	127.2(2)	C(10)-N(3)-P	116.0(2)
C(16)-N(2)-C(13)	116.7(2)	C(16)-N(2)-P	127.2(2)
C(13)-N(2)-P	116.1(2)	O(1)-C(1)-Cr	177.8(3)
O(2)-C(2)-Cr	179.2(3)	O(3)-C(3)-Cr	179.2(3)
O(4)-C(4)-Cr	174.9(3)	O(5)-C(5)-Cr	177.5(2)
N(1)-C(6)-C(19)	114.4(2)	N(1)-C(6)-Cr	123.8(2)
C(19)-C(6)-Cr	121.6(2)	N(3)-C(7)-C(8)	111.3(2)
N(3)-C(7)-C(9)	113.1(3)	C(8)-C(7)-C(9)	111.3(3)
N(3)-C(10)-C(11)	112.3(2)	N(3)-C(10)-C(12)	112.2(2)
C(11)-C(10)-C(12)	111.2(3)	N(2)-C(13)-C(15)	111.5(2)
N(2)-C(13)-C(14)	112.3(2)	C(15)-C(13)-C(14)	111.6(3)
N(2)-C(16)-C(17)	112.0(2)	N(2)-C(16)-C(18)	112.9(2)
C(17)-C(16)-C(18)	110.6(2)	C(24)-C(19)-C(20)	118.8(3)
C(24)-C(19)-C(6)	120.8(2)	C(20)-C(19)-C(6)	120.3(2)
C(19)-C(20)-C(21)	120.8(3)	C(22)-C(21)-C(20)	119.5(3)
C(23)-C(22)-C(21)	120.3(3)	C(22)-C(23)-C(24)	120.3(3)
C(19)-C(24)-C(23)	120.2(3)		

4.3.2 Die Kristallstruktur von Pentacarbonyl[*N*-[bis(diisopropylamino)-phosphanyl]amino(methyl)carben]molybdän(0) (6)

Darstellung (Dipl. Chem. Markus Hobbold) [61]:

Eine Lösung von 0.53 g (1.90 mmol) Pentacarbonyl[amino(methyl)carben]-molybdän(0) in 11 ml Diethylether wurde unter Lichtausschluß bei -78 °C mit 1.18 ml *n*-Butyllithium-Lösung (1.6 M, 1.90 mmol) versetzt. Nach weiterer Zugabe von 11 ml Diethylether wurde zu dieser Lösung 0.51 g (1.90 mmol) Bis(diisopropylamino)chlorphosphan, gelöst in 12 ml Diethylether, gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf -10 °C erwärmt und das Lösungsmittel entfernt. Weiterhin unter Lichtausschluß wurde dieser Rückstand sodann bei 0 °C in Pentan aufgenommen, filtriert und das Filtrat wiederum vom Lösungsmittel befreit. Aus dem öligen Rückstand wurden bei -60 °C aus Pentan farblose, bei Raumtemperatur instabile, Prismen erhalten.



Schema 4.3.2.1 Verbindung (6)

Diskussion der Kristallstruktur von (6):

Verbindung (6) kristallisiert in der Raumgruppe $C2/c$ des monoklinen Kristallsystems mit 8 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus einem Molekül des Amino(methyl)carben-Molybdänkomplexes.

Die Verbindung (6) unterscheidet sich von (5) durch ein modifiziertes Substitutionsmuster am Carbenkohlenstoffatom (C6). Das Metallfragment ist hier ein Molybdänpentacarbonylrest, der Arylsubstituent ist durch eine Methylgruppe ersetzt worden.

Zum Vergleich werden neben der aus Literatur [61] bekannten Verbindung (siehe Kapitel 4.3.1) die Molekülstrukturen für $[(CO)_5Mo=C(Ph)-O-Zr(Cp)_2]_2O$ aus [75] und für $[Cp(CO)_3Mo=CR]$ aus [76] (CR = Oxacyclopentyliden) herangezogen.

Genau wie für **(5)** oder in [61] findet sich auch in diesem Fall eine *E*-Konfiguration des Bis(diisopropylamino)phosphanyl-Restes und der Metallcarbonyl-Gruppe am Carbenliganden. Der Bindungsabstand Mo-C6 ist mit 220.4(3) pm im Vergleich zu der in [75] beschriebenen Carbenkohlenstoff-Molybdän-Bindungslänge (219.5(6) pm) von gleicher Größenordnung, aber liegt signifikant oberhalb des Bindungsabstandes der in [76] vorgestellt wurde (208.7 pm). Demgegenüber steht, entsprechend **(5)** und [61], ein sehr kurzer C6-N1-Kontakt von 130.3(3) pm, so daß hier ebenfalls von einem hohen Doppelbindungsanteil ausgegangen werden kann und damit eine Iminiumacylmetallat-ähnliche Situation vorliegt. Dies führt zu einer trigonal-planaren Bindungsumgebung sowohl für C6 als auch für N1 (Winkelsummen: 360° bzw. 359.2°). Die Bindungslänge C6-C7 liegt mit 150.5(3) pm im üblichen Bereich (zum Vergleich: 150.0(3) pm in [61], Standardwert C(sp³)-C(sp²) [150.7 pm]).

Die Bindungslänge N1-P (180.3(2) pm) ist mit dem entsprechendem Wert in [61] (180.7(2) pm) nahezu identisch und gegenüber einer durchschnittlichen P-N-Einfachbindung wieder stark gedehnt. Durch den im Vergleich zu **(5)** kleineren Substituenten an C6 (Methylgruppe) ist diese Bindungsverlängerung allerdings weniger ausgeprägt (zum Vergleich: 182.3(2) pm in **(5)**), so daß sich, wie in Kapitel 4.3.1 angesprochen, ein sterischer Grund für diese allgemeine Abstandsvergrößerung zu bestätigen scheint.

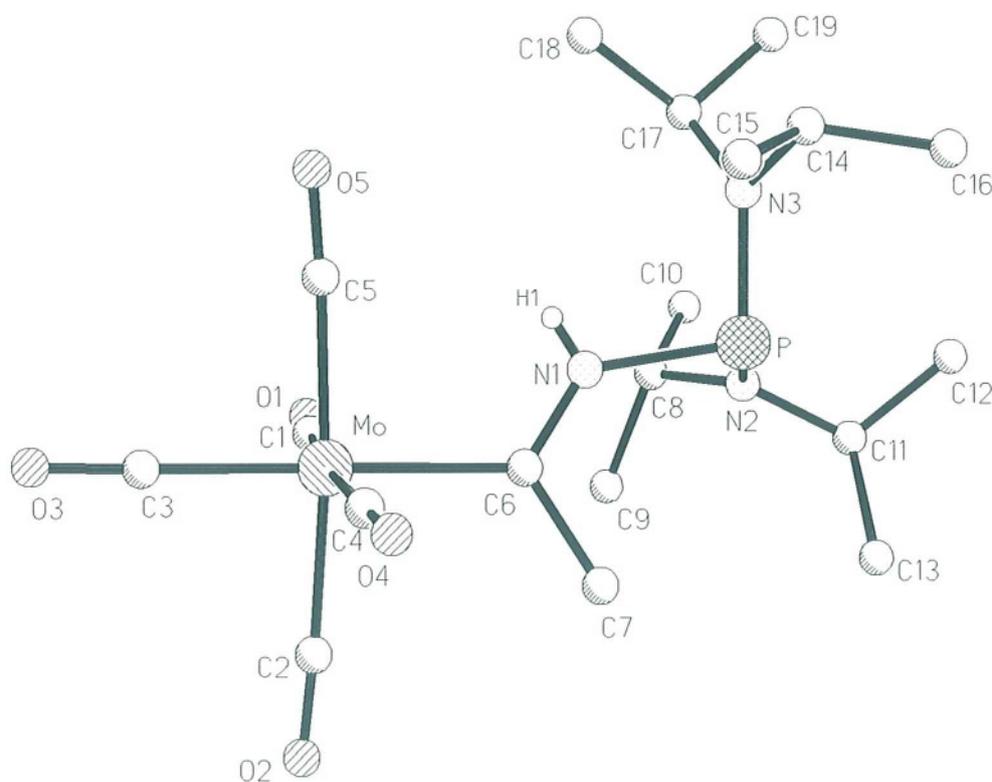


Abbildung 4.3.2.1 Die Molekülstruktur von **(6)** im Kristall (nur H1 eingezeichnet)

Die in [61] und in Verbindung (5) aufgezeigte verzerrt trigonal-pyramidale Koordinationssphäre des Phosphanyl-Phosphoratoms findet sich auch in (6). Die Bindungswinkel an P liegen zwischen $98.01(11)^\circ$ (N2-P-N1 und N3-P-N1) und $110.67(11)^\circ$ (N2-P-N3). Der von den Diisopropylamino-Gruppen am Phosphor gebildete Bindungswinkel ist also auch hier aufgrund der Raumerfüllung dieser Reste geweitet. Die Bindungslängen P-N2 [167.0(2) pm] und P-N3 [167.4(2) pm] sind den korrespondierenden Abständen in [61] und (5) sehr ähnlich und daher gegenüber der Standardbindungslänge P-N etwas verlängert.

Ebenfalls nahezu unverändert ist die trigonal-planare Bindungssituation der Stickstoffatome N2 und N3. Die Bindungswinkel an diesen Atome bewegen sich in einem Bereich von $116.2(2)^\circ$ (C8-N2-C11) bis $127.4(2)^\circ$ (C8-N2-P), die Winkelsummen betragen 359.9° (N2) und 359.8° (N3) und sind mit den für Verbindung (5) und [61] gefundenen Werten praktisch identisch. Dies trifft auch auf die Stickstoff-Kohlenstoff-Bindungslängen zu, sie variieren in Verbindung (6) in gleicher Weise wie in (5) und [61] von 147.5(3) pm (N3-C17) bis 149.7(3) pm (N2-C11); sie sind daher ebenso angesichts des Raumanspruchs der Isopropyl-Reste etwas gegenüber der Standardbindungslänge gestreckt. Die Bindungsebenen der Atome N1, N2 und N3 sind erwartungsgemäß propellerartig um das zentrale Phosphoratom angeordnet.

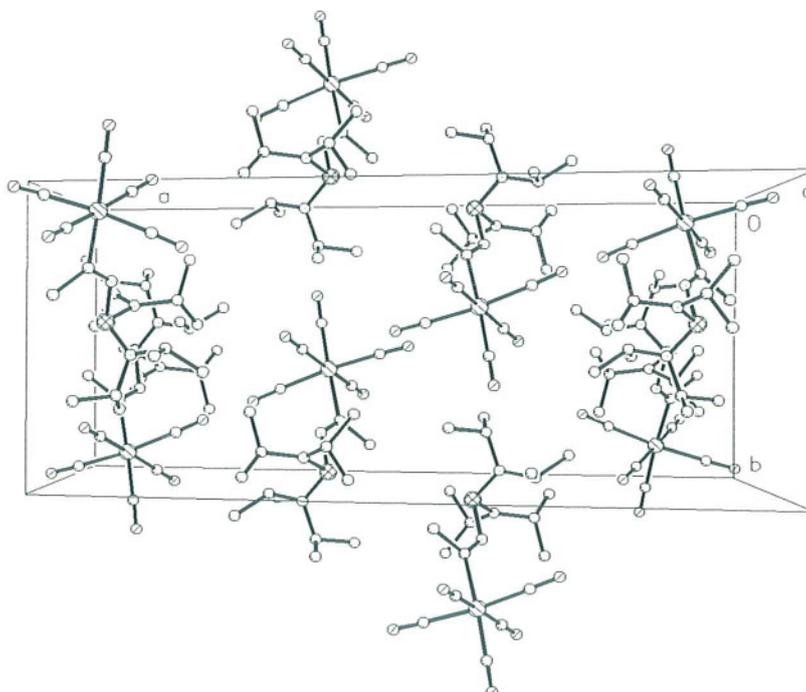


Abbildung 4.3.2.2 Packungsbild von (6), Sicht entlang der z-Achse (ohne H-Atome)

Die Isopropylsubstituenten weisen die gleiche verzerrt tetraedrische Koordination auf wie in (5) oder [61]. Die Bindungswinkel an C8, C11, C14 und C18 liegen demgemäß im Bereich von $110.5(2)^\circ$ (C9-C8-C10) bis $113.2(2)^\circ$ (N3-C17-C18). Auch die Bindungsabstände dieser Atome zu ihren Methylgruppen zeigen keine nennenswerten Abweichungen: C11-C12 [151.3(4) pm] bis C16-C16 [152.8(4) pm]. Desweiteren ist auch in (6) die \pm syn bzw. \pm antiklinale Stellung der Methylreste zu der jeweils direkt benachbarten P-N-Bindung zu beobachten, zur Verdeutlichung seien die Torsionswinkel P-N3-C14-C15 [61.9°] und P-N3-C17-C19 [118.9°] genannt.

Der Molybdänpentacarbonyl-Rest an C6 läßt sich als verzerrt oktaedrisch koordiniert beschreiben. Diese Verzerrung zeigt seinen Einfluß deutlich in den von 90° abweichenden Bindungswinkeln an Molybdän; sie sind zwischen $85.97(10)^\circ$ (C4-Mo-C6) und $94.67(12)^\circ$ (C3-Mo-C1) angesiedelt. Dieser Befund entspricht trotz unterschiedlichem Metallatom weitestgehend den für (5) und [61] gemachten Beobachtungen. Genauso zeigt sich in (6) ein ausgeprägter *trans*-Einfluß der Carbonylgruppe C3-O3, der für eine gegenüber den zum Carbenliganden *cis*-ständigen Carbonylgruppen verkürzte Mo-CO-Bindung von 198.7(3) pm (Mo-C3) sorgt; die übrigen Molybdän-Carbonylkohlenstoff-Bindungen zeigen Werte von 201.0(3) pm (Mo-C1) bis 203.7(3) pm (Mo-C4). Interessanterweise fällt auch in (6) auf, daß die jeweils *trans* zueinander angeordneten Carbonylgruppen unterschiedlich lange Bindungen zum zentralen Metallatom aufweisen.

Tabelle 4.3.2.1 Bindungslängen [pm] für (6)

Mo-C(3)	198.7(3)	Mo-C(1)	201.0(3)
Mo-C(5)	201.4(3)	Mo-C(2)	202.7(3)
Mo-C(4)	203.7(3)	Mo-C(6)	220.4(3)
P-N(2)	167.0(2)	P-N(3)	167.4(2)
P-N(1)	180.3(2)	N(1)-C(6)	130.3(3)
N(2)-C(8)	147.9(3)	N(2)-C(11)	149.7(3)
N(3)-C(17)	147.5(3)	N(3)-C(14)	148.7(3)
O(1)-C(1)	114.3(4)	O(2)-C(2)	114.1(3)
O(3)-C(3)	115.8(4)	O(4)-C(4)	113.6(3)
O(5)-C(5)	113.7(3)	C(6)-C(7)	150.5(3)
C(8)-C(9)	152.5(4)	C(8)-C(10)	152.5(4)
C(11)-C(12)	151.3(4)	C(11)-C(13)	152.3(4)
C(14)-C(15)	152.4(4)	C(14)-C(16)	152.8(4)
C(17)-C(19)	151.6(4)	C(17)-C(18)	152.0(4)

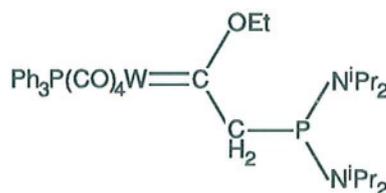
Tabelle 4.3.2.2 Bindungswinkel [°] für (6)

C(3)-Mo-C(1)	94.67(12)	C(3)-Mo-C(5)	87.26(12)
C(1)-Mo-C(5)	88.38(12)	C(3)-Mo-C(2)	88.20(13)
C(1)-Mo-C(2)	89.09(12)	C(5)-Mo-C(2)	174.61(12)
C(3)-Mo-C(4)	91.57(12)	C(1)-Mo-C(4)	173.75(12)
C(5)-Mo-C(4)	92.10(12)	C(2)-Mo-C(4)	90.93(12)
C(3)-Mo-C(6)	177.54(11)	C(1)-Mo-C(6)	87.79(11)
C(5)-Mo-C(6)	92.89(10)	C(2)-Mo-C(6)	91.77(11)
C(4)-Mo-C(6)	85.97(10)	N(2)-P-N(3)	110.67(11)
N(2)-P-N(1)	98.01(11)	N(3)-P-N(1)	98.01(11)
C(6)-N(1)-P	132.1(2)	C(8)-N(2)-C(11)	116.2(2)
C(8)-N(2)-P	127.4(2)	C(11)-N(2)-P	116.3(2)
C(17)-N(3)-C(14)	116.4(2)	C(17)-N(3)-P	125.8(2)
C(14)-N(3)-P	117.6(2)	O(1)-C(1)-Mo	177.6(3)
O(2)-C(2)-Mo	177.0(3)	O(3)-C(3)-Mo	178.2(3)
O(4)-C(4)-Mo	178.6(3)	O(5)-C(5)-Mo	175.7(3)
N(1)-C(6)-C(7)	113.8(2)	N(1)-C(6)-Mo	124.1(2)
C(7)-C(6)-Mo	122.1(2)	N(2)-C(8)-C(9)	111.8(2)
N(2)-C(8)-C(10)	113.0(2)	C(9)-C(8)-C(10)	110.5(2)
N(2)-C(11)-C(12)	111.7(2)	N(2)-C(11)-C(13)	112.0(2)
C(12)-C(11)-C(13)	111.8(2)	N(3)-C(14)-C(15)	112.0(2)
N(3)-C(14)-C(16)	111.8(2)	C(15)-C(14)-C(16)	112.9(3)
N(3)-C(17)-C(19)	111.6(2)	N(3)-C(17)-C(18)	113.2(2)
C(19)-C(17)-C(18)	110.0(2)		

4.3.3 Die Kristallstruktur von Triphenylphosphin-tetracarbonyl[ethoxy-([bis(diisopropylamino)phosphanyl]methyl)carben]wolfram(0) (7)

Darstellung (Dipl. Chem. Markus Hobbold) [77]:

Zu 2.1 g (3.41 mmol) Triphenylphosphin-tetracarbonyl[ethoxy(methyl)carben]-wolfram(0) in 40 ml Diethylether wurden 2.13 ml n-Butyllithium-Lösung (1.6 M, 3.41 mmol) gegeben. Diese Reaktionslösung wurde dann bei -78 °C mit einer Diethylether-Lösung (12 ml) von Bis(diisopropylamino)chlorphosphan (0.91 g, 3.41 mmol) versetzt und langsam unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 10 h wurde die Lösung vom Feststoff durch Filtration getrennt, das Lösungsmittel entfernt, der feste Rückstand in Pentan aufgenommen und umkristallisiert. Man erhielt gelbe, prismenförmige Einkristalle.



Schema 4.3.3.1 Verbindung (7)

Diskussion der Kristallstruktur von (7):

Verbindung (7) kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$ des triklinen Kristallsystems mit 2 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus einem Molekül des Ethoxy(alkyl)carben-Wolframkomplexes.

Als Vergleichsstrukturen finden in den folgenden Ausführungen die Verbindungen $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CO})_4\text{W}=\text{C}(\text{Ph})(\text{OEt})]$ [78], $[(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{OMe})(\text{C}_6\text{H}_9)]$ [79] und $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{OEt})-\text{C}(\text{H})=\text{P}(\text{H})(\text{N}^i\text{Pr}_2)_2]$ aus [64] Erwähnung.

Im Gegensatz zu den Verbindungen (5) und (6) handelt es sich bei (7) um ein FISCHER-Carben des Alkoxy(alkyl)carben-Typs, d.h. das hierfür typische Heteroatom am Carbenkohlenstoff wird hier durch Sauerstoff und nicht durch Stickstoff dargestellt. Der Bis(diisopropyl)amino-phosphanyl-Substituent ist in diesem Falle im Alkyl-Bereich des Komplexes zu finden. Formal ist also in der Phosphanyl-

substituierten Carbenseitenkette die NH-Gruppierung durch eine isoelektronische CH₂-Gruppe ersetzt. Darüberhinaus wurde in (7) ein Triphenylphosphin-Ligand am Metallzentrum eingeführt. Die übliche *E*-Konfiguration der Reste am Carbenkohlenstoff findet sich auch in (7).

Der Bindungsabstand des Carbenkohlenstoffatoms C6 zum Metallzentrum beträgt 218.4(2) pm und liegt damit zwischen den in [78] (214.3(9) pm) und [79] (222(1) pm) gefundenen Werten. Der mittlere Abstand W-C(Carben) für derartige Alkoxy(alkyl)carben-Komplexe beträgt 216.1 pm. Somit liegt diese Größe im erwarteten Bereich. Ebenso weist die Bindungslänge C5-C8 [149.8(3) pm] keinen gravierenden Unterschied zu dem entsprechenden Parameter in [79] (148(2) pm) auf und liegt nahe am Standardwert von 150.7 pm. Demgegenüber steht eine C5-O5-Bindungslänge von 131.9(3) pm, welche wieder zwischen den Werten in [78] (133.1(10) pm) und [79] (130(2) pm) angesiedelt ist und interessanterweise den Bindungsabständen C(Carben)-N in den Verbindungen (5) und (6) ähnelt.

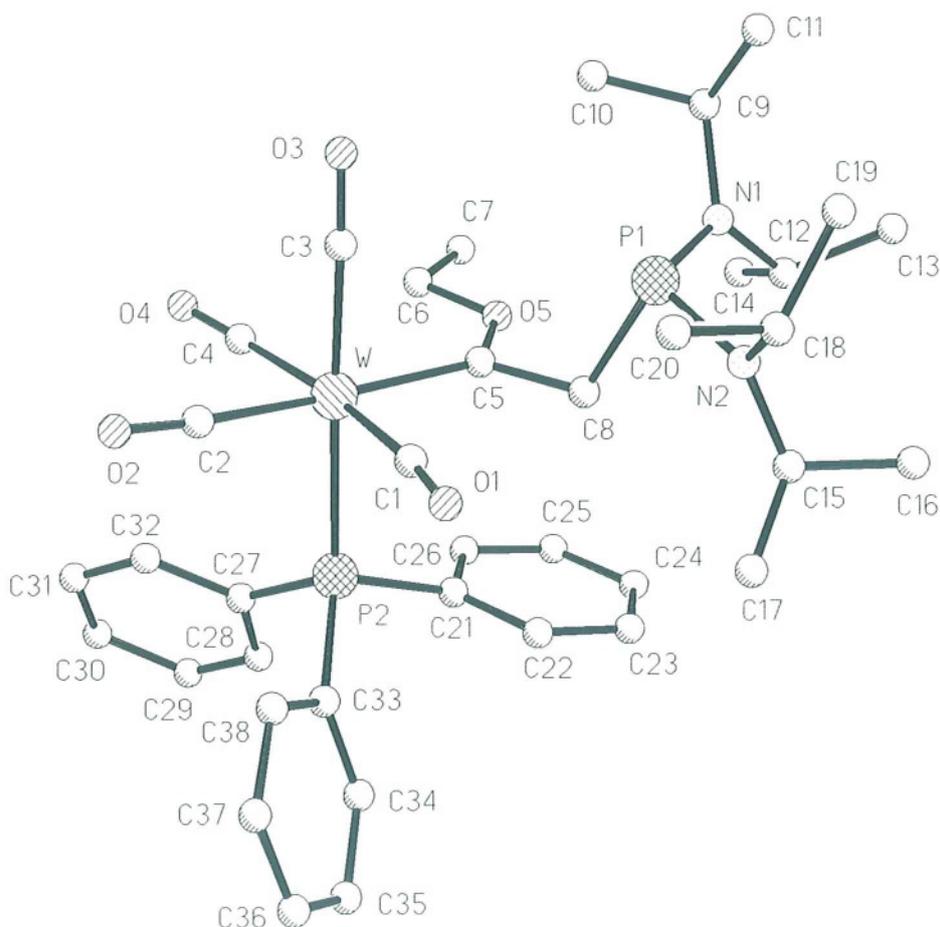


Abbildung 4.3.3.1 Die Molekülstruktur von (7) im Kristall (ohne H-Atome)

Diese Variabilität in den Bindungsabständen W-C und C-O mag von dem jeweiligen Anteil der Grenzstrukturen A, B und C (siehe Schema 4.3.1, Kapitel 4.3) in diesem Struktursegment herrühren. So ist der hier gefundene Abstand wesentlich kürzer als die entsprechende Länge in [64] (137.3(6) pm), wo ein möglicher C-O-Doppelbindungsanteil praktisch ausgeschlossen werden kann. Der Bindungsbereich um C6 ist perfekt planar (Winkelsumme C5: 360°, mittlere Abweichung der Ebene W-C5-O5-C8: 0.19 pm).

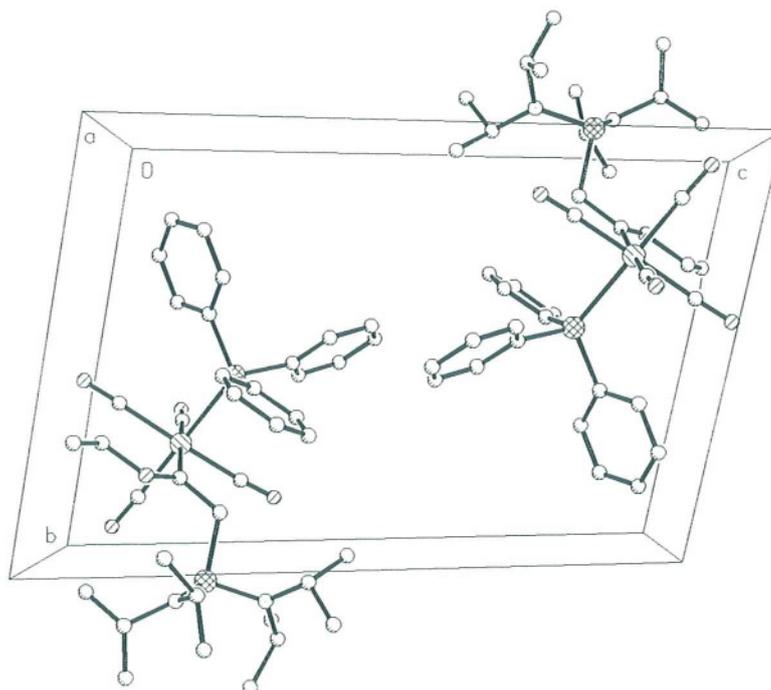


Abbildung 4.3.3.2 Packungsbild von (7), Sicht entlang der x-Achse (ohne H-Atome)

Der Alkylrest in (7) wird durch das Phosphanyl-substituierte Kohlenstoffatom C8 repräsentiert. C8 ist erwartungsgemäß verzerrt tetraedrisch koordiniert, wobei der Winkel der durch die sterisch anspruchsvollsten Reste gebildet wird $113.9(2)^\circ$ (C5-C8-P1) beträgt. Die Einfachbindung C8-P1 ist mit 189.4(2) pm etwas länger als der entsprechende Standardbindungsabstand von 185.5 pm und vermutlich, analog der N-P-Bindung in (5) und (6), aufgrund des sterischen Druck der Substituenten an C8 gedehnt. Diese Dehnung ist allerdings im Vergleich relativ gering, da im Gegensatz zu den Stickstoffatomen in den besprochenen Amino(alkyl)carben-Komplexen die Bindungsumgebung von C8 nicht planar ist. Daher wird eine zusätzliche Entspannung durch veränderte, nun antiklinale, Stellung der Phosphanyl-Gruppe in Bezug auf die Carben-Bindungsebene erreicht (Torsionswinkel W-C5-C8-P1: -93.4°).

Das Phosphoratom P1 zeigt eine verzerrt trigonal-pyramidale Koordinationssphäre mit Bindungswinkeln zwischen $97.24(1)^\circ$ (N2-P1-C8) und $110.08(10)^\circ$ (N1-P1-N2), so daß auch hier der Winkel, wie in (5) und (6), der durch die Diisopropylamino-Gruppen am Phosphor gebildet wird, die stärkste Aufweitung erfährt. Die Bindungsabstände P1-N1 [168.4(2) pm] und P1-N2 [170.2(2) pm] sind gegenüber den entsprechenden Werten in (5) und (6) etwas verlängert.

Die trigonal-planare Bindungsumgebung für die Aminostickstoffatome N1 und N2 wird auch in (7) gefunden (Winkelsumme N1 [360°] und N2 [359.9°]). Die Bindungslängen N-C, 146.9(3) pm (N2-C15) bis 148.5(3) pm (N1-C9 und N2-C18), zeigen gegenüber (5) und (6) keine auffälligen Abweichungen und ebenso sind im Durchschnitt, verglichen mit der entsprechenden Standardbindungslänge (146.9 pm), leicht gestreckt. Die gleiche Übereinstimmung findet sich im Bereich der Isopropyl-Gruppen. Die Bindungswinkel der verzerrt tetraedrisch koordinierten Kohlenstoffatome C9, C12, C15 und C18 bewegen sich in einem Bereich von $110.4(3)^\circ$ (C10-C9-C11) bis $113.5(2)^\circ$ (N1-C9-C11), die Bindungsabstände zu den jeweiligen Methylresten von 151.8(4) pm (C9-C10 und C18-C19) bis 153.3(4) pm (C12-C13). Die Isopropylgruppen sind auch hier jeweils abwechselnd \pm synklinal und \pm antiklinal zur benachbarten P-N-Bindung ausgerichtet (z.B. Torsionswinkel P1-N1-C12-C13 [-119.4°] und P1-N1-C9-C10 [-56.9°]).

Der Ethoxy-Substituent variiert in seinen Bindungswinkeln nur geringfügig im Vergleich mit [64]. So betragen die Bindungswinkel $121.3(2)^\circ$ (C5-O5-C6) und $108.0(2)^\circ$ (O5-C6-C7) (zum Vergleich: $121.3(4)^\circ$ und $109.2(5)^\circ$ in [64]). Die Bindungslängen 145.0(3) pm (O5-C6) und 149.9(4) pm (C6-C7) sind hingegen etwas größer als die korrespondierenden Werte in [64] (143.1(7) pm und 147.2(8) pm), da in (7) die Grenzstruktur C (siehe Schema 4.3.1) höheres Gewicht hat als in [64] und die Bindungen zum und im Ethylrest vermutlich geschwächt werden.

Die Koordinationssphäre des Wolframatoms läßt sich als deformiertes Oktaeder beschreiben, da die Bindungswinkel in einem Bereich von $86.94(9)^\circ$ (C3-W-C5) bis $99.08(9)^\circ$ (C4-W-C5) variieren. Diese starken Abweichungen zeigen sich auch für das ebenfalls Triphenylphosphin-substituierte Wolframcarbonylfragment in [78] ($86.2(4)^\circ$ bis $99.1(2)^\circ$), so daß diese Verzerrung durch die sterische Überfrachtung des Metallzentrums zu begründen ist. Der Abstand W-P2 beträgt 252.93(6) pm und ist damit etwas kürzer als in [78] (255.0(2) pm), liegt aber noch im Bereich des üblichen Wertes für eine solche Bindung (253.5 pm). Aufgrund der stärkeren *trans*-Einflusses der Carbonylgruppen gegenüber dem Carben- und dem Phosphino-Rest, sind die

hierzu *trans*-ständigen W-C(Carbonyl)-Bindungsabstände W-C3 (198.3(2) pm) und W-C2 (200.6(3) pm) im Vergleich zu den *cis*-ständigen (202.3(2) und 202.4(2) pm) verkürzt. Deutlich ist hier die Abstufung dieses Einflusses in Bezug auf variierende *trans*-Gruppen anhand der unterschiedlich verkürzten Bindungsabstände zu erkennen.

Das Phosphoratom des Triphenylphosphan-Restes ist erwartungsgemäß verzerrt tetraedrisch koordiniert. Die Winkel am Phosphor liegen in einem Bereich von 99.63(10)° (C27-P2-C33) bis 120.67(7)° (C33-P2-W) (zum Vergleich: 103.1(4)° bis 116.5(2)° in [78]). Im Schnitt sind die am Phosphor unter Einbeziehung des sterisch anspruchsvoll substituierten Wolframatoms gebildeten Winkel größer als die zwischen den Phenylsubstituenten. Die Bindungsabstände vom Phosphor zu seinen Phenylsubstituenten liegen zwischen 182.8(2) pm (P2-C21) und 183.7(2) pm (P2-C33) und sind daher fast identisch mit den Bindungslängen in freiem Triphenylphosphan (182.8 pm)^[80] und den Werten in [78] (182.3(8) pm bis 183.0(7) pm).

Auffällig ist die Tatsache, daß der Winkel C27-P2-C33 auf 99.63(10)° gestaucht ist und die beiden anderen dementsprechend leicht geweitet sind (105.13(10)° und 102.13(10)°); in [78] sind alle drei von den Phenylgruppen an Phosphor gebildeten Winkel nahezu identisch. Hierfür ist die signifikant von der üblichen propellerartigen Anordnung der Ringebenen abweichenden Stellung des Phenylrings C21-C26 verantwortlich zu machen. Unter der Annahme von Planarität für die Phenylringebenen mag der Torsionswinkel W-P-Cⁱ-C^o (Cⁱ = ipso-C-Atom, C^o = ortho-C-Atom des Phenylrings) eine Aussage über die Stellung der Ringebenen in Bezug auf das Phosphoratom machen. So findet man für die Sechsringe C27-C32 und C33-C38 Werte von 149.2° (W-P2-C27-C28) und -158.2° (W-P2-C33-C34) (zum Vergleich: 122.1° bis 133.4° in [78]). Demgegenüber steht der kleinere Winkel W-P2-C21-C22 von nur 86.2°. Der damit einhergehende erhöhte Raumbedarf dieser Gruppe in Bezug auf die anderen beiden Phenylsubstituenten führt zu der aufgezeigten Bindungswinkelveränderung. Ein Grund für diese differierende Anordnung des Phenylrings könnte der sterische Einfluss der Carben-Gruppe am Wolfram (Torsionswinkel hierzu: C5-W-P2-C21 [6.2°]) sein, da sich beide Bindungsebenen recht nahe kommen (Abstand C21-C5 [316.7 pm]) und daher eine coplanare Anordnung dieser Ebenen für sterische Entlastung sorgt.

Tabelle 4.3.3.1 Bindungslängen [pm] für (7)

W-C(3)	198.3(2)	W-C(2)	200.6(3)
W-C(1)	202.3(2)	W-C(4)	202.4(2)
W-C(5)	218.4(2)	W-P(2)	252.93(6)
P(1)-N(1)	168.4(2)	P(1)-N(2)	170.2(2)
P(1)-C(8)	189.4(2)	P(2)-C(21)	182.8(2)
P(2)-C(27)	183.0(2)	P(2)-C(33)	183.7(2)
N(1)-C(12)	147.6(3)	N(1)-C(9)	148.5(3)
N(2)-C(15)	146.9(3)	N(2)-C(18)	148.5(3)
O(1)-C(1)	115.1(3)	O(2)-C(2)	114.9(3)
O(3)-C(3)	115.5(3)	O(4)-C(4)	115.1(3)
O(5)-C(5)	131.9(3)	O(5)-C(6)	145.0(3)
C(5)-C(8)	149.8(3)	C(6)-C(7)	149.9(4)
C(9)-C(10)	151.8(4)	C(9)-C(11)	152.5(4)
C(12)-C(14)	152.6(4)	C(12)-C(13)	153.3(4)
C(15)-C(17)	152.8(4)	C(15)-C(16)	153.4(3)
C(18)-C(19)	151.8(4)	C(18)-C(20)	152.6(4)
C(21)-C(26)	139.3(3)	C(21)-C(22)	139.6(3)
C(22)-C(23)	138.7(3)	C(23)-C(24)	136.7(4)
C(24)-C(25)	137.7(4)	C(25)-C(26)	139.0(4)
C(27)-C(28)	138.7(3)	C(27)-C(32)	139.3(3)
C(28)-C(29)	138.3(3)	C(29)-C(30)	138.4(4)
C(30)-C(31)	136.7(4)	C(31)-C(32)	139.1(3)
C(33)-C(38)	138.5(3)	C(33)-C(34)	138.8(3)
C(34)-C(35)	138.1(3)	C(35)-C(36)	138.2(4)
C(36)-C(37)	137.2(4)	C(37)-C(38)	139.3(3)

Tabelle 4.3.3.2 Bindungswinkel [°] für (7)

C(3)-W-C(2)	88.94(10)	C(3)-W-C(1)	91.94(10)
C(2)-W-C(1)	85.31(10)	C(3)-W-C(4)	87.07(9)
C(2)-W-C(4)	84.19(9)	C(1)-W-C(4)	169.47(9)
C(3)-W-C(5)	86.94(9)	C(2)-W-C(5)	174.60(9)
C(1)-W-C(5)	91.33(9)	C(4)-W-C(5)	99.08(9)
C(3)-W-P(2)	176.34(7)	C(2)-W-P(2)	94.64(7)
C(1)-W-P(2)	89.10(8)	C(4)-W-P(2)	92.55(7)
C(5)-W-P(2)	89.53(6)	N(1)-P(1)-N(2)	110.08(10)

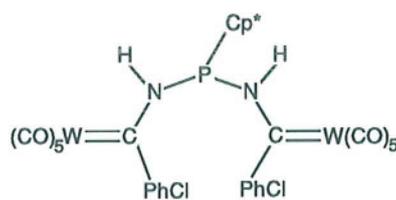
Tabelle 4.3.3.2 (Fortsetzung) Bindungswinkel [°] für (7)

N(1)-P(1)-C(8)	101.93(10)	N(2)-P(1)-C(8)	97.24(10)
C(21)-P(2)-C(27)	105.13(10)	C(21)-P(2)-C(33)	102.13(10)
C(27)-P(2)-C(33)	99.63(10)	C(21)-P(2)-W	109.66(7)
C(27)-P(2)-W	117.57(7)	C(33)-P(2)-W	120.67(7)
C(12)-N(1)-C(9)	115.9(2)	C(12)-N(1)-P(1)	125.0(2)
C(9)-N(1)-P(1)	119.1(2)	C(15)-N(2)-C(18)	115.6(2)
C(15)-N(2)-P(1)	126.8(2)	C(18)-N(2)-P(1)	117.5(2)
C(5)-O(5)-C(6)	121.3(2)	O(1)-C(1)-W	172.2(2)
O(2)-C(2)-W	176.3(2)	O(3)-C(3)-W	177.5(2)
O(4)-C(4)-W	172.8(2)	O(5)-C(5)-C(8)	105.8(2)
O(5)-C(5)-W	131.3(2)	C(8)-C(5)-W	122.9(2)
O(5)-C(6)-C(7)	108.0(2)	C(5)-C(8)-P(1)	113.9(2)
N(1)-C(9)-C(10)	112.3(2)	N(1)-C(9)-C(11)	113.5(2)
C(10)-C(9)-C(11)	110.4(3)	N(1)-C(12)-C(14)	112.9(2)
N(1)-C(12)-C(13)	111.7(2)	C(14)-C(12)-C(13)	111.2(2)
N(2)-C(15)-C(17)	112.8(2)	N(2)-C(15)-C(16)	112.3(2)
C(17)-C(15)-C(16)	110.6(2)	N(2)-C(18)-C(19)	112.7(2)
N(2)-C(18)-C(20)	112.6(2)	C(19)-C(18)-C(20)	111.0(2)
C(26)-C(21)-C(22)	118.7(2)	C(26)-C(21)-P(2)	120.8(2)
C(22)-C(21)-P(2)	119.7(2)	C(23)-C(22)-C(21)	120.5(2)
C(24)-C(23)-C(22)	120.1(3)	C(23)-C(24)-C(25)	120.4(3)
C(24)-C(25)-C(26)	120.2(3)	C(25)-C(26)-C(21)	120.0(3)
C(28)-C(27)-C(32)	119.0(2)	C(28)-C(27)-P(2)	122.8(2)
C(32)-C(27)-P(2)	118.1(2)	C(29)-C(28)-C(27)	120.7(2)
C(28)-C(29)-C(30)	119.8(2)	C(31)-C(30)-C(29)	120.3(2)
C(30)-C(31)-C(32)	120.3(2)	C(31)-C(32)-C(27)	120.0(2)
C(38)-C(33)-C(34)	118.1(2)	C(38)-C(33)-P(2)	120.8(2)
C(34)-C(33)-P(2)	120.9(2)	C(35)-C(34)-C(33)	121.4(2)
C(34)-C(35)-C(36)	119.9(2)	C(37)-C(36)-C(35)	119.5(2)
C(36)-C(37)-C(38)	120.5(2)	C(33)-C(38)-C(37)	120.5(2)

4.3.4 Die Kristallstruktur von *N,N'*-Bis[amino(4-chlorphenyl-carben)pentacarbonylwolfram(0)]pentamethylcyclopentadienylphosphan (**8**)

Darstellung (Dipl. Chem. Udo Rohde) [36]:

Zu einer auf 0 °C gekühlten Lösung aus 1.7 g (3.8 mmol) Pentacarbonyl[amino(4-chlorphenyl)carben]wolfram(0) in 50 ml Dichlormethan wurden 25 ml Triethylamin und 0.9 g (3.8 mmol) Dichlor-pentamethylcyclopentadienylphosphan gegeben. Nach 48.5 h Reaktionszeit wurde das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand in 100 ml Pentan aufgenommen und weitere 16 h bei -30 °C gelagert. Der ausgefallene Feststoff wurde sodann abfiltriert, in Dichlormethan aufgenommen und mit Pentan überschichtet. Unter anderem wurde auf diese Weise Verbindung (**8**) in Form orangefarbener Einkristalle auskristallisiert.



Schema 4.3.4.1 Verbindung (**8**) (PhCl = 4-Chlorphenyl, Cp* = Pentamethylcyclopentadienyl)

Diskussion der Kristallstruktur von (8**):**

Verbindung (**8**) kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$ des triklinen Kristallsystems mit 2 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus einem Molekül des zweikernigen Amino(aryl)carben-Wolframkomplexes.

Zum Vergleich werden die Molekülstrukturen der Verbindungen $[(CO)_5W=C(Me)N(H)(C_3H_5)]$ (aus [83], *E*- und *Z*-Isomer), $[(Ph)\overline{C-N-P}(Cp^*)(W(CO)_5)]$ aus [84], $[(Cp^*)\overline{P-Se-P}(Cp^*)]$ aus [86] und eines Polycyclohexaphosphans $(P_6(Cp^*)_4)$ aus [85] erwähnt. Verbindung (**8**) entspricht bis auf die para-Chlor-Substitution an den Phenylringen einer schon früher röntgenographisch untersuchten Verbindung (unveröffentlicht)^[81]. Da bei der dortigen Strukturlösung Probleme auftraten (hohe Restelektronendichte, möglicherweise Unordnung, ungenügender R-Wert)^[82] und daher nur sehr ungenaue Bindungslängen und -winkel mit hoher Standardabweichung zu erhalten waren, ist diese Verbindung nur mit Einschränkungen als Vergleich heranzuziehen.

Bei Verbindung (**8**) handelt es sich im Gegensatz zu den Verbindungen (**5**) und (**6**) um ein zweikerniges FISCHER-Carben des Amino(aryl)carben-Typs, wobei der Phosphanlylbestandteil des Moleküls als verbrückendes Element dient. Auch hier ist eine *E*-Konfiguration für die Metallcarbonyl-Reste und den Phosphanlyl-Liganden an den Carbenzentren zu finden.

Die Wolfram-Carbenkohlenstoff-Bindungslängen unterscheiden sich nur geringfügig und sind mit 217.0(4) pm (W1-C11) und 217.7(4) (W2-C12) pm fast genauso lang wie der üblicherweise angenommene Wert für eine derartige Bindung in Alkoxy(alkyl)carben-Komplexen. Diese Bindungen sind damit im Schnitt kürzer als die in [83] angegebenen Bindungslängen (220.6(6) und 223.4(5) pm) für die dort vorgestellten Amino(alkyl)carben-Komplexe. Demgegenüber stehen die in (**8**) im Vergleich zu [83] längeren Bindungsabstände Kohlenstoff-Stickstoff N1-C11 [132.6(5) pm] und N2-C12 [133.7(5) pm] (in [83]: 129.6(8) und 130.7(8) pm). Somit scheint der Anteil der Grenzstruktur C in Schema 4.3.1, d.h. ein C(p π)-N(p π)-Bindungseffekt, in (**8**) ein kleineren Anteil am Bindungssystem zu besitzen als in [83]. Dieses läßt sich durch die unterschiedliche Substitution am Carbenkohlenstoff erklären. In [83] befindet sich eine Allylgruppe am Aminostickstoffatom, daher wird aufgrund möglicher Resonanzeffekte eine Grenzstruktur mit C-N-Doppelbindung in [83] eher bevorzugt als in (**8**).

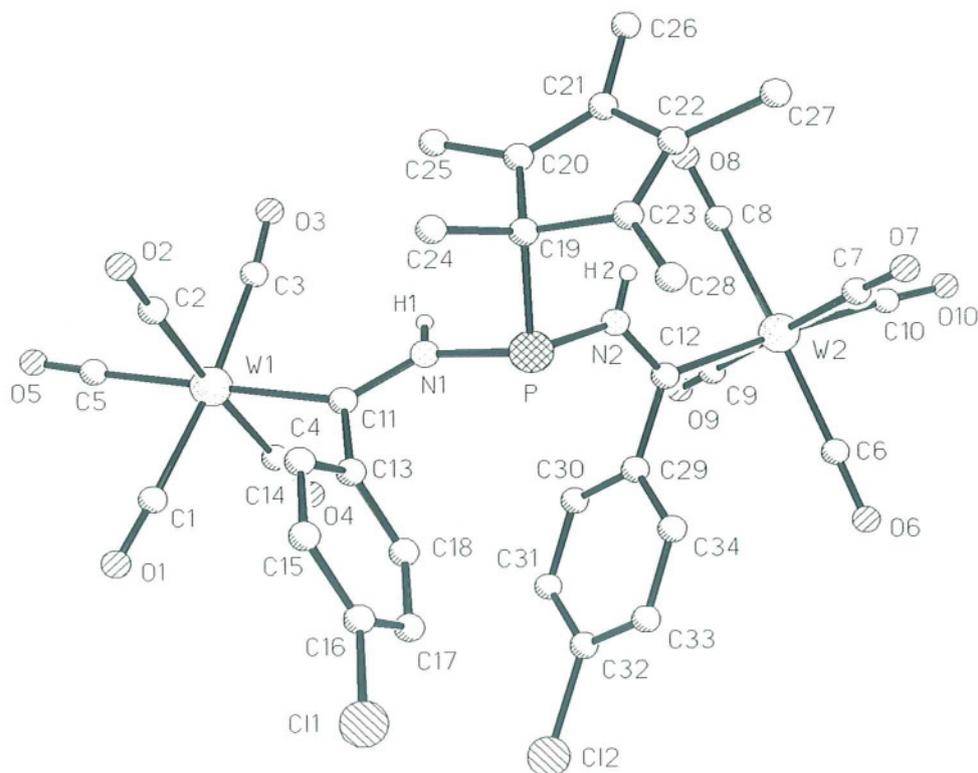
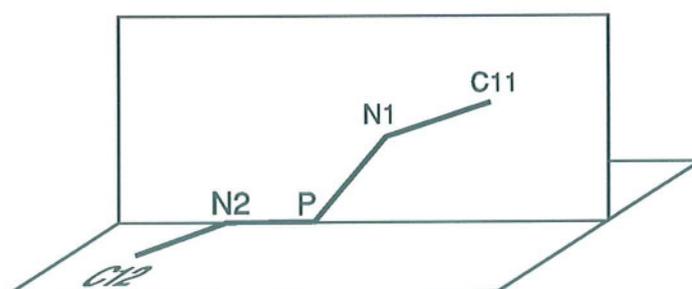


Abbildung 4.3.4.1 Die Molekülstruktur von (**8**) (nur H1 und H2 eingezeichnet)

Die Aminostickstoffatome besitzen eine nahezu trigonal-planare Bindungsumgebung (Winkelsummen: N1 [360°] und N2 [359°]). Die Bindungen zu diesen Arylsubstituenten sind 149.7(5) pm (C11-C13) und 149.0(6) pm (C12-C29) lang und zeigen gegenüber dem Standardwert (149.1 pm) und (5) (149.8(4) pm) keinen signifikanten Unterschied. Die Bindungsbereiche der Carbenkohlenstoffatome ist als perfekt planar anzusehen (mittlere Abweichungen aus den Ebenen: (W1-C11-C13-N1) 0.67 pm und (W2-C12-C29-N1) 0.96 pm).

Die koordinative Umgebung des verbrückenden Phosphoratoms ist als leicht verzerrt trigonal-pyramidal zu klassifizieren, wobei die Bindungswinkel an P zwischen 95.4(2)° (N2-P-C19) und 101.1(2)° (N1-P-C19) liegen. Der größere Winkel, der hier unter Beteiligung des Aminostickstoffs N1 gebildet wird, geht mit einem ebenfalls vergrößerten Bindungsabstand zu P (176.0(4) pm) einher (zum Vergleich: P-N2 [174.6(3) pm]). Beides deutet auf eine in Bezug auf die Umgebung von C11 stärkere sterische Belastung des zentralen Phosphoratoms hin. Die Bindung zum Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden (P-C19 [186.8(4) pm]) ist wohl aus dem gleichen Grunde etwas gegenüber dem entsprechenden Wert aus [84] (185.2(5) pm) und der entsprechenden Standardlänge (185.5 pm) gestreckt, aber im Vergleich zu [85] (191.6(12) bis 195.7(11) pm) und [86] (189.9(9) bis 190.6(9) pm) immer noch recht kurz. Damit scheint diese Bindung je nach sterischer Beanspruchung des Phosphors in einem weiten Bereich zu variieren.

Die Bindungssituation am Phosphor führt zu einer nahezu orthogonalen Stellung der Carbenkohlenstoff-Bindungsebenen zueinander. Dies lässt sich unter Voraussetzung von Planarität für diese Bindungsbereiche unter anderem durch die Torsionswinkel N1-P-N2-C12 [-91.0°] und N2-P-N1-C11 [155.8°] belegen (siehe Schema 4.3.4.2). In [81] findet sich eine dementsprechende Anordnung dieser Bindungsbereiche (Torsionswinkel hier: -88.4° bzw. 148.3°).



Schema 4.3.4.2 Stellung der Carbenkohlenstoffbindungsebenen in (8)

Die beiden leicht deformierten Ringebenen der *para*-Chlorphenylsubstituenten an C11 und C12 stehen nahezu orthogonal zu den Bindungsebenen des jeweiligen Carbenkohlenstoffatoms (Interplanarwinkel: (W1-C11-C13-N1)-(C13-C18+C11) [105°] und (W2-C12-C29-N2)-(C29-C34+C12) [95.2°]). Dies spricht für eine noch stärkere Belastung der Ringsysteme durch die sperrigen Substituenten (Metallcarbonylfragmente und Aminophosphanyl-Rest) an den Carbenkohlenstoffatomen als in (5) (zum Vergleich Interplanarwinkel in [81]: 86.7° bzw. 88.3°).

Der methylsubstituierte Cyclopentadienyl-Rest zeigt keine auffälligen Abweichungen von der erwarteten Geometrie. So ist C19 nur leicht verzerrt tetraedrisch koordiniert und die sp^2 -hybridisierten Ringatome zeigen eine planare Bindungsumgebung. Demgemäß kann der gesamte Fünfring als perfekt planar beschrieben werden.

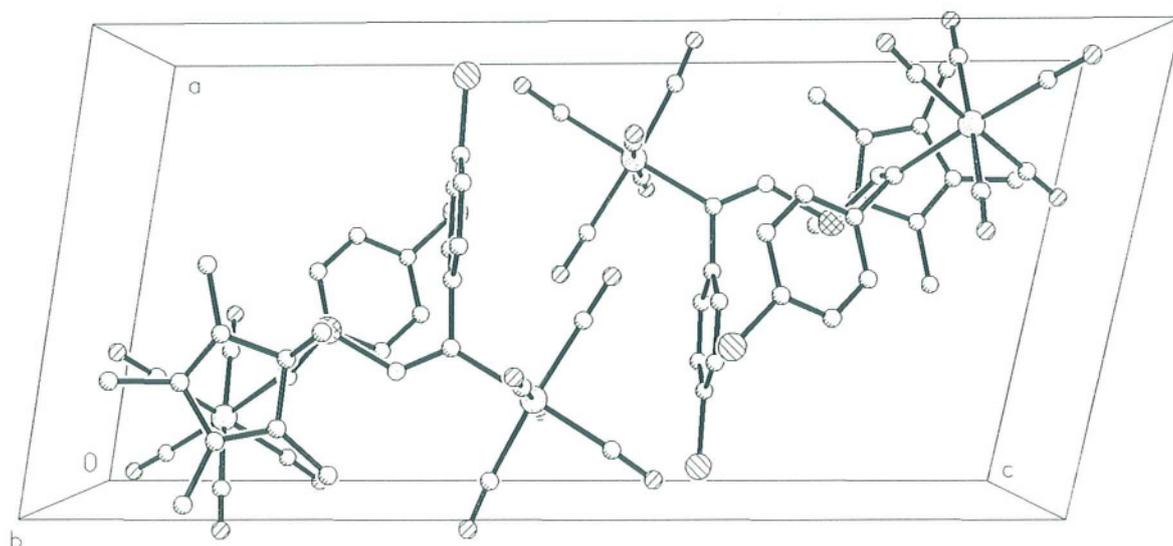


Abbildung 4.3.4.2 Packungsbild von (8), Sicht entlang der *y*-Achse (ohne H-Atome)

Die Wolfram-Atome W1 und W2 zeigen die typische verzerrt oktaedrische Koordinationssphäre, wobei die Bindungsumgebung für W1 etwas stärker deformiert ist. Die typische Verkürzung der zum Carbenkohlenstoff *trans*-ständigen Wolfram-Kohlenstoffbindung im Vergleich zu den *cis* angeordneten Carbonylgruppen ist in (8) sowohl für W2 als auch für W1 nicht besonders ausgeprägt. Da aber auch in [83] dieser Effekt nur für eines der beiden vorgestellten Isomere deutlich sichtbar ist, kann auch in diesem Fall ein stärkerer *trans*-Einfluß der Carbonylgruppe gegenüber den hier gezeigten Aminocarbenliganden aufgrund der Bindungslängen nur unzureichend belegt werden kann.

Tabelle 4.3.4.1 Bindungslängen [pm] für **(8)**

W(1)-C(3)	202.0(5)	W(1)-C(2)	203.0(5)
W(1)-C(1)	204.5(5)	W(1)-C(5)	204.6(5)
W(1)-C(4)	205.7(5)	W(1)-C(11)	217.0(4)
W(2)-C(10)	201.5(5)	W(2)-C(6)	202.7(5)
W(2)-C(7)	204.1(6)	W(2)-C(9)	203.9(5)
W(2)-C(8)	204.9(6)	W(2)-C(12)	217.7(4)
Cl(1)-C(16)	174.3(4)	Cl(2)-C(32)	173.8(4)
P-N(2)	174.6(3)	P-N(1)	176.0(4)
P-C(19)	186.8(4)	O(1)-C(1)	114.0(6)
O(2)-C(2)	114.0(6)	O(3)-C(3)	114.8(6)
O(4)-C(4)	112.9(6)	O(5)-C(5)	112.2(6)
O(6)-C(6)	114.2(6)	O(7)-C(7)	113.8(7)
O(8)-C(8)	112.8(6)	O(9)-C(9)	114.3(6)
O(10)-C(10)	115.1(6)	N(1)-C(11)	132.6(5)
N(2)-C(12)	133.7(5)	C(11)-C(13)	149.7(5)
C(12)-C(29)	149.0(6)	C(13)-C(14)	139.0(6)
C(13)-C(18)	138.1(5)	C(14)-C(15)	138.3(6)
C(15)-C(16)	136.4(6)	C(16)-C(17)	138.5(6)
C(17)-C(18)	138.5(6)	C(19)-C(20)	150.6(6)
C(19)-C(23)	151.5(6)	C(19)-C(24)	153.9(6)
C(20)-C(21)	134.9(7)	C(20)-C(25)	149.3(6)
C(21)-C(22)	147.6(7)	C(21)-C(26)	150.0(6)
C(22)-C(23)	134.7(6)	C(22)-C(27)	149.1(7)
C(23)-C(28)	150.1(6)	C(29)-C(30)	139.1(6)
C(29)-C(34)	139.7(6)	C(30)-C(31)	138.9(6)
C(31)-C(32)	138.2(6)	C(32)-C(33)	137.6(7)
C(33)-C(34)	138.0(6)		

Tabelle 4.3.4.2 Bindungswinkel [°] für **(8)**

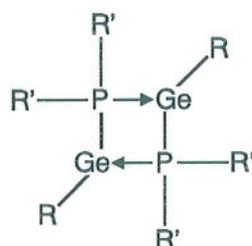
C(3)-W(1)-C(2)	88.0(2)	C(3)-W(1)-C(1)	174.7(2)
C(2)-W(1)-C(1)	88.8(2)	C(3)-W(1)-C(5)	85.2(2)
C(2)-W(1)-C(5)	93.0(2)	C(1)-W(1)-C(5)	90.7(2)
C(3)-W(1)-C(4)	92.1(2)	C(2)-W(1)-C(4)	175.4(2)
C(1)-W(1)-C(4)	91.4(2)	C(5)-W(1)-C(4)	91.7(2)
C(3)-W(1)-C(11)	93.9(2)	C(2)-W(1)-C(11)	87.4(2)
C(1)-W(1)-C(11)	90.2(2)	C(5)-W(1)-C(11)	179.0(2)

Tabelle 4.3.4.2 (Fortsetzung) Bindungswinkel [°] für (8)

C(4)-W(1)-C(11)	87.9(2)	C(10)-W(2)-C(6)	89.1(2)
C(10)-W(2)-C(7)	89.1(2)	C(6)-W(2)-C(7)	89.8(2)
C(10)-W(2)-C(9)	89.3(2)	C(6)-W(2)-C(9)	89.8(2)
C(7)-W(2)-C(9)	178.3(2)	C(10)-W(2)-C(8)	92.1(2)
C(6)-W(2)-C(8)	177.2(2)	C(7)-W(2)-C(8)	92.7(2)
C(9)-W(2)-C(8)	87.7(2)	C(10)-W(2)-C(12)	176.3(2)
C(6)-W(2)-C(12)	87.9(2)	C(7)-W(2)-C(12)	88.8(2)
C(9)-W(2)-C(12)	92.8(2)	C(8)-W(2)-C(12)	91.0(2)
N(2)-P-N(1)	99.4(2)	N(2)-P-C(19)	95.4(2)
N(1)-P-C(19)	101.1(2)	C(11)-N(1)-P	125.3(3)
C(12)-N(2)-P	128.6(3)	O(1)-C(1)-W(1)	177.5(4)
O(2)-C(2)-W(1)	177.2(4)	O(3)-C(3)-W(1)	174.0(4)
O(4)-C(4)-W(1)	177.5(5)	O(5)-C(5)-W(1)	177.3(5)
O(6)-C(6)-W(2)	179.2(4)	O(7)-C(7)-W(2)	177.8(5)
O(8)-C(8)-W(2)	177.6(5)	O(9)-C(9)-W(2)	177.0(4)
O(10)-C(10)-W(2)	177.7(6)	N(1)-C(11)-C(13)	113.8(3)
N(1)-C(11)-W(1)	126.0(3)	C(13)-C(11)-W(1)	120.3(3)
N(2)-C(12)-C(29)	113.4(4)	N(2)-C(12)-W(2)	124.5(3)
C(29)-C(12)-W(2)	122.1(3)	C(14)-C(13)-C(18)	119.5(4)
C(14)-C(13)-C(11)	120.9(4)	C(18)-C(13)-C(11)	119.6(3)
C(15)-C(14)-C(13)	119.9(4)	C(16)-C(15)-C(14)	119.5(4)
C(15)-C(16)-C(17)	122.1(4)	C(15)-C(16)-C(1)	119.6(3)
C(17)-C(16)-C(1)	118.2(3)	C(16)-C(17)-C(18)	117.8(4)
C(17)-C(18)-C(13)	121.2(4)	C(20)-C(19)-C(23)	103.3(4)
C(20)-C(19)-C(24)	112.8(4)	C(23)-C(19)-C(24)	113.4(4)
C(20)-C(19)-P	115.5(3)	C(23)-C(19)-P	104.1(3)
C(24)-C(19)-P	107.5(3)	C(21)-C(20)-C(25)	126.6(4)
C(21)-C(20)-C(19)	108.9(4)	C(25)-C(20)-C(19)	124.5(4)
C(20)-C(21)-C(22)	109.7(4)	C(20)-C(21)-C(26)	127.2(5)
C(22)-C(21)-C(26)	123.1(4)	C(23)-C(22)-C(21)	109.1(4)
C(23)-C(22)-C(27)	128.8(5)	C(21)-C(22)-C(27)	122.0(4)
C(22)-C(23)-C(28)	128.4(4)	C(22)-C(23)-C(19)	109.1(4)
C(28)-C(23)-C(19)	122.5(4)	C(30)-C(29)-C(34)	119.1(4)
C(30)-C(29)-C(12)	120.1(4)	C(34)-C(29)-C(12)	120.7(4)
C(29)-C(30)-C(31)	121.1(4)	C(32)-C(31)-C(30)	118.6(4)
C(33)-C(32)-C(31)	121.1(4)	C(33)-C(32)-C(1)	119.9(3)
C(31)-C(32)-C(1)	119.0(4)	C(32)-C(33)-C(34)	120.3(4)
C(33)-C(34)-C(29)	119.8(4)		

4.4 Kristallstrukturen von 1,3-Diphospha-2,4-digermetanen

Verbindungen des zweiwertigen Germaniums, Germylene, gehören wie alle Verbindungen des Typs ER_2 der IV. Hauptgruppe zu den Elektronenmangelverbindungen^[89]. Die damit einhergehende carbenähnliche Struktur führt aufgrund der hohen Reaktivität dieser Spezies zu einem großen Synthesepotential^[87,88]. Diese Vielfältigkeit in seinen Reaktionsmöglichkeiten rührt von den elektrophilen und nukleophilen Eigenschaften der Germylene her. Diese Elektronensextett-Teilchen können sowohl als Akzeptor gegenüber Nukleophilen unter Ausbildung eines vollständigen Elektronenoktetts als auch mit dem vorhandenen freien Elektronenpaar als Donor gegenüber entsprechenden Elektrophilen fungieren. Es stellt eine besondere Herausforderung dar, diese reaktive Spezies durch Stabilisierung in eine handhabbare und der genaueren Untersuchung zugängliche Form zu bringen.



Schema 4.4.1 1,1,3,3-tetra-Alkyl-1,3-Diphospha-2,4-digermetan

($R = Cl$ oder $R = PR_2$; $R' = {}^tBu$ oder $R' = {}^iPr$)

Oftmals gelingt der Nachweis dieser Verbindungen nur über Folgereaktionen, die meist durch schnelle Oligo- und Polymerisationsreaktionen gekennzeichnet sind^[90]. Die Stabilisierung gelingt durch p- oder n-Donorliganden am Germanium (z.B. Dialkylphosphano-Gruppen), die durch ihr freies Elektronenpaar in der Lage sind den Elektronenmangel am Ge(II)-Zentrum auszugleichen^[91] (thermodynamische Stabilisierung) oder durch kinetische Stabilisierung mit sterisch anspruchsvollen Substituenten (z.B. tert-Butyl-Reste) und damit einhergehender Abschirmung des reaktiven Zentrums^[92]. Sterisch anspruchsvoll substituierte Dialkylphosphano-Gruppierungen sollten beide Bedingungen erfüllen und sind Gegenstand aktueller Untersuchungen^[93].

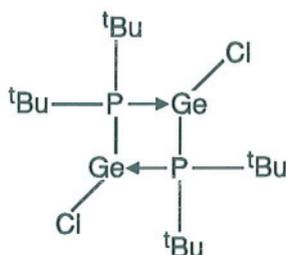
So konnten DU MONT et al. 1977 Di-tert-butylphosphano(chloro)germylen synthetisieren und zum Teil charakterisieren^[94]. Unter anderem ließ die Schwerlöslichkeit dieser Verbindung auf eine mögliche Oligo- oder Polymerisierung schließen. Erst jetzt konnte durch Röntgenstrukturanalyse der Nachweis für die Stabilisierung dieser Verbindung durch Bildung eines Dimers des in Schema 4.4.1 dargestellten Typs eines Diphosphadigermetans erbracht werden (siehe Kapitel 4.4.1). Die erste strukturelle Charakterisierung eines Diphosphadigermetans mit Ge₂P₂-Vierring gelang DRIESS et al. erst im Jahre 1992^[95], obschon Verbindungen mit diesem Gerüst seit längerem bekannt sind^[96].

Die Röntgenstrukturanalyse kann so bei der Aufklärung der Bindungsverhältnisse in diesen stabilisierten heterocyclischen Zuständen helfen, die Eigenschaften und Möglichkeiten der zugrundeliegenden carbenanalogen Spezies zu ermitteln.

4.4.1 Die Kristallstruktur von 2,4-Dichlor-1,1,3,3-tetra-tert-butyl-1,3-Diphospha-2,4-digermetan (9)

Darstellung (Dipl. Chem. Christian Druckenbrodt) [93,94]:

2.32 g (10 mmol) Dichlorgermylen·1,4-Dioxankomplex wurden in 50 ml Toluol suspendiert. Zu dieser Suspension wurden sodann 2.18 g (10 mmol) Di-tert-butyl-(trimethylsilyl)phosphan gegeben und 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Der ausgefallene gelbe Feststoff wird mit einer Umkehrfritte von der Lösung abgetrennt. Aus dem Filtrat wurden bei -20 °C gelbe Einkristalle erhalten.



Schema 4.4.1.1 Verbindung (9)

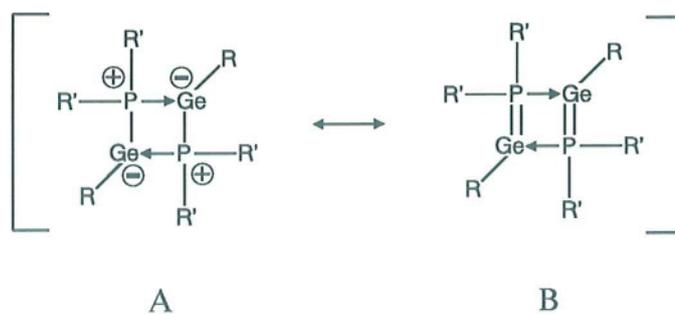
Diskussion der Kristallstruktur von (9):

Verbindung (9) kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/n$ des monoklinen Kristallsystems mit 2 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus einem halben Molekül des substituierten Ge_2P_2 -Vierringes, d.h. einem Molekül der zugrundeliegenden Germyleneinheit. Das Molekül wird durch den Symmetrieoperator $(-x+1, -y+1, -z+1)$ vervollständigt, besitzt also Inversionssymmetrie.

Zum Vergleich werden die Strukturen der Moleküle $[(\text{Me}_3\text{Ph})(\text{tBu})\text{Ge-PH}]_2$ aus [95] und $[(\text{tBu}_2\text{As-SnCl})_2]$ aus [97] herangezogen. Zur Diskussion der Germanium-Chlorbindung werden zudem entsprechende Strukturelemente aus [99] (ein aus drei $[\text{Ge}_2(\text{PMe}_3)_2\text{C}(\text{SiMe}_3)]$ -Pentacyclen gebildetes spirocyclisches System) und [100] ($[(\text{tBuO-GeCl})_2]$) erwähnt.

Bedingt durch diese Symmetrie bildet sich ein perfekt planarer 1,3-Diphospha-2,4-digermetan-Vierring, der die Form einer planaren Raute zeigt. Aus dem gleichen Grunde findet man für die am Germaniumatom befindlichen Chlorsubstituenten eine *anti*-Anordnung bezüglich der Ringebene.

Die Bindungswinkel am Phosphor bewegen sich in einem Bereich von $97.35(3)^\circ$ (Ge-P-Ge') und $118.97(9)^\circ$ (C5-P-Ge). Der endocyclische Winkel am Phosphor ist aufgrund der Spannung innerhalb des Ringskeletts erwartungsgemäß der kleinste Bindungswinkel an P. Die Bindungswinkel C5-P-Ge [$118.97(9)^\circ$] und C1-P-Ge' [$118.72(9)^\circ$] zeigen die größte Aufweitung, was durch den sterischen Einfluß des jeweils zum entsprechenden tert-Butylsubstituenten synperiplanar angeordneten Chloratom am benachbarten Germaniumatom zu begründen ist (Torsionswinkel Cl-Ge-P-C5 [-11.3°] und Cl-P-Ge'-Cl' [-10.8°]). Die nahezu identischen Bindungsabstände zu den tert-Butylgruppen betragen 189.4(3) pm (P-C1) und 189.6(3) pm (P-C5) und sind daher gegenüber dem Standardbindungsabstand von 185.7 pm etwas verlängert, was durch den sterischen Druck der raumerfüllenden tert-Butylgruppen erklärt werden kann. Die beiden Bindungen zu den Germaniumatomen sind 248.76(8) pm (Ge-P) und 249.26(8) pm (P-Ge') lang und liegen damit erheblich oberhalb der Summe der Kovalenzradien für Germanium und Phosphor (229.3 pm). Auch im Vergleich mit [95] zeigt sich eine Bindungslängung (dort: 234.6(1) und 234.8(1) pm), allerdings unterscheidet sich der in [95] beschriebene Ge₂P₂-Cyclus durch ein umgekehrtes Koordinationsmuster im Vergleich zu (9), d.h. Germanium ist tetravalent und Phosphor trigonal-pyramidal koordiniert. Gegenüber der in [97] aufgeführten Verbindung, die im Prinzip das höhere Gruppen-Homologe, also ein Sn₂As₂-Ringskelett, von (9) darstellt, zeigt sich Ähnlichkeit, denn auch dort liegen die Bindungsabstände der ringaufbauenden Atome signifikant oberhalb der Summe ihrer Kovalenzradien.



Schema 4.4.1.2 Mögliche Grenzstrukturen für (9)

Scheinbar spielt auch in (9), wie schon früher postuliert^[97,98], eine Ylen-Grenzstruktur (B in Schema 4.4.1.2) nur eine untergeordnete Rolle, so daß die Ylidartige Struktur A (Schema 4.4.1.2) in den Vordergrund rückt. Desweiteren mag die sterische Beeinflussung der raumerfüllenden Ringsubstituenten Chlor und tert-Butyl untereinander für eine Aufweitung der Gerüstbindungen verantwortlich sein, so daß auch eine in [97] für den Sn₂As₂-Ring vermutete Mittelung der Bindungslängen aus Einfach- und Doppelbindunganteilen unwahrscheinlich ist.

Das Germaniumatom ist verzerrt trigonal-pyramidal koordiniert. Die Bindungswinkel liegen hier zwischen 82.65(3)° (P-Ge-P') und 102.14(3)° (Cl-Ge-P). Die endocyclischen Winkel in (9) korrelieren unter Berücksichtigung des differenten Substitutionsmusters gut mit den in [95] aufgeführten Werten (95.3(1)° bzw. 84.8(1)°), d.h. das jeweils höher koordinierte Ringatom weist den größeren endocyclischen Winkel auf. Der Bindungsabstand Ge-Cl beträgt 227.03(8) pm und ist daher mit den in [99] (230.08(2) und 230.02(2) pm) und [100] (226.2(2) pm) angegebenen Werten für eine solche Bindung vergleichbar.

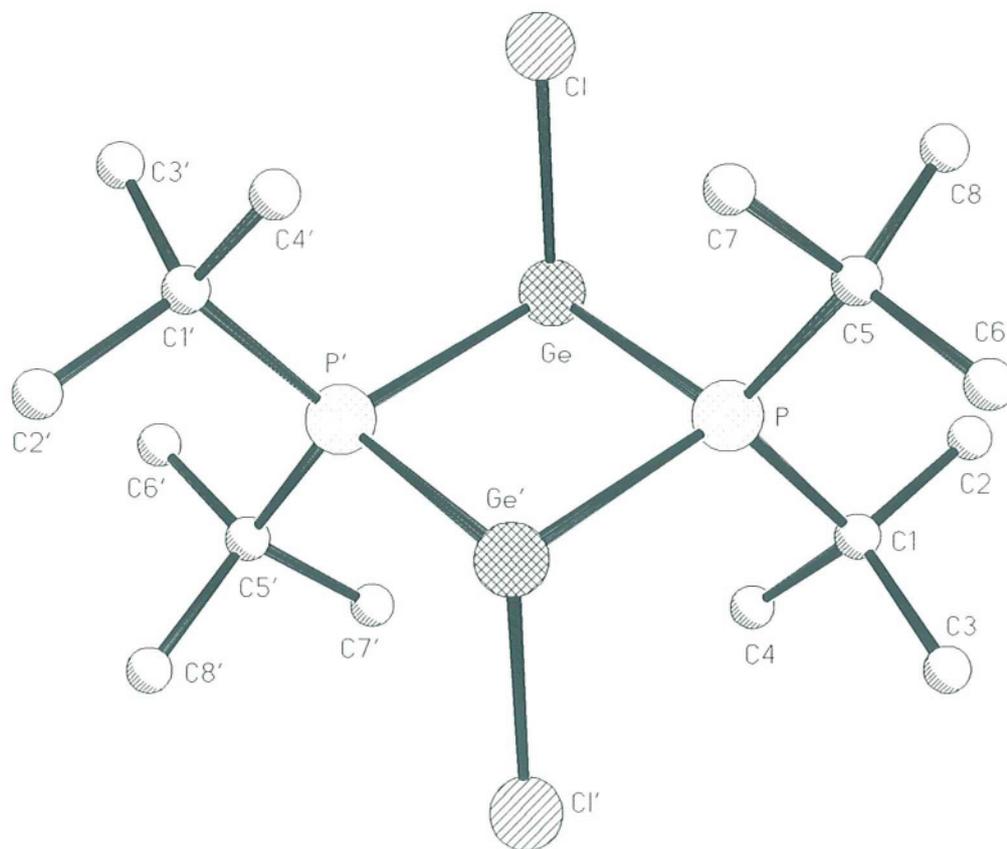


Abbildung 4.4.1.1 Die Molekülstruktur von (9) im Kristall (ohne H-Atome)

Die Koordinationssphäre der Kohlenstoffatome C1 und C5 ist wie erwartet nahezu ideal tetraedrisch mit Bindungswinkeln von $107.0(2)^\circ$ (C7-C5-P) bis $112.1(2)^\circ$ (C3-C1-P) und Bindungsabständen innerhalb der tert-Butylgruppen von $151.6(4)$ pm (C5-C6) bis $153.7(4)$ pm (C1-C4), was im Schnitt (153 pm) keine nennenswerte Abweichung von der Standardbindungslänge (153.4 pm) für ein solches System darstellt.

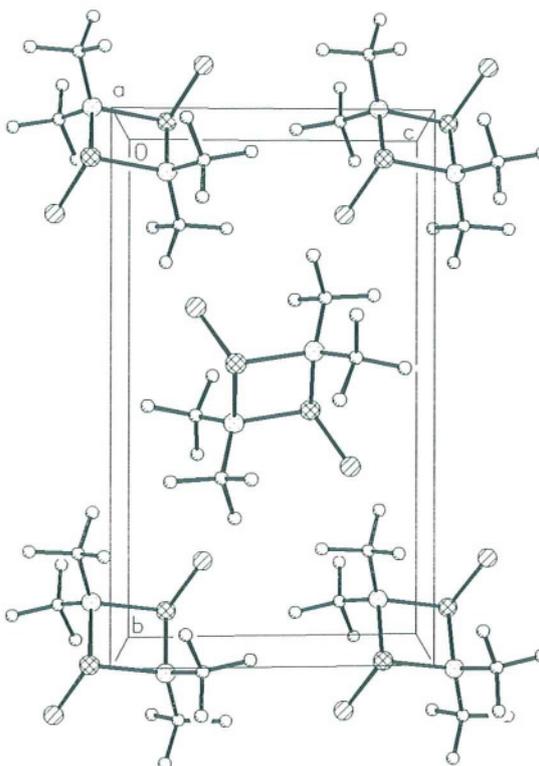


Abbildung 4.4.1.2 Packungsbild von (9), Blick entlang der x-Achse (ohne H-Atome)

Tabelle 4.4.1.1 Bindungslängen [pm] für (9)

Ge-C1	227.03(8)	Ge-P	248.76(8)
Ge-P'	249.26(8)	P-C(1)	189.4(3)
P-C(5)	189.6(3)	P-Ge'	249.26(8)
C(1)-C(2)	153.2(4)	C(1)-C(3)	153.3(4)
C(1)-C(4)	153.7(4)	C(5)-C(6)	151.6(4)
C(5)-C(8)	152.7(4)	C(5)-C(7)	153.4(4)

Tabelle 4.4.1.2 Bindungswinkel [°] für (9)

Cl-Ge-P	102.14(3)	Cl-Ge-P'	101.80(3)
P-Ge-P'	82.65(3)	C(1)-P-C(5)	111.50(13)
C(1)-P-Ge	105.15(10)	C(5)-P-Ge	118.97(9)
C(1)-P-Ge'	118.72(9)	C(5)-P-Ge'	105.10(9)
Ge-P-Ge'	97.35(3)	C(2)-C(1)-C(3)	109.9(3)
C(2)-C(1)-C(4)	108.7(3)	C(3)-C(1)-C(4)	107.4(2)
C(2)-C(1)-P	111.5(2)	C(3)-C(1)-P	112.1(2)
C(4)-C(1)-P	107.1(2)	C(6)-C(5)-C(8)	110.5(3)
C(6)-C(5)-C(7)	108.5(3)	C(8)-C(5)-C(7)	107.2(3)
C(6)-C(5)-P	111.7(2)	C(8)-C(5)-P	111.8(2)
C(7)-C(5)-P	107.0(2)		

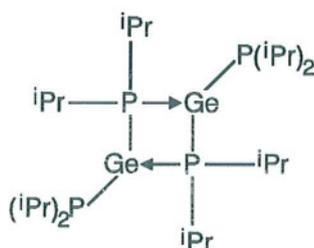
Symmetrietransformation für die äquivalenten Atome (mit ['] gekennzeichnet):

-x+1, -y+1, -z+1

4.4.2 Die Kristallstruktur von 2,4-Bis(di-iso-propylphosphano)-1,1,3,3-tetra-iso-propyl-1,3-Diphospha-2,4-digermetan (10)

Darstellung (Dipl. Chem. Christian Druckenbrodt) [93]:

In 25 ml Toluol wurden 1.62 g (4 mmol) Triphenylphosphan-dichlorgermylen suspendiert. Hierzu wurden sodann innerhalb von 10 min 1.52 g (8 mmol) Di-iso-propyl-(trimethylsilyl)phosphan zugetropft und 15 h bei Raumtemperatur gerührt. Der ausgefallene gelbe Feststoff wird durch Filtration von der Lösung abgetrennt. Aus dem Filtrat wurden bei -20 °C gelbe prismenförmige Einkristalle erhalten.



Schema 4.4.2.1 Verbindung (10)

Diskussion der Kristallstruktur von (10):

Verbindung (10) kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/c$ des monoklinen Kristallsystems mit 2 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus einem Molekül der monomeren Germyleneinheit bzw. einem halben Molekül des Ge_2P_2 -Vierringes. Das Molekül besitzt also wie (9) Inversionssymmetrie und wird durch die Symmetrietransformation $(-x+1, -y+1, -z+1)$ vervollständigt.

Daher zeigt sich auch in (10) folglich ein perfekt planares rautenförmiges Ge_2P_2 -Ringgerüst und eine durch die Symmetrie bedingte *anti*-ständige Anordnung der Substituenten am Germanium in Bezug auf das Ringskelett.

Das Germaniumatom ist wie in (9) verzerrt trigonal-pyramidal koordiniert, wobei die Bindungswinkel sich in einem Bereich von $79.98(2)^\circ$ ($P1'-Ge-P$) bis $105.46(4)^\circ$ ($P2-Ge-P1$) bewegen. Der endocyclische Winkel wird damit gegenüber (9) um ca. 3° verkleinert, die Winkel, die vom Substituenten und den Phosphoratomen an Germanium gebildet werden, sind etwas geweitet, was beides vermutlich auf die stärkere sterische Belastung des Germaniumatoms zurückzuführen ist. Die Bindungsabstände am Germanium betragen $242.17(11)$ pm ($Ge-P'$) bzw. $242.61(11)$ pm ($Ge-P$) für die benachbarten Ringatome und, erwartungsgemäß etwas kürzer, $239.81(11)$ pm für das exo-ständige Phosphoratom der Diisopropylphosphano-Gruppe. Die Bindungen innerhalb des Ringes sind damit 6 bis 7 pm kürzer als in (9) aber wie dort nahezu gleich lang. Die Bindungsverkürzung ist möglicherweise auf den gegenüber (9) verringerten Raumbedarf der Isopropyl-Gruppen im Vergleich zu den dortigen tert-Butyl-Resten zurückzuführen. Der Abbau der sterischen Beeinflussung der Isopropyl-Gruppen an P1 durch den Diisopropylphosphano-Substituenten an Ge geschieht in (10) daher weniger durch eine Bindungsverlängerung als vielmehr durch Aufweitung der Winkel am Phosphor P1.

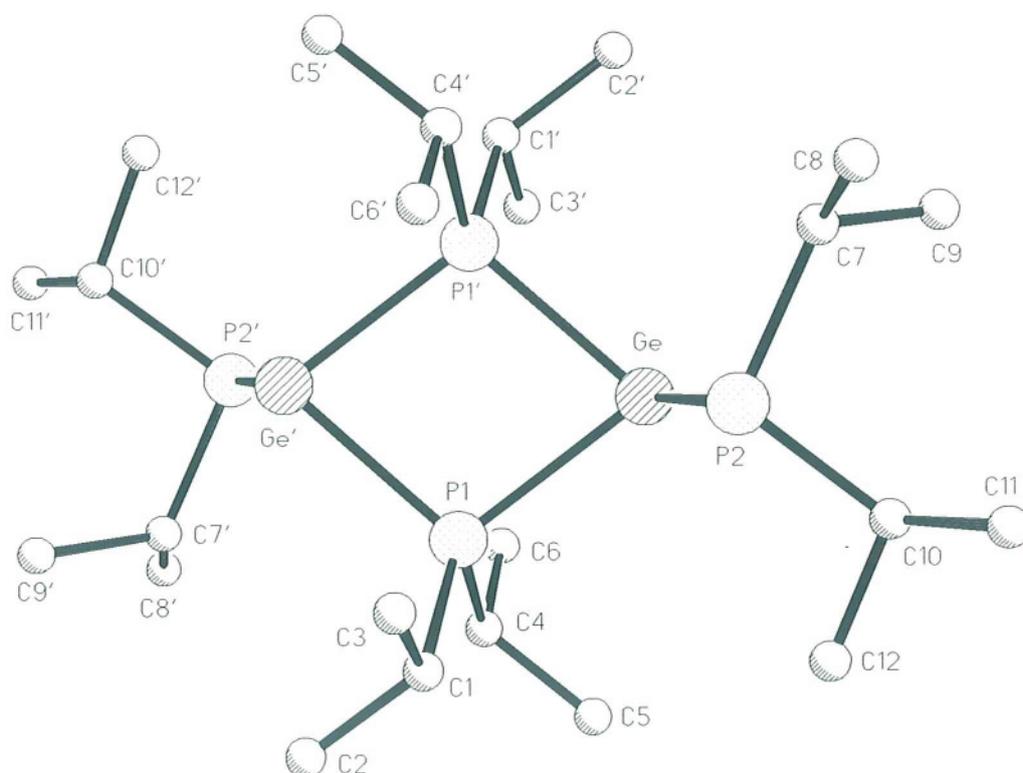


Abbildung 4.4.2.1 Die Molekülstruktur von (10) im Kristall (ohne H-Atome)

So zeigt das Phosphoratom eine zu (9) analoge Koordinationssphäre, wobei die Bindungswinkel zwischen $100.02(2)^\circ$ (Ge'-P1-Ge) und $121.44(9)^\circ$ (C1-P1-Ge) liegen. Der endocyclische Winkel ist somit im Vergleich zu (9) aufgrund des kleineren sterischen Druck der Substituenten geweitet. Demgegenüber stehen etwas größere Winkel für C1-P1-Ge [$121.44(9)^\circ$] und C4-P1-Ge' [$120.84(9)^\circ$], die durch gegenseitige räumliche Beeinflussung der Reste an P1 mit der jeweils synperiplaner angordneten Diisopropylphosphano-Gruppe herrühren (Torsionswinkel P2-Ge-P1-C1 [-16.3°] und C4-P1-Ge'-P2' [-11.3°]). Die Bindungsabstände zu den Isopropyl-Gruppen betragen $186.1(3)$ pm (P1-C1) und $186.7(3)$ pm (P1-C4) und sind daher erwartungsgemäß kürzer als die entsprechenden Bindungslängen in (9).

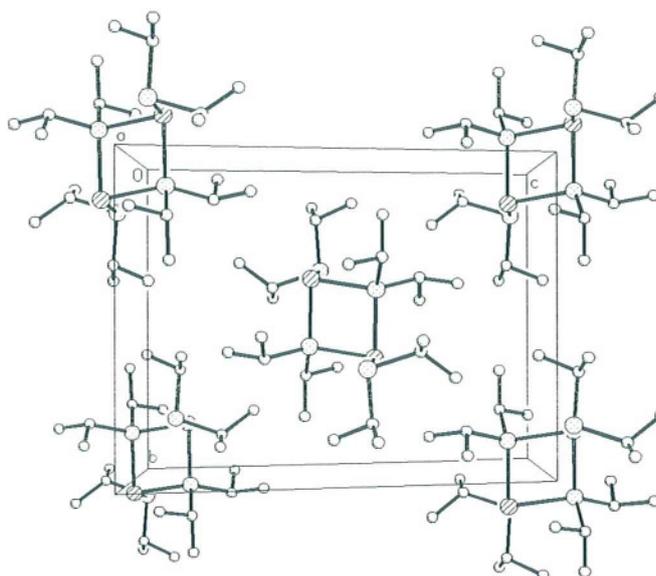


Abbildung 4.4.2.2 Packungsbild von (10), Sicht entlang der x-Achse (ohne H-Atome)

Die zentralen Kohlenstoffatome der Isopropylgruppen zeigen die übliche nur leicht deformierte tetraedrische Koordinationsumgebung. Der durchschnittliche Bindungswinkel beträgt hier 111.1° . Die Bindungsabstände zu den Methylgruppen sind praktisch identisch und bewegen sich im Bereich um 152.6 pm; dies entspricht nahezu dem Standardwert (152.4 pm) für eine solche Bindung.

Erstaunlicherweise führt der formale Ersatz des Chlorsubstituenten in (9) durch einen Diisopropylphosphano-Rest scheinbar nicht zu einer besseren elektronischen Absättigung des Germaniumzentrums durch nun zwei Phosphoratome, was zu einer geringeren Dimerisierung-Tendenz führen sollte. In (10) scheint das Germaniumzentrum hingegen, wie in (9), diese Absättigung durch die intermolekulare Koordination eines Phosphoratom-Elektronenpaares zu bevorzugen.

Tabelle 4.4.2.1 Bindungslängen [pm] für (10)

Ge-P(2)	239.81(11)	Ge-P(1)'	242.17(11)
Ge-P(1)	242.61(11)	P(1)-C(1)	186.1(3)
P(1)-C(4)	186.7(3)	P(1)-Ge'	242.17(11)
P(2)-C(10)	187.1(3)	P(2)-C(7)	188.3(3)
C(1)-C(3)	152.5(4)	C(1)-C(2)	152.7(4)
C(4)-C(6)	152.1(4)	C(4)-C(5)	152.2(4)
C(7)-C(9)	152.3(4)	C(7)-C(8)	152.9(4)
C(10)-C(11)	152.9(4)	C(10)-C(12)	152.9(4)

Tabelle 4.4.2.2 Bindungswinkel [°] für (10)

P(2)-Ge-P(1)'	102.71(2)	P(2)-Ge-P(1)	105.46(4)
P(1)'-Ge-P(1)	79.98(2)	C(1)-P(1)-C(4)	103.41(12)
C(1)-P(1)-Ge'	106.84(9)	C(4)-P(1)-Ge'	120.84(9)
C(1)-P(1)-Ge	121.44(9)	C(4)-P(1)-Ge	105.59(8)
Ge'-P(1)-Ge	100.02(2)	C(10)-P(2)-C(7)	103.92(11)
C(10)-P(2)-Ge	97.60(8)	C(7)-P(2)-Ge	96.22(9)
C(3)-C(1)-C(2)	109.9(2)	C(3)-C(1)-P(1)	111.4(2)
C(2)-C(1)-P(1)	111.5(2)	C(6)-C(4)-C(5)	110.4(2)
C(6)-C(4)-P(1)	111.6(2)	C(5)-C(4)-P(1)	111.5(2)
C(9)-C(7)-C(8)	111.9(2)	C(9)-C(7)-P(2)	116.4(2)
C(8)-C(7)-P(2)	110.4(2)	C(11)-C(10)-C(12)	109.8(2)
C(11)-C(10)-P(2)	111.1(2)	C(12)-C(10)-P(2)	107.7(2)

Symmetrietransformation für die äquivalenten Atome (mit ['] gekennzeichnet):

-x+1, -y+1, -z+1

4.5 Kristallstrukturen von tetravalentem Phosphor in fünfgliedrigen Heterocyclen: Phosphole und Phospholderivate

Die nachfolgend vorgestellten Verbindungen können alle der Klasse der Phosphole und ihrer Derivate zugeordnet werden, d.h. es handelt sich Fünfring-Heterocyclen, die Phosphor als Bestandteil des Ringgerüsts und eine oder mehrere Doppelbindungen enthalten. Es zeigt sich deutlich die große Strukturvielfalt, die dieser Verbindungsklasse innewohnt und belegt die Wichtigkeit des Elementes Phosphor als Grundbaustein der Heterocyclenchemie^[101], das dabei seine Fähigkeit zur Ausbildung unterschiedlichster Valenz- und Koordinationszustände zur Verfügung stellt. In den hier aufgeführten Fällen sind ausnahmslos vierfach koordinierte Phosphorringatome präsent.

Durch den formalen Ersatz des Stickstoffatoms in Indoxylen (Indolin-3-on)^[102] durch ein Phosphoratom erschließt sich die Verbindungsklasse der Phosphor-Indoxyle bzw. Phosphindoline. Beide sind durch ihre Beziehung zu dem wichtigen Naturfarbstoff Indigo^[103] gekennzeichnet, wobei das Benzophospholderivat (**11**) möglicherweise eine Vorstufe zu einem Indigoähnlichen System darstellt^[104]. Verbindungen dieses Typs wurden erstmals vom BALTHAZOR et al. ^[105] vorgestellt, wobei zwei mögliche Grenzstrukturen für diese 3-Oxo-phosphindoline, analog den Indoxylen, vorstellbar sind: Zum einen eine Enolform, die einem Benzophosphol^[106,107] entsprechen würde und die in [105] bevorzugte Ketoform, die auch in (**11**) realisiert wird.

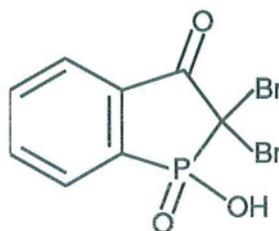
Verbindung (**12**) stellt einen Vertreter der zu den Phospholen isoelektronischen Azaphosphole dar, in denen sich neben Phosphor ein zweites Element der 15. Gruppe befindet. Azaphosphole zeigen reichhaltige Möglichkeiten der Isomerie in Bezug auf die Stellung der beiden Doppelbindungen und der Heteroatome im Ring. So wurden 1*H*-1,3-Azaphosphole erstmals von ISSLEIB et al. ^[108] vorgestellt, 3*H*-1,3-Azaphosphole von HEINICKE im Jahre 1986 ^[109] und entsprechende 1*H*-1,2-Azaphosphole von RÖSCH et al ^[110]. Verbindung (**12**) stellt den einzigen bisher bekannten Vertreter der 2*H*-1,2-Azaphosphole dar^[35].

Ebenfalls zwei Heteroatome als Bestandteil des Fünfringes finden sich in der durch Verbindung (13) repräsentierten Spezies der Benzoxaphospholderivate. Beispiele für diese Verbindungsklasse sind seit langem Gegenstand der Forschung und sind in ihren Eigenschaften unter anderem von NIELSEN et al. [112] beschrieben worden. Eine der ersten strukturellen Charakterisierungen eines Benzoxaphospholderivates mit tetravalentem Phosphor wurde von FOGH et al. in [113] vorgestellt. Den Verbindungen (12) und (13) gemeinsam ist darüberhinaus die Koordination des Ringphosphoratoms an ein Metallcarbonylfragment. Die Koordination eines Phosphorabkömmlings an ein Übergangsmetallzentrum ist zwar seit längerem bekannt^[119,120], eine eingehendere Untersuchung dieser Spezies wurde allerdings erst 1992 in [111] vorgenommen.

4.5.1 Die Kristallstruktur von 1-Hydroxy-1-oxo-2,2-dibromophosphindolin-3-one (11)

Darstellung (Dipl. Chem. Sebastian Vollbrecht) ^[104]:

4.3 g (20.4 mmol) Phosphindolin-3-on wurden in 20 ml Chloroform gelöst. Zu dieser Lösung wurden unter Rühren 17.4 ml einer Lösung aus 8.5 g (53.5 mmol) Brom in 15.2 ml Chloroform getropft. Nach 20 min kristallisierte das Produkt aus. Der feste Rückstand wurde sodann mit Diethylether und Dichlormethan gewaschen und im Vakuum von Lösungsmittelresten befreit. Nach Umkristallisation aus Aceton wurden hellgelbe Einkristalle erhalten.



Schema 4.5.1.1 Verbindung (11)

Diskussion der Kristallstruktur von (11):

Verbindung (11) kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/n$ des monoklinen Kristallsystems mit 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus einem Molekül des Phosphindolinsystems.

Zum Vergleich werden Strukturen bekannter Verbindungen genutzt. Die in [116] beschriebene Struktur entspricht (13) bis auf ein unterschiedliches Substitutionsmuster an C1 (-CH₂- statt -CBr₂-). Aus Literatur [111] wurden Vergleichsdaten der Struktur [Cp(CO)₃W-P-CH₂-(CMe₂)-CH₂] entnommen, aus [115] stammen Daten eines bromsubstituierten Fünfringheterocyclus (*Z*-4,4,9-Tribromo-1,6-dioxaspiro[4.4]nonan) und aus [117] die Parameter eines Hexabromotellurat(IV).

Das Phosphoratom, welches das Zentrum einer phosphorigen Säure darstellt, wird verzerrt tetraedrisch von seinen Liganden umgeben. Die Bindungswinkel am Phosphor liegen demnach zwischen 93.2(2)° für den endocyclischen Winkel C8-P-C1 und 117.2(2)° für O1-P-O2. Der kleine endocyclische Winkel wird durch die

Spannung des Ringsystems erzwungen, die erweiterten Winkel am Phosphor, die unter Beteiligung des doppelt gebundenen Sauerstoffatoms O1 gebildet werden, sind vermutlich die Folge des hohen Raumbedarfs dieser elektronenreichen Gruppe. Diese Beobachtungen decken sich mit den Angaben in [116] (zum Vergleich: 94.7(2)° bis 118.0(1)°). Die Bindungsabstände zu den Sauerstoffatomen betragen 148.3(3) pm (P-O1) und 153.2(3) pm (P-O2). Die Bindung P-O1 ist somit gegenüber der entsprechenden Standardbindungslänge (146.7 pm) etwas verlängert, die Bindung P-O2 hingegen verkürzt (Standardbindungslänge: 159.0 pm). Beides ist die Folge einer intermolekularen Wasserstoffbrückenbindung von der Hydroxylgruppe zum Sauerstoffatom O1' eines benachbarten Moleküls. Hierdurch nimmt der Doppelbindungscharakter der Bindung P-O1 ab und die Bindung verlängert sich, umgekehrt gilt für den Kontakt P-O2. Es entstehen in der Kristallpackung ausgedehnte Zick-zack-Ketten von miteinander über diese Wasserstoffbrücken verbundenen Molekülen. Die Eckdaten dieser Kontakte sind in Tabelle 4.5.1.1 zu finden, Abbildung 4.5.1.2 sollte den Sachverhalt verdeutlichen.

Tabelle 4.5.1.1 Eckdaten der Wasserstoffbrückenbindungen in (11)

O2-O1'	247.3(4) pm
H2-O1'	166.8(6) pm
O2-H2-O1'	159.61(1.08)°

Symmetrietransformation für O1': 0.5-x, 0.5+y, 1.5-z

Unterstrichen wird diese Aussage durch die entsprechenden Bindungsabstände in [116], die aufgrund nicht vorhandener Wechselwirkungen dieser Art wesentlich näher an den Standardbindungsängen für eine solche Bindungssituation liegen (146.6(3) pm bzw. 157.4(2) pm). Der Bindungsabstand P-C1 [183.9(5) pm] ist gegenüber [116] (181.2(4) pm) etwas gelängt, was mit dem sterischen Druck der raumergreifenden Bromsubstituenten an C1 zu begründen wäre. Die Bindungslänge P-C8 [177.4(4) pm] hat eine ähnliche Größenordnung wie die für eine ähnliche Bindungssituation in [116] (178.9(3) pm) und [111] (177.2(6) pm) angegeben Werte.

Das Ringkohlenstoffatom C1 ist wie erwartet verzerrt tetraedrisch koordiniert. Die Bindungswinkel bewegen sich hier in einem Bereich von 105.7(3)° (C2-C1-Br1) und 114.7(2)° (P-C1-Br1). Das Bromatom Br1 scheint damit stärker als Br2 einem Einfluß des synklinal an Phosphor angeordneten Substituenten zu unterliegen (Torsionswinkel: O2-P-C1-Br1 [33.7°] und O1-P-C1-Br2 [24.3°]). Der Bindungsabstand Br1-C1 ist mit 192.0(4) pm signifikant kürzer als der Bindungsabstand Br2-

C1 [196.1(4) pm]; das Bromatom Br1 rückt somit näher an das Ringsystem und in den Einflußbereich der Reste am Ringgerüst. Der Bindungsabstand Br1-C1 liegt interessanterweise im Bereich der Standardbindungslänge für Br-C(sp³) [191.0 pm] in Cyclopropanen (Zum Vergleich: Br-C(sp²)-Standardbindungslänge [188.3 pm]), die Bindungslänge Br2-C1 ist nahezu identisch mit dem Standardwert für eine Br-C(sp³)-Wechselwirkung (196.6 pm). Ähnlich unterschiedliche Bindungslängen finden sich auch in vergleichbaren Strukturen, z.B. [115] (194.8 und 201.5 pm). Durch die beiden Bromatome wird ein weiteres Netz intermolekularer Wechselwirkungen aufgebaut. Die Weich-Weich-Kontakte Br1-Br2' (Symmetrietransformation für Br2': 1.5-x, 0.5+y, 1.5-z) zeigen einen Wechselwirkungsabstand von 370.6(1) pm. Dieser Wert liegt somit unterhalb der Summe der van-der-Waals Radien für Brom^[114] (390 pm) und ist zudem kürzer als die in [117] postulierten Brom-Brom-Kontakte (372.7(1) bis 388.9(1) pm). Im Kristall werden wie bei den Wasserstoffbrückenbindungen Zick-zack-Ketten von miteinander in Wechselwirkung stehenden Molekülen gebildet (siehe Abbildung 4.5.1.3), so daß sich insgesamt ein komplexes dreidimensionales Netzwerk schwacher Wechselwirkungen ergibt (siehe Abbildung 4.5.1.4), was die Kristallisierfreudigkeit, den ungewöhnlich hohen Schmelzpunkt (235 °C) und die fast völlige Unlöslichkeit der Substanz in Kohlenwasserstoffen^[104] erklärt.

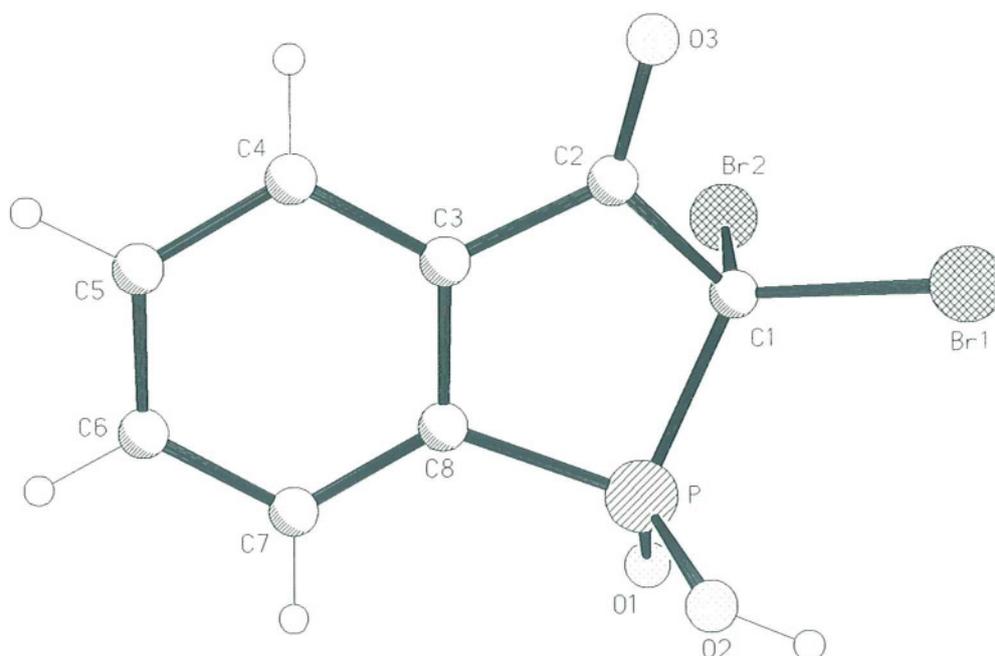


Abbildung 4.5.1.1 Die Molekülstruktur von (11) im Kristall

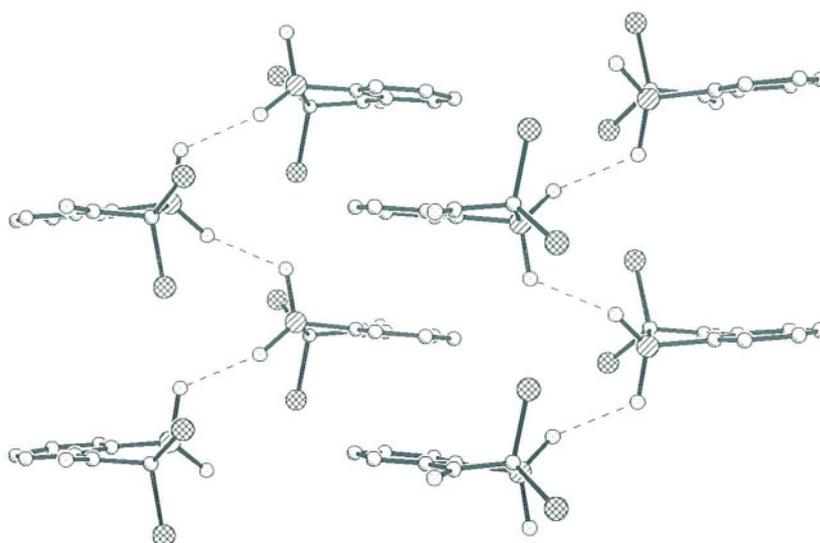


Abbildung 4.5.1.2 Wasserstoffbrückenbindungen in (11), durch gestrichelte Linien gekennzeichnet (ohne H-Atome)

Der aromatische Sechsring C3-C8 zeigt nahezu perfekte Planarität (mittlere Abweichung aus der Ebene: 0.32 pm, größte Abweichung an C4: 0.68 pm). Die Ringgeometrie ist durch die Einbeziehung von C3 und C8 in den Fünfring nur leicht deformiert. Die Bindungslänge C3-C8 [140.2(6) pm] ist etwas größer und dementsprechend der Bindungsabstand C5-C6 [137.7(7) pm] etwas verkürzt gegenüber der entsprechenden Standardbindungslänge von 139.7 pm. Dies hat zur Folge, daß die endocyclischen Winkel an C4 und C7 im Vergleich zum Idealwinkel von 120° ein wenig gestaucht werden (C5-C4-C3 [118.7(4)°] und C6-C7-C8 [118.3(4)°]).

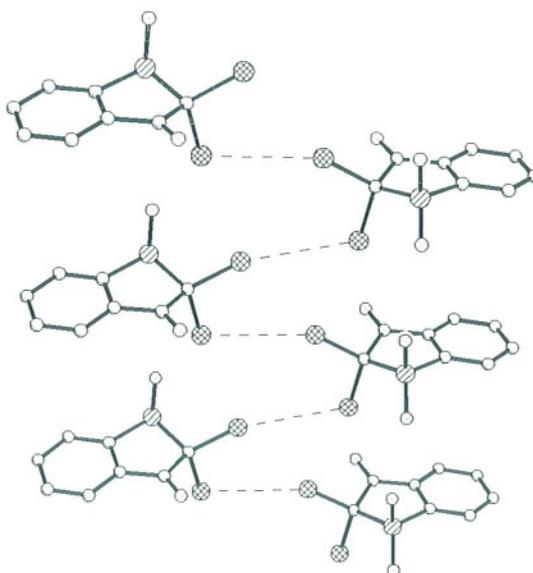


Abbildung 4.5.1.3 Brom-Brom-Kontakte in (11), durch gestrichelte Linien gekennzeichnet (ohne H-Atome)

Vergleicht man die Konformation des in (11) verwirklichten Fünfringsystems (P-C1-C2-C3-C8) mit den in [19] beschriebenen Idealfällen für mögliche Konformationen solcher fünfgliedriger Gerüste, zeigt sich deutlich eine Briefumschlagkonformation. Ausschlaggebend sind die Torsionswinkel, die innerhalb des Ringskeletts auftreten: Einer dieser Winkel sollte im Idealfall 0° betragen, die Winkel entlang der übrigen jeweils gegenüberliegenden Bindungen sollten jeweils die gleiche Größe bei umgekehrten Vorzeichen aufweisen.

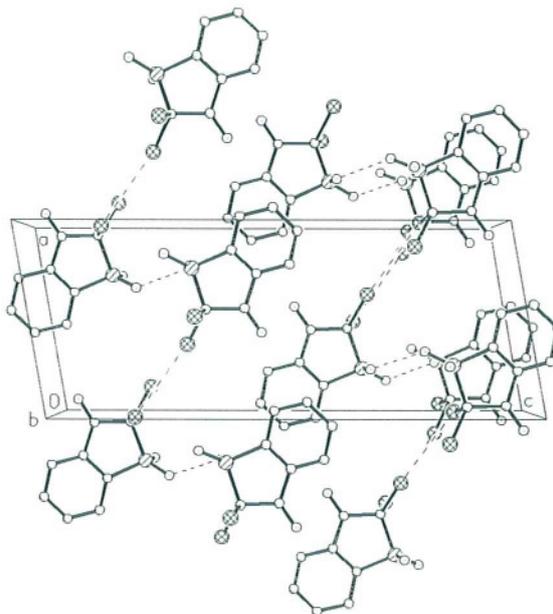
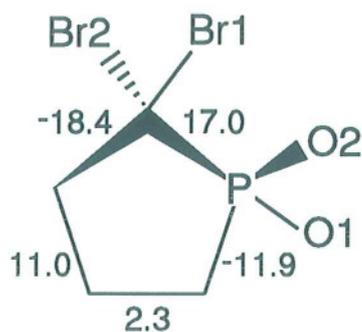


Abbildung 4.5.1.4 Packungsbild von (11), Sicht entlang y-Achse (ohne H-Atome)

Wie aus Tabelle 4.5.1.2 und Schema 4.5.1.2 ersichtlich, genügt Verbindung (11) diesen Bedingungen hinreichend. Durch diese Ringgeometrie lassen sich für die Substituenten hinsichtlich ihrer Stellung zu der Ringebene folgende Unterscheidungen treffen: Sowohl die Sauerstoffatome an P als auch die Bromsubstituenten an C1 können nun als axial oder äquatorial klassifiziert werden, wobei Br1 und O1 mehr in Richtung der Ringebenen angeordnet sind (äquatorial) und die zueinander *trans*-ständigen Atome Br2 und O2 formal aus der Ringebene herausragen (axiale Position)^[104,118]. Die in Tabelle 4.5.1.3 und Schema 4.5.1.2 dargelegten Fakten sollen diesen Sachverhalt unterstreichen.



Schema 4.5.1.2 Geometrie im Bereich des Fünfrings in (11), Torsionswinkel in [°]
(keine Bindungsgrade berücksichtigt)

Tabelle 4.5.1.2 Torsionswinkel am Fünfring in (11)

C2-C3-C8-P	2.3°
C1-C2-C3-C8	11.0°
C1-P-C8-C3	-11.9°
C8-P-C1-C2	17.0°
P-C1-C2-C3	-18.4°

Tabelle 4.5.1.3 Torsionswinkel für die Stellung der Ringsubstituenten in (11)

O1-P-C8-C3	-132.2°
O2-P-C8-C3	96.6°
Br1-C1-C2-C3	-144.1°
C8-P-C1-Br1	141.1°
Br2-C1-C2-C3	96.2°
C8-P-C1-Br2	-95.9°
O2-P-C1-Br2	156.7°

Tabelle 4.5.1.4 Bindungslängen [pm] für (11)

P-O(1)	148.3(3)	P-O(2)	153.2(3)
P-C(8)	177.4(4)	P-C(1)	183.9(5)
Br(1)-C(1)	192.0(4)	Br(2)-C(1)	196.1(4)
O(3)-C(2)	120.3(6)	C(1)-C(2)	155.8(7)
C(2)-C(3)	146.7(6)	C(3)-C(4)	139.0(6)
C(3)-C(8)	140.2(6)	C(4)-C(5)	138.3(7)
C(5)-C(6)	137.7(7)	C(6)-C(7)	138.4(6)
C(7)-C(8)	139.5(6)		

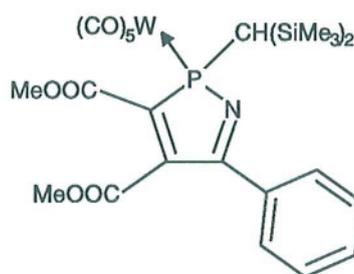
Tabelle 4.5.1.5 Bindungswinkel [°] für (11)

O(1)-P-O(2)	117.2(2)	O(1)-P-C(8)	115.4(2)
O(2)-P-C(8)	105.6(2)	O(1)-P-C(1)	115.6(2)
O(2)-P-C(1)	106.9(2)	C(8)-P-C(1)	93.2(2)
C(2)-C(1)-P	105.8(3)	C(2)-C(1)-Br(1)	112.1(3)
P-C(1)-Br(1)	114.7(2)	C(2)-C(1)-Br(2)	105.7(3)
P-C(1)-Br(2)	108.1(2)	Br(1)-C(1)-Br(2)	109.9(2)
O(3)-C(2)-C(3)	126.5(4)	O(3)-C(2)-C(1)	123.5(4)
C(3)-C(2)-C(1)	110.0(4)	C(4)-C(3)-C(8)	120.3(4)
C(4)-C(3)-C(2)	124.1(4)	C(8)-C(3)-C(2)	115.6(4)
C(5)-C(4)-C(3)	118.7(4)	C(6)-C(5)-C(4)	120.9(4)
C(5)-C(6)-C(7)	121.4(4)	C(6)-C(7)-C(8)	118.3(4)
C(7)-C(8)-C(3)	120.4(4)	C(7)-C(8)-P	127.8(3)
C(3)-C(8)-P	111.9(3)		

4.5.2 Die Kristallstruktur von P-[1-Bis(trimethylsilyl)methyl-3,4-dicarbonsäuredimethylester-5-phenyl-2*H*-1,2-azaphosphol]-pentacarbonylwolfram(0) (12)

Darstellung (Dipl. Chem. Hendrik Wilkens) [35]:

Zu einer Lösung aus 1.5 g (2.7 mmol) P-[3-phenyl-2-Bis(trimethylsilyl)methyl-2*H*-azaphosphiren]pentacarbonylwolfram(0) in 7.5 ml Toluol wurden 0.4 g (5.4 mmol) Acetylendicarbonsäuredimethylester gegeben und 3 h bei 72 °C gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand mittels Tieftemperatur-Chromatographie aufgearbeitet. Man erhält zwei feste Produkte, wobei Verbindung (12) bei Umkristallisation aus Pentan in der Kälte in der Form tiefroter Einkristalle anfällt.



Schema 4.5.2.1 Verbindung (12)

Diskussion der Kristallstruktur von (12):

Verbindung (12) kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/n$ des monoklinen Kristallsystems mit 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus einem Molekül des metallkoordinierten Azaphosphols.

Die koordinative Umgebung des Phosphoratoms P ist ähnlich den in Kapitel 4.2 vorgestellten Phosphiren und Azaphosphiren. Darüberhinaus zeigt sich Ähnlichkeit zu dem in [111] beschriebenen Phosphol (siehe Kapitel 4.5.1). So besitzt auch hier das Phosphoratom eine verzerrt tetraedrische Koordinationssphäre mit Bindungswinkeln zwischen $91.8(2)^\circ$ (N-P-C13) bis $119.1(2)^\circ$ (C6-P-W). Der kleine endocyclische Winkel an P wird durch das Fünfringsystem erzwungen und ist nahezu identisch mit dem in [111] gefundenen Werten von $91.7(2)^\circ$ und $92.2(2)^\circ$. Die Erweiterung des Winkels C6-P-W gegenüber dem idealen Tetraederwinkel läßt sich

auf die gegenseitige Einflußnahme der sterisch anspruchsvollsten Reste am Phosphor erklären. Die Bindungslänge W-P [250.45(12) pm] liegt im üblichen Bereich und entspricht nahezu den Werten für die Phosphirenverbindungen (2) und [45] (siehe auch Kapitel 4.2.1) (250.42(11) pm bzw. 250.41(14) pm). Der Bindungsabstand zur Bis(trimethylsilyl)methyl-Gruppe beträgt 184.5(5) pm (P-C6) und zeigt damit eine ähnliche Größe wie sie für Verbindung (3) gefunden wurde. Daher ist anzunehmen, daß diese leichte Bindungserweiterung im Vergleich zu (1), (2) und (4) ebenfalls aus sterischen Gründen erfolgt. Die Bindung P-N [171.1(4) pm] zeigt eine signifikante Verlängerung gegenüber dem Standardwert von 165.2 pm für derartige Bindungssituationen. Dieser Effekt ist vermutlich aufgrund der an dieser Stelle kleineren sterischen Belastung des Fünfringes trotzdem weniger ausgeprägt als für (4) (dort: P-N [180.1(2) pm]). Die im Vergleich mit [111] mit 184.3(4) pm recht lange Bindung P-C13 (P-C in [111]: 177.7(3) bis 180.8(4) pm) kann in diesem Fall durch anspruchsvollere Substitution an C13 und damit einhergehender Beeinflussung der Reste an C13 und P untereinander begründet werden.

Die restlichen Bindungen innerhalb des Fünfringes weisen keine auffälligen Abweichungen von den erwarteten Parametern auf. Der Bindungsabstand N-C15 beträgt 129.1(6) pm und liegt damit sehr nahe an den Standardwerten für Furazane (129.8 pm) und Furoxane (130.4 pm). Die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen C13-C14 [134.3(6) pm] und C14-C15 [149.7(6) pm] stimmen gut mit den in [111] gefundenen Werten (133.8(5) bis 135.6(5) pm bzw. 148.8(5) und 149.4(5) pm). Der Fünfring ist nicht planar. Bei einer durch *least-squares*-Berechnung erzeugten Ebene für die Atome P-N-C13-C14-C15 erhält man eine mittlere Abweichung aus dieser Ebene von 1.44 pm mit der größten Abweichung an C13 (2.25 pm). Zieht man zudem in Betracht, daß der Winkel C16-C13-P mit 130.1(4)° der größte Bindungswinkel am Ringgerüst ist, so scheint der sterische Druck des synklinal zur Carbonsäureestergruppe an C13 stehenden Wolframpentacarbonyl-Fragments (Torsionswinkel: C16-C13-P-W [57.6°]) zu einer Deformation der Bindungs-umgebung an C13 zu führen.

Tabelle 4.5.2.1 Torsionswinkel am Fünfring in (12)

P-N-C15-C14	-0.5°
C13-P-N-C15	2.1°
C13-C14-C15-N	-2.2°
P-C13-C14-C15	3.5°
N-P-C13-C14	-3.3°

So zeigt das fünfgliedrige Bindungsgerüst deutlich den Trend zu einer Briefumschlag-Konformation (siehe Torsionswinkel in Tabelle 4.5.2.1), wobei die Atome P-N-C15-C14 eine Ebene bilden (mittlere Abweichung: 0,18 pm, größte Abweichung an C15: 0,26 pm) und C13 5,68 pm oberhalb dieser Ebene angeordnet ist.

Die beiden Carbonsäuremethylester-Gruppen an C13 und C14 unterscheiden sich in ihren Bindungsparametern kaum. So zeigen die Kohlenstoffatome C16 und C18 eine ideal planare Bindungsumgebung und nahezu den gleichen Bindungsabstand zum Ringsystem (C13-C16 [149,2(6) pm] und C14-C18 [149,7(6) pm], Standardwert: 148,8 pm), die restlichen Bindungslängen und -winkel innerhalb der Gruppen sind ebenfalls fast gleich und zeigen keine signifikanten Abweichungen von entsprechenden Standardwerten für die vorliegende Bindungssituation.

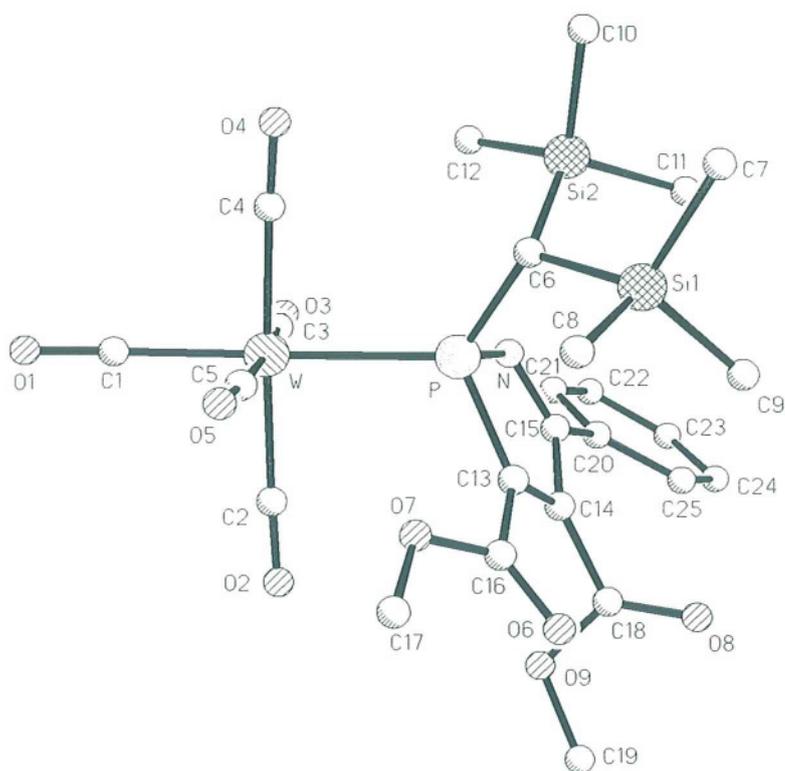


Abbildung 4.5.2.1 Die Molekülstruktur von (12) im Kristall (ohne H-Atome)

Betrachtet man die Bindungsebenen der Atome C16 und C18, fällt auf, daß sie eine unterschiedliche Stellung in Bezug auf das Ringsystem einnehmen. Während die Estergruppe um C18 annähernd orthogonal zu der Ebene P-N-C15-C14 (Interplanarwinkel 84°) steht, berechnet sich für den Bereich um C16 ein entsprechender Winkel von 21° .

Die Bindung C15-C20 ist mit einer Länge von 148.2(6) pm zwischen den Standardwerten für ein konjugiertes (147.0 pm) und ein unkonjugiertes (148.8 pm) Bindungssystem des Typs C=C-C(Aryl) angesiedelt. Die gesamte Ringebene des Phenylrings an C15 ist leicht gegen die Ebene P-N-C15-C14 geneigt (Interplanarwinkel: 32.6°).

Das zentrale Kohlenstoffatom C6 der Bis(trimethylsilyl)methyl-Gruppe an P ist verzerrt tetraedrisch von seinen Bindungspartnern umgeben, wobei die Bindungswinkel an C6 zwischen 110.7(2)° (P-C6-Si2) und 116.9(2)° (P-C6-Si1) liegen. Die Bindungen zu den Trimethylsilylsubstituenten sind 190.4(5) pm (Si1-C6) und 193.8(5) pm (Si2-C6) lang. Somit zeigt sich im Vergleich zu den korrelierenden Größen für die in Kapitel 4.2 vorgestellten Verbindungen, daß C6 in (**12**) eine mehr asymmetrische Bindungsumgebung aufweist. Der erweiterte Winkel P-C6-Si1 [116.9(2)°] weist auf eine mögliche abstoßende Wechselwirkung des Trimethylsilyl-Restes C6 mit dem Ringgerüst hin, da die Gruppe um Si1 nahezu auf Deckung (syn-periplanar) zu C13 steht (Torsionswinkel: C13-P-C6-Si1 [-9.1°]). Dies mag auch der Grund für die Stauchung des gegenüberliegenden Winkels P-C6-Si2 auf 110.7(2)° und die Bindungsverlängerung für C6-Si1 sein. Die leicht verzerrt tetraedrisch koordinierten Siliciumatome Si1 und Si2 selbst zeigen im Vergleich zu den Molekülen in Kapitel 4.2 die gleichen Parameter. So liegen auch hier die Bindungswinkel im Bereich von 104.2(3)° (C10-Si2-C12) bis 114.4(2)° (C12-Si2-C6) und die Bindungslängen Silicium-Kohlenstoff(Methyl) zwischen 185.7(5) pm (Si2-C11) und 187.9(5) pm (Si1-C8). Die Trimethylsilyl-Reste sind auch in (**12**) \pm anti-klinale zum Metallcarbonyl-Rest an P angeordnet (Torsionswinkel: W-P-C6-Si1 [129.0°] und W-P-C6-Si2 [-95.6°]).

Der Wolframpentacarbonyl-Rest zeigt eine verzerrt oktaedrische Koordinationssphäre. Die Verzerrung macht sich unter anderem in den Bindungswinkeln an Wolfram, welche zwischen 86.7(2)° (C1-W-C5) und 94.44(14)° (C5-W-P) angesiedelt sind, bemerkbar. Diese Eckwerte für das Metallcarbonyl-Fragment zeigen damit gegenüber den korrespondierenden Werten in den Verbindungen (**1**) bis (**3**) keine gravierenden Unterschiede auf. So ist auch in (**12**) ein ausgeprägter *trans*-Einfluß der gegenüber dem Phosphor angeordneten Carbonylgruppe zu erkennen, da sich der Bindungsabstand W-C1 [199.9(5) pm] hier deutlich und in Übereinstimmung mit den Verbindungen (**1**) bis (**3**) von den *cis*-ständigen Bindungslängen (203.0(5) pm bis 205.6(5) pm) unterscheidet.

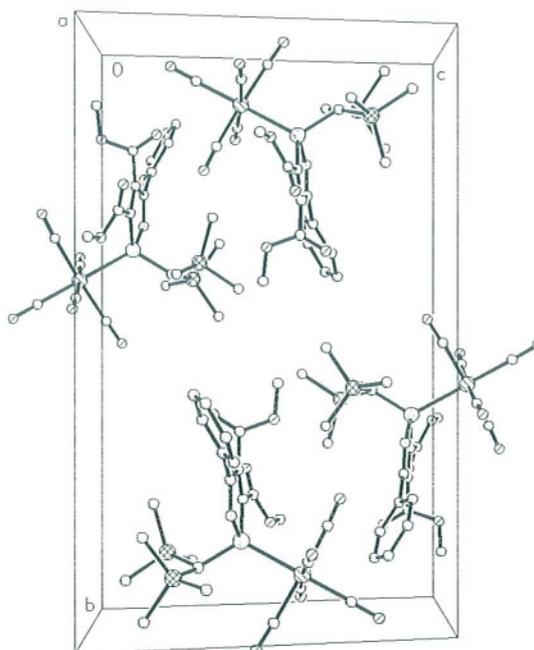


Abbildung 4.5.2.2 Packungsbild von (12), Sicht entlang der x-Achse (ohne H-Atome)

Tabelle 4.5.2.2 Bindungslängen [pm] für (12)

W-C(1)	199.9(5)	W-C(4)	203.0(5)
W-C(2)	204.6(5)	W-C(5)	205.1(5)
W-C(3)	205.6(5)	W-P	250.45(12)
P-N	171.1(4)	P-C(13)	184.3(4)
P-C(6)	184.5(5)	N-C(15)	129.1(6)
Si(1)-C(7)	186.1(5)	Si(1)-C(9)	186.1(5)
Si(1)-C(8)	187.9(5)	Si(1)-C(6)	190.4(5)
Si(2)-C(11)	185.7(5)	Si(2)-C(10)	186.5(5)
Si(2)-C(12)	186.9(5)	Si(2)-C(6)	193.8(5)
O(1)-C(1)	115.3(6)	O(2)-C(2)	114.1(6)
O(3)-C(3)	113.6(6)	O(4)-C(4)	114.9(6)
O(5)-C(5)	113.5(6)	O(6)-C(16)	120.7(6)
O(7)-C(16)	131.6(6)	O(7)-C(17)	145.9(5)
O(8)-C(18)	119.9(6)	O(9)-C(18)	133.4(6)
O(9)-C(19)	144.7(6)	C(13)-C(14)	134.3(6)
C(13)-C(16)	149.2(6)	C(14)-C(18)	149.2(6)
C(14)-C(15)	149.7(6)	C(15)-C(20)	148.2(6)
C(20)-C(21)	139.3(6)	C(20)-C(25)	140.1(6)
C(21)-C(22)	137.9(7)	C(22)-C(23)	138.3(7)
C(23)-C(24)	138.6(8)	C(24)-C(25)	137.4(7)

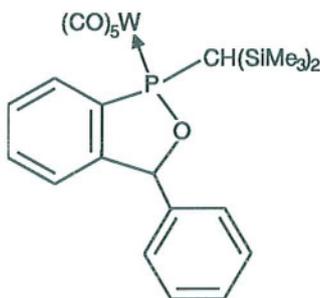
Tabelle 4.5.2.3 Bindungswinkel [°] für (12)

C(1)-W-C(4)	91.0(2)	C(1)-W-C(2)	92.2(2)
C(4)-W-C(2)	175.9(2)	C(1)-W-C(5)	86.7(2)
C(4)-W-C(5)	88.2(2)	C(2)-W-C(5)	89.3(2)
C(1)-W-C(3)	89.1(2)	C(4)-W-C(3)	91.9(2)
C(2)-W-C(3)	90.8(2)	C(5)-W-C(3)	175.8(2)
C(1)-W-P	178.79(14)	C(4)-W-P	88.63(13)
C(2)-W-P	88.25(14)	C(5)-W-P	94.44(14)
C(3)-W-P	89.75(14)	N-P-C(13)	91.8(2)
N-P-C(6)	101.2(2)	C(13)-P-C(6)	113.3(2)
N-P-W	113.40(13)	C(13)-P-W	113.89(14)
C(6)-P-W	119.1(2)	C(15)-N-P	112.7(3)
C(7)-Si(1)-C(9)	107.6(3)	C(7)-Si(1)-C(8)	105.9(3)
C(9)-Si(1)-C(8)	110.7(3)	C(7)-Si(1)-C(6)	110.8(2)
C(9)-Si(1)-C(6)	113.2(2)	C(8)-Si(1)-C(6)	108.3(2)
C(11)-Si(2)-C(10)	109.4(3)	C(11)-Si(2)-C(12)	109.1(3)
C(10)-Si(2)-C(12)	104.2(3)	C(11)-Si(2)-C(6)	111.1(2)
C(10)-Si(2)-C(6)	108.4(2)	C(12)-Si(2)-C(6)	114.4(2)
C(16)-O(7)-C(17)	116.1(4)	C(18)-O(9)-C(19)	114.8(4)
O(1)-C(1)-W	177.1(4)	O(2)-C(2)-W	177.0(4)
O(3)-C(3)-W	179.5(5)	O(4)-C(4)-W	176.6(4)
O(5)-C(5)-W	176.4(4)	P-C(6)-Si(1)	116.9(2)
P-C(6)-Si(2)	110.7(2)	Si(1)-C(6)-Si(2)	115.8(2)
C(14)-C(13)-C(16)	121.1(4)	C(14)-C(13)-P	108.2(3)
C(16)-C(13)-P	130.1(4)	C(13)-C(14)-C(18)	123.9(4)
C(13)-C(14)-C(15)	112.1(4)	C(18)-C(14)-C(15)	124.0(4)
N-C(15)-C(20)	119.5(4)	N-C(15)-C(14)	115.1(4)
C(20)-C(15)-C(14)	125.3(4)	O(6)-C(16)-O(7)	124.8(5)
O(6)-C(16)-C(13)	122.1(5)	O(7)-C(16)-C(13)	113.0(4)
O(8)-C(18)-O(9)	124.7(4)	O(8)-C(18)-C(14)	123.7(4)
O(9)-C(18)-C(14)	111.6(4)	C(21)-C(20)-C(25)	118.4(4)
C(21)-C(20)-C(15)	118.9(4)	C(25)-C(20)-C(15)	122.5(4)
C(22)-C(21)-C(20)	121.3(5)	C(21)-C(22)-C(23)	119.4(5)
C(22)-C(23)-C(24)	120.1(5)	C(25)-C(24)-C(23)	120.4(5)
C(24)-C(25)-C(20)	120.3(5)		

4.5.3 Die Kristallstruktur von P-[1-Bis(trimethylsilyl)methyl-1,3-dihydro-3-phenyl-1,2-benzoxaphosphol]pentacarbonylwolfram(0) (13)

Darstellung (Dipl. Chem. Annette Ostrowski) [44]:

1.2 g (2 mmol) P-[3-phenyl-2-Bis(trimethylsilyl)methyl-2*H*-azaphosphiren]pentacarbonylwolfram(0) wurden in 12 ml Toluol gelöst, mit 5 g (27 mmol) Benzophenon versetzt und 43 h bei 45 °C gerührt. Die Reaktionslösung wurde sodann vom Lösemittel befreit und der Rückstand in Pentan aufgenommen. Das überschüssige Benzophenon kristallisierte in der Kälte (-60 °C) aus und wurde durch Filtration abgetrennt. Vom Filtrat wurde wiederum das Lösungsmittel entfernt und der feste Rückstand durch Säulenchromatographie aufgearbeitet. Man erhielt zwei feste Produkte, von denen Verbindung (13) durch Umkristallisation aus Pentan bei 6 °C in Form gelber Einkristalle erhalten wurde.



Schema 4.5.3.1 Verbindung (13)

Diskussion der Kristallstruktur von (13):

Verbindung (13) kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/c$ des monoklinen Kristallsystems mit 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus einem Molekül des wolframkoordinierten Benzoxaphosphols.

Neben dem schon in Kapitel 4.2.1 vorgestellten Phosphiren aus [45] werden die Strukturparameter eines Benzoxaphospholsystems (Bestandteil eines pentakoordinierten 1,2-Oxaphosphetans) aus [121] und das bis auf unterschiedliche Substitution an Phosphor und C6 zu (13) identische 1-Dimethylamino-3-methylbenzoxaphosphol-1-sulfid aus [113] als Vergleich herangezogen.

Ersetzt man formal Stickstoff durch Sauerstoff ergibt sich für den Phosphor in (13) eine ähnliche Ligandensphäre wie in (12). Demnach zeigt das Phosphoratom auch hier eine verzerrt tetraedrische Koordination, wobei die Bindungswinkel an P zwischen $91.42(14)^\circ$ (O6-P-C8) und $125.21(12)^\circ$ (C13-P-W) liegen. Der endocyclische Winkel entspricht damit nahezu dem Wert für (12) und liegt zwischen den in [121] ($87.4(2)^\circ$) und [113] ($94.52(6)^\circ$) angegebenen Winkelgrößen. Die größte Aufweitung im Vergleich zum idealen Tetraederwinkel erfährt erwartungsgemäß der Winkel C13-P-W, der von den sterisch anspruchsvollen Resten an Phosphor gebildet wird. Der Bindungsabstand P-W beträgt $249.17(10)$ pm und zeigt liegt damit im Rahmen der für (1), (2), (12) und [45] gefundenen Werte. Die Bindung zum Bis(trimethylsilyl)methyl-Rest P-C13 [$182.1(3)$ pm] zeigt eine ähnliche Größe wie der entsprechende Bindungsabstand in (1), (2) und (4) und damit im Vergleich zu (12) und (4) eine leichte Verkürzung. P-C8 ist mit mit einer Länge von $182.2(4)$ pm gestreckter als die korrelierenden Werte für [113] ($178.35(14)$ pm) und (11), was durch die in (13) raumerfüllendere Substitution an Phosphor und die damit einhergehende stärkere Belastung des Ringsystems begründet werden könnte.

Die Bindungswerte für das zentrale Kohlenstoffatom C13 der Bis(trimethylsilyl)methyl-Gruppe zeigen keine auffälligen Veränderungen im Vergleich zu den vorhergehend besprochenen Verbindungen. So liegen die Bindungswinkel am verzerrt tetraedrisch koordinierten Atom C13 zwischen $112.2(2)^\circ$ (Si2-C13-Si1) und $121.9(2)^\circ$ (P-C13-Si2) und die Bindungsabstände zu den Trimethylsilyl-Resten betragen $189.9(3)$ pm (Si2-C13) bzw. $192.1(3)$ pm (Si1-C13). Damit weisen diese Bindungslängen einen ähnlichen Unterschied auf wie in (12). Die Koordinationssphäre der Siliciumatome Si1 und Si2 ist im üblichen Rahmen als leicht deformiertes Tetraeder anzusehen; die Winkel an Si1 und Si2 bewegen sich hier im Bereich von $106.1(2)^\circ$ (C16-Si1-C15) bis $114.3(2)^\circ$ (C15-Si1-C13). Die Bindungen zu den Methylgruppen sind zwischen $185.5(4)$ pm (Si1-C14) und $186.7(4)$ pm (Si1-C15) lang und weisen damit ebenfalls keine signifikanten Veränderungen auf.

Ein offensichtlicher Unterschied zu den in den vorangehenden Kapiteln vorgestellten Molekülen mit entsprechendem Substitutionsmuster am metallkoordinierten Phosphor ist die veränderte Stellung der ganzen Bis(trimethylsilyl)methyl-Gruppe zum Metallzentrum. Während alle anderen Verbindungen hier eine + bzw. -antiklinale Stellung der Silylmethyl-Reste zum Metallatom aufweisen, wird in (13) überraschenderweise eine \pm synklinale Anordnung dieser Gruppen realisiert (Torsionswinkel: W-P-C13-Si1 [68.9°] und W-P-C13-Si2 [-71.7°]).

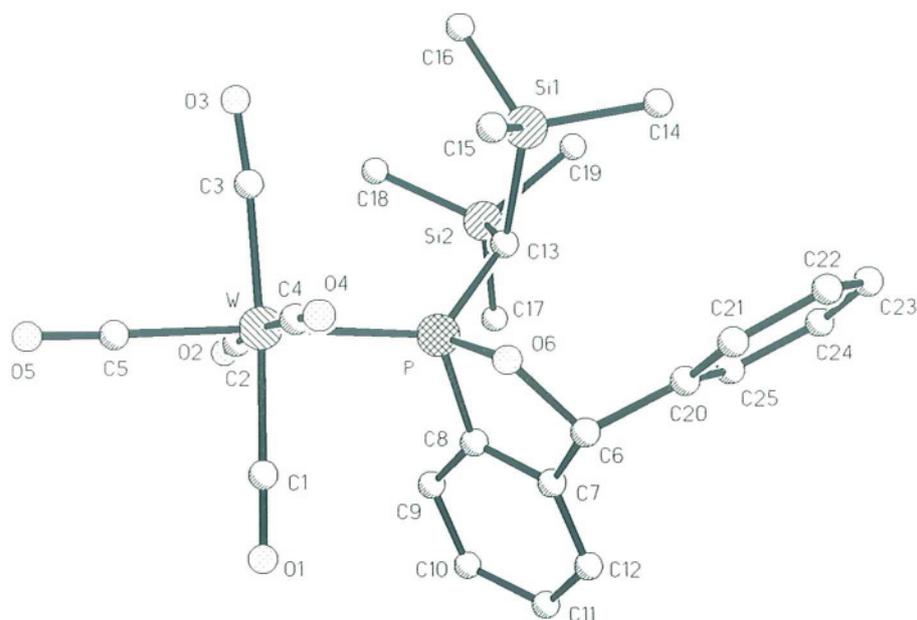


Abbildung 4.5.3.1 Die Molekülstruktur von (13) im Kristall (ohne H-Atome)

Der Bereich des Fünfrings P-O6-C6-C7-C8 zeigt ähnlich Verbindung (11) eine Geometrie, die einer Briefumschlag-Konformation (siehe Tabelle 4.5.3.1) am Nächsten kommt. So bilden die Atome P-C6-C7-C8 eine Ebene (mittlere Abweichung: 1.2 pm, größte Abweichung an C7: 1.6 pm) über der das Sauerstoffatom O6 angeordnet ist (Abstand zur Ebene: 30 pm). Die Bindungsumgebung des Ringkohlenstoffatoms C6 kann als deformiertes Tetraeder beschrieben werden, die Bindungswinkel liegen hier zwischen $105.8(3)^\circ$ (O6-C6-C7) und $117.3(3)^\circ$ (C7-C6-C20) und sind den entsprechenden Winkeln in [113] sehr ähnlich ($106.43(11)^\circ$ bis $114.20(13)^\circ$). Der Bindungsabstand O6-C6 [146.3(6) pm] ist gegenüber [113] (146.5(2) pm) kaum verändert, die Bindungslängen C6-C7 und C6-C20 (beide 150.3(5) pm) sind gegenüber den für [113] angegebenen Werten (151.0(2) pm und 151.1(2) pm) und der zugehörigen Standardbindungslänge (151.5 pm) marginal verkürzt. Die Ebene des an C6 gebundenen Phenylrings ist gegenüber der Fünfringe Ebene P-C6-C7-C8 um 75.5° geneigt.

Der Sechsring C7-C12 ist nur sehr leicht in seiner Planarität gestört (mittlere Abweichung: 1.43 pm, größte Abweichung an C8: 2.23 pm), wobei die Abweichung an C8 (Winkelsumme [359.7°]) durch die starke Substituentenbelastung des benachbarten Phosphoratoms begründet werden könnte. Die Anteilnahme der Atome C7 und C8 am Fünfring macht sich wie in (12) durch die leichte Stauchung der endocyclischen Winkel C11-C12-C7 [$119.5(4)^\circ$] und C10-C9-C8 [$118.9(4)^\circ$] gegenüber dem 120° -Idealwinkel bemerkbar. Der gleiche Effekt wird auch in [113] an den entsprechenden Positionen beobachtet ($117.93(15)^\circ$ und $118.42(15)^\circ$).

Das Wolframpentacarbonylfragment zeigt auch hier die erwartete verzerrt oktaedrische Koordination. Die Bindungswinkel am Wolfram zeigen daher die entsprechende Abweichung vom idealen 90° -Winkel; sie liegen hier zwischen $86.76(11)^\circ$ (C4-W-P) und $96.86(10)^\circ$ (C3-W-P). Verbindung (13) zeigt damit die stärkste Winkelaufweitung für eine C(Carbonyl)-W-P-Einheit der hier vorliegenden Verbindungen auf, was möglicherweise durch die ungewöhnliche Stellung der Bis(trimethylsilyl)methyl-Gruppe und deren räumlichen Einfluß auf die transoid angeordnete Carbonylgruppe C3-O3 (Torsionswinkel: C3-W-P-C13 $[-19.6^\circ]$) zu begründen ist. Auch in (13) ist die Bindung *trans* zum Phosphor gegenüber den *cis*-ständigen Bindungen verkürzt: W-C5 [201.4(4) pm], alle anderen von 203.0(4) pm (W-C3) bis 204.3(4) pm (W-C1 und W-C4).

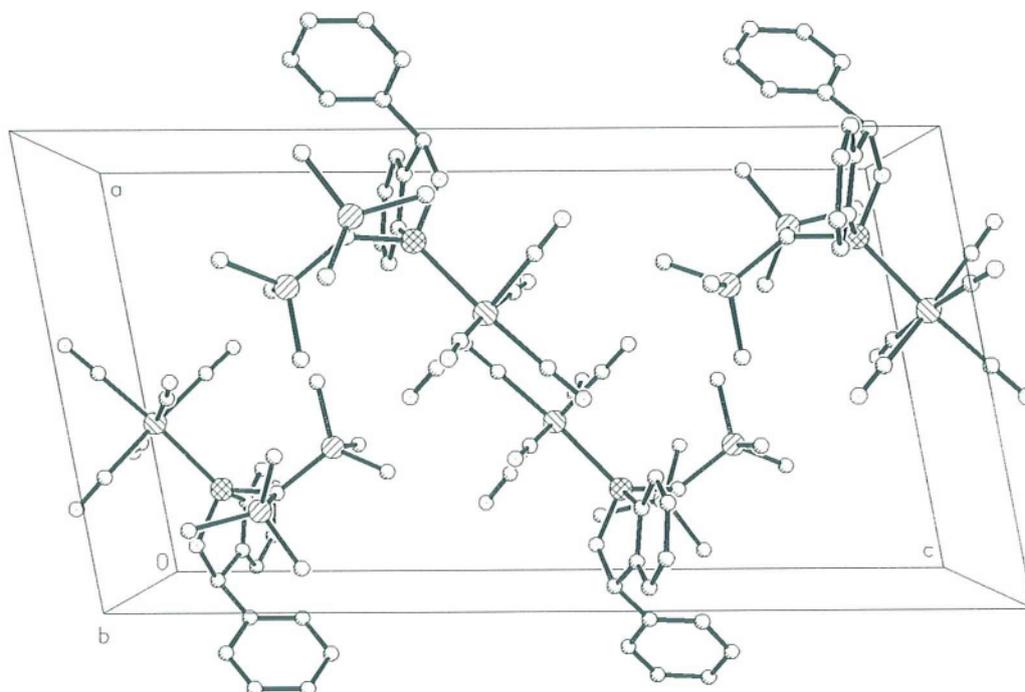


Abbildung 4.5.3.2 Packungsbild von (13), Sicht entlang der y-Achse (ohne H-Atome)

Tabelle 4.5.3.1 Torsionswinkel im Bereich des Fünfrings in (13)

C8-P-06-C6	19.4°
P-06-C6-C7	-20.3°
06-C6-C7-C8	9.9°
06-P-C8-C7	-12.3°
C6-C7-C8-P	2.7°

Tabelle 4.5.3.2 Bindungslängen [pm] für (13)

W-C(5)	201.4(4)	W-C(3)	203.0(4)
W-C(2)	203.3(4)	W-C(4)	204.3(4)
W-C(1)	204.3(4)	W-P	249.17(10)
P-O(6)	164.1(2)	P-C(13)	182.1(3)
P-C(8)	182.2(4)	Si(1)-C(14)	185.5(4)
Si(1)-C(16)	186.2(4)	Si(1)-C(15)	186.7(4)
Si(1)-C(13)	192.1(3)	Si(2)-C(17)	185.5(5)
Si(2)-C(18)	186.1(4)	Si(2)-C(19)	186.4(4)
Si(2)-C(13)	189.9(3)	O(1)-C(1)	112.7(5)
O(2)-C(2)	113.8(5)	O(3)-C(3)	114.0(5)
O(4)-C(4)	113.3(4)	O(5)-C(5)	114.2(5)
O(6)-C(6)	146.3(4)	C(6)-C(7)	150.3(5)
C(6)-C(20)	150.3(5)	C(7)-C(12)	138.4(5)
C(7)-C(8)	139.6(5)	C(8)-C(9)	138.9(5)
C(9)-C(10)	137.9(5)	C(10)-C(11)	139.3(6)
C(11)-C(12)	137.1(5)	C(20)-C(25)	138.5(5)
C(20)-C(21)	139.1(5)	C(21)-C(22)	137.0(6)
C(22)-C(23)	136.8(7)	C(23)-C(24)	136.9(7)
C(24)-C(25)	138.9(5)		

Tabelle 4.5.3.3 Bindungswinkel [°] für (13)

C(5)-W-C(3)	87.6(2)	C(5)-W-C(2)	91.2(2)
C(3)-W-C(2)	92.2(2)	C(5)-W-C(4)	91.0(2)
C(3)-W-C(4)	90.3(2)	C(2)-W-C(4)	176.7(2)
C(5)-W-C(1)	88.4(2)	C(3)-W-C(1)	175.97(14)
C(2)-W-C(1)	87.3(2)	C(4)-W-C(1)	90.3(2)
C(5)-W-P	174.99(12)	C(3)-W-P	96.86(10)
C(2)-W-P	90.84(11)	C(4)-W-P	86.76(11)
C(1)-W-P	87.15(10)	O(6)-P-C(13)	102.74(14)
O(6)-P-C(8)	91.42(14)	C(13)-P-C(8)	106.0(2)
O(6)-P-W	111.66(9)	C(13)-P-W	125.21(12)
C(8)-P-W	114.14(11)	C(14)-Si(1)-C(16)	109.6(2)
C(14)-Si(1)-C(15)	106.9(2)	C(16)-Si(1)-C(15)	106.1(2)
C(14)-Si(1)-C(13)	106.3(2)	C(16)-Si(1)-C(13)	113.4(2)
C(15)-Si(1)-C(13)	114.3(2)	C(17)-Si(2)-C(18)	108.1(2)

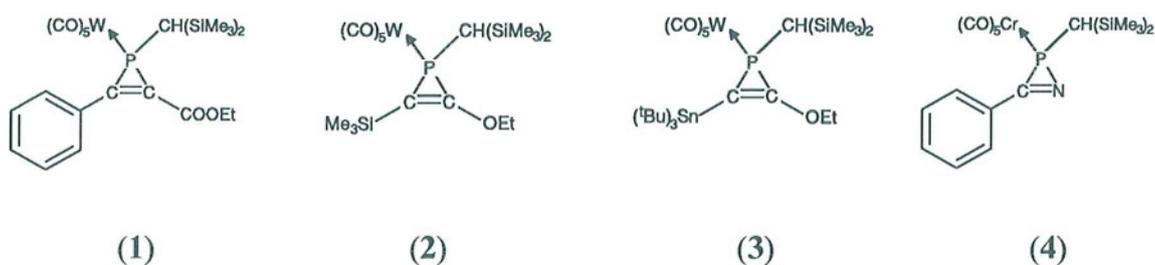
Tabelle 4.5.3.3 (Fortsetzung) Bindungswinkel [°] für (13)

C(17)-Si(2)-C(19)	105.4(2)	C(18)-Si(2)-C(19)	109.2(2)
C(17)-Si(2)-C(13)	113.2(2)	C(18)-Si(2)-C(13)	113.3(2)
C(19)-Si(2)-C(13)	107.4(2)	C(6)-O(6)-P	115.7(2)
O(1)-C(1)-W	178.5(3)	O(2)-C(2)-W	177.4(4)
O(3)-C(3)-W	175.5(3)	O(4)-C(4)-W	178.6(4)
O(5)-C(5)-W	179.2(4)	O(6)-C(6)-C(7)	105.8(3)
O(6)-C(6)-C(20)	109.9(3)	C(7)-C(6)-C(20)	117.3(3)
C(12)-C(7)-C(8)	120.2(3)	C(12)-C(7)-C(6)	125.7(3)
C(8)-C(7)-C(6)	113.9(3)	C(9)-C(8)-C(7)	120.2(3)
C(9)-C(8)-P	130.3(3)	C(7)-C(8)-P	109.2(2)
C(10)-C(9)-C(8)	118.9(4)	C(9)-C(10)-C(11)	120.6(4)
C(12)-C(11)-C(10)	120.4(4)	C(11)-C(12)-C(7)	119.5(4)
P-C(13)-Si(2)	121.9(2)	P-C(13)-Si(1)	114.5(2)
Si(2)-C(13)-Si(1)	112.2(2)	C(25)-C(20)-C(21)	118.5(3)
C(25)-C(20)-C(6)	122.9(3)	C(21)-C(20)-C(6)	118.5(3)
C(22)-C(21)-C(20)	120.9(4)	C(23)-C(22)-C(21)	120.3(4)
C(22)-C(23)-C(24)	119.8(4)	C(23)-C(24)-C(25)	120.6(4)
C(20)-C(25)-C(24)	119.8(4)		

5. ZUSAMMENFASSUNG

Nachstehend soll eine kurze Zusammenfassung der in den Kapiteln 4.2 bis 4.5 erhaltenen Befunde erfolgen. Die vorgestellten Ergebnisse belegen eindrucksvoll die Möglichkeiten und das Leistungspotential der Röntgenstrukturanalyse. Insbesondere die Auffindung sonst nur schwer im Festkörper nachweisbarer Weich-Weich-Wechselwirkungen und die Widerlegung von Strukturvorschlägen mit oftmals überraschendem Ergebnis zeigt, daß die Röntgenstrukturanalyse neben den traditionellen Methoden (z.B. Infrarot-, Kernresonanz- und Massen-Spektroskopie) ein wichtiges und zeitgemäßes Hilfsmittel im chemischen Forschungsalltag darstellt.

In Kapitel 4.2 wurden die Kristallstrukturen der in Schema 5.1 aufgeführten 1*H*-Phosphiren- bzw. 2*H*-Azaphosphiren-Metallcarbonylkomplexe diskutiert.



Schema 5.1 Die Verbindungen (1) bis (4)

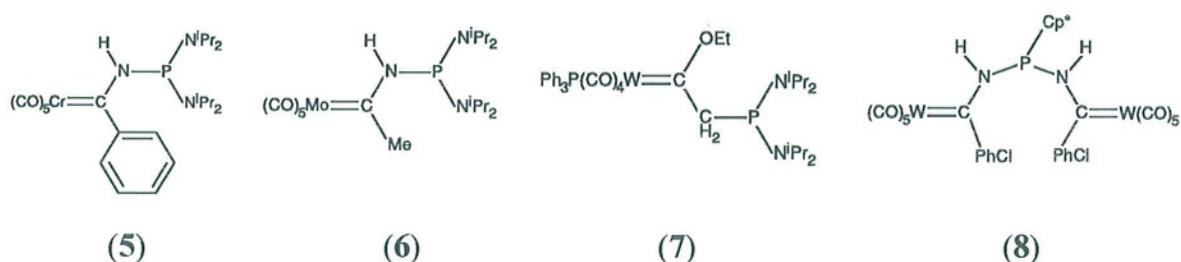
Für die Verbindungen (1) bis (3) konnte aufgrund der vorliegenden Daten bestätigt werden, daß der vorgestellte Typus von Dreiring-Heterocyclen in einem weiten Bereich "atmen" kann^[37]. Der endocyclische Winkel am Phosphor und die Länge der im Ring vorliegenden C-C-Doppelbindung wird davon in diesen Fällen allerdings praktisch nicht berührt.

Überraschend ist in diesem Zusammenhang die in Kapitel 4.2 schon dargelegte *cisoid*e Konformation des jeweils größten Substituenten am Dreiring zum Metallcarbonylfragment im Festkörper. In Lösung kann scheinbar ein Durchschwingen dieser Bindung erfolgen, wobei dieser Effekt für Verbindung (3) in Bezug auf die NMR-Zeitskala mutmaßlich so langsam auftritt, daß die hierdurch aufgehobene Planarität am substituierten sp²-Kohlenstoffatom zu Diastereomeren führt, die im NMR-Experiment nachgewiesen worden sind^[35]. Ob die Tatsache, daß im Festkörper die *cisoid*e Konformation bevorzugt wird, nur mit einem sterischen Effekt aufgrund der sperrigen Substitution am Heterocyclen gedeutet werden kann, bedarf der weiteren Klärung.

Das für (1) aufgezeigte Fehlorderungsphänomen im Bereich der Carboxyethylester-Gruppe weist aufgrund der Aufindung und zufriedenstellenden Verfeinerung zweier alternativer Lagen mittels *Splitatom-Modell* auf eine *statische Unordnung* hin.

Mit Verbindung (4) konnte ein weiterer Vertreter der noch recht jungen Substanzklasse der 2*H*-Azaphosphiren-Komplexe strukturanalytisch charakterisiert werden.

In Kapitel 4.3 wurden die Molekülstrukturen der in Schema 5.2 aufgeführten Alkyl(amino)- bzw. Alkyl(alkoxy)carben-Metallcarbonylkomplexe besprochen.



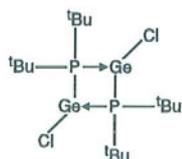
Schema 5.2 Die Verbindungen (5) bis (8)

Für alle vorgestellten Carbenkomplexe konnte eine *E*-Konfiguration des jeweiligen Metallcarbonylfragments und der Phosphanylgruppe nachgewiesen werden. Aufgrund des hohen sterischen Anspruchs dieser Reste überrascht dieses Ergebnis keineswegs. Eine *Z*-Konfiguration dieser Gruppen findet sich in [62], wo eine solche Anordnung nur durch die Koordination des Phosphors an das Metallzentrum erzwungen wird. Desweiteren konnte für die FISCHER-Carbene (5) bis (7) aufgrund der vorliegenden Daten ein merklicher Anteil an $p_\pi-p_\pi$ -Doppelbindungscharakter zwischen dem Carbenkohlenstoff und dem jeweiligen Heteroatom belegt werden.

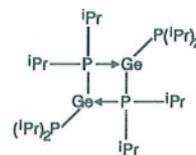
Die extrem lange Aminostickstoff-Phosphor-Bindung in den Verbindungen (5) und (6) scheint unter Berücksichtigung der vorliegenden Strukturdaten rein sterischer Natur zu sein und nicht auf eine mögliche Phosphenium-Kation-Vorbildung im Festkörper zurückzuführen zu sein.

Für (8) wurde ursprünglich ein Pentacarbonyl[(pentamethylcyclopentadienyl)-chlorphosphan]wolfram(0) angenommen. Dies konnte durch die vorliegenden Ergebnisse widerlegt werden. NMR-Versuche legten nahe, daß Verbindung (8) in Lösung zur Umlagerung in ein P-H-funktionalisiertes System (Prototropie) befähigt ist^[36], im Festkörper ist scheinbar die Aminoform bevorzugt.

In Kapitel 4.4 wurden die Strukturen der in Schema 5.3 aufgeführten 1,3-Diphospha-2,4-digermetane vorgestellt.



(9)



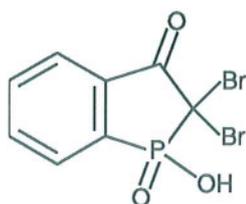
(10)

Schema 5.3 Die Verbindungen (9) und (10)

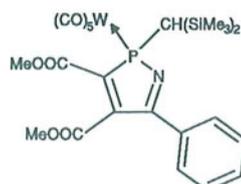
Mit den Diphospha-digermetanen (9) und (10) konnten erstmals strukturanalytische Daten für diese Verbindungsklasse erhalten werden. Es zeigt sich, daß im Festkörper keine polymere Struktur vorliegt, sondern eine Stabilisierung der Germylene durch Dimerisierung erfolgt. Beiden Verbindungen gemeinsam ist die Inversionssymmetrie des resultierenden Diphospha-digermetan-Bindungsgerüsts im Kristall und die vermutlich aufgrund der sperrigen Substitution sehr langen P-Ge-Wechselwirkungsabstände. Desweiteren scheint in beiden Verbindungen eine Ylenartige Bindungssituation unter Berücksichtigung der gleich langen P-Ge-Abstände nur eine untergeordnete Rolle zu spielen.

Für Verbindung (10) wurde ein Strukturvorschlag in Gestalt eines 2,4-Dichlor-1,1,3,3-tetra-iso-propyl-1,3-diphospha-2,4-digermetans gemacht. Das erhaltene Ergebnis für die Struktur von (10) überraschte insofern, als für dieses Molekül im NMR-Experiment keine Phosphor-Phosphor-Kopplung ($^2J_{PP}$) nachzuweisen war^[93]. Inzwischen wurde durch weitergehende Untersuchungen eine (sehr kleine) Kopplungskonstante $^2J_{PP}$ von 4 Hz gefunden^[124].

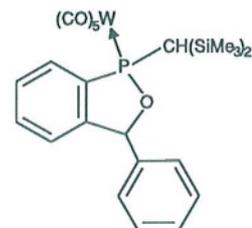
In Kapitel 4.5 wurden die Kristallstrukturen der in Schema 5.4 aufgeführten Phospholderivate diskutiert.



(11)



(12)



(13)

Schema 5.4 Die Verbindungen (11) bis (13)

Für das Phosphindolin (11) wurde statt der erwarteten HBr-Substitution an C1 eine Br₂-Substitution festgestellt. Die Verbindung zeigt in der Kristallpackung ein insgesamt dreidimensionales Netzwerk aus schwachen intermolekularen Wechselwirkungen, die zum einen aus Wasserstoffbrückenbindungen und zum anderen aus weichen Brom-Brom-Wechselwirkungen bestehen. Letztere stellen ein in dieser Form strukturanalytisch noch recht spärlich untersuchtes Gebiet dar. Auffällig sind in diesem Zusammenhang die, besonders für das Atom Br1, hohen anisotropen Auslenkungsparameter. Als Grund könnte zum einen eine leichte *dynamische Unordnung* der recht exponiert angeordneten Bromatome angeführt werden; zum anderen zeigt sich gerade im Bereich der Bromatome eine recht hohe Restelektronendichte, die vermutlich auf eine untergeordnete Zwillingskomponente zurückzuführen ist und daher wahrscheinlich zum Teil mit den Positionen der Bromatome korreliert wurde.

Mit der Strukturbestimmung für Verbindung (12) konnte erstmals ein 2*H*-1,2-Azaphosphol strukturell charakterisiert werden.

Neben der Anwesenheit schwererer Hauptgruppenelemente zeichnen sich die vorgestellten Verbindungen bis auf (9), (10) und (11) durch die Koordination an ein Metallcarbonylfragment aus. Für alle diese Metallzentren wird keine ideale Oktaedergeometrie erreicht. Es zeigen sich zudem für die C-O-Gruppierungen systematisch recht hohe anisotrope Auslenkungsparameter für die Atome. Dies ist auf die exponierte Lage der Gruppen und die damit verbundene Beweglichkeit dieser Einheiten zurückzuführen, so daß speziell für die endständigen Sauerstoffatome in der Regel recht große Schwingungsellipsoide resultieren und die Bindungslängen zum Kohlenstoffatom daher oftmals etwas zu kurz im Vergleich zu dem entsprechenden Standardparameter (114.5 pm) sind (*Librationseffekt*). Daneben zeigt sich mehr oder weniger deutlich eine Beeinflussung der jeweils zum Nicht-Carbonyl-Substituenten *trans*-ständigen C(Carbonyl)-Metallbindung durch unterschiedlich starke Transeinflüsse dieser Substituenten, wobei diese Bindung verkürzt wird. Die Carbonylgruppe gehört zu den Liganden mit sehr starken π -Akzeptoreigenschaften, die in der Lage sind Elektronendichte aus dem d_{π} -Orbital des Metallzentrums (Metall-Ligand-Rückbindung) abziehen. Einer der Ansätze zur Erklärung dieses (thermodynamischen) statischen Transeffektes^[122] beruht auf der Konkurrenz der beiden gegenüberliegenden Substituenten um dieses Orbital, wobei die Bindung zur schwächeren π -Säure destabilisiert und die zum dominierenden Liganden stabilisiert und damit verkürzt wird^[123].

6. LITERATURVERZEICHNIS

- [1] W. MASSA, *Kristallstrukturbestimmung*, B. G. Teubner, Stuttgart, 1994.
- [2] M. F. C. LADD, R. A. PALMER, *Structure Determination by X-Ray Crystallography*, 3. Aufl., Plenum Press, New York, 1994.
- [3] G. H. STOUT, L. H. JENSEN, *X-Ray Structure Determination - A Practical Guide*, 2. Aufl., J. Wiley & Sons, New York, 1989.
- [4] E. R. WÖLFEL, *Theorie und Praxis der Röntgenstrukturanalyse*, Vieweg, Braunschweig, 1987.
- [5] P. LUGER, *Modern X-Ray Analysis on Single Crystals*, W. de Gruyter, Berlin, 1980.
- [6] J. P. GLUSKER, K. N. TRUEBLOOD, *Crystal Structure Analysis*, Oxford University Press, 2. Aufl., Oxford, 1985.
- [7] M. J. BUERGER, *Kristallographie*, W. de Gruyter, Berlin, 1985.
- [8] a) E. KELLER, *Chemie in unserer Zeit*, **1982**, *16*, 71.
b) E. KELLER, *Chemie in unserer Zeit*, **1982**, *16*, 116.
- [9] I. DIX, *Diplomarbeit*, Braunschweig, 1996.
- [10] B. AHRENS, *Diplomarbeit*, Braunschweig, 1994.
- [11] J. JESKE, *Diplomarbeit*, Braunschweig, 1992.
- [12] S. JÄGER, *Diplomarbeit*, Braunschweig, 1996.
- [13] H. THÖNNESEN, *Diplomarbeit*, Braunschweig, 1995.
- [14] A. FISCHER, *Diplomarbeit*, Braunschweig, 1991.
- [15] C. KIENITZ, *Dissertation*, Braunschweig, 1996.
- [16] P. G. JONES, *Skript zur Vorlesung "Röntgenstrukturanalyse"*, Braunschweig, 1995.
- [17] P. G. JONES, *Chem. Brit.*, **1981**, *17*, 222.
- [18] A. C. T. NORTH, D. C. PHILIPPS, F. S. MATHEWS, *Acta Cryst.*, 1968, **A24**, 351.
- [19] J. D. DUNITZ, *X-Ray Analysis and Structure of Organic Molecules*, Cornell University Press, New York, 1979.
- [20] P. G. JONES, *Chem. Soc. Rev.*, **1982**, *13*, 157.
- [21] a) P. G. JONES, *Acta Cryst.*, 1984, **A40**, 660.
b) P. G. JONES, *Acta Cryst.*, 1984, **A40**, 663.
c) P. G. JONES, *Acta Cryst.*, 1986, **A42**, 57.
d) P. G. JONES, *Acta Cryst.*, 1986, **C42**, 924.
e) P. G. JONES, K. MEYER-BÄSE, *Acta Cryst.*, 1987, **A43**, 79.
- [22] H. D. FLACK, *Acta Cryst.*, 1983, **A39**, 876.
- [23] S. HAUPTMANN, *Organische Chemie*, H. Deutsch, Thun, Frankfurt am Main, 1985, 103.
- [24] *International Tables for X-Ray Crystallography*, Band IV, Kynoch Press, Birmingham, England, 1952.
- [25] H. WILKENS, *persönliche Mitteilung*, Braunschweig, 1996.
- [26] G. M. SHELDRICK, SHELXS-86, *A Program for Crystal Structure Determination*, Göttingen, 1990.

- [27] G. M. SHELDRIK, SHELXL-93, *A Program for Crystal Structure Refinement*, Göttingen, 1993.
- [28] H. D. FLACK, D. SCHWARZENBACH, *Acta Cryst.*, 1988, **A44**, 499.
- [29] F. H. ALLEN, O. KENNARD, D. G. WATSON, L. BRAMMER, A. G. ORPEN, R. TAYLOR, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, 1987, S1.
- [30] A. G. ORPEN, L. BRAMMER, F. H. ALLEN, O. KENNARD, D. G. WATSON, R. TAYLOR, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1989, S1.
- [31] V. SCHOMAKER, D. P. STEVENSON, *J. Am. Chem. Soc.*, 1941, **63**, 37.
- [32] J. E. HUHEEY, *Inorganic Chemistry*, Harper International, 3. Aufl., Cambridge USA, 1983, 258.
- [33] A. PADWA, A. WOOLHOUSE in A. R. KATRITZKY, *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, 1984, 47.
- [34] A. MARINETTI, F. MATHEY, *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, **107**, 4700.
- [35] H. WILKENS, *Diplomarbeit*, Braunschweig, 1996.
- [36] U. ROHDE, *Diplomarbeit*, Braunschweig, 1996.
- [37] F. MATHEY, *Chem. Rev.*, 1990, **90**, 997.
- [38] O. WAGNER, O. MAAS, M. REGITZ, *Angew. Chemie*, 1987, **99**, 1328.
- [39] A. MARINETTI, F. MATHEY, *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, **104**, 4484.
- [40] R. STREUBEL, J. JESKE, P. G. JONES, R. HERBST-IRMER, *Angew. Chemie*, 1994, **106**, 115.
- [41] R. STREUBEL, A. KUSENBERG, J. JESKE, P. G. JONES, *Angew. Chemie*, 1994, **106**, 2564.
- [42] L. LAMANDÉ, K. DILLON, R. WOLF, *Phosphorus Sulfur*, 1993, **3**, 1.
- [43] D. GONBEAU, G. PFISTER-GUILLOUZO, A. MARINETTI, F. MATHEY, *Inorg. Chem.*, 1985, **24**, 4133.
- [44] A. OSTROWSKI, *persönliche Mitteilung*, Braunschweig, 1996.
- [45] A. OSTROWSKI, J. JESKE, P. G. JONES, R. STREUBEL, *unveröffentlicht*.
- [46] A. OSTROWSKI, J. JESKE, P. G. JONES, R. STREUBEL, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1995, 2507.
- [47] D. GONBEAU, G. PFISTER-GUILLOUZO, *Nouv. J. Chim.*, 1985, **9**, 71.
- [48] A. PIDCOCK, *J. Chem. Soc., A*, 1966, 1707.
- [49] S. KERSCHL, B. WRACKMEYER, D. MÄNNIG, H. NÖTH, R. STAUDIGL, *Z. Naturforsch.*, 1987, **42b**, 387.
- [50] H. PUFF, B. BREUER, G. GEHRKE-BRINKMANN, P. KIND, H. REUTER, W. SCHUH, W. WALD, G. WEIDENBRÜCK, *J. Organomet. Chem.*, 1989, **363**, 265.
- [51] R. STREUBEL, *persönliche Mitteilung*, Braunschweig, 1996.
- [52] R. STREUBEL, J. JESKE, P. G. JONES, *unveröffentlicht*.
- [53] A. MARINETTI, F. MATHEY, J. FISCHER, A. MITSCHLER, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1982, 667.

- [54] W. S. SHELDRIK, H. W. ROESKY, D. AMIRZADEH-ASL, *Phosphorus Sulfur*, **1983**, *14*, 161.
- [55] J. BORM, G. HUTTNER, O. ORAMA, L. ZSOLNAI, *J. Organomet. Chem.*, **1985**, *282*, 53.
- [56] A. HASSNER, C. A. BUNNELL, K. HALTIWANGER, *J. Org. Chem.*, **1978**, *43*, 57.
- [57] K. H. DÖTZ, *Angew. Chem.*, **1984**, *96*, 573.
- [58] C. ELSCHENBROICH, A. SALZER, *Organometallchemie*, B. G. Teubner, Stuttgart, 3. Aufl., 1990, 249.
- [59] E. O. FISCHER, A. MAASBÖL, *Angew. Chemie*, **1964**, *76*, 645.
- [60] A. F. HOLLEMAN, E. WIBERG, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, W. de Gruyter, Berlin, 91.-100. Aufl., 1985, 1177.
- [61] R. STREUBEL, M. HOBOLD, J. JESKE, F. RUTHE, P. G. JONES, *J. Organomet. Chem.*, *in Vorbereitung*.
- [62] H. G. RAUBENHEIMER, G. J. KRUGER, H. W. VILJOEN, S. LOTZ, *J. Organomet. Chem.*, **1986**, *314*, 281.
- [63] N. BURFORD, J. A. C. CLYBURNE, S. MASON, *Inorg. Chem.*, **1993**, *32*, 4988.
- [64] R. STREUBEL, M. HOBOLD, J. JESKE, P. G. JONES, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 2457.
- [65] P. E. BAIKIE, E. O. FISHER, O. S. MILLS, *Chem. Comm.*, **1967**, 1199.
- [66] G. HUTTNER, S. LANGE, *Chem. Ber.*, **1970**, *103*, 3149.
- [67] R. REED, R. RÉAU, F. DAHAN, G. BERTRAND, *Angew. Chem.*, **1993**, *105*, 464.
- [68] F. BOUTONNET, M. ZABLOCKA, A. IGAU, J.-P. MAJORAL, J. JAUD, K. M. PETRUSIEWICZ, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, 1487.
- [69] A. F. HOLLEMAN, E. WIBERG, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, W. de Gruyter, Berlin, 91.-100. Aufl., 1985, 679.
- [70] A. F. WELLS, *Structural Inorganic Chemistry*, Clarendon Press, Oxford, 4. Aufl., 1975, 640.
- [71] H. BOCK, I. GÖBEL, Z. HAVLAS, S. LIEDLE, H. OBERHAMMER, *Angew. Chem.*, **1991**, *103*, 193.
- [72] A. H. COWLEY, M. C. CUSHNER, J. S. SZOBOTA, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, *100*, 7784.
- [73] W. W. SCHOELLER, T. BUSCH, *Chem. Ber.*, **1990**, *123*, 971.
- [74] A. H. COWLEY, R. A. KEMP, *Chem. Rev.*, **1985**, *85*, 367.
- [75] G. ERKER, U. DORF, C. KRÜGER, Y.-H. TSAY, *Organometallics*, **1987**, *6*, 680.
- [76] N. A. BAILEY, P. L. CHELL, A. MUKHOPADHYAY, H. E. TABBRON, M. J. WINTER, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1982**, 215.
- [77] M. HOBOLD, *persönliche Mitteilung*, Braunschweig, 1996.
- [78] R. STREUBEL, J. JESKE, P. G. JONES, *unveröffentlicht*.
- [79] C. ALVAREZ, A. PACREAU, A. PARLIER, H. RUDLER, *Organometallics*, **1987**, *6*, 1057.
- [80] A. F. WELLS, *Structural Inorganic Chemistry*, Clarendon Press, Oxford, 4. Aufl., 1975, 679.
- [81] R. STREUBEL, J. JESKE, P. G. JONES, *unveröffentlicht*.

- [82] J. JESKE, *persönliche Mitteilung*, Braunschweig, 1996.
- [83] A. PARLIER, H. RUDLER, *J. Organomet. Chem.*, **1987**, 333, 245.
- [84] R. STREUBEL, J. JESKE, P. G. JONES, *unveröffentlicht*.
- [85] P. JUTZI, R. KROOS, A. MÜLLER, H. BÖGGE, M. PENK, *Chem. Ber.*, **1991**, 124, 75.
- [86] P. JUTZI, N. BRUSDEILINS, H.-G. STAMMLER, B. NEUMANN, *Chem. Ber.*, **1994**, 127, 997.
- [87] J. SÁTGE, M. MAASOL, P. RIVIÉRE, *J. Organomet. Chem.*, **1973**, 56, 1.
- [88] W. P. NEUMANN, *Chem. Rev.*, **1991**, 91, 311.
- [89] M. KARNOP, *Dissertation*, Braunschweig, 1995.
- [90] C. ELSCHENBROICH, A. SALZER, *Organometallchemie*, B. G. Teubner, Stuttgart, 3. Aufl., 1990, 147.
- [91] P. JUTZI, H. SCHMIDT, B. NEUMANN, H.-G. STAMMLER, *Organometallics*, **1996**, 15, 741.
- [92] L. LANGE, *Dissertation*, Oldenburg, 1987.
- [93] C. DRUCKENBRODT, *Diplomarbeit*, Braunschweig, 1996.
- [94] W.-W. DU MONT, B. NEUDERT, *Z. anorg. allg. Chem.*, **1977**, 436, 270.
- [95] M. DRIESS, H. PRITZKOW, U. WINKLER, *Chem. Ber.*, **1992**, 125, 1541.
- [96] H. SCHUMANN, H. BENDA, *Chem. Ber.*, **1971**, 104, 333.
- [97] A. H. COWLEY, D. M. GIOLANDO, R. A. JONES, C. M. NUNN, J. M. POWER, W.-W. DU MONT, *Polyhedron*, **1988**, 7, 1317.
- [98] W.-W. DU MONT, G. RUDOLPH, *Chem. Ber.*, **1976**, 109, 3419.
- [99] H. H. KARSCH, B. DEUBELLY, J. RIEDE, G. MÜLLER, *J. Organomet. Chem.*, **1987**, 336, C37.
- [100] M. VEITH, P. HOBEIN, R. ROSLER, *Z. Naturforsch.*, 1989, **44b**, 1067.
- [101] A. R. KATRITZKY, *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, 1984.
- [102] S. HAUPTMANN, *Organische Chemie*, H. Deutsch, Thun, Frankfurt am Main, 1985, 575.
- [103] S. HAUPTMANN, *Organische Chemie*, H. Deutsch, Thun, Frankfurt am Main, 1985, 761.
- [104] S. VOLLBRECHT, W. GRAHN, F. RUTHE, P. G. JONES, W.-W. DU MONT, *Chem. Ber.*, *in Vorbereitung*.
- [105] T. M. BALTHAZOR, *J. Org. Chem.*, **1980**, 45, 2519.
- [106] W. EGAN, R. TANG, G. ZON, K. MISLOW, *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, 93, 6206.
- [107] M. EL-DEEK, G. D. MACDONELL, S. D. VENKATARAMU, K. D. BERLIN, *J. Org. Chem.*, **1976**, 41, 1403.
- [108] K. ISSLEIB, R. VOLLMER, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1981**, 481, 22.
- [109] J. HEINICKE, *Tetrahedron Lett.*, **1986**, 27, 5699.
- [110] W. RÖSCH, T. FACKLAM, M. REGITZ, *Tetrahedron*, **1987**, 43, 3247.
- [111] F. MERCIER, L. RICARD, F. MATHEY, *Organometallics*, **1993**, 12, 98.
- [112] D. NIELSEN, O. DAHL, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, **1984**, 553.
- [113] R. H. FOGH, S. LARSEN, O. DAHL, *Acta. Cryst.*, 1986, **C42**, 1635.

-
- [114] R. C. WOEST, *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Cleveland, 66. Aufl., 1985.
- [115] E. N. LAWSON, W. KITCHING, C. H. L. KENNARD, K. A. BYRIEL, *J. Org. Chem.*, **1993**, *58*, 2501.
- [116] B. R. STULTS, F. L. MAY, T. M. BALTHAZOR, *Cryst. Struct. Comm.*, **1982**, *11*, 1179.
- [117] W. ABRIEL, A. DU BOIS, *Acta. Cryst.*, 1989, **C45**, 2002.
- [118] J.-P. LERE-PORTE, J. GALSOMIAS, J. PETRISSANS, M.-C. BRIANSO, *J. Mol. Struct.*, **1984**, *118*, 277.
- [119] E. H. BRAYE, K. K. JOSHI, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **1971**, *80*, 651.
- [120] E. W. ABEL, C. TOWERS, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1979**, 814.
- [121] T. KAWASHIMA, K. KOTO, R. OKAZAKI, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 4008.
- [122] N. N. GREENWOOD, A. EARNSHAW, *Chemie der Elemente*, VCH, Weinheim, 1990, 1492.
- [123] J. E. HUHEEY, *Inorganic Chemistry*, Harper International, 3. Aufl., Cambridge USA, 1983, 543.
- [124] C. DRUCKENBRODT, *persönliche Mitteilung*, Braunschweig, 1996.

7. ANHANG

7.1 Verwendete Abkürzungen

Me	Methyl-
Et	Ethyl-
^t Bu	tert-Butyl-
ⁱ Pr	iso-Propyl-
Ph	Phenyl-
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl-
Cp	Cyclopentadienyl-
M	Metallcarbonylsubstituent (beliebig)
R, R', R''	Molekülsubstituenten (beliebig)
sp ² , sp ³	Hybridisierungszustand des bezeichneten Atoms
pm	Picometer
mm	Millimeter
nm	Nanometer
Å	Ångstrom
°	Grad (Winkel)
°C	Grad Celsius
g	Gramm
ml	Milliliter
h	Stunde
min	Minute
Hz	Hertz
calc.	berechnet
obs.	beobachtet
et al.	und Mitarbeiter
d.h.	das heißt
bzw.	beziehungsweise
z.B.	zum Beispiel
ca.	circa
vgl.	vergleiche
NMR	Kernresonanz-
IR	Infrarot-

Die in Kapitel 7.2 und in Kapitel 7.3 aufgeführten Parameter der Verbindungen (1) bis (13) beziehen sich auf die Eckdaten der zur Messung herangezogenen Kristalle, sowie auf Daten zur eigentlichen Messung, zur Zell- und Strukturverfeinerung und zur Strukturlösung. In Kapitel 7.4 finden sich die für die Strukturen erhaltenen Atompositionen und die äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter.

In der folgenden Auflistung sind generelle Parameter zu den verwendeten Apparaturen und den Verfeinerungsmethoden zu finden:

Verbindungen	(1), (4), (6), (7), (8), (9), (11), (13)	(2), (3), (5), (10), (12)
Diffraktometer	Siemens P4	Stoe STADI-4
Messtemperatur [°C]	-100	-130
Zellverfeinerung	Orientierungsmatrix	$\pm \omega$
Strukturverfeinerung	<i>full matrix least squares an F²</i>	

7.2 Kristalldaten

Verwendete Symbole

M	berechnete Molmasse
a, b, c, α , β , γ	Gitterkonstanten (Zellachsen, Zellwinkel)
V	Zellvolumen
Z	Anzahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle
F(000)	Anzahl der Elektronen in der Elementarzelle
$\rho_{\text{calc.}}$	berechnete kristallographische Dichte
μ	Absorptionskoeffizient

Tabelle 7.2.1 Kristalldaten der Verbindungen (1) und (2)

Verbindung	(1)	(2)
Strukturkennzeichen	DISORDER	BUSTER
Summenformel	C ₂₃ H ₂₉ O ₇ PSi ₂ W	C ₁₉ H ₃₃ O ₆ PSi ₃ W
M [g/mol]	688.46	656.54
Kristallform	Nadel	Prisma
Kristallfarbe	gelb	gelb
Kristallgröße [mm x mm x mm]	0.45x0.45x0.45	0.60x0.53x0.38
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c	P2 ₁ /n
a [pm]	955.2(2)	977.6(2)
b [pm]	3190.9(4)	1814.6(4)
c [pm]	930.7(2)	1628.0(4)
α [°]	90	90
β [°]	99.637(10)	93.95(2)
γ [°]	90	90
V [nm ³]	2.7966(7)	2.8813(11)
Z	4	4
F(000)	1360	1304
$\rho_{\text{calc.}}$ [Mg/m ³]	1.635	1.513
μ [mm ⁻¹]	4.311	4.217

Tabelle 7.2.2 Kristalldaten der Verbindungen **(3)** und **(4)**

Verbindung	(3)	(4)
Strukturkennzeichen	RAMSEY	GARY
Summenformel	C ₂₈ H ₅₁ O ₆ PSi ₂ SnW	C ₁₉ H ₂₄ CrNO ₅ PSi ₂
M [g/mol]	873.38	485.54
Kristallform	Prisma	Nadel
Kristallfarbe	hellgelb	gelb
Kristallgröße [mm x mm x mm]	0.46x0.38x0.30	0.80x0.42x0.28
Kristallsystem	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	P2 ₁	P $\bar{1}$
a [pm]	937.1(3)	915.33(10)
b [pm]	1735.7(4)	1069.42(10)
c [pm]	1197.8(3)	1359.11(10)
α [°]	90	86.909(6)
β [°]	104.29(2)	86.161(8)
γ [°]	90	65.237(8)
V [nm ³]	1.8879(9)	1.2049(2)
Z	2	2
F(000)	868	504
$\rho_{\text{calc.}}$ [Mg/m ³]	1.536	1.338
μ [mm ⁻¹]	3.844	0.668

Tabelle 7.2.3 Kristalldaten der Verbindungen **(5)** und **(6)**

Verbindung	(5)	(6)
Strukturkennzeichen	KROM	COPPER
Summenformel	C ₂₄ H ₃₄ CrN ₃ O ₅ P	C ₁₉ H ₃₂ MoN ₃ O ₅ P
M [g/mol]	527.51	509.39
Kristallform	Tafel	Prisma
Kristallfarbe	gelb	farblos
Kristallgröße [mm x mm x mm]	0.50x0.28x0.10	0.64x0.40x0.22
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n	C2/c
a [pm]	1689.2(3)	2609.9(3)
b [pm]	1023.1(2)	1089.85(10)
c [pm]	1746.8(4)	1887.8(2)
α [°]	90	90
β [°]	113.75(2)	107.476(8)
γ [°]	90	90
V [nm ³]	2.7632(10)	5.1218(9)
Z	4	8
F(000)	1112	2112
$\rho_{\text{calc.}}$ [Mg/m ³]	1.268	1.321
μ [mm ⁻¹]	0.508	0.604

Tabelle 7.2.4 Kristalldaten der Verbindungen (7) und (8)

Verbindung	(7)	(8)
Strukturkennzeichen	AKIKO	ROHKOST
Summenformel	C ₃₈ H ₅₀ N ₂ O ₅ P ₂ W	C ₃₄ H ₂₅ Cl ₂ N ₂ O ₁₀ PW ₂
M [g/mol]	860.59	1091.13
Kristallform	Prisma	Prisma
Kristallfarbe	gelb	orange
Kristallgröße [mm x mm x mm]	0.80x0.50x0.30	0.60x0.45x0.35
Kristallsystem	Triklin	Triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$
a [pm]	1020.3(2)	975.48(10)
b [pm]	1180.5(2)	1018.74(11)
c [pm]	1777.4(2)	2013.7(2)
α [°]	96.176(7)	87.614(8)
β [°]	105.861(9)	78.788(8)
γ [°]	104.647(9)	77.831(8)
V [nm ³]	1.9562(4)	1.9189(3)
Z	2	2
F(000)	872	1040
$\rho_{\text{calc.}}$ [Mg/m ³]	1.461	1.888
μ [mm ⁻¹]	3.076	6.226

Tabelle 7.2.5 Kristalldaten der Verbindungen **(9)** und **(10)**

Verbindung	(9)	(10)
Strukturkennzeichen	BLITTER	LISA
Summenformel	C ₁₆ H ₃₆ Cl ₂ Ge ₂ P ₂	C ₂₄ H ₅₆ Ge ₂ P ₄
M [g/mol]	506.47	613.75
Kristallform	Prisma	Prisma
Kristallfarbe	gelb	gelb
Kristallgröße [mm x mm x mm]	0.48x0.32x0.22	0.76x0.53x0.38
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n	P2 ₁ /c
a [pm]	806.66(10)	1017.4(4)
b [pm]	1569.0(2)	1109.4(4)
c [pm]	900.98(10)	1450.1(4)
α [°]	90	90
β [°]	95.473(8)	105.51(3)
γ [°]	90	90
V [nm ³]	1.1351(2)	1.5770(9)
Z	2	2
F(000)	520	648
$\rho_{\text{calc.}}$ [Mg/m ³]	1.482	1.293
μ [mm ⁻¹]	3.020	2.119

Tabelle 7.2.6 Kristalldaten der Verbindungen **(11)** und **(12)**

Verbindung	(11)	(12)
Strukturkennzeichen	SEVO	ALICE
Summenformel	C ₈ H ₅ Br ₂ O ₃ P	C ₂₅ H ₃₀ NO ₉ PSi ₂ W
M [g/mol]	339.91	759.50
Kristallform	Tafel	Prisma
Kristallfarbe	hellgelb	dunkelrot
Kristallgröße [mm x mm x mm]	0.68x0.20x0.20	0.54x0.38x0.20
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n	P2 ₁ /n
a [pm]	800.15(12)	1050.9(2)
b [pm]	670.75(8)	2178.5(4)
c [pm]	1959.6(2)	1359.4(2)
α [°]	90	90
β [°]	100.352(10)	103.46(2)
γ [°]	90	90
V [nm ³]	1.0346(2)	3.0268(9)
Z	4	4
F(000)	648	1504
ρ _{calc.} [Mg/m ³]	2.182	1.667
μ [mm ⁻¹]	7.965	3.997

Tabelle 7.2.7 Kristalldaten der Verbindung **(13)**

Verbindung	(13)
Strukturkennzeichen	BUDGIE
Summenformel	$C_{25}H_{29}O_6PSi_2W$
M [g/mol]	696.48
Kristallform	Block
Kristallfarbe	gelb
Kristallgröße [mm x mm x mm]	0.44x0.44x0.38
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
a [pm]	1135.9(4)
b [pm]	1174.4(3)
c [pm]	2107.9(4)
α [°]	90
β [°]	100.87(2)
γ [°]	90
V [nm ³]	2.7615(12)
Z	4
F(000)	1376
$\rho_{\text{calc.}}$ [Mg/m ³]	1.675
μ [mm ⁻¹]	4.364

7.3 Daten zur Messung, Strukturlösung und Verfeinerung

Verwendete Symbole

$N_{\text{gem.}}$	Anzahl der gemessenen Reflexe
$N_{\text{unabh.}}$	Anzahl der unabhängigen Reflexe
$N_{\text{obs.}}$	Anzahl der beobachteten Reflexe
N_{Zelle}	Anzahl der Reflexe zur Zellparameterverfeinerung
$\Delta\rho$	Restelektronendichte
$R_{\text{int.}}$	R-Wert der äquivalenten Intensitäten
$R(F)$	konventioneller R-Wert
$wR(F^2)$	gewichteter R-Wert
a / b	Gewichtungparameter (siehe Gleichung (28), Kapitel 2.7)
S	<i>goodness of fit</i> an F^2

Tabelle 7.3.1 Daten für die Verbindungen (1) und (2)

Verbindung	(1)	(2)
Art des Scans	ω -scans	ω/θ -scans
$2\theta_{\min} - 2\theta_{\max}$ [°]	6.20 - 50.00	6.14 - 55.06
Absorptionskorrektur	Ψ -scans	Ψ -scans
Transmissionsfaktor (min.)	0.525	0.425
Transmissionsfaktor (max.)	0.582	1.000
$N_{\text{gem.}}$	5292	10482
$N_{\text{unabh.}}$	4921	6623
$N_{\text{obs.}} (I > 2\sigma I)$	4214	5483
N_{Zelle}	63	60
$2\theta_{\min(\text{Zelle})} - 2\theta_{\max(\text{Zelle})}$ [°]	5 - 25	20 - 23
Strukturlösung	Direkte Methoden	Direkte Methoden
max. $\Delta\rho$ [10^{-6} e pm^{-3}]	1.24	1.02
Restraints	277	0
Parameter	338	281
$R_{\text{int.}}$	0.0179	0.0464
$R(F)$ ($I > 2\sigma I$)	0.0297	0.0315
$wR(F^2)$ ($I > 2\sigma I$)	0.0727	0.0673
$R(F)$ (Alle Daten)	0.0366	0.0434
$wR(F^2)$ (Alle Daten)	0.0751	0.0756
a / b	0.0536 / 0	0.0294 / 0.2211
S	1.010	1.038

Tabelle 7.3.2 Daten für die Verbindungen (3) und (4)

Verbindung	(3)	(4)
Art des Scans	ω/θ -scans	ω -scans
$2\theta_{\min} - 2\theta_{\max}$ [°]	6.34 - 50.06	6.02 - 50.00
Absorptionskorrektur	Ψ -scans	Ψ -scans
Transmissionsfaktor (min.)	0.643	0.847
Transmissionsfaktor (max.)	0.959	0.934
$N_{\text{gem.}}$	7061	4502
$N_{\text{unabh.}}$	6641	4213
$N_{\text{obs.}} (I > 2\sigma I)$	6335	3437
N_{Zelle}	71	64
$2\theta_{\min(\text{Zelle})} - 2\theta_{\max(\text{Zelle})}$ [°]	20 - 23	5 - 25
Strukturlösung	Patterson	Direkte Methoden
max. $\Delta\rho$ [10^{-6} e pm^{-3}]	0.97	0.30
Restraints	129	100
Parameter	369	268
$R_{\text{int.}}$	0.0287	0.0139
$R(F)$ ($I > 2\sigma I$)	0.0285	0.0274
$wR(F^2)$ ($I > 2\sigma I$)	0.0622	0.0698
$R(F)$ (Alle Daten)	0.0316	0.0369
$wR(F^2)$ (Alle Daten)	0.0649	0.0743
a / b	0.0321 / 0.1416	0.0405 / 0.1243
S	1.056	1.034

Tabelle 7.3.3 Daten für die Verbindungen **(5)** und **(6)**

Verbindung	(5)	(6)
Art des Scans	ω/θ -scans	ω -scans
$2\theta_{\min} - 2\theta_{\max}$ [°]	6.16 - 50.10	6.04 - 50.00
Absorptionskorrektur	Ψ -scans	Ψ -scans
Transmissionsfaktor (min.)	0.683	0.759
Transmissionsfaktor (max.)	0.794	0.902
$N_{\text{gem.}}$	9136	4629
$N_{\text{unabh.}}$	4878	4482
$N_{\text{obs.}} (I > 2\sigma I)$	3617	3450
N_{Zelle}	56	66
$2\theta_{\min(\text{Zelle})} - 2\theta_{\max(\text{Zelle})}$ [°]	20 - 22.4	20.7 - 50
Strukturlösung	Direkte Methoden	Patterson
max. $\Delta\rho$ [10^{-6} e pm^{-3}]	0.31	0.34
Restraints	0	160
Parameter	319	275
$R_{\text{int.}}$	0.0465	0.0105
$R(F)$ ($I > 2\sigma I$)	0.0429	0.0297
w $R(F^2)$ ($I > 2\sigma I$)	0.0925	0.0666
$R(F)$ (Alle Daten)	0.0656	0.0448
w $R(F^2)$ (Alle Daten)	0.1091	0.0725
a / b	0.0384 / 1.0872	0.0377 / 0
S	1.027	0.937

Tabelle 7.3.4 Daten für die Verbindungen (7) und (8)

Verbindung	(7)	(8)
Art des Scans	ω -scans	ω -scans
$2\theta_{\min} - 2\theta_{\max}$ [°]	6.12 - 50.00	6.18 - 50.00
Absorptionskorrektur	Ψ -scans	Ψ -scans
Transmissionsfaktor (min.)	0.479	0.477
Transmissionsfaktor (max.)	1.000	1.000
$N_{\text{gem.}}$	7265	7252
$N_{\text{unabh.}}$	6834	6737
$N_{\text{obs.}} (I > 2\sigma I)$	6474	5963
N_{Zelle}	64	63
$2\theta_{\min(\text{Zelle})} - 2\theta_{\max(\text{Zelle})}$ [°]	5 - 25	5 - 25
Strukturlösung	Direkte Methoden	Patterson
max. $\Delta\rho$ [10^{-6} e pm^{-3}]	0.46	1.04
Restraints	327	376
Parameter	442	473
$R_{\text{int.}}$	0.0089	0.0266
$R(F)$ ($I > 2\sigma I$)	0.0171	0.0283
$wR(F^2)$ ($I > 2\sigma I$)	0.0417	0.0678
$R(F)$ (Alle Daten)	0.0187	0.0333
$wR(F^2)$ (Alle Daten)	0.0420	0.0694
a / b	0.0272 / 0.3108	0.0495 / 0
S	1.066	1.011

Tabelle 7.3.5 Daten für die Verbindungen **(9)** und **(10)**

Verbindung	(9)	(10)
Art des Scans	ω -scans	ω/θ -scans
$2\theta_{\min} - 2\theta_{\max}$ [°]	6.48 - 49.98	6.20 - 50.04
Absorptionskorrektur	Ψ -scans	Ψ -scans
Transmissionsfaktor (min.)	0.666	0.605
Transmissionsfaktor (max.)	0.845	1.000
$N_{\text{gem.}}$	3800	2621
$N_{\text{unabh.}}$	1995	2613
$N_{\text{obs.}} (I > 2\sigma I)$	1711	2363
N_{Zelle}	62	63
$2\theta_{\min(\text{Zelle})} - 2\theta_{\max(\text{Zelle})}$ [°]	5 - 25	20 - 23
Strukturlösung	Direkte Methoden	Direkte Methoden
max. $\Delta\rho$ [10^{-6} e pm^{-3}]	1.65	0.38
Restraints	48	0
Parameter	106	144
$R_{\text{int.}}$	0.0195	0.0339
$R(F)$ ($I > 2\sigma I$)	0.0280	0.0270
w $R(F^2)$ ($I > 2\sigma I$)	0.0690	0.0646
$R(F)$ (Alle Daten)	0.0348	0.0311
w $R(F^2)$ (Alle Daten)	0.0711	0.0674
a / b	0.0418 / 0.2061	0.0348 / 0.5764
S	1.054	1.056

Tabelle 7.3.6 Daten für die Verbindungen (11) und (12)

Verbindung	(11)	(12)
Art des Scans	ω -scans	ω/θ -scans
$2\theta_{\min} - 2\theta_{\max}$ [°]	6.44 - 50.00	6.16 - 50.06
Absorptionskorrektur	Ψ -scans	Ψ -scans
Transmissionsfaktor (min.)	0.424	0.590
Transmissionsfaktor (max.)	1.000	0.950
$N_{\text{gem.}}$	3709	8639
$N_{\text{unabh.}}$	1818	5333
$N_{\text{obs.}} (I > 2\sigma I)$	1436	4509
N_{Zelle}	65	68
$2\theta_{\min(\text{Zelle})} - 2\theta_{\max(\text{Zelle})}$ [°]	5 - 25	20 - 23
Strukturlösung	Direkte Methoden	Patterson
max. $\Delta\rho$ [10^{-6} e pm^{-3}]	1.50	0.96
Restraints	0	162
Parameter	128	360
$R_{\text{int.}}$	0.0376	0.0406
$R(F)$ ($I > 2\sigma I$)	0.0345	0.0309
w $R(F^2)$ ($I > 2\sigma I$)	0.0865	0.0649
$R(F)$ (Alle Daten)	0.0464	0.0419
w $R(F^2)$ (Alle Daten)	0.0896	0.0732
a / b	0.0571 / 0	0.0244 / 2.0244
S	0.968	1.054

Tabelle 7.3.7 Daten für die Verbindung (13)

Verbindung		(13)
Art des Scans		ω -scans
$2\theta_{\min} - 2\theta_{\max}$ [°]		3.04 - 60.00
Absorptionskorrektur		Ψ -scans
Transmissionsfaktor (min.)		0.615
Transmissionsfaktor (max.)		0.946
$N_{\text{gem.}}$		8860
$N_{\text{unabh.}}$		8026
$N_{\text{obs.}} (I > 2\sigma I)$		6066
N_{Zelle}		73
$2\theta_{\min(\text{Zelle})} - 2\theta_{\max(\text{Zelle})}$ [°]		5 - 25
Strukturlösung		Patterson
max. $\Delta\rho$ [10^{-6} e pm^{-3}]		1.23
Restraints		165
Parameter		322
$R_{\text{int.}}$		0.0169
$R(F)$	($I > 2\sigma I$)	0.0309
$wR(F^2)$	($I > 2\sigma I$)	0.0660
$R(F)$	(Alle Daten)	0.0478
$wR(F^2)$	(Alle Daten)	0.0692
a / b		0.0342 / 0
S		1.019

7.4 Atomkoordinaten der Nicht-Wasserstoffatome und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter

Die Atomkoordinaten sind um den Faktor 10^4 vergrößert angegeben. Die isotropen äquivalenten Auslenkungsparameter (Einheit: $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) wurden aus den anisotropen Auslenkungsfaktoren berechnet (ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors).

Tabelle 7.4.1 Parameter zu Verbindung (1)

	x	y	z	U(eq)
W	3666.7(2)	6039.8(1)	9464.4(2)	22.4(1)
P	5557.3(11)	6200.1(3)	11581.7(11)	18.9(2)
Si(1)	6799.6(13)	5726.0(4)	14495.1(13)	29.2(3)
Si(2)	8438.4(12)	5747.4(4)	11720.6(13)	23.9(3)
O(1)	2350(4)	5431.9(12)	11569(4)	47.8(9)
O(2)	5260(4)	5237.8(11)	8561(4)	44.9(9)
O(3)	5302(4)	6670.2(12)	7667(4)	50.2(10)
O(4)	1682(4)	6763.8(12)	10339(5)	53.8(10)
O(5)	1309(4)	5870.3(15)	6740(5)	65.3(12)
C(1)	2795(5)	5655.0(15)	10797(5)	30.6(10)
C(2)	4730(5)	5535.5(14)	8899(5)	29.5(9)
C(3)	4705(5)	6442.5(15)	8276(5)	32.9(10)
C(4)	2426(5)	6508.8(15)	10019(5)	33.1(10)
C(5)	2160(5)	5928(2)	7743(5)	38.3(12)
C(6)	5388(4)	6643.0(13)	12757(4)	23.6(8)
C(7)	6397(4)	6696.5(13)	11962(4)	23.8(8)
C(8)	7374(6)	7010.2(15)	11531(6)	40.1(12)
O(6)	7868(36)	7000(8)	10516(16)	40(5)
O(7)	7414(9)	7348(2)	12405(8)	32(2)
C(9)	8276(11)	7696(3)	12081(11)	40(3)
C(10)	9790(13)	7636(5)	12641(15)	61(4)
O(6')	7722(58)	7025(16)	10203(31)	49(6)
O(7')	8135(16)	7192(4)	12841(13)	40(3)
C(9')	9348(20)	7469(6)	12761(20)	48(4)
C(10')	8833(21)	7868(6)	12052(19)	50(5)
C(11)	6695(4)	5780.9(12)	12440(4)	18.8(8)
C(12)	8275(5)	5934(2)	9802(5)	37.5(11)
C(13)	9822(5)	6073(2)	12835(6)	38.5(12)
C(14)	8950(5)	5183.7(15)	11752(6)	38.2(11)
C(15)	7937(6)	5271(2)	15168(6)	45.5(13)
C(16)	4969(5)	5618(2)	14858(6)	46.0(13)
C(17)	7540(6)	6201(2)	15514(5)	46.6(13)
C(18)	4538(4)	6850.6(13)	13697(4)	26.3(9)
C(19)	4914(2)	7246.3(7)	14259(2)	35.0(11)
C(20)	4089(2)	7445.6(7)	15150(2)	43.1(12)
C(21)	2875(2)	7251.1(7)	15470(2)	42.9(12)
C(22)	2488(2)	6857.3(7)	14899(2)	40.6(11)
C(23)	3314(2)	6658.0(7)	14009(2)	31.0(10)

Tabelle 7.4.2 Parameter zu Verbindung (2)

	x	y	z	U(eq)
W	2703.6(2)	1379.9(1)	2518.9(1)	24.0(1)
P	2150.3(10)	1970.7(5)	3846.1(6)	21.9(2)
Si(1)	3175.9(12)	1271.5(6)	5529.9(7)	28.6(2)
Si(2)	-65.2(12)	1607.6(6)	5059.0(8)	29.9(2)
Si(3)	4090.2(13)	3587.9(6)	4370.6(8)	34.3(3)
O(1)	5791(3)	1913(2)	2820(3)	65.1(11)
O(2)	3454(4)	-165(2)	3350(2)	50.5(9)
O(3)	-405(3)	881(2)	2247(3)	63.7(11)
O(4)	1966(4)	2950(2)	1740(2)	48.9(9)
O(5)	3386(4)	705(2)	817(2)	51.8(9)
O(6)	228(3)	3208.8(15)	3632(2)	34.8(7)
C(1)	4693(5)	1718(3)	2714(3)	38.1(10)
C(2)	3185(4)	392(2)	3063(3)	34.9(10)
C(3)	696(5)	1063(3)	2341(3)	40.5(11)
C(4)	2221(4)	2377(2)	2001(3)	33.4(9)
C(5)	3119(5)	955(2)	1439(3)	36.0(10)
C(6)	2677(4)	2913(2)	4129(3)	27.7(9)
C(7)	1382(4)	2849(2)	3847(3)	28.1(9)
C(8)	326(5)	4006(2)	3747(4)	52.6(14)
C(9)	-1069(6)	4319(3)	3540(4)	64(2)
C(10)	1711(4)	1398(2)	4716(2)	23.7(8)
C(11)	-1310(4)	1576(3)	4147(3)	41.4(11)
C(12)	-568(5)	884(3)	5795(3)	47.4(12)
C(13)	-161(5)	2530(2)	5560(3)	44.6(12)
C(14)	2912(5)	389(3)	6085(3)	48.0(13)
C(15)	4811(4)	1169(2)	5013(3)	36.2(10)
C(16)	3290(5)	2056(3)	6275(3)	46.0(12)
C(17)	5691(5)	3115(3)	4744(4)	51.6(14)
C(18)	3554(6)	4234(3)	5178(4)	59(2)
C(19)	4393(6)	4081(3)	3408(3)	58.1(15)

Tabelle 7.4.3 Parameter zu Verbindung (3)

	x	y	z	U(eq)
W	6688.1(2)	4999.5(1)	8734.0(2)	29.7(1)
Sn	7373.3(5)	5902.2(2)	4447.3(4)	28.6(1)
P	8327(2)	5829.2(9)	7851.1(12)	23.4(3)
Si(1)	8237(2)	7625.4(9)	8266(2)	33.0(4)
Si(2)	11283(2)	6669.8(10)	9119.4(15)	32.2(4)
O(1)	9330(6)	4691(3)	10927(4)	49.5(13)
O(2)	7682(7)	3580(3)	7420(5)	58.4(14)
O(3)	3924(6)	5253(3)	6606(4)	55(2)
O(4)	5747(6)	6429(3)	10050(4)	55.1(14)
O(5)	4767(7)	3884(4)	9850(5)	70(2)
O(6)	10387(4)	4951(3)	6756(3)	32.5(8)
C(1)	8388(7)	4807(3)	10125(5)	32(2)
C(2)	7319(8)	4096(4)	7891(5)	39(2)
C(3)	4928(7)	5172(4)	7361(6)	38(2)
C(4)	6079(7)	5919(5)	9558(5)	36.5(15)
C(5)	5458(8)	4292(4)	9439(6)	47(2)
C(6)	8266(6)	5849(3)	6296(4)	27.1(12)
C(7)	9349(6)	5434(3)	6931(5)	24.4(12)
C(8)	11215(7)	4518(3)	7730(6)	36.1(14)
C(9)	11693(10)	3780(4)	7273(7)	58(2)
C(10)	9193(6)	6667(3)	8707(5)	27.8(13)
C(11)	12111(7)	6666(4)	7841(6)	38.5(15)
C(12)	12019(8)	7537(4)	9986(7)	49(2)
C(13)	11922(7)	5830(4)	10092(6)	41.2(15)
C(14)	9055(9)	8132(4)	7185(6)	49(2)
C(15)	8450(9)	8218(4)	9610(7)	51(2)
C(16)	6222(8)	7495(4)	7663(6)	46(2)
C(17)	5534(7)	6726(4)	4012(6)	40.4(15)
C(18)	6118(8)	7541(4)	4268(7)	53(2)
C(19)	4428(8)	6556(5)	4744(7)	59(2)
C(20)	4704(9)	6641(6)	2753(7)	69(2)
C(21)	9264(7)	6261(4)	3778(5)	33.5(14)
C(22)	10043(7)	6931(4)	4499(6)	42(2)
C(23)	8723(8)	6504(4)	2512(6)	42(2)
C(24)	10357(8)	5599(4)	3860(6)	51(2)
C(25)	6671(8)	4716(4)	3919(6)	45(2)
C(26)	6418(10)	4642(5)	2605(6)	63(2)
C(27)	5236(11)	4529(5)	4251(8)	74(3)
C(28)	7857(12)	4138(5)	4515(8)	73(3)

Tabelle 7.4.4 Parameter zu Verbindung (4)

	x	y	z	U(eq)
Cr	2061.3(4)	6710.7(3)	3915.5(2)	29.3(1)
P	2409.3(6)	8119.4(5)	2634.9(3)	23.4(1)
N	1951(2)	7921(2)	1400.3(11)	31.2(4)
Si(1)	241.3(6)	11144.7(6)	2063.0(4)	31.5(1)
Si(2)	3961.9(7)	10208.5(6)	2678.6(4)	30.1(1)
O(1)	1827(2)	4637(2)	5447.3(13)	66.9(5)
O(2)	74(2)	5971(2)	2544.2(12)	58.0(5)
O(3)	-1031(2)	8983(2)	4713.5(12)	55.1(4)
O(4)	3731(2)	7713(2)	5334.9(13)	67.5(5)
O(5)	5237(2)	4532(2)	3116.9(13)	60.6(5)
C(1)	1895(3)	5435(2)	4877(2)	44.4(5)
C(2)	838(3)	6226(2)	3052(2)	38.1(5)
C(3)	127(3)	8132(2)	4396.8(14)	35.8(5)
C(4)	3144(3)	7318(2)	4789(2)	40.6(5)
C(5)	4040(3)	5339(2)	3427(2)	40.3(5)
C(6)	2051(2)	9904(2)	2764.6(13)	23.5(4)
C(7)	-556(3)	12840(2)	2670(2)	59.0(7)
C(8)	761(3)	11342(3)	735(2)	49.2(6)
C(9)	-1387(3)	10524(3)	2192(2)	48.8(6)
C(10)	3499(3)	11937(2)	3157(2)	50.2(6)
C(11)	5490(3)	8904(3)	3474(2)	51.5(6)
C(12)	4817(3)	10105(2)	1387(2)	39.4(5)
C(13)	3457(2)	7485(2)	1506.4(13)	28.0(4)
C(14)	4885(2)	6811(2)	851.8(14)	31.6(4)
C(15)	6412(3)	6229(2)	1212(2)	43.8(5)
C(16)	7732(3)	5551(3)	582(2)	60.3(7)
C(17)	7513(4)	5469(3)	-403(2)	62.2(7)
C(18)	6009(4)	6060(3)	-764(2)	54.1(7)
C(19)	4677(3)	6730(2)	-143.3(14)	39.6(5)

Tabelle 7.4.5 Parameter zu Verbindung (5)

	x	y	z	U(eq)
Cr	2781.7(3)	5607.6(4)	6655.0(3)	33.2(1)
P	2581.3(4)	2792.8(7)	4388.0(4)	30.1(2)
O(1)	4459(2)	6279(3)	6503(2)	83.9(9)
O(2)	3338(2)	6750(3)	8387.1(14)	80.6(9)
O(3)	1046(2)	4743(3)	6619(2)	71.1(8)
O(4)	2038(2)	8308(2)	6035.2(15)	60.5(6)
O(5)	3650(2)	3118(2)	7526.7(14)	57.5(6)
N(1)	2613.9(15)	3597(2)	5331.6(14)	32.6(5)
N(2)	1585.5(14)	2176(2)	4044.1(13)	33.1(5)
N(3)	3326.8(14)	1642(2)	4876.1(14)	33.1(5)
C(1)	3824(2)	6048(3)	6568(2)	50.7(8)
C(2)	3121(2)	6322(3)	7727(2)	51.2(8)
C(3)	1696(2)	5058(3)	6636(2)	43.2(7)
C(4)	2298(2)	7282(3)	6229(2)	44.5(7)
C(5)	3309(2)	4042(3)	7183(2)	38.7(7)
C(6)	2433(2)	4797(3)	5465(2)	29.3(6)
C(7)	3214(2)	470(3)	5317(2)	39.5(7)
C(8)	3271(2)	-775(3)	4867(2)	51.0(8)
C(9)	3837(2)	430(3)	6240(2)	52.6(8)
C(10)	4175(2)	1793(3)	4817(2)	40.2(7)
C(11)	4625(2)	3051(3)	5212(2)	59.9(10)
C(12)	4100(2)	1661(4)	3922(2)	54.7(9)
C(13)	1105(2)	2097(3)	3117(2)	39.1(7)
C(14)	1096(2)	3395(3)	2690(2)	61.1(10)
C(15)	1445(2)	999(3)	2747(2)	49.4(8)
C(16)	1126(2)	1697(3)	4557(2)	37.7(7)
C(17)	385(2)	2592(3)	4496(2)	48.3(8)
C(18)	811(2)	291(3)	4353(2)	49.6(8)
C(19)	2008(2)	5598(3)	4688(2)	31.5(6)
C(20)	1167(2)	6052(3)	4459(2)	38.7(7)
C(21)	769(2)	6815(3)	3744(2)	48.3(8)
C(22)	1221(2)	7146(3)	3270(2)	50.0(8)
C(23)	2062(2)	6743(3)	3504(2)	48.7(8)
C(24)	2457(2)	5958(3)	4210(2)	38.0(7)

Tabelle 7.4.6 Parameter zu Verbindung (6)

	x	y	z	U(eq)
Mo	1061(1)	1065(1)	4091(1)	30(1)
P	1023(1)	4496(1)	5750(1)	22(1)
N(1)	1144(1)	3219(2)	5214(1)	25(1)
N(2)	1394(1)	5540(2)	5481(1)	24(1)
N(3)	1349(1)	3957(2)	6596(1)	24(1)
O(1)	2175(1)	2208(2)	4112(2)	67(1)
O(2)	575(1)	1974(3)	2431(1)	65(1)
O(3)	1253(1)	-1499(2)	3451(1)	66(1)
O(4)	-94(1)	255(2)	4148(1)	59(1)
O(5)	1651(1)	-67(2)	5659(1)	69(1)
C(1)	1773(1)	1772(3)	4096(2)	41(1)
C(2)	743(1)	1674(3)	3035(2)	40(1)
C(3)	1184(1)	-545(3)	3677(2)	41(1)
C(4)	322(1)	529(3)	4129(2)	38(1)
C(5)	1423(1)	361(3)	5104(2)	39(1)
C(6)	890(1)	2824(2)	4550(1)	24(1)
C(7)	457(1)	3680(2)	4114(1)	32(1)
C(8)	1889(1)	5326(2)	5270(1)	28(1)
C(9)	1799(1)	5554(3)	4444(2)	41(1)
C(10)	2367(1)	6068(3)	5736(2)	43(1)
C(11)	1200(1)	6839(2)	5436(2)	31(1)
C(12)	1184(1)	7307(3)	6184(2)	48(1)
C(13)	662(1)	7004(3)	4841(2)	45(1)
C(14)	1021(1)	3547(3)	7073(2)	36(1)
C(15)	654(1)	2478(4)	6729(2)	69(1)
C(16)	721(2)	4615(4)	7293(2)	68(1)
C(17)	1935(1)	3774(3)	6895(1)	32(1)
C(18)	2092(1)	2437(3)	7062(2)	51(1)
C(19)	2176(1)	4550(3)	7581(2)	54(1)

Tabelle 7.4.7 Parameter zu Verbindung (7)

	x	y	z	U(eq)
W	2777.9(1)	7262.9(1)	1701.0(1)	17.4(1)
P(1)	6340.9(6)	10466.8(5)	2623.5(3)	23.0(1)
P(2)	3289.2(6)	5579.0(5)	2384.7(3)	18.1(1)
N(1)	7757(2)	10803.0(18)	2286.9(12)	30.0(4)
N(2)	6864(2)	10960.7(17)	3625.6(11)	27.3(4)
O(1)	2888(2)	8657(2)	3353.3(12)	58.2(6)
O(2)	-530.7(19)	6474(2)	1443.6(12)	50.6(5)
O(3)	2304(2)	9359.5(16)	819.4(12)	49.6(5)
O(4)	1756(2)	5700.8(17)	-33.7(10)	40.4(4)
O(5)	5840.0(17)	7904.7(15)	1422.2(9)	28.7(4)
C(1)	2951(3)	8195(2)	2765.4(15)	31.6(5)
C(2)	679(3)	6731(2)	1551.8(14)	29.9(5)
C(3)	2502(3)	8607(2)	1159.2(14)	28.9(5)
C(4)	2214(2)	6254(2)	603.4(13)	24.6(5)
C(5)	5057(2)	8014.2(19)	1890.0(13)	21.6(5)
C(6)	5226(3)	7144(3)	640.3(14)	37.7(6)
C(7)	6417(4)	7100(4)	307(2)	77.6(13)
C(8)	6060(2)	8823.5(19)	2645.8(12)	22.9(5)
C(9)	7658(3)	11378(2)	1579.0(16)	41.5(7)
C(10)	6423(4)	10648(3)	858.3(17)	61.2(9)
C(11)	7603(5)	12658(3)	1735(2)	66.8(10)
C(12)	9125(3)	10566(2)	2641.8(16)	36.0(6)
C(13)	10371(3)	11718(3)	2933(2)	56.2(8)
C(14)	9424(3)	9650(3)	2088.8(18)	46.9(7)
C(15)	7676(3)	10452(2)	4246.2(13)	29.7(5)
C(16)	9087(3)	11358(3)	4766.7(17)	47.9(7)
C(17)	6810(3)	9898(3)	4762.8(14)	40.6(6)
C(18)	6386(3)	11963(2)	3917.5(15)	34.8(6)
C(19)	6961(3)	13100(2)	3636.3(19)	46.2(7)
C(20)	4768(3)	11638(3)	3720.8(18)	45.1(7)
C(21)	5216(2)	5856.9(19)	2792.7(13)	23.1(5)
C(22)	5950(2)	6554(2)	3549.8(14)	28.9(5)
C(23)	7429(3)	6948(2)	3814.3(17)	39.0(6)
C(24)	8180(3)	6662(3)	3330.5(19)	47.4(7)

Tabelle 7.4.7 (Fortsetzung) Parameter zu Verbindung (7)

	x	y	z	U(eq)
C(25)	7479(3)	5950(3)	2589(2)	48.8(7)
C(26)	5997(3)	5553(2)	2313.4(16)	34.2(6)
C(27)	2621(2)	4074.6(19)	1780.2(12)	22.5(5)
C(28)	3309(3)	3210(2)	1930.4(14)	30.5(5)
C(29)	2724(3)	2067(2)	1482.3(16)	37.0(6)
C(30)	1431(3)	1778(2)	883.2(15)	36.0(6)
C(31)	728(3)	2614(2)	736.4(14)	33.0(6)
C(32)	1313(2)	3767(2)	1182.2(13)	27.0(5)
C(33)	2690(2)	5269.7(19)	3246.8(12)	21.9(5)
C(34)	3339(3)	4652(2)	3783.1(14)	30.4(5)
C(35)	2845(3)	4355(2)	4407.3(15)	37.4(6)
C(36)	1668(3)	4659(2)	4499.5(15)	37.6(6)
C(37)	1004(3)	5259(3)	3970.8(17)	43.0(7)
C(38)	1516(3)	5574(2)	3348.5(15)	33.7(6)

Tabelle 7.4.8 Parameter zu Verbindung (8)

	x	y	z	U(eq)
W(1)	12113.8(2)	2396.3(2)	4697.3(1)	22.3(1)
W(2)	11504.7(2)	-967.9(2)	1137.4(1)	25.2(1)
C1(1)	19696.0(12)	562.5(13)	3271.3(8)	46.0(4)
C1(2)	16616.1(14)	-3976.2(13)	3301.8(9)	49.6(4)
P	13727.8(11)	1813.3(10)	2290.8(5)	18.5(2)
O(1)	14970(4)	1581(4)	5294(2)	50.3(10)
O(2)	12757(5)	5320(4)	4462(2)	64.9(13)
O(3)	9149(4)	3554(4)	4257.8(19)	52.7(11)
O(4)	11666(4)	-618(4)	4766(3)	58.1(12)
O(5)	10265(4)	3042(5)	6167.2(19)	57.5(11)
O(6)	14030(4)	-3529(4)	902(2)	47.6(10)
O(7)	13171(6)	471(4)	-97(2)	74.3(15)
O(8)	8906(5)	1526(4)	1465(3)	71.0(14)
O(9)	9784(4)	-2497(4)	2315(2)	48.1(10)
O(10)	10056(6)	-2191(5)	100(3)	78.4(16)

Tabelle 7.4.8 (Fortsetzung) Parameter zu Verbindung (8)

	x	y	z	U(eq)
N(1)	12764(4)	1906(3)	3128.9(18)	18.8(7)
N(2)	12611(4)	1090(4)	1904.7(18)	19.2(7)
C(1)	13954(5)	1843(5)	5074(2)	31.5(10)
C(2)	12496(5)	4282(5)	4559(3)	37.8(11)
C(3)	10240(5)	3082(5)	4389(2)	32.7(10)
C(4)	11812(5)	453(5)	4757(3)	33.9(11)
C(5)	10950(5)	2815(5)	5652(3)	36.8(11)
C(6)	13119(5)	-2607(5)	982(2)	31.2(10)
C(7)	12563(6)	-19(5)	351(3)	42.5(12)
C(8)	9848(6)	660(5)	1342(3)	41.3(12)
C(9)	10430(5)	-1948(4)	1903(3)	30.0(10)
C(10)	10559(7)	-1722(5)	479(3)	49.3(15)
C(11)	13314(4)	1948(4)	3678(2)	16.9(8)
C(12)	12659(4)	-211(4)	1809(2)	21.0(8)
C(13)	14913(4)	1627(4)	3546.7(19)	19.1(8)
C(14)	15679(4)	2623(4)	3576(2)	28.8(10)
C(15)	17153(4)	2294(4)	3478(3)	32.5(11)
C(16)	17841(4)	987(4)	3371(2)	26.0(9)
C(17)	17110(4)	-32(4)	3345(2)	24.3(9)
C(18)	15636(4)	315(4)	3426(2)	22.9(9)
C(19)	13114(5)	3555(4)	1985(2)	24.0(9)
C(20)	11525(5)	4003(4)	2031(2)	28.4(10)
C(21)	11244(5)	4163(4)	1399(2)	28.3(10)
C(22)	12591(5)	3838(4)	899(2)	27.3(9)
C(23)	13689(5)	3485(4)	1229(2)	26.2(9)
C(24)	13745(6)	4504(5)	2358(3)	36.7(12)
C(25)	10466(5)	4271(5)	2678(3)	42.3(13)
C(26)	9815(5)	4655(5)	1204(3)	43.2(13)
C(27)	12627(6)	3989(6)	157(3)	43.3(13)
C(28)	15257(5)	3114(6)	938(3)	39.4(12)
C(29)	13654(4)	-1126(4)	2183(2)	23.3(9)
C(30)	13132(4)	-1672(4)	2801(2)	23.1(9)
C(31)	14036(5)	-2551(4)	3150(2)	26.5(9)
C(32)	15470(4)	-2899(4)	2863(2)	29.1(10)
C(33)	16005(5)	-2374(5)	2250(3)	35.7(11)
C(34)	15112(4)	-1481(4)	1909(2)	30.3(10)

Tabelle 7.4.9 Parameter zu Verbindung (9)

	x	y	z	U(eq)
Ge	6534.4(4)	4556.1(2)	3774.6(3)	21.8(1)
P	4357.5(9)	5682.8(4)	3684.6(7)	17.4(2)
Cl	5196.9(10)	3484.8(5)	2456.9(8)	31.6(2)
C(1)	5480(4)	6708(2)	3300(3)	26.1(7)
C(2)	5851(5)	6765(3)	1667(4)	51.7(11)
C(3)	4505(5)	7497(2)	3717(4)	44.4(9)
C(4)	7138(4)	6703(2)	4293(3)	29.8(7)
C(5)	2396(4)	5546(2)	2369(3)	23.8(6)
C(6)	1266(4)	6317(2)	2390(4)	45.5(9)
C(7)	1469(4)	4770(2)	2913(4)	33.5(7)
C(8)	2795(5)	5353(2)	780(3)	41.4(9)

Tabelle 7.4.10 Parameter zu Verbindung (10)

	x	y	z	U(eq)
Ge	4186.3(2)	6271.8(2)	4222.2(2)	21.8(1)
P(1)	5636.9(6)	5903.3(6)	5820.2(4)	21.1(2)
P(2)	1940.7(6)	6570.0(6)	4416.0(4)	24.2(2)
C(1)	5071(3)	6285(2)	6904.1(17)	29.8(6)
C(2)	6206(3)	6072(3)	7820.1(19)	44.4(7)
C(3)	3804(3)	5571(3)	6938.0(19)	37.6(6)
C(4)	7170(2)	6877(2)	5936.3(18)	29.4(6)
C(5)	6818(3)	8208(2)	5963(2)	40.2(7)
C(6)	7849(3)	6634(3)	5140(2)	36.9(6)
C(7)	992(2)	6032(2)	3186.2(18)	28.7(5)
C(9)	1052(3)	6846(3)	2351.9(18)	38.1(6)
C(8)	-474(3)	5696(3)	3162(2)	40.0(7)
C(10)	1892(2)	8251(2)	4307.2(17)	28.3(5)
C(11)	449(3)	8733(2)	4190(2)	40.0(7)
C(12)	2853(3)	8768(2)	5218(2)	40.6(7)

Tabelle 7.4.11 Parameter zu Verbindung (11)

	x	y	z	U(eq)
P	2367.5(14)	2960(2)	6600.8(6)	19.2(3)
Br(1)	6310.9(7)	3849.9(9)	6977.9(3)	46.1(2)
Br(2)	4881.2(7)	-531.4(8)	6650.7(3)	32.8(2)
O(1)	1674(4)	1644(5)	7091(2)	27.5(8)
O(2)	2370(4)	5206(4)	6742(2)	26.8(8)
O(3)	5679(4)	2680(6)	5391(2)	44.1(10)
C(1)	4504(6)	2314(7)	6449(2)	22.5(10)
C(2)	4435(6)	2536(7)	5653(2)	25.5(11)
C(3)	2664(5)	2518(6)	5290(2)	19.0(9)
C(4)	2176(6)	2345(7)	4575(2)	25.0(10)
C(5)	462(6)	2288(6)	4295(2)	27.0(11)
C(6)	-745(6)	2438(6)	4712(2)	20.9(10)
C(7)	-290(5)	2632(6)	5425(2)	19.0(9)
C(8)	1434(5)	2677(6)	5714(2)	14.7(9)

Tabelle 7.4.12 Parameter zu Verbindung (12)

	x	y	z	U(eq)
W	2242.8(2)	970.2(1)	4141.3(1)	17.7(1)
P	2946.5(11)	1523.4(5)	5793.9(9)	17.6(3)
N	1769(3)	2000(2)	6049(3)	18.5(8)
Si(1)	5024.3(13)	1258.9(7)	7872.1(10)	24.7(3)
Si(2)	1909.1(13)	1004.3(6)	7591.7(10)	24.6(3)
O(1)	1347(4)	265(2)	2072(3)	34.0(9)
O(2)	3004(4)	2178(2)	3088(3)	39.9(10)
O(3)	-673(3)	1456(2)	3929(3)	35.2(9)
O(4)	1764(4)	-207(2)	5388(3)	39.5(10)
O(5)	5052(3)	422(2)	4143(3)	34.5(9)
O(6)	6084(4)	2623(2)	5690(3)	44.5(11)
O(7)	5585(3)	1696(2)	5002(3)	29.8(8)
O(8)	4538(4)	3603(2)	6579(3)	34.9(9)
O(9)	3771(3)	3527.9(15)	4898(3)	29.0(8)
C(1)	1642(5)	530(2)	2824(4)	23.4(11)

Tabelle 7.4.12 (Fortsetzung) Parameter zu Verbindung (12)

	x	y	z	U(eq)
C(2)	2706(5)	1742(2)	3441(4)	24.2(11)
C(3)	365(5)	1283(2)	4009(4)	24.3(11)
C(4)	1901(4)	215(2)	4915(4)	22.0(11)
C(5)	4068(5)	625(2)	4174(4)	25.1(11)
C(6)	3390(4)	1074(2)	6975(4)	19.6(10)
C(7)	5270(6)	786(3)	9041(4)	36.9(14)
C(8)	6368(5)	1033(3)	7242(5)	46(2)
C(9)	5184(6)	2080(2)	8263(4)	37.5(14)
C(10)	2117(6)	294(3)	8380(5)	49(2)
C(11)	1803(5)	1680(2)	8402(4)	35.1(13)
C(12)	300(5)	895(3)	6673(4)	35.4(13)
C(13)	4059(4)	2173(2)	5762(3)	17.4(10)
C(14)	3431(5)	2693(2)	5890(3)	20.6(10)
C(15)	2104(4)	2571(2)	6075(3)	17.7(10)
C(16)	5355(5)	2189(2)	5492(4)	24.4(11)
C(17)	6841(5)	1678(3)	4719(4)	36.4(14)
C(18)	3989(5)	3320(2)	5846(4)	21.8(10)
C(19)	4328(6)	4125(2)	4792(4)	37.3(14)
C(20)	1180(5)	3046(2)	6264(3)	19.1(10)
C(21)	-159(5)	2938(2)	5950(4)	23.8(11)
C(22)	-1060(5)	3354(2)	6142(4)	30.1(12)
C(23)	-627(5)	3886(2)	6668(4)	33.8(13)
C(24)	702(5)	3995(2)	7010(4)	33.2(12)
C(25)	1600(5)	3584(2)	6811(4)	25.1(11)

Tabelle 7.4.13 Parameter zu Verbindung (13)

	x	y	z	U(eq)
W	3760.0(1)	2286.3(1)	286.9(1)	22.9(1)
P	2164.1(7)	2117.8(7)	946.4(4)	18.4(2)
Si(1)	1782.2(9)	4525.7(8)	1531.8(5)	24.9(2)
Si(2)	3178.5(9)	2651.3(9)	2465.3(4)	25.3(2)
O(1)	2977(3)	-156(3)	-280.3(16)	51.4(8)
O(2)	5589(3)	974(3)	1362.1(15)	50.7(8)
O(3)	4750(3)	4721(3)	766.3(16)	49.7(8)
O(4)	1777(3)	3439(3)	-783.8(13)	46.6(8)
O(5)	5636(3)	2360(3)	-642.5(17)	57.9(9)
O(6)	825(2)	2319(2)	508.2(11)	22.6(5)
C(1)	3239(3)	717(4)	-80.1(17)	31.5(8)
C(2)	4947(3)	1469(4)	980.9(18)	31.8(8)
C(3)	4375(3)	3841(3)	617.2(19)	31.3(8)
C(4)	2495(3)	3038(3)	-403.3(17)	30.0(8)
C(5)	4964(4)	2330(4)	-302.6(19)	35.8(8)
C(6)	-101(3)	1520(3)	622.2(15)	22.8(6)
C(7)	558(3)	496(3)	936.0(15)	22.8(7)
C(8)	1792(3)	656(3)	1122.1(15)	22.9(7)
C(9)	2534(4)	-258(3)	1341.7(18)	30.6(8)
C(10)	2025(4)	-1310(3)	1399(2)	39.0(9)
C(11)	786(4)	-1452(3)	1246.1(19)	36.3(9)
C(12)	57(4)	-561(3)	1004.8(18)	31.0(8)
C(13)	2103(3)	2931(3)	1675.3(15)	21.4(7)
C(14)	477(4)	4859(4)	1912(2)	36.8(9)
C(15)	1360(4)	4935(3)	662.9(18)	39.6(10)
C(16)	3068(4)	5455(3)	1884(2)	35.7(9)
C(17)	3197(5)	1142(4)	2725(2)	48.4(12)
C(18)	4748(3)	3086(4)	2447(2)	42.3(10)
C(19)	2625(4)	3471(4)	3107.6(17)	37.9(9)
C(20)	-954(3)	2105(3)	980.7(16)	22.6(7)
C(21)	-1713(3)	2938(3)	661(2)	36.2(9)
C(22)	-2473(4)	3530(4)	973(3)	48.3(11)
C(23)	-2509(4)	3299(4)	1605(3)	49.0(12)
C(24)	-1789(5)	2466(4)	1926(2)	48.0(12)
C(25)	-997(3)	1874(4)	1620.2(17)	31.5(8)

Hiermit erkläre ich an Eides Statt,
daß ich die vorliegende Diplomarbeit

**"Röntgenstrukturuntersuchungen an Koordinations-
und Molekülverbindungen der schwereren Hauptgruppenelemente"**

selbstständig verfaßt und alle
verwendeten Hilfsmittel angegeben habe.

Braunschweig, den 20. August 1996