

Die Vielseitigkeit tertiärer Phosphane als Liganden in der Koordinations- und Organometallchemie

Von Ronald Mason und Devon W. Meek^[*]

Tertiäre Phosphane bilden kinetisch stabile Komplexe mit formalen Oxidationsstufen des Metalls zwischen +IV und -I („elektronische Vielseitigkeit“). Außerdem lassen sich vielfältig substituierte Phosphane sowie mehrzählige, chelatbildende Phosphane und Multiphosphane synthetisieren („sterische Vielseitigkeit“). Das Studium von Komplexen mit derartigen Liganden ermöglicht u. a. Aussagen über die Metall-Phosphor-Bindung, über sterische Effekte der Phosphanliganden sowie über Reaktionen der koordinierten Phosphane.

1. Einleitung

Dank der von F. G. Mann^[1a] und J. Chatt^[1b] ausgearbeiteten Syntheseverfahren für tertiäre Phosphane ist heute eine große Zahl von Alkyl- und Arylphosphanen zugänglich. Chatt machte bei seinen Pionierarbeiten auf dem Gebiet der Organometall- und Metallhydridchemie von tertiären Phosphanen als Liganden ausgiebigen Gebrauch; sie dienten zur Stabilisierung von M—H-, M—C-, M—Olefin- und M—Acetylen-Bindungen^[1c]. Die eingehende Besprechung eines jeden der zahlreichen Übergangsmetall-Phosphan-Komplexe würde ein umfangreiches Buch erfordern; solche ausführlichen Berichte liegen vor^[2]. Ziel dieses Aufsatzes ist statt dessen eine kritische Diskussion von vier zur Zeit besonders interessierenden Themen aus der Chemie der Übergangsmetallkomplexe. Wir geben daher einen möglichst ausgewogenen Überblick nur über diejenigen experimentellen Beobachtungen, die zum Verständnis unserer Vorstellungen über die Natur der Metall-Phosphor-Bindung, über sterische Effekte in Phosphankomplexen, über spezielle Eigenschaften von Multiphosphanen und über Reaktionen koordinierter Phosphane erforderlich sind.

Übergangsmetall-Phosphan-Komplexe wurden in den letzten zwanzig Jahren in zunehmender Zahl und Vielfalt dargestellt und charakterisiert. Die elektronische Vielseitigkeit der Phosphanliganden im Vergleich zu neutralen N- und O-Do-

norliganden spiegelt sich in der Existenz kinetisch stabiler Komplexe mit formalen Oxidationsstufen des Metalls zwischen +IV und -I wider. Diese Besonderheit wird häufig darauf zurückgeführt, daß die Metall-Phosphor-Bindung σ - und π -Anteile enthält, deren Größe auf der Grundlage des Elektroneutralitätsprinzips abgeschätzt werden kann.

Die sterische Vielseitigkeit tertiärer Phosphane basiert auf der Möglichkeit, die Substituenten am Phosphor gezielt zu variieren und mehrzählige Phosphanliganden darzustellen. Durch beide Maßnahmen lassen sich spezielle stereochemische Verhältnisse und Elektronenkonfigurationen in Komplexen festlegen, so daß u. a. koordinativ ungesättigte, reaktive Verbindungen für homogenkatalysierte Reaktionen zugänglich sind. Ganz allgemein haben diese Untersuchungen dafür gesorgt, daß sterische Einflüsse auf die thermodynamischen und kinetischen Eigenschaften von Übergangsmetallkomplexen nach zwanzig Jahren fast völliger Ablenkung durch die Kristallfeld- und Ligandenfeld-Theorie elektronischer Effekte endlich richtig erkannt und zum Teil auf eine quantitative Grundlage gestellt wurden.

2. Die Metall-Phosphor-Bindung

Geht man allein von einfachen Symmetriebetrachtungen aus, so ergeben sich für die Metall-Phosphor-Bindung, ähnlich

Tabelle 1. Einige Metall-Phosphor-Bindungslängen in d⁸- und d¹⁰-Metallkomplexen.

Elektr. Konfiguration	Komplex	Angenäherte Symmetrie des Ligandenfeldes	Bindungslänge M—P [Å]	Lit.
d ⁸	[RhH(PF ₃)(PPh ₃) ₃]	trigonal-bipyramidal	Rh—P(PF ₃) 2.16(1)	[4]
	[RhH(PPh ₃) ₄]	pseudo-tetraedrisch	Rh—P(PPh ₃) 2.34(1)	[5]
	cis-[PtCl ₂ {Ph ₂ PCH ₂ CH ₂ P(CF ₃) ₂ }]	planar	Pt—P(P(CF ₃) ₂) 2.34 oder 2.39	[6]
			Pt—P(PPh ₂) 2.168(3) 2.244(2)	
d ¹⁰	[Pt(Pcy ₃) ₂] [a]	linear	2.231(4)	[7]
	[Pt(PPh ₃) ₃]	trigonal	2.23–2.25(1)	[8]
	[Pt(Alken)(Phosphan) ₂]	planar	2.28 (Mittelwert)	[9]
	[Pt(Alkin)(Phosphan) ₂]			
	[Pt(PF ₃) ₄]	tetraedrisch	2.230(10)	[10]
	[Pt{CH ₃ C(CH ₂ PPh ₂) ₃ }] [b]	etwas verzerrt tetraedrisch	2.286(8) (Mittelwert)	[11]

[a] cy = Cyclohexyl. [b] [Pt(triphos)₂]; vgl. (12).

[*] Prof. Dr. R. Mason
School of Molecular Sciences, University of Sussex
Brighton BN1 9QJ (England)
Prof. Dr. D. W. Meek
Department of Chemistry, The Ohio State University
Columbus, Ohio 43210 (USA)

wie für die Übergangsmetall-Olefin-Verknüpfung, sowohl σ - als auch π -Anteile. Wir wissen heute, daß sich die Metall-Ligand- π -Bindung in Olefinkomplexen am besten unter Berücksichtigung der Gesamtgeometrie des koordinierten Liganden und nicht einfach anhand der Länge der koordinativen Bin-

derung verstehen läßt^[13]. Die Argumente für $d\pi-d\pi$ -Bindungen in Metall-Phosphan-Komplexen sind jedoch überwiegend aus Gleichgewichtsbindungsängen abgeleitet; der Metall-Phosphor-Abstand erweist sich nämlich häufig als kleiner als die Summe der Kovalenzradien und als abhängig von der Natur der Substituenten. Tabelle 1 enthält einige Beispiele für unterschiedliche Koordinationsgeometrien und läßt den Einfluß der Symmetrie (d^{10} -Systeme) und der Substituenten am Phosphoratom (d^8 -Systeme) auf die M—P-Bindungsängen erkennen.

Die Länge einer Metall-Phosphor-Bindung sollte die Elektronenkonfiguration, die Oxidationsstufe und die Koordinationszahl des Metalls, die sterischen und elektronischen Eigenschaften der Substituenten am Phosphor sowie die Natur der übrigen Liganden in der Koordinationssphäre widerspiegeln. Die einzige systematische Untersuchung über die Abhängigkeit der Metall-Phosphor-Bindungsängen von der Elektronenkonfiguration kommt zum Ergebnis, daß der M—P-Abstand in den Komplexen $[MCl_4L_2]$ und $[MCl_3L_3]$ ($M=W, Re, Os, Ir, Pt$; $L=PMe_2Ph$)^[12a] sich um 0.05 Å je Elektron ändert, während die zugehörigen M—Cl-Bindungsängen nur um 0.01 Å variieren (Abb. 1)^[12b]. Dabei ist die für die d^5 -Konfi-

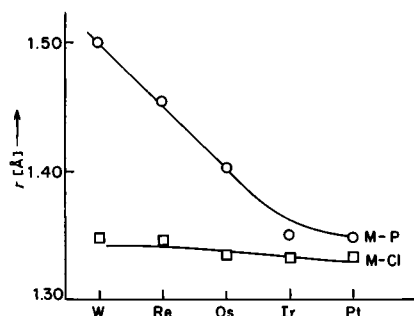


Abb. 1. Berechnete Kovalenzradien (r) von Metallen (—) in Komplexen vom Typ $[MCl_4L_2]$ und $[MCl_3L_3]$ ($L=PMe_2Ph$). Kreise geben die Differenzen zwischen den gemessenen Metall-Phosphor-Abständen und dem Kovalenzradius des Phosphors ($r_P=1.05$ Å) wieder; Quadrate kennzeichnen die Differenzen zwischen den gemessenen Metall-Chlor-Abständen und dem Kovalenzradius des Chlors ($r_{Cl}=0.99$ Å).

guration nachgewiesene Diskontinuität eindeutig auf die Besetzung von antibindenden Metall-Ligand-Niveaus zurückzuführen. Die experimentellen Daten ließen sich auf der Grundlage eines einfachen Modells maximaler Überlappung quantitativ interpretieren^[13]. Die wesentliche Aussage dieses Modells besteht im Nachweis, daß für die Phosphanliganden aufgrund der maximalen Überlappung größere s-Elektronenanteile des Metalls in ihren σ -Bindungen auszuschließen sind. Die Radialverteilung der 6s-Wellenfunktion der Metalle ändert sich stark mit der Elektronenkonfiguration; die aus den Metall-Phosphor- oder Metall-Chlor-Abständen berechneten Kovalenzradien der Metalle weichen von den gemessenen Werten um weniger als 0.01 Å ab.

Es überrascht nicht, daß bei Komplexen von Metallen der Oxidationsstufe +IV aus den Bindungsängen keine Hinweise auf Metall-Ligand- π -Wechselwirkungen abzuleiten sind. Dagegen wurden bei planaren Palladium(II)- und Platin(II)-Komplexen Bindungsängen zum Nachweis für π -Bindungseffekte herangezogen. Mather et al.^[14] zeigten, daß zwischen Pt—P-Bindungsängen und $^1J_{Pt-P}$ -Kopplungskonstanten eine gute Korrelation besteht und legten außerdem plausible Beweise dafür vor, daß die Kopplungskonstanten überwiegend vom Fermi-Kontaktterm und der s-Elektronenbindungsordnung

im Platin-Phosphor-Molekülorbital bestimmt werden. Ihre Ergebnisse^[14, 15] sind in Abbildung 2 zusammen mit einigen repräsentativen Daten für Platin(0)-Komplexe wiedergegeben, die selbstverständlich eine beträchtlich stärkere Metall-Ligand- π -Wechselwirkung aufweisen sollten.

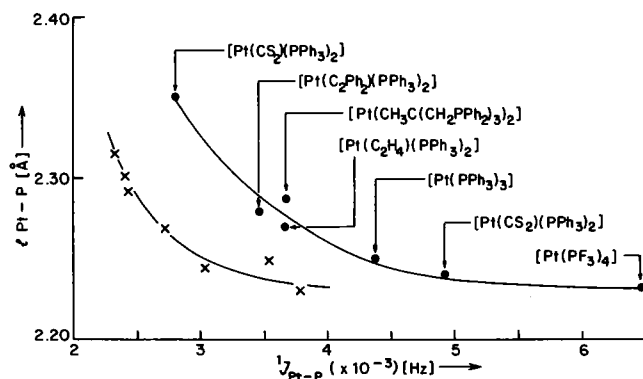


Abb. 2. Platin-Phosphor-Bindungsängen (l (Pt—P)) als Funktion der Kopplungskonstanten $^1J_{Pt-P}$. Die Kurve mit x entspricht *Pidcocks* ursprünglicher Beziehung auf der Grundlage von Platin(II)-Komplexen^[14], die Kurve mit • gibt unsere Daten von Platin(0)-Komplexen wieder.

Die Länge einer Bindung, l , läßt sich mit der σ - und π -Bindungsordnung in Beziehung setzen:

$$l_{M-P} = \sigma_M + \sigma_P - k\pi_{M-P} \quad (a)$$

Dabei bedeuten σ_M und σ_P die σ -Kovalenzradien des Metalls bzw. Phosphoratoms, k eine Konstante und π_{M-P} die Metall-Phosphor- π -Bindungsordnung. Coulson^[16] zeigte als erster, daß σ_M und σ_P Funktionen der formalen Hybridisierungszustände sind, und definierte den σ -Kovalenzradius als Abstand zwischen Kern und Zentrum der Elektronendichte:

$$\sigma = \frac{\int r(\Psi(\lambda))^2 d\tau}{\int (\Psi(\lambda))^2 d\tau} \quad (b)$$

mit

$$\Psi(\lambda) = s + \lambda p$$

σ -Kovalenzradien für Phosphor lassen sich unter Verwendung von Clementi-Raimondi-Wellenfunktionen^[17] auf diesem Wege recht einfach berechnen. Die formalen Hybridisierungszustände der n-Orbitale des koordinierten Phosphors in PF_3 - und PPh_3 -Komplexen kann man aus den Bindungswinkeln F—P—F bzw. C—P—C von 98 bzw. 105° abschätzen. Offensichtlich besitzt das einsame Elektronenpaar in PF_3 mehr s-Charakter als in PPh_3 , und der berechnete Abstand zwischen dem P-Kern und dem Zentrum der Elektronendichte ist bei PF_3 um 0.03 Å kürzer als bei PPh_3 . Dieser Unterschied reicht fast zur Erklärung der Differenz in den Metall-Phosphor-Bindungsängen von $[Pt(PF_3)_4]$ und $[Pt\{CH_3C(CH_2PPh_3)_2\}_2]$ aus, für die wir zunächst gleich große σ -Kovalenzradien des Platins annehmen können. Folglich lassen sich von der Bindungsverkürzung höchstens 0.03 Å auf $M_{d\pi}-P_{d\pi}$ -Mehrfachbindungen zurückführen.

In den Addukten $B_2H_4 \cdot 2PF_3$ ^[18] und $B_2H_4 \cdot 2PPh_3$ ^[19] betragen die B—P-Bindungsängen 1.85(3) bzw. 1.93(1) Å. In diesen Borkomplexen können π -Bindungseffekte keine Rolle spielen. Der Unterschied der beiden B—P-Abstände ist vergleich-

bar mit dem der Pt—P-Abstände und läßt sich durch σ -elektronische Effekte erklären.

In der Reihe $[\text{Pt}(\text{PR}_3)_2]$, $[\text{Pt}(\text{PR}_3)_3]$ und $[\text{Pt}(\text{PR}_3)_4]$ zeigen die Pt—P-Bindungslängen einen im wesentlichen gleichmäßigen Anstieg von $\approx 0.02 \text{ \AA}$ parallel zur Änderung des formalen σ -Hybridisierungszustandes des Metalls von sp über sp^2 nach sp^3 . Gleichung (b) für den σ -Kovalenzradius in Kombination mit den Basch-Gray-Wellenfunktionen^[20] sagt genau diese Differenz voraus, obwohl sich die Zahl potentieller π -Bindungorbitale innerhalb der Reihe ändert. Der viel größere Unterschied in den Rhodium(I)-Phosphor-Bindungslängen^[4,5] ist schwieriger widerspruchsfrei zu deuten, da $[\text{Rh}(\text{PF}_3)(\text{PPh}_3)_3]$ und $[\text{Rh}(\text{H}(\text{PPh}_3)_4)]$ sehr verschiedene σ -Elektronengerüste besitzen.

Außer im Fall der Fluorsubstitution am Phosphoratom reagiert die M—P($R^1R^2R^3$)-Bindungslänge nicht sehr empfindlich auf die Substituenten R^1 , R^2 und R^3 , sofern sie nicht sterisch sehr anspruchsvoll sind. So betragen die Pt—P-Abstände in *cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{PMe}_3)_2]$ und *cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2 \cdot \text{HgCl}_2]$ 2.248(9) bzw. 2.255(5) \AA ^[21,22] und in *cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{CO})(\text{PMe}_2\text{Ph})]$ und *cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)]$ 2.264(2) bzw. 2.282(2) \AA ^[23,24]. Allerdings haben solche Substituentenänderungen merkbare Auswirkungen auf die Reaktivität.

Der Einfluß der Änderung elektronischer Eigenschaften von Liganden in *cis*- oder *trans*-Stellung auf die Länge der Metall-Phosphor-Bindung ist für Platin(II)-Komplexe ebenfalls gut untersucht. Die Pt^{II}—Cl-Bindungslänge wurde in großem Umfang als Maßstab zur Bestimmung der relativen *trans*-Effekte koordinierter Liganden verwendet^[25,26]. Tertiäre Phosphane sind hinsichtlich ihres *trans*-Effekts vergleichbar mit dem Hydrid-Ion und σ -gebundenen Kohlenstoffliganden, wobei in Abwesenheit von Metall-Ligand- π -Bindungseffekten eine einfache Beziehung zwischen der Elektronegativität und dem *trans*-Einfluß der Liganden besteht^[25]. In analoger Weise läßt sich aus einer systematischen Zusammenstellung von Bindungslängen in Platin(II)-Komplexen^[27] ableiten, daß die Platin-Phosphor-Bindungslänge in erster Näherung durch die σ -Donoreigenschaften des *trans*-Liganden bestimmt wird, wobei der Mittelwert von 2.22 \AA (*trans* zu Cl) über 2.29 \AA (*trans* zu C) und 2.30 \AA (*trans* zu P) bis zu 2.33 \AA (*trans* zu Ge) reicht. Der Bereich ist – was nicht überrascht – für die gleiche Serie von Liganden nur halb so groß wie der Bereich für Pt^{II}—Cl-Bindungslängen. Dieses Ergebnis läßt sich aus einfachen Elektronegativitätsbetrachtungen und aus einer MO-Behandlung des X—Pt—Y-Fragments ableiten. Die MO-Beschreibung basiert auf der Annahme, daß der *trans*-Effekt auf Liganden am größten ist, wenn sie maximale Überlappung mit den $p\sigma$ -Elektronen des Metalls erreichen.

Der Einfluß wechselnder Liganden in *cis*-Stellung auf die Länge von Metall-Phosphor-Bindungen ist schwieriger zu beschreiben; er ist sicher kleiner als der *trans*-Effekt. Ein eindeutiger Nachweis des *cis*-Einflusses ergibt sich aus den Bindungslängen in $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ ^[28,29] und $[\text{RhCl}(\text{C}_2\text{F}_4)(\text{PPh}_3)_2]$ ^[28]. Die Rh—Cl-Abstände sind mit 2.382(5) bzw. 2.375(8) \AA innerhalb der experimentellen Fehlergrenze gleich, während die Rh—P-Bindungslängen (*trans* zu P) im Mittel 2.328(4) bzw. 2.372(8) \AA betragen. Ein ähnliches Bild ergibt sich aus der Untersuchung von Manojlović-Muir und Muir^[27]: Die Pt^{II}—P-Bindungslängen *cis* zu ($\sigma + \pi$)-Donoren (z. B. Cl^-) in Komplexen des Typs *cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{PR}_3)_2\text{L}]$ liegen im Mittel bei 2.215(4) \AA . Wenn L eine schwache Lewis-Säure (Carben, Isocyanid) ist, nimmt die Bindungslänge auf 2.242(2) \AA zu, während für mäßi-

ge π -Acceptoren ($\text{L} = \text{CO}$) ein mittlerer Abstand von 2.272(8) \AA gefunden wird. Die Pt^{II}—Cl-Bindungslängen variieren in entgegengesetztem Sinn um bis zu 0.04 \AA , so daß nach Muir und Muir^[27] sterische Effekte ausgeschlossen werden können.

In diesem Zusammenhang interessiert, ob der *cis*-Einfluß, wie früher vorgeschlagen^[28], als Maß für das π -acide Verhalten tertiärer Phosphane anzusehen ist. Neuere Kernresonanz-Befunde^[30,31] zeigen, daß die σ -Bindung zwischen Alkenen oder Alkinen und Platin(II) einen erheblichen s-Anteil besitzt; zur Erklärung der beobachteten Trends könnte die Konkurrenz mit einem ähnlich anspruchsvollen Phosphan, nicht aber mit dem Chloridliganden ausreichen. Quantitative Aussagen sind allerdings zur Zeit noch nicht möglich.

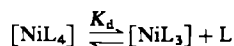
Zusammenfassend ist festzustellen, daß die elektronische Vielseitigkeit der Phosphanliganden unserer Meinung nach überwiegend auf einem σ -Elektronen-Effekt beruht und daß sich aus den Metall-Ligand-Bindungslängen kaum Hinweise auf π -Bindungseffekte ergeben. Das Elektroneutralitätsprinzip ist erfüllt, wenn niederwertige Metall-Ionen das relativ kleine s-Orbital des Phosphoratoms nutzen und auf höherwertige Metall-Ionen unter Verwendung der radial stärker ausgedehnten Phosphor-3p-Orbitale über das σ -Gerüst eine größere Ladung übertragen wird. Diese Deutung steht in Einklang mit der Korrelation zwischen Bindungslängen und Kopplungskonstanten (Abb. 2); für eine gegebene Bindungslänge ist nämlich der $^1J_{\text{Pt-P}}$ -Wert für Platin(0)-Komplexe größer als für Platin(II)-Komplexe. Die Unterschiede im s-p-Charakter sind beträchtlich, wenn Liganden mit verschiedenen Substituenten an ein gegebenes Metall koordiniert werden; z. B. zeigen ESR-Untersuchungen an $[\text{CoL}(\text{TTP})]$ ($\text{TTP} = \text{Tetraphenylporphyrin}$)^[32], daß der s-Charakter von 68 % für $\text{L} = \text{PF}_3$ über 51 % für $\text{L} = \text{P}(\text{OMe})_3$ auf 36, 28 bzw. 27 % für $\text{L} = \text{PMe}_3$, PMe_2Ph bzw. PEt_3 abnimmt. Diese erfreulich vollständige Komplexreihe würde sich für kristallographische Untersuchungen und für die Korrelation von Metall-Ligand-Bindungslängen mit unabhängig bestimmten Parametern der Elektronenverteilung besonders eignen.

3. Sterische Effekte von Phosphanliganden in Übergangsmetallkomplexen

Die Unterscheidung zwischen elektronischen und sterischen Effekten von Liganden ist oft nicht mehr als eine semantische. Im hier betrachteten Zusammenhang bedeutet ein Anstieg im Raumbedarf der Substituenten eine Vergrößerung des Winkels zwischen den Gruppen und damit formal eine Erhöhung des p-Charakters im einsamen Elektronenpaar des Phosphors. Eine Zunahme der Metall-Phosphor-Bindungslänge wird die Folge sein, ein Effekt, der seine Ursache eher in sekundären (nicht-bindenden) als in primären Valenzwechselwirkungen haben könnte. Nur selten wurden diese komplementären Einflüsse separiert.

Ein naheliegender Ausgangspunkt für unsere Diskussion ist die Gruppe von Phosphankomplexen der d^{10} -Systeme Ni^0 , Pd^0 und Pt^0 . Musco et al.^[33] zeigten, daß die Koordinationszahl nullwertiger Palladiumkomplexe 2, 3 oder 4 betragen kann, wobei sich die relative Bildungstendenz für koordinativ ungesättigte Spezies wie folgt abstuft: $\text{PMe}_3 \approx \text{PMe}_2\text{Ph} \approx \text{PMePh}_2 < \text{PPh}_3 \approx \text{PEt}_3 \approx \text{P}(n\text{-Bu})_3 < \text{P}(\text{Benzyl})_3 < \text{P}(i\text{-Pr})_3 < \text{P}(\text{Cyclohexyl})_3 \approx \text{P}(t\text{-Bu})_2\text{Ph}$. Diese Folge läßt sich offen-

sichtlich nicht gut zur Änderung der Basizität, sondern eher zu den sterischen Erfordernissen der tertiären Phosphane in Beziehung setzen. Ein sehr ähnliches Bild ergab sich aus den Untersuchungen von Tolman^[34] an Nickel(0)-Verbindungen. Für die Gleichgewichte



nimmt K_d Werte von $<10^{-9}$ für PMe_3 bei 70°C , $1,2 \cdot 10^{-2}$ für PEt_3 , $5 \cdot 10^{-2}$ für PMePh_2 und >10 für PPh_3 an. Diese wichtigen Untersuchungen ergänzten einen früheren Versuch, die sterischen Ansprüche von Liganden mit Hilfe ihrer „Kegelwinkel“ exakt zu beschreiben. Unter Kegelwinkel versteht man den Winkel an der Spitze eines zylindrisch-symmetrischen Kegels, dessen Scheitelpunkt $2,3 \text{ \AA}$ vom Phosphoratom entfernt liegt und der die äußersten Atome des Liganden im Sinne von van-der-Waals-Kontakten umhüllt. Die nur relativ ungenau an Molekülmodellen ermittelten Kegelwinkel steigen von 118° (PMe_3) auf 132 , 136 bzw. 145° für PEt_3 , PMePh_2 bzw. PPh_3 ^[35]. Wir werden auf dieses Konzept später noch zurückkommen. Immerhin bestehen, nimmt man Untersuchungen der Dissoziation von Kupfer(I)-^[36] und Cobalt(I)-Komplexen^[37] hinzu, kaum noch Zweifel darüber, daß die Ligandengröße unabhängig von der Art der Messung ein dominierender Faktor für die Festlegung der Koordinationszahl in Lösung sowie der Bindungsmöglichkeiten und der Reaktivität koordinativ ungesättigter Spezies ist. Ein überzeugendes Beispiel für den Einfluß der Ligandengröße auf die Reaktivität ist der Nachweis von Otsuka et al.^[38], daß im Gegensatz zum Komplex $[\text{Pd}\{\text{P}(t\text{-Bu})_2\text{Ph}\}_2]$, der bereitwillig das Sauerstoff-Addukt $[\text{PdL}_2\text{O}_2]$ bildet, die etwas stärker abgeschirmte Verbindung $[\text{Pd}\{\text{P}(t\text{-Bu})_3\}_2]$ mit 14-Elektronen-Schale stabil ist.

Zwei weitere Anmerkungen erscheinen notwendig. Die Längen der Platin-Phosphor-Bindungen in $\text{Pt}(\text{Pcy}_3)_2$ ^[61] und *trans*- $[\text{PtH}_2(\text{Pcy}_3)_2]$ ^[39] sind mit $2,231(4)$ bzw. $2,25(1) \text{ \AA}$ nicht sehr verschieden (cy=Cyclohexyl). Da der *trans*-Einfluß von Hydrid-Ion und Phosphanliganden allgemein sehr ähnlich ist, dürften sterische Effekte im Dihydridokomplex vernachlässigbar sein. Dagegen steigt die Pt—P-Bindungslänge in *trans*- $[\text{PtI}_2(\text{Pcy}_3)_2]$ ^[40] auf $2,371(2) \text{ \AA}$ gegenüber $2,315(4) \text{ \AA}$ in *trans*- $[\text{PtBr}_2(\text{PEt}_3)_2]$ ^[41] an. Dies kann als guter Hinweis dafür gelten, daß *cis*-Wechselwirkungen eine Bindung um etwa $0,05 \text{ \AA}$ verlängern können. Wir müssen allerdings den Vorbehalt machen, daß die beiden Halogenid-Ionen sowohl elektronisch als auch sterisch etwas unterschiedliche Ansprüche an das Metallzentrum stellen. Eine sehr viel wichtigere Anmerkung gilt der Beobachtung, daß in vielen niederwertigen Elektronenmangel-Komplexen nicht-primäre Valenzwechselwirkungen zwischen den C—H-Bindungen und dem Metall auftreten^[29]. So sind zwei *ortho*-Wasserstoffatome in $[\text{Pd}\{\text{P}(t\text{-Bu})_2\text{Ph}\}_2]$ ^[42] nur etwa $2,7 \text{ \AA}$ vom Metall entfernt und liegen zusammen mit den beiden Phosphoratom und dem Metall in einer Ebene; diese Anordnung bleibt auch in Lösung erhalten. Solche Metall-Wasserstoff-Wechselwirkungen sind offensichtlich eine notwendige, wenn nicht gar hinreichende Voraussetzung für leichte intramolekulare oxidative Additionen^[43] und werden in Abschnitt 5 weiter behandelt.

Die sterischen Erfordernisse koordinierter Phosphane reichen möglicherweise nicht für die Realisierung niedriger Koordinationszahlen aus, wohl aber für Abweichungen von

einer erwarteten Koordinationsgeometrie. Tris(triphenylphosphan)rhodium(I)-chlorid ist hinsichtlich seiner katalytischen Eigenschaften^[44] und strukturellen Dimorphie^[29] ein wichtiger Komplex. Die Dimorphie erlaubt eine detaillierte Untersuchung der Ligandenkonformation und der Koordinationsgeometrie. Die roten Kristalle des α -Isomers werden erhalten, wenn man eine Lösung von Triphenylphosphan in Ethanol zu einer ethanolischen Lösung von Rhodiumtrichlorid gibt; die orangefarbenen Kristalle des β -Isomers entstehen, wenn man eine konzentrierte Lösung von Triphenylphosphan in Ethanol vorlegt und sehr langsam mit der Rhodiumtrichloridlösung versetzt. Die Molekülgeometrie der beiden Isomere ist in Abbildung 3 als Projektion der Atomlagen auf die mittleren Koordinationsebenen wiedergegeben. Während die Metall-Ligand-Bindungslängen in beiden Formen sehr ähnlich sind (Standardabweichungen im Mittel $0,005 \text{ \AA}$), unterscheiden sich die Abweichungen von der planaren Koordinationsgeometrie um das Metallatom beträchtlich. Die „*trans*“-Bindungswinkel Cl—Rh—P betragen $156,2(2)^\circ$ (α -Isomer) und $166,7(2)^\circ$ (β -Isomer), die „*trans*“-Bindungswinkel P—Rh—P $152,8(1)$ bzw. $159,1(2)^\circ$. Die Abweichungen der koordinierten Atome von der mittleren Koordinationsebene in Richtung auf die Tetraederstruktur wurden zu $0,43 \text{ \AA}$ für die α - und $0,28 \text{ \AA}$ für die β -Form bestimmt. Im Gegensatz dazu ergibt die Strukturanalyse von $[\text{RhCl}(\text{ttp})]$ ^[45] ein beinahe planares System mit einer Abweichung von $0,08 \text{ \AA}$ von der mittleren Ebene und Metall-Phosphor-Abständen, die systematisch um $0,02 \text{ \AA}$ kürzer sind als in $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$.

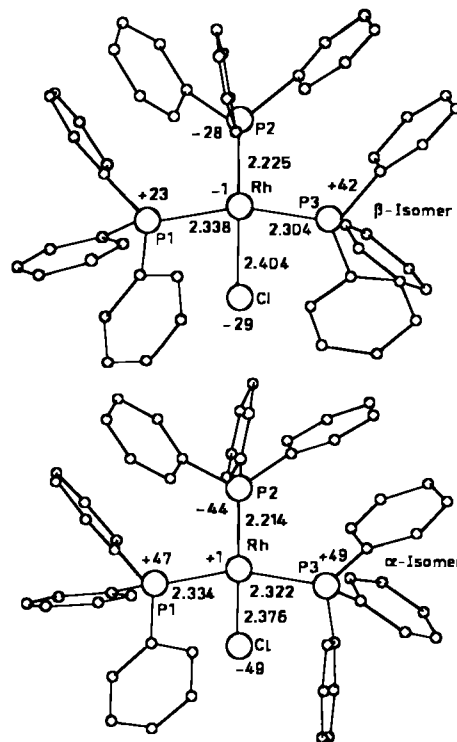


Abb. 3. Atomanordnung, Metall-Ligand-Bindungslängen [\AA] und Abweichungen von der mittleren Koordinationsebene [10^3 \AA] in den beiden Isomeren von $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$. Oben: β -Isomer, orangefarbene Kristalle, metastabil; unten: α -Isomer, rote Kristalle, stabil.

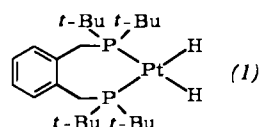
Das orangefarbene β -Isomer ist metastabil gegenüber der α -Form und wandelt sich beim Erhitzen unter Rückfluß rasch um. Das stabile α -Isomer enthält die Phenylsubstituenten in einer dichter gepackten Anordnung. Eine Reihe nicht aneinan-

der gebundener Atome kommen sich sehr nahe: Diese H...H-, C...H- und C...C-Abstände betragen im Mittel 2,2, 2,6 bzw. 2,9 Å. Kurze intramolekulare nichtbindende C...H-Kontakte zwischen Phenylsubstituenten treten in der metastabilen β -Form nicht auf – ein wichtiges Resultat im Hinblick auf ihre Bedeutung für die Stabilisierung der Konformation vieler organischer Moleküle^[46]. Die umhüllenden Flächen der Triphenylphosphan-Liganden weichen von der Kegelsymmetrie ab; die Anisotropie der Kegelwinkel beträgt oft mehr als 10°. Substituenten können eine Vielzahl von Konformationen annehmen, die sich in ihrer Energie nur geringfügig unterscheiden, wenn konzertierte, kooperative Bewegungen der Gruppen möglich sind.

Die Strukturen von α - und β -[RhCl(PPh₃)₃] im Grundzustand liefern keine naheliegende Erklärung für die leichte Dissoziation^[44,47] in Lösung zu [RhCl(PPh₃)₂]. Die relativ schwachen, chemisch äquivalenten Rhodium-Phosphor-Bindungen und die Bindungswinkel im stabilen α -Isomer erlauben die plausible Annahme einer trigonal-planaren Struktur für [RhCl(PPh₃)₂]. Als Alternative ist die Bildung einer trigonal-bipyramidalen Anordnung möglich, in der zwei *ortho*-Wasserstoffatome die axialen Positionen einnehmen. Eine quasi-18-Elektronen-Konfiguration für das Rhodiumatom wäre die Folge (siehe Abschnitt 5). Allerdings gibt es weder für diese Annahme^[29] noch für die alternative Betrachtung einer Phenylgruppe als 2-Elektronen-Donor direkte Beweise^[47].

Für den sterischen Einfluß von Phosphanliganden auf die gegenseitige Umwandlung von planaren und tetraedrischen Komplexen gibt es viele Beispiele^[35,48]. Von größerem Interesse ist wahrscheinlich der Nachweis, daß die *cis-trans*-Isomerisierung planarer Palladium(II)- und Platin(II)-Komplexe vom Raumbedarf der koordinierten tertiären Phosphane, Arsane und Stibane abhängt^[49]. Diesen Einfluß nutzten Shaw et al. zu eleganten Synthesen von Komplexen makrocyclischer tertiärer Bisphosphane^[50]. Langkettige α,ω -Bisphosphane des Typs (t-Bu)₂P(CH₂)_nP(t-Bu)₂ (n=9, 10 oder 12) bilden mit Platinmetallen makrocyclische Ein-, Zwei- oder Dreikernkomplexe, deren Existenz sich auf der Basis günstiger interner Entropie- und Konformationseffekte deuten läßt. Die Strukturen^[51] dieser Komplexe lassen den spannungsfreien Zustand der Makrocyclen erkennen; die zentralen Oligomethylenketten haben die gleiche Konformation wie in linearen Alkanen und langkettigen Fettsäuren.

Eine interessante Variation des Themas sterischer Determinierung lieferte Verbindung (1), das erste *cis*-Dihydrid des Platins(II)^[52]. Der siebengliedrige Chelatring läßt zwar eine ausreichende Separierung der *tert*-Butylgruppen zu, seine Starrheit hindert das Bisphosphan allerdings, als Brückenligand zwischen zwei Metallatomen zu wirken.



Außer für die Festlegung von Koordinationszahlen und Symmetrien fanden manche tertiären Phosphane oder ihre Derivate Verwendung für die Stabilisierung ungewöhnlicher Oxidationsstufen von Metallen. So wurden Synthese und Strukturen zweier planarer Iridium(II)-Komplexe, *trans*-[Ir{(t-Bu)₂PC₆H₄O}₂]₂ und *trans*-[Ir{(t-Bu)₂PC₆H₃(OMe)O₂}]₂ beschrieben^[53]. Zugänglich sind auch paramagnetische Rho-

dium(II)-Komplexe des Typs [RhCl₂L₂] [L=Pcy₃, P(O-Tolyl)₃]^[54]; allerdings führt die Reaktion von Rhodiumtrichlorid mit weniger sperrigen Phosphanen zu konventionellen RhCl₃L₃-Verbindungen^[55].

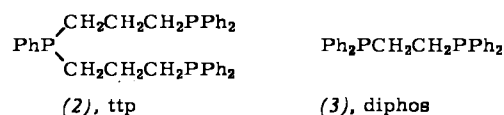
4. Metallkomplexe von Multiphosphanliganden

Wie oben ausgeführt, sind tertiäre Phosphane offenbar besonders geeignete Liganden, um Übergangsmetallkomplexen eine breite Skala von Eigenschaften zu verleihen, weil die sterischen und elektronischen Einflüsse der Liganden durch Austausch der Substituenten am Phosphor relativ leicht variiert werden können. Diese Vorteile der Phosphanliganden lassen sich durch Verwendung geeignet ausgewählter chelatierender Multiphosphane vergrößern. Während der letzten zwölf Jahre wurden bedeutende Fortschritte bei der Synthese vielzähliger Liganden erzielt. Während bei der Kombination von Stickstoff-, Sauerstoff- und Schwefeldonoren der „Template-Effekt“^[56] ausgenutzt wurde, dienten zur Synthese von Multiphosphanliganden bis jetzt konventionelle organische Methoden, z.B. Reaktionen unter Verwendung von Grignard-Verbindungen oder Alkalimetallphosphiden^[57] sowie die Addition von P—H-Bindungen an die Doppelbindung von Vinylphosphanen^[58–60]. Die Arbeitsgruppen von Meek^[61], Saccoccini^[62] und Venanzi^[63] haben vor allem eine große Zahl von „Dreibein-ähnlichen“, potentiell vierzähligen Liganden des Typs



untersucht (bei den verbindenden Ketten handelt es sich gewöhnlich um *o*-Phenylen, Ethylen oder Trimethylen; mindestens eins der Donoratome A, B, C und D ist Phosphor).

Aus vielen Untersuchungen geht hervor, daß Struktur, Stabilität und magnetische Eigenschaften der Übergangsmetallkomplexe solcher Chelatliganden empfindliche Funktionen von elektronischen wie sterischen Effekten sind^[64]. Verglichen mit einem einzähligen Phosphan ist ein Multiphosphanligand imstande, 1. die Koordinationszahl, Stöchiometrie und Stereochemie des resultierenden Komplexes besser zu steuern, 2. die Basizität (oder Nucleophilie) am Metall zu erhöhen und



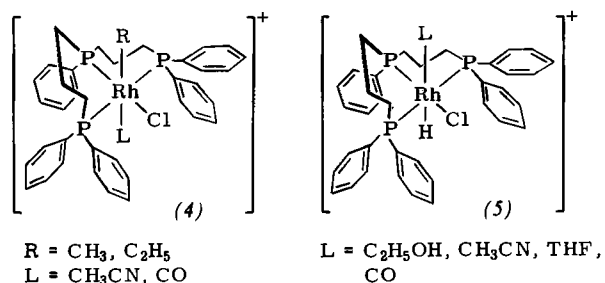
3. in Form von Metall-Phosphor- und Phosphor-Phosphor-Kopplungskonstanten detaillierte Struktur- und Bindungsinformationen zu liefern. So sorgen z.B. die Trimethylenketten im Trisphosphan (2) (ttp) für einen idealen „Chelatgriff“ gegenüber den größeren Übergangsmetall-Ionen. Die Winkel P—Rh—P in den Chelatringen der drei Komplexe [RhCl(tp)]^[45], [RhCl(NO)(ttp)]^[45] und [RhCl(N₂Ph)(ttp)]^[65] betragen 90 ± 1° im Gegensatz zu den kleineren P—M—P-Winkeln von 82 ± 1° für Rh^I, Ir^I- und Pt^{II}-Komplexe des Liganden (3) (diphos)^[66,67]. Die Bindungswinkel P—Rh—P von 90° erlauben maximale Überlappung der Phosphor- und

Rhodiumorbitale; dies trägt zweifellos zur planaren Struktur (siehe Abschnitt 3), Dissoziationsstabilität und Basizität von $[\text{RhCl}(\text{ttp})]$ im Vergleich zum stöchiometrisch analogen Komplex $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ ^[68] bei. Die fünffach koordinierten Kationen $[\text{RhCl}(\text{NO})(\text{ttp})]^+$ und $[\text{RhCl}(\text{N}_2\text{Ph})(\text{ttp})]^+$ sind quadratisch-pyramidal; als besonders aufschlußreiche und wichtige Strukturmerkmale sind zu nennen: 1. die Anordnung des $\text{RhCl}(\text{ttp})$ -Fragments in der Basisebene, 2. die Ähnlichkeit dieser Anordnung mit der Anordnung in der Ausgangsverbindung $[\text{RhCl}(\text{ttp})]$ und 3. nichtlineare $\text{M}-\text{N}-\text{O}$ - bzw. $\text{M}-\text{N}-\text{N}$ -Gruppierungen mit Winkeln von $131(1)^\circ$ bzw. $125(1)^\circ$ ^[45].

Die Strukturen dieser Kationen zeigen, daß $[\text{RhCl}(\text{ttp})]$ einer einseitigen oxidativen Addition unterzogen wurde, in deren Verlauf die Gruppen NO^+ bzw. N_2Ph^+ in die Liganden NO^- bzw. N_2Ph^- umgewandelt werden. Diese Deutung wird auch durch das ^{31}P -NMR-Spektrum gestützt (siehe unten). Von Komplexen mit äquivalenten einzähnigen Liganden sind vergleichbare Reaktionen nicht bekannt.

Chemische Untersuchungen zeigen außerdem, daß das Rhodiumatom im $[\text{RhCl}(\text{ttp})]$ ziemlich basisch (nucleophil) ist. Das Metallzentrum fungiert bereitwillig als Lewis-Base sowohl gegenüber neutralen Säuren (z. B. SO_2 , BF_3 , CO , O_2 , X_2 , HX , CH_3X und TCNE) als auch gegenüber kationischen Säuren (z. B. CH_3^+ , CH_3CO^+ , C_2H_5^+ und H^+) und bildet dabei stabile, fünffach koordinierte Komplexe des Typs $[\text{RhCl}(\text{ttp})\cdot\text{A}]$ bzw. $[\text{RhCl}(\text{ttp})\cdot\text{A}]^+$ ^[45, 69]. Der Trisphosphan-Chelatligand (2) (ttp) erhöht die Basizität des Metallzentrums so stark, daß $[\text{RhCl}(\text{ttp})]$ in seinen Reaktionen den Phosphankomplexen des Iridiums(I), z. B. $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ und $[\text{IrCl}(\text{PPh}_3)_3]$, ähnlicher ist als anderen Rhodium-Arylphosphan-Komplexen^[70].

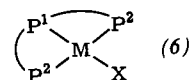
Obwohl die kationischen Komplexe $[\text{RhCl}(\text{CH}_3)(\text{ttp})]^+$ und $[\text{RhClH}(\text{ttp})]^+$ formal analog sind, zeigen sie in ihrer Tendenz, einen sechsten Liganden (z. B. CO , CH_3CN oder $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) zu Kationen vom Typ (4) bzw. (5) zu binden, überraschende Unterschiede^[69]. Das Kation $[\text{RhCl}(\text{CH}_3)(\text{ttp})]^+$ bildet keine Addukte mit Molekülen wie DMSO , SO_2 oder $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, während das analoge Kation mit H statt CH_3 nur als sechsfach koordinierter Komplex des Typs $[\text{RhClH}(\text{ttp})]^+$ (5) stabil ist. Beide Ausgangskationen addieren Kohlenmonoxid oder Acetonitril unter Bildung isolierbarer sechsfach koordinierter Komplexe; allerdings ist die relative Tendenz zur Bindung von CH_3CN oder CO für $[\text{RhClH}(\text{ttp})]^+$ viel größer. Der deutliche Unterschied in den chemischen Eigenschaften dürfte seine Ursache in unterschiedlichen Strukturen der beiden Komplexe haben [vgl. (4) und (5)].



Röntgen-Strukturuntersuchungen an $[\text{RhCl}(\text{NO})(\text{ttp})]^+$ und $[\text{RhCl}(\text{N}_2\text{Ph})(\text{ttp})]^+$ zeigen, daß eine Phenylgruppe an jedem der drei Phosphoratome nach unten geneigt ist und

in *trans*-Position zur Spitze der quadratischen Pyramide eine kleine Höhle bildet^[45, 65]. Folglich wird die wahrscheinlichste Position für die Anlagerung eines sperrigen Liganden (z. B. CH_3^+) an das Metall „oberhalb“ der Ebene des $\text{RhCl}(\text{ttp})$ -Komplexes liegen, während der kleine Hydridligand im Anschluß an die Koordination eines Lösungsmittelmoleküls addiert wird und sich offenbar unter Bildung eines anderen Diastereomers in die Höhle einfügen kann. Der basische Charakter von $[\text{RhCl}(\text{ttp})]$ läßt sich auch durch Protonierungs- und Alkylierungsreaktionen an einer Reihe *para*-substituierter Phenyl-diazo-Komplexe nachweisen. IR- und ^1H -NMR-Spektren isotopisch markierter $^{15}\text{N}-^{14}\text{N}-\text{Ar}$ - und $^{14}\text{N}-^{15}\text{N}-\text{Ar}$ -Verbindungen zeigen, daß das basischere Stickstoffatom mit dem Rhodiumatom verknüpft ist^[71, 72]; dies steht im Gegensatz zu den Verhältnissen in Komplexen des Typs $\text{M}-\text{N}=\text{N}-\text{Ph}$, bei denen das der Arylgruppe benachbarte Stickstoffatom protoniert wird^[73].

Der Ligand (2) (ttp) ist für die Ermittlung des *trans*-Einflusses mit Hilfe von ^{31}P -NMR-Spektren gut geeignet; dies gilt insbesondere, wenn das Metall einen magnetischen Kern besitzt. Die Trimethylenkette zwischen den Phosphoratomen verringert die P-P-Kopplung entlang der Kette fast immer auf Werte $< 1 \text{ Hz}$ ^[74, 75]. Für planare Rh^{I} - oder Pt^{II} -Komplexe



des Typs (6) ergeben sich die Kopplungskonstanten $^1J_{\text{M-P1}}$ und $^1J_{\text{M-P2}}$, die zugleich den *trans*- und den *cis*-Einfluß des Liganden X widerspiegeln. Tabelle 2 zeigt einen deutlichen Abfall der Pt-P-Kopplung *trans* zu X in der Reihe $\text{Cl} > \text{CH}_2\text{CN} > \text{H} > \text{CH}_3$ ^[74], woraus sich eine allgemein akzeptierte Folge für den *trans*-Effekt ableitet. Die Pt-P-Kopplungskonstanten für Phosphoratome in *cis*-Stellung zum gleichen Liganden X nehmen zu, allerdings weniger rasch. Nach unserer Diskussion über die Beziehung zwischen Pt-P-Bindungslängen und Pt-P-Kopplungskonstanten ist für den Methylkomplex ein deutlich größerer Pt-P¹-Abstand zu erwarten als für die Cl-Verbindung.

Tabelle 2. ^{31}P -Kopplungskonstanten [74] von $[\text{Pt}(\text{ttp})\text{X}]^+$ -Komplexen.

X	$J [\text{Hz}]$		
	$\text{Pt}-\text{P}^1 \pm 2 \text{ Hz}$	$\text{Pt}-\text{P}^2 \pm 2 \text{ Hz}$	$\text{P}-\text{P} \pm 1 \text{ Hz}$
Cl	3217	2284	26
I	3230	2319	26
CH_2CN	1911	2445	32
H	1678	2524	29
CH_3	1626	2611	32

^{31}P -NMR-spektroskopisch wurde eine noch umfangreichere Serie von $\text{Rh}(\text{ttp})$ -Komplexen untersucht^[69, 75, 76]. Tabelle 3 gibt die Daten für einige ausgewählte Beispiele wieder. Wie bei den Platinkomplexen sind sowohl die relativen chemischen Verschiebungen von P^1 und P^2 als auch die $\text{Rh}-\text{P}^1$ - und $\text{Rh}-\text{P}^2$ -Kopplungskonstanten empfindliche Indikatoren für die Bindungseigenschaften des Liganden *trans* zu P^1 (es sei vermerkt, daß die Werte der $\text{Rh}-\text{P}$ -Kopplungskonstanten infolge der unterschiedlichen magnetogyrischen Verhältnisse der beiden Metalle etwa $1/10$ der entsprechenden Pt-P-Kopplungen betra-

Tabelle 3. ^{31}P -NMR-Daten für Rh(III)-Komplexe.

Verbindung	Lösungsmittel	δ [ppm] [a]	δ [ppm] [a]	P—P	J [Hz] [b]	J [Hz] [b]	Lit.
		P^1	P^2		Rh— P^1	Rh— P^2	
$[\text{RhCl}(\text{ttp})]$	THF, $[\text{D}_6]$ -Aceton	15.8	8.0	52.0	163.0	129.0	[75]
$[\text{Rh}(\text{N}_3)(\text{ttp})]$	THF, $[\text{D}_6]$ -Benzol	16.78	7.33	53.6	152.2	131.6	[75]
$[\text{Rh}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{ttp})]\text{PF}_6$	Aceton, $[\text{D}_6]$ -Aceton	12.45	8.93	52.4	151.5	123.0	[75]
$[\text{Rh}(\text{CO})(\text{ttp})]\text{PF}_6$	Aceton, $[\text{D}_6]$ -Aceton	-12.01	6.46	52.0	113.3	114.3	[75]
$[\text{RhCl}(\text{NO})(\text{ttp})]\text{PF}_6$	CH_2Cl_2 , $[\text{D}_6]$ -Aceton	10.8	2.1	30	139	106	[76]
$[\text{RhCl}(\text{CH}_3)(\text{ttp})]\text{FSO}_3$	CH_2Cl_2 , $[\text{D}_6]$ -Aceton	11.2	1.1	33	115	93	[76]
$[\text{RhCl}(\text{H})(\text{ttp})]\text{PF}_6$	CH_2Cl_2 , $[\text{D}_6]$ -Aceton	1.1	4.9	38	90	81	[76]

[a] Werte relativ zu 85proz. H_3PO_4 als äußerem Standard; positive Zahlen bedeuten Tieffeldverschiebungen relativ zum Standard.

[b] Die Auflösung für die Kopplungskonstanten der ersten vier Verbindungen beträgt 0.4 Hz und der letzten drei Verbindungen ± 1 Hz.

gen). Abbildung 4 zeigt die große Änderung der chemischen Verschiebung von P^1 beim Ersatz von Chlorid durch CO, wobei die Daten von $[\text{Rh}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{ttp})]^+$ beweisen, daß diese Änderung nicht einfach auf die Kationenbildung zurückzuführen

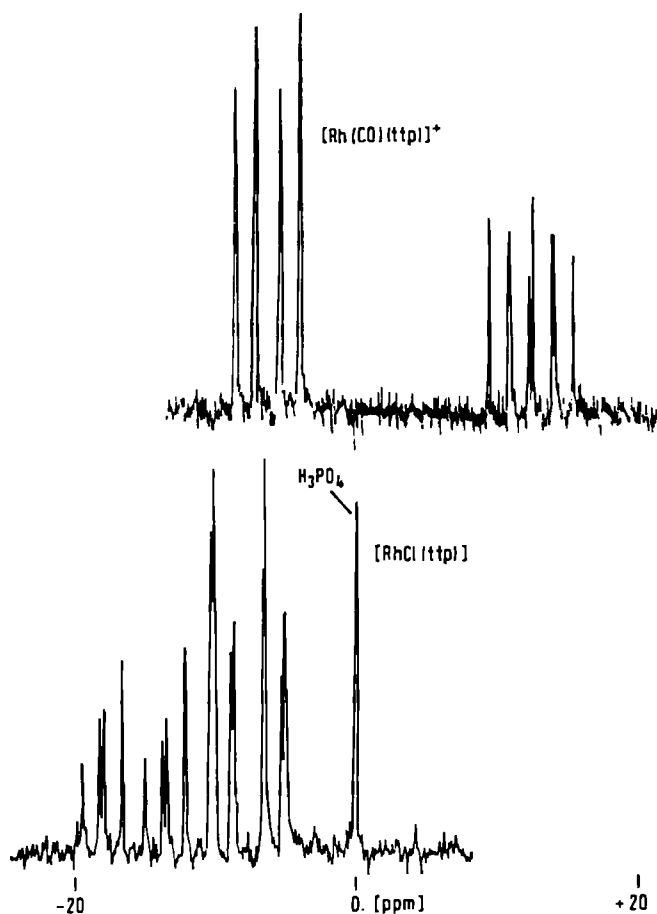


Abb. 4. ^{31}P -NMR-Spektren (Protonen rauschentkoppelt) von $[\text{Rh}(\text{CO})(\text{ttp})]^+$ in Aceton (oben) und $[\text{RhCl}(\text{ttp})]$ in Benzol (unten), bezogen auf 85proz. H_3PO_4 als äußeren Standard.

ren ist. Der Wert der Rh-P-Kopplungskonstanten nimmt ab, wenn Rhodium(I) zu Rhodium(III) oxidiert wird^[75,77]. Rh—P-Bindungslängen und $^1J_{\text{Rh-P}}$ -Daten werden sich, ähnlich wie bei den in Abschnitt 2 diskutierten Platinkomplexen, wahrscheinlich korrelieren lassen (vgl. Abb. 2), wenn zunehmend mehr Daten von Rhodium-Phosphan-Komplexen zugänglich werden. Im Fall des $[\text{RhCl}(\text{ttp})]$ entsprechen den $^1J_{\text{Rh-P}}$ -Werten von 163.0 und 129.0 Hz die Rh—P-Abstände von 2.201(2) bzw. 2.288(1) Å^[65], während für das fünffach koordinierte Nitrosyl-Kation $[\text{RhCl}(\text{NO})(\text{ttp})]^+$ die $^1J_{\text{Rh-P}}$ -Werte von 139 bzw. 160 Hz mit den Rh—P-Bindungslängen von 2.282(4) bzw.

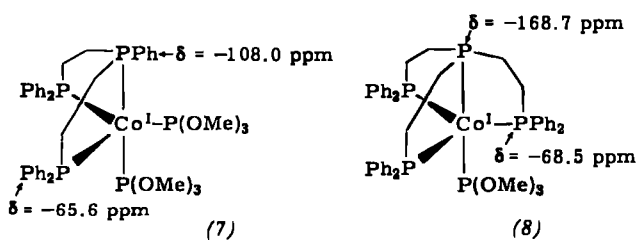
2.374(3) Å zu korrelieren sind. Die Rh-P-Kopplungskonstanten für $[\text{Rh}(\text{CO})(\text{ttp})]^+$ lassen erwarten, daß wegen des größeren *trans*-Effekts von Kohlenmonoxid der Rh— P^1 -Abstand deutlich größer als im Komplex $[\text{RhCl}(\text{ttp})]$ und mit den Rh— P^2 -Abständen vergleichbar sein wird.

^{31}P -Koordinationsverschiebungen ($\Delta = \delta_{\text{Komplex}} - \delta_{\text{Ligand}}$) hängen von der Chelatringgröße der Phosphanliganden ab. Große Tieffeldverschiebungen werden im allgemeinen für fünfgliedrige Chelatringe beobachtet (Tabelle 4). Wenn ein Phos-

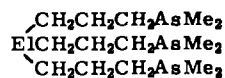
Tabelle 4. ^{31}P -NMR-Daten [78] von Komplexen des Typs $[\text{W}(\text{CO})_4\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2\}]$.

	n = 1	n = 2	n = 3
δ_{Komplex} [ppm]	+23.6	-40.1	0.0
δ_{Ligand} [ppm]	+23.6	+12.5	+17.3
Δ [ppm]	0.0	-52.6	-17.3
$^1J_{\text{W-P}}$ [Hz]	202	231	222

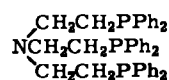
phoratom, wie in den Verbindungen (7) oder (8), Brückenkopf von zwei bzw. drei fünfgliedrigen Ringen ist, so setzt sich die große Tieffeldverschiebung nahezu additiv aus den Beiträgen der Chelatringe zusammen^[78,79].



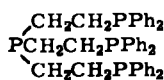
Multiphosphanliganden können durch Variation der Donoratom-Kombination und des „Chelatgriff“-Winkels sowie durch Einführung sterisch anspruchsvoller Substituenten zur Festlegung von magnetischen Zuständen und Koordinationsgeometrien verwendet werden. Eine breite Variation in der Art des Liganden-Donorsatzes (z. B. N_4 , N_3P , N_2P_2 , NP_3 und P_4) wurde beispielsweise von Sacconi et al.^[62] und Meek et al.^[61,80,81] durch Verwendung „Dreibein-ähnlicher“ Liganden erzielt. Aufgrund ihrer äußerst flexiblen Struktur können Dreibein-Liganden vom Typ (9) bis (12) Komplexe mit verschiedenen Koordinationszahlen ($\text{KZ} = 6$ ^[82,83], 5 ^[61,81,84,85] und 4 ^[87,88]) und unterschiedlicher Struktur (oktaedrisch^[82,83], trigonal-bipyramidal^[61,81,84,86], quadratisch-pyramidal^[85], planar^[87], trigonal-pyramidal^[88] und verzerrt tetraedrisch^[89]) bilden. Bei solchen flexiblen Liganden bestimmt das Metall die bevorzugten Koordinationszahlen und



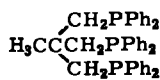
(9), El = P, As, Sb



(10), np₃



(11), pp₃



(12), triphos

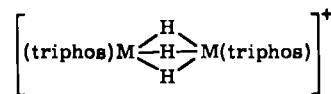
-geometrien. [CoI(np₃)]I besitzt die Struktur einer verzerrten quadratischen Pyramide^[85], während der analoge Nickel(II)-Komplex [NiI(np₃)]I trigonal-bipyramidale Geometrie^[84] mit kristallographischer C₃-Symmetrie aufweist. Diese beiden Komplexe dienen zum Nachweis eines allgemeinen Trends bei fünffach koordinierten low-spin-Komplexen des Nickels(II) und Cobalts(II) mit Dreibein-Liganden – daß nämlich die Nickelverbindungen häufiger als die Cobaltverbindungen trigonal-bipyramidal sind.

Der Spinzustand des Metallatoms in fünffach koordinierten Cobalt(II)- und Nickel(II)-Komplexen wird in gewissem Umfang von der Art der Donoratom-Kombination bestimmt^[62b]. Im allgemeinen führen Kombinationen von vier schweren Donoratomen (z. B. P, As, S, Se) zu trigonal-bipyridalen Co^{II}, Ni^{II}- und Co^I-low-spin-Komplexen^[61, 63, 81]. Liganden mit einer oder mehr Stickstoff- oder Sauerstoff-Donorgruppen lassen eine größere Variation im magnetischen Grundzustand, in der Struktur und in der Zahl der wirklich an das Metall gebundenen Donoratome des vielzähligen Liganden zu. Für bestimmte Donorsätze^[62] wurde eine Beziehung zwischen Spinzustand und Koordinationsgeometrie gefunden. Cobalt(II)- und Nickel(II)-Komplexe des Liganden np₃ (10) zeigen, wie empfindlich der Spinzustand auf Änderungen im Donorsatz reagiert. So sind z. B. die [CoX(np₃)]Y-Komplexe (X = Cl oder Br; Y = X, BF₄, PF₆ oder BPh₄) high-spin-Systeme; die NCS-Verbindungen und alle Iodo-Derivate außer für Y = BPh₄ sind low-spin-Komplexe. Im Gegensatz dazu wurden für alle [NiX(np₃)]Y-Komplexe low-spin-Zustände nachgewiesen^[90]. Mit dem Tetrakisphosphan pp₃ (11) als Dreibein-Ligand sind alle Co^{II}- und Ni^{II}-Komplexe low-spin-Systeme. Grund dafür ist die Änderung des Atoms an der „Spitze“ des Dreibeins: Phosphor ist ein weicherer Donor (größere Nucleophilie-Konstante^[62b]) als Stickstoff und tendiert zur Bildung von low-spin-Komplexen. Der gleiche Trend bezüglich des Spinzustandes zeigt sich bei den Cobalt(I)-Komplexen [CoX(pp₃)] und [CoX(np₃)]⁺; die beiden Verbindungen liegen auf entgegengesetzten Seiten, aber in der Nähe des magnetischen Kreuzungspunktes^[91].

Das Auffüllen der Elektronenschale bis zur Edelgaskonfiguration ist ebenfalls ein wichtiger Faktor für die Festlegung der Koordinationszahl in Metall-Phosphan-Komplexen in der zweiten Hälfte der Übergangsreihen^[92, 93]. Diese Tatsache wird durch die Struktur von [Pt⁰(triphos)₂]^[10] und die Reihe der Komplexe [M(NO)(np₃)]X [M = Fe, Co, Ni; X = I, NO₃, BF₄ oder BPh₄]^[94] gut illustriert. Im Platin(0)-Komplex sind nur vier der sechs Phosphoratome an das Platin gebunden^[10]; in der Nitrosylreihe besitzt der Eisenkomplex trigonal-bipyramidale Geometrie, während die Cobalt- und Nickelkomplexe tetraedrisch aufgebaut sind und das zentrale Stickstoffatom des Liganden nicht koordiniert ist^[94].

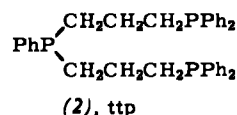
Mit mehrzähligen Phosphanliganden gelingt die Stabilisierung von ungewöhnlichen Oxidationsstufen der Metalle relativ

leicht. So werden z. B. interessante tetraedrische Nickel(I)(d⁹)- und Cobalt(I)(d⁸)-Komplexe der allgemeinen Formel [MX(triphos)] erhalten, wenn man die Metallsalze in Gegenwart des Liganden mit NaBH₄ reduziert^[95]. Die Iodide MI₂ gehen sogar spontan in die [MI(triphos)]-Komplexe über. Bei Abwesenheit eines koordinierten Anions führt die Dreibein-ähnliche Symmetrie dieses Trisphosphanliganden zu Zweikern-Hydridkomplexen des Typs (13)^[96].

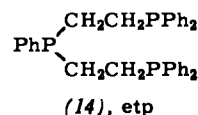


(13), M = Fe^{II}, Co^{II}

Man kann die Koordinationsgeometrie um ein Metall-Ion für eine gegebene Donor-Kombination (z. B. P₃X₂) leicht durch Variation der Zahl der Methylengruppen zwischen den Phosphoratomen eines Multiphosphanliganden modifizieren. Eine solche Untersuchung unter Verwendung der flexiblen Liganden (14) (etp) und (2) (ttp) ermöglichte die Bestimmung des Einflusses der Chelatringgröße auf die bevorzugte Struktur einiger fünffach koordinierter Cobalt(I)-Komplexe^[79]. Stereochemie und Austauschprozesse für die Komplexe [Co(CO)₂(etp)]X, [Co(CO)₂(ttp)]X, [Co(CO)(etp)L]X und [Co(CO)L(ttp)]X (X = BF₄ oder PF₆; L = P(OMe)₃, PPh₂H, PPh₂Me, PEt₃ oder PPh₃) hängen im Detail sowohl vom einzähligen Liganden als auch vom Trisphosphan ab. Die

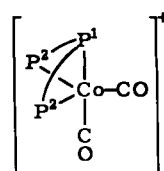


(2), ttp

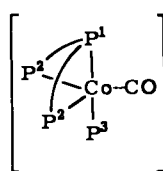


(14), etp

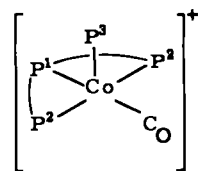
Systeme [Co(CO)(etp)L]⁺ und [Co(CO)₂(etp)]⁺ sind z. B. trigonal-bipyramidal mit einem CO-Liganden und den beiden endständigen Phosphoratomen (P²) des Trisphosphans in den äquatorialen Positionen; die axialen Positionen werden vom mittleren Phosphoratom (P¹) des Trisphosphans und einem Carbonyl- (15) oder Monophosphanliganden (P³) (16)^[79, 97] eingenommen. Die Monocarbonyl-Komplexe [Co(CO)L(ttp)]⁺ besitzen dagegen quadratisch-pyramidale Strukturen mit L in axialer Stellung. Der Wechsel von quadratisch-pyramidaler Koordinationsgeometrie für [Co(CO){P(OMe)₃}(ttp)]⁺ (17) zur trigonal-bipyridalen Anordnung für [Co(etp){P(OMe)₃}]⁺ ist der Abnahme des „Chelatgriff“-Winkels für den Liganden (14) (etp) zuzuschreiben. Infolge des kleineren Griffwinkels in fünfgliedrigen Chelatringen muß das mittlere Phosphoratom (P¹) in einer quadratisch-planaren Anordnung entweder ungewöhnlich nah an das Metall herandrücken oder eine andere Koordinationsgeometrie realisieren, in der es den endständigen Phosphoratomen (P²) ähnlicher ist, wie z. B. in den trigonal-bipyridalen Strukturen (15) und (16).



(15)



(16)



(17)

Stereochemie^[98–103] und intramolekulare Austauschprozesse^[98, 102, 103] einer Anzahl fünffach koordinierter Komplexe des Cobalts(I) wurden untersucht. In den meisten Fällen basiert die bevorzugte Geometrie anscheinend auf der trigonal-bipyramidalen Anordnung^[98, 99, 104], obwohl auch quadratisch-pyramidale Komplexe bekannt sind^[100, 105]. Für einzählige Liganden sind die Energieunterschiede zwischen den beiden Grenzstrukturen pentakoordinierter d⁸-Komplexe nur gering^[98]; außerdem treten ziemlich häufig Strukturen auf, die zwischen den idealen trigonal-bipyramidalen und quadratisch-pyramidalen Anordnungen liegen. Mit Multiphosphan-Liganden kann man die Energie der intramolekularen Umlagerung genügend erhöhen, um den Austausch der Phosphorkerne bis auf die Kernresonanz-Zeitskala einzufrieren. Während einzählige PR₃- und P(OR)₃-Liganden nicht-starre Cobalt(I)-Komplexe bilden, sind die [Co(CO)(etp)L]⁺-Kationen (L=einzähliger PR₃- oder P(OR)₃-Ligand) in Lösung bei Raumtemperatur^[79] stereochemisch starr. Aus den P-P-Kopplungskonstanten dieser Komplexe kann man detailliertere stereochemische Informationen ableiten als für fluktuierende Systeme mit vergleichbaren einzähligen Liganden.

Die verminderte Dissoziationstendenz von Multiphosphan-Chelatliganden erlaubt die Synthese von gemischten d¹⁰-Komplexen des Typs [M(Trisphosphan)(Monophosphan)], (M=Ni⁰, Pd⁰ und Pt⁰)^[106]. Strukturelle Informationen und Folgerungen über die Hybridisierung des Metalls lassen sich aus ³¹P-NMR-Daten ableiten. Die Pt-P-Kopplung des Trisphosphanliganden (12) (triphos) in den Komplexen [Pt(triphos)(Monophosphan)] nimmt systematisch von 3098 ± 2.4 auf 2867 ± 2.4 Hz ab, wenn die Elektronegativität des einzähligen Phosphans sich beim Übergang von PPh₃ zu PF₃ ändert, während die Pt-P-Kopplung des einzähligen Phosphans in der Reihe PPh₃ (5400 Hz) < P(OCH₂)₃CCH₃ (6787 Hz) < P(OPh)₃ (9150 Hz) < PF₃ (≈9500 Hz)^[106] rasch ansteigt. Die große Differenz in den Pt-P-Kopplungskonstanten der [Pt(triphos)(PR₃)]-Komplexe muß Unterschieden in den beiden Typen von Pt—P-Bindungen, speziell den signifikant verschiedenen Werten von α_P² im Ausdruck für den Fermi-Kontaktterm, zugeschrieben werden. Da der Trisphosphanligand eine Aufweitung des P—Pt—P-Winkels auf 93–95° beschränkt^[107–111], werden diese drei Pt—P-Bindungen geringeren s-Charakter besitzen als „tetraedrische“ Pt—P-Bindungen. Die verbleibende Pt—P-Bindung erhält daher bei der Hybridisierung mehr s-Charakter und zeigt folglich eine größere Kopplungskonstante.

Komplexe von Multiphosphanliganden sind schließlich eindrucksvolle Beispiele für die Steuerung des Koordinationsverhaltens von ambidenten (wechselzähligen) Liganden wie dem Thiocyanat-Ion. Es wurde zwar eine Vielzahl einzähliger Liganden verwendet, um die Faktoren zu bestimmen, die den ambidenten Charakter des SCN[−]-Ions beeinflussen; jedoch ist die relative Bedeutung von σ- und π-Bindungseffekten sowie von sterischen Einflüssen solcher Hilfsliganden im Detail noch ungeklärt^[112]. Diese Unsicherheit bleibt bestehen, weil es unmöglich ist, die elektronischen Effekte von Substituenten an Donoratomen über einen weiten Bereich zu variieren, ohne gleichzeitig die sterischen Verhältnisse zu ändern. Die drei

nahe verwandten Chelatliganden (18), (19) und (20) wurden verwendet, um in Palladium(II)-Komplexen die *cis*-Anordnung zweier Thiocyanatliganden vorzugeben, im Chelatring einen P—Pd—L-Winkel von 90° zu realisieren und in allen drei Komplexen eine Dimethylphosphino-Gruppe zu haben^[113]. In Dichlormethan als Lösungsmittel bilden die Stickstoff- (18) und die Arsenverbindung (20) Komplexe, die sowohl N- als auch S-gebundene Thiocyanatgruppen enthalten, während im Diphosphankomplex beide Thiocyanatgruppen über das Stickstoffatom koordiniert sind. Geht man von der vernünftigen Annahme aus, daß die Gruppen NMe₂ und AsMe₂ keine wirksamen π-Acceptoren sind, so stützt die Bildung der „gemischten“ Thiocyanatkomplexe offensichtlich das Argument, daß die Gruppe PMe₂ ein guter π-Acceptor ist; folglich sollte unter ihrem Einfluß die *trans*-Thiocyanatgruppe N-gebunden sein^[112]. Eine starke Phosphor-Metall-σ-Bindung über p-Orbitale würde, wie weiter oben erläutert, jedoch gleichfalls eine N-gebundene Thiocyanatgruppe in *trans*-Stellung zum Phosphoratom begünstigen.

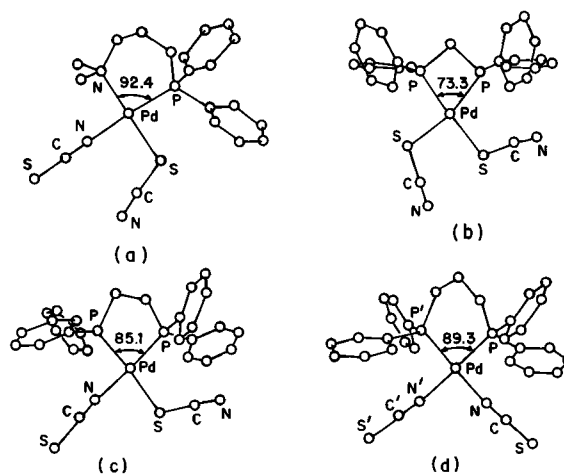


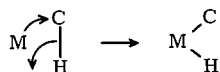
Abb. 5. Perspektivische Zeichnungen der Molekülstrukturen von a) [Pd(SCN)(NCS)(Ph₂PCH₂CH₂CH₂NMe₂)]; b) [Pd(SCN)₂(Ph₂PCH₂CH₂PPh₂)]; c) [Pd(SCN)(NCS)(Ph₂PCH₂CH₂PPh₂)]; d) [Pd(NCS)₂(Ph₂PCH₂CH₂CH₂PPh₂)].

Die Struktur [Pd(SCN)(NCS)L] mit L=Ph₂PCH₂CH₂CH₂NMe₂ ist in Abbildung 5a^[114] dargestellt. Die N-gebundene Thiocyanatgruppe befindet sich in *trans*-Stellung zu P, die S-gebundene in *trans*-Stellung zu N. Dieses Beispiel erlaubt jedoch keine Unterscheidung zwischen σ- und π-Bindungscharakter des Phosphors, weil hier beide Effekte zum gleichen Ergebnis führen. Zur Überprüfung der Donoreigenschaften von zweizähligen Phosphanliganden synthetisierten Meek und Li^[113b, 115] eine Serie von Palladiumthiocyanat-Komplexen mit den Liganden Ph₂P(CH₂)_nPPh₂ (n=1, 2 und 3). In allen drei Liganden stimmen die Donorgruppen überein. Die Abbildungen 5b bis 5d zeigen den bemerkenswerten Trend, der für die Strukturen der drei Palladiumthiocyanat-Komplexe gefunden wurde: Die Art der Thiocyanat-Bindung ändert sich parallel zur Vergrößerung des P—Pd—P-Chelatwinkels von 73.3 auf 89.3° von S,S für n=1 über S,N für n=2 zu N,N für n=3^[115, 116]. Diese Winkeländerungen lassen sich leicht als Folge sterischer Effekte, bedingt durch die Verlängerung der Ketten zwischen den Phosphoratomen, auf die benachbarten Thiocyanatgruppen interpretieren. Die regelmäßige Änderung in der Verknüpfungsart des Thiocyanat-Ions läßt sich allein, ohne π-Bindungsargumente heranziehen zu müssen, auf der Basis sterischer Effekte erklären.



5. Einige Reaktionen koordinierter Phosphanliganden

Die Metallierung von C—H- und P—C-Bindungen koordinierter Phosphanliganden ist ein wichtiges Beispiel für intramolekulare oxidative Additionsreaktionen, die für mechanistische Vorschläge im Bereich der homogenen und heterogenen Katalyse^[117] von Bedeutung sind. Es gibt eine Reihe möglicher Mechanismen für die oxidative Addition^[118]; generell und im speziellen Fall der Metallierung von C—H-Bindungen ist offensichtlich eine koordinativ ungesättigte Spezies erforderlich. Wie schon vor längerer Zeit^[43] postuliert wurde, muß die C—H-Bindung in unmittelbarer Nachbarschaft zum Metall liegen. Dabei gibt die Geometrie Anlaß zur Spekulation über eine konzertierte Dreizentren-Addition:



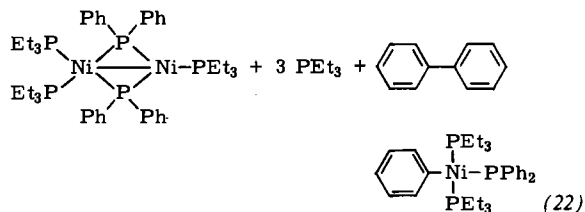
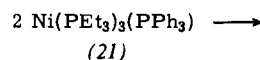
Sterisch anspruchsvolle Phosphane liefern, wie wir gesehen haben, bereitwillig koordinativ ungesättigte Komplexe und sind oft imstande, eine C—H-Bindung vor der Metallierung in einen dafür geeigneten Ausgangszustand zu zwingen. Die Empfindlichkeit der sterischen Kontrolle für die Metallierung wird durch die Reaktionen von $[\text{PtCl}_2(\text{PhCN})_2]$ mit tertiären Phosphanen belegt: Bei der Umsetzung mit Di-*tert*-butyl(neopentyl)phosphan wird die Neopentylgruppe leicht metalliert, während mit Di-*tert*-butyl(*n*-propyl)phosphan (L) eine einfache Mischung von *cis*- und *trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{PhCN})_2]$ gebildet wird^[119]. Ein Metallierungsprodukt entsteht ebenfalls nicht aus dem mit etwas sperrigeren Gruppen koordinierten Komplex $[\text{PtCl}_2(t\text{-BuCN})\{\text{P}(t\text{-Bu})_2(n\text{-Pr})\}]$, obwohl der Zweikernkomplex $[\text{Pt}_2\text{Cl}_4\{\text{P}(t\text{-Bu})_2(n\text{-Pr})\}_2]$ in stark sauren Medien einem langsamen Wasserstoff-Deuterium-Austausch in der 3-Position der *n*-Propylgruppe unterliegt^[120]. Dieser Austausch scheint regiospezifisch zu sein, ein Befund, der die Deutung nahelegt, daß die Reaktion über eine cyclometallierte Zwischenstufe abläuft, die möglicherweise der aus dem metallierten Neopentylphosphan gebildeten Zweikernverbindung ähnelt.

Obwohl die Geometrie nicht-primärer Valenzwechselwirkungen von C—H-Bindungen mit Metallen und von cyclometallierten Spezies gut bekannt ist, bleiben die wahre Natur der Wechselwirkungen und die mechanistischen Details der oxidativen Addition unklar. Die Annahme quasi-kovalenter Wechselwirkungen basiert auf der Vorstellung, daß die C—H- σ -Bindung in einem Mehrzentren-Mechanismus als 2-Elektronen-Donor gegenüber dem Elektronenmangel-Metall wirkt. Phosphankomplexe von Palladium(0), Platin(0), Rhodium(I) und Palladium(II) erreichen z. B. eine 18-Elektronen-Konfiguration für das Metall, wenn diese Art der Berechnung angewendet wird. In keinem Phosphankomplex treten so starke Wechselwirkungen auf, wie sie in Pyrazolylborat-Komplexen des Molybdäns^[121] beobachtet werden, in denen die C—H-Metall-Bindungen ($\text{M}\cdots\text{H}\approx 2.1\text{ \AA}$) energetisch mit Metall-Olefin-Bindungen vergleichbar sind. Bei den längeren $\text{M}\cdots\text{H}$ -„Bindungen“ von 2.5 bis 2.7 Å in Komplexen mit tertiären Phosphanen ist es wahrscheinlich richtiger, die Wechselwirkung als überwiegend elektrostatisch zu betrachten. Auch diese Art der Wechselwirkung könnte noch ausreichen, um die Anforderungen des Metalls bezüglich des elektrostatischen Potentials zu befriedigen^[29].

Hinsichtlich elektronischer Effekte bei Cyclometallierungsreaktionen geht aus den bisher bekannten – wenigen – Daten

hervor, daß sowohl elektrophile als auch nucleophile Reaktionen möglich sind^[122]. Die Tendenz zur Cyclometallierung hängt von der Basizität des Metalls^[123] und damit von seiner Elektronendichte ab, die durch die Lewis-Säure-Base-Eigenschaften der übrigen Liganden in der Koordinationssphäre bestimmt wird. Diese Abhängigkeit ist durch die verschiedenartigen Reaktionen von $[\text{IrClL}_3]$ -Komplexen ($\text{L} = \textit{para}$ -substituierte Arylphosphane), die wegen ihrer katalytischen Dehydrierungsreaktionen von Interesse sind^[124], gut belegt.

Die Untersuchungen zur Insertion von Metallen in Phosphor-Kohlenstoff-Bindungen koordinierter tertiärer Phosphane befinden sich noch weitgehend im beschreibenden Stadium. Die Stabilität von zwei- und mehrkernigen μ -Phosphido-Komplexen von d^8 - und d^9 -Systemen liefert offensichtlich einen Beitrag zum Spaltungsprozeß. Beim Erhitzen von $[\text{IrH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ in *n*-Heptan entsteht $[\text{Ir}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\mu\text{-PPh}_2)_2]_2$, ein Komplex mit einer Metall-Metall-Bindungslänge von 2.55 Å und formaler M—M-Doppelbindung^[125]. Triosmium-Komplexe mit μ -Phosphido-, μ -Phenyl- und μ -Dehydrobenzol-Liganden wurden bei der Reaktion von Dodecacarbonyltriosmium mit Triphenylphosphan charakterisiert^[126, 127]. In der Folge wurden viele weitere Beispiele oxidativer Additionsreaktionen von $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ beschrieben und als Beleg für die Hypothese verwendet, daß Reaktionen von Organometall-Clustern denen von Übergangsmetalloberflächen entsprechen könnten^[128, 129]. Eine zufriedenstellende Untersuchung der Spaltung von Phosphor-Kohlenstoff-Bindungen wurde kürzlich von Fahey und Mahan^[130] veröffentlicht: Die Reaktion des Nickelkomplexes (21) verläuft nach



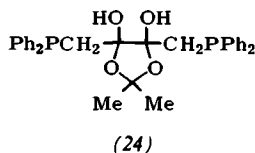
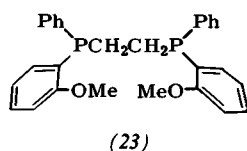
Meinung der Autoren als reversible oxidative Addition von Triphenylphosphan an das Metall über die Zwischenstufe (22).

6. Ausblick

Unsere Diskussion kommt nicht zum Ergebnis, daß keine π -Bindung zwischen Metall und Phosphor existiert, sondern daß ihre Bedeutung für die Festlegung der Gleichgewichtsparameter von Phosphankomplexen in der Vergangenheit übertönt worden sein dürfte. Zusätzliche Korrelationen von Bindungsgeometrien mit Metall-Phosphor-Kopplungskonstanten und, wo möglich, mit ESR-Daten, sollten die verbleibenden Unsicherheiten in der Interpretation weiter einschränken. Das Kegelwinkel-Konzept könnte in seiner Brauchbarkeit zweifellos durch realistische Berechnungen der Molekülmechanik erweitert werden, während SCF-Berechnungen der Wechselbeziehung zwischen Chelatringgröße und -konformation und der resultierenden Koordinationsgeometrie des Metalls eine ausgefeiltere Ligandenplanung ermöglichen sollten.

Dieser Aufsatz befaßt sich mit Aktivitäten in vier Bereichen der Chemie der höheren Übergangsmetalle während der

vergangenen zehn Jahre. Ein offenkundiger Wachstumsbereich ist der der asymmetrischen Synthese mit Hilfe der homogenen Katalyse^[131–133]. Eindrucksvolle Ergebnisse gelangen mit Komplexen von *P,P*-Bis(*o*-methoxyphenyl)-*P,P'*-diphenylethylenbisphosphan (23), einem Liganden mit zwei chiralen



Phosphoratomen^[134]. Der Katalysator ist spezifisch wirksam bei der homogenen Hydrierung von α -Acylaminoacrylsäuren. Hohe optische Reinheit kann auch mit Katalysatoren erzielt werden, die anstelle eines chiralen Phosphoratoms einen chiralen Substituenten enthalten. Beispiele dafür sind Rhodium(I)-Komplexe des Bisphosphans 4,5-Bis(diphenylphosphinomethyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4,5-diol (24) (DIOP), die für asymmetrische Hydrierungs- und Hydrosilylierungsreaktionen brauchbar sind^[135].

Eine Anmerkung ist schließlich noch im Zusammenhang mit der Aktivierung von Distickstoff^[136, 137] und von C—H-Bindungen^[138] durch Phosphankomplexe von Metallen aus der ersten Hälfte der Übergangsreihen, speziell von Molybdän und Wolfram, angebracht. Möglicherweise werden sich mehrzählige Phosphanliganden durch die Einstellung bevorzugter Elektronenkonfigurationen und Geometrien von koordinativ ungesättigten Spezies bei chemischen Reaktionen dieser Art besonders bewähren.

Wir sind allen unseren Kollegen aus der Forschung zu Dank verpflichtet, deren Beiträge über die Jahre hin aus diesem Bericht hervorgehen. Wir danken auch für die finanzielle Unterstützung durch den Science Research Council (R.M.) und die National Science Foundation (D.W.M.). R.M. ist schließlich der Ohio State University dankbar für eine „Distinguished Visiting Professorship“, die die Gelegenheit zur Abfassung dieser Arbeit bot.

Eingegangen am 12. April 1977 [A 205]
Übersetzt von Prof. Dr. Joseph Grobe, Darmstadt

- [1] a) F. G. Mann, I. T. Miller, J. Chem. Soc. 1951, 2205; 1952, 3039, 4453; b) J. Chatt, F. A. Hart, *ibid.* 1960, 1378; J. Chatt, H. R. Watson, *ibid.* 1961, 4980; c) Zusammenfassung vieler dieser Untersuchungen: J. Chatt, *Adv. Organomet. Chem.* 12, 1 (1974).
- [2] G. Booth, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 6, 1 (1964); A. Pidcock in C. A. McAuliffe: *Transition Metal Complexes of Phosphorus, Arsenic and Antimony Ligands*. Wiley, New York 1973.
- [3] R. Mason, D. M. P. Mingos, M. T. P. Int. Rev. Sci., Phys. Chem., Ser. II (Chem. Cryst.) 121 (1975).
- [4] P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, J. Sinclair, J. Chem. Soc. Dalton Trans., im Druck.
- [5] R. W. Baker, P. J. Pauling, Chem. Commun. 1969, 1495.
- [6] I. McLeod, Lj. Manojlović-Muir, D. Millington, K. W. Muir, D. W. A. Sharp, R. Walker, J. Organomet. Chem. 97, C7 (1975).
- [7] A. Imminzi, A. Musco, P. Zambelli, G. Carturan, Inorg. Chim. Acta 13, L13 (1975).
- [8] V. Albano, P. L. Bellon, V. Scatturin, Chem. Commun. 1966, 507.
- [9] J. M. Baraban, J. A. McGinnety, Inorg. Chem. 13, 2864 (1974), *zit. Lit.*
- [10] J. C. Marriott, J. A. Salthouse, M. J. Ware, J. M. Freeman, Chem. Commun. 1970, 595.
- [11] F. C. March, R. Mason, D. W. Meek, G. R. Scollary, Inorg. Chim. Acta 19, L25 (1976).
- [12] a) J. Chatt, G. J. Leigh, D. M. P. Mingos, J. Chem. Soc. A 1969, 1674; b) L. Aslanov, R. Mason, A. G. Wheeler, P. O. Whimp, Chem. Commun. 1970, 30.
- [13] R. Mason, L. Randaccio, J. Chem. Soc. A 1971, 1150.
- [14] G. G. Mather, A. Pidcock, G. J. N. Rapsey, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1973, 2095.

- [15] Inzwischen steht eine umfassendere Korrelation zur Verfügung; A. Pidcock, persönliche Mitteilung.
- [16] C. A. Coulson: Victor Henri Memorial. Vol. 15. Desoer, Liege 1948.
- [17] E. Clementi, D. L. Raimondi, J. Chem. Phys. 38, 2686 (1963).
- [18] E. R. Lory, R. F. Porter, S. H. Bauer, Inorg. Chem. 10, 1072 (1971).
- [19] W. van Doorne, A. W. Cordes, G. W. Hunt, Inorg. Chem. 12, 1686 (1973).
- [20] H. Basch, H. B. Gray, Theor. Chim. Acta 4, 367 (1966).
- [21] G. G. Messmer, E. L. Amma, J. A. Ibers, Inorg. Chem. 6, 725 (1967).
- [22] R. W. Baker, M. J. Braithwaite, R. S. Nyholm, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1972, 1924.
- [23] Lj. Manojlović-Muir, K. W. Muir, R. Walker, *zit. in* [27].
- [24] Lj. Manojlović-Muir, K. W. Muir, R. Walker, J. Organomet. Chem. 66, C21 (1974).
- [25] R. McWeeny, R. Mason, A. D. C. Towl, Discuss. Faraday Soc. 47, 20 (1969).
- [26] R. Mason, A. D. C. Towl, J. Chem. Soc. A 1970, 1601.
- [27] Lj. Manojlović-Muir, K. W. Muir, Inorg. Chim. Acta, im Druck.
- [28] P. B. Hitchcock, M. McPartlin, R. Mason, Chem. Commun. 1969, 1367.
- [29] M. J. Bennett, P. B. Donaldson, P. B. Hitchcock, R. Mason, Inorg. Chim. Acta 12, L9 (1975).
- [30] M. A. Meester, D. J. Stijfens, K. Vrieze, Inorg. Chim. Acta 15, 137 (1975).
- [31] D. G. Cooper, J. Powell, Inorg. Chem. 15, 1959 (1976).
- [32] B. B. Wayland, M. E. Abn-Elmageed, J. Am. Chem. Soc. 96, 4809 (1974).
- [33] A. Musco, W. Kuran, A. Silvani, M. W. Anker, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1973, 938.
- [34] C. A. Tolman, W. C. Seidel, L. W. Gosser, J. Am. Chem. Soc. 96, 53 (1974).
- [35] C. A. Tolman, J. Am. Chem. Soc. 92, 2953, 2956 (1970). Neuere detaillierte Aufstellung über sterische Effekte von Liganden: C. A. Tolman, Chem. Rev. 77, 313 (1977).
- [36] S. J. Lippard, J. J. Mayerle, Inorg. Chem. 11, 753 (1972).
- [37] C. Smith, G. W. Van Loon, M. C. Baird, persönliche Mitteilung.
- [38] M. Matsumoto, H. Yoshioka, K. Nakatsu, T. Yoshida, J. Otsuka, J. Am. Chem. Soc. 96, 3323 (1974).
- [39] A. Imminzi, A. Musco, G. Carturan, U. Belluco, Inorg. Chim. Acta 12, 123 (1975).
- [40] N. A. Alcock, P. G. Leviston, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1974, 1834.
- [41] G. G. Messmer, E. L. Amma, Inorg. Chem. 5, 1775 (1966).
- [42] M. Matsumoto, H. Yoshioka, K. Nakatsu, T. Yoshida, S. Otsuka, J. Am. Chem. Soc. 96, 3322 (1974).
- [43] N. A. Bailey, J. M. Jenkins, R. Mason, B. L. Shaw, Chem. Commun. 1965, 237.
- [44] G. Yagupsky, C. K. Brown, G. Wilkinson, J. Chem. Soc. A 1970, 1392.
- [45] T. E. Nappier, D. W. Meek, R. M. Kirchner, J. A. Ibers, J. Am. Chem. Soc. 95, 4197 (1973).
- [46] G. Casalone, C. Mariani, A. Mugnoli, M. Simonetta, Mol. Phys. 15, 339 (1968).
- [47] C. A. Tolman, P. Z. Meakin, D. L. Lindner, J. P. Jesson, J. Am. Chem. Soc. 96, 2762 (1974); *zit. Lit.*
- [48] L. Que, Jr., L. H. Pignolet, Inorg. Chem. 12, 156 (1973).
- [49] J. Chatt, R. G. Wilkins, J. Chem. Soc. 1956, 525.
- [50] A. Pryde, B. L. Shaw, B. Weeks, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1973, 947.
- [51] F. C. March, R. Mason, K. M. Thomas, B. L. Shaw, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1975, 584.
- [52] C. J. Moulton, B. L. Shaw, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1976, 365.
- [53] R. Mason, K. M. Thomas, H. D. Empsall, S. R. Fletcher, P. N. Hays, E. M. Hyde, C. E. Jones, B. L. Shaw, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1974, 612.
- [54] C. Masters, B. L. Shaw, J. Chem. Soc. A 1971, 3679.
- [55] J. Chatt, N. P. Johnson, B. L. Shaw, J. Chem. Soc. 1964, 2508.
- [56] Zusammenfassung einer großen Zahl von Publikationen über makrocyclische Liganden: D. H. Busch, *Helv. Chim. Acta Fasc. Extraord. Alfred Werner* 174 (1967); N. F. Curtis, *Coord. Chem. Rev.* 3, 3 (1968); D. H. Busch, K. Farmer, V. Goedken, V. Katovic, A. C. Malnyk, C. R. Sperati, N. Tokel, *Adv. Chem. Ser.* 100, 44 (1971); L. F. Lindoy, D. H. Busch, *Prep. Inorg. React.* 6, 1 (1972).
- [57] Ausführlicher Bericht über präparative Methoden zur Synthese von Phosphanen: L. Maier, *Prog. Inorg. Chem.* 5, 27 (1964).
- [58] R. B. King, P. N. Kapoor, J. Am. Chem. Soc. 93, 4158 (1971); R. B. King, *Acc. Chem. Res.* 5, 177 (1972); R. B. King, J. C. Cloyd, Jr., P. N. Kapoor, J. Chem. Soc. Perkin Trans. I 1973, 2226.
- [59] R. B. King, J. C. Cloyd, Jr., J. Am. Chem. Soc. 97, 46, 53 (1975).
- [60] D. L. DuBois, W. H. Myers, D. W. Meek, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1975, 1011.
- [61] G. S. Benner, W. E. Hatfield, D. W. Meek, Inorg. Chem. 3, 1544 (1964); G. Dyer, D. W. Meek, *ibid.* 4, 1398 (1965); C. A. McAuliffe, D. W. Meek, Inorg. Chim. Acta 5, 270 (1971).

- [62] a) L. Sacconi, *Coord. Chem. Rev.* 8, 351 (1972); b) J. Chem. Soc. A 1970, 248; c) R. Morassi, I. Bertini, L. Sacconi, *Coord. Chem. Rev.* 11, 343 (1973).
- [63] L. M. Venanzi, *Angew. Chem.* 76, 621 (1964); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 3, 453 (1964).
- [64] Zusammenfassungen spektroskopischer und magnetischer Daten von Übergangsmetallkomplexen mit mehrzähligen Liganden: C. Furlani, *Coord. Chem. Rev.* 3, 141 (1968); M. Ciampolini, *Struct. Bonding* (Berlin) 6, 52 (1969); J. S. Wood, *Prog. Inorg. Chem.* 16, 227 (1972); L. Sacconi, *Transition Met. Chem.* (New York) 4, 199 (1968).
- [65] A. P. Gaughan, Jr., B. L. Haymore, J. A. Ibers, W. H. Myers, T. E. Nappier, Jr., D. W. Meek, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 6859 (1973); A. P. Gaughan, Jr., J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* 14, 352 (1975).
- [66] J. A. McGinney, R. J. Doedens, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* 6, 2243 (1967); J. A. McGinney, N. C. Payne, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* 91, 6301 (1969).
- [67] a) M. C. Hall, B. T. Kilbourn, K. A. Taylor, *J. Chem. Soc. A* 1970, 2539; b) S. Z. Goldberg, R. Eisenberg, *Inorg. Chem.* 15, 58 (1976).
- [68] J. A. Osborn, F. H. Jardine, J. F. Young, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A* 1966, 1711.
- [69] J. A. Tiethof, J. L. Peterson, D. W. Meek, *Inorg. Chem.* 15, 1365 (1976).
- [70] J. P. Collman, *Acc. Chem. Res.* 1, 136 (1968).
- [71] B. L. Haymore, J. A. Ibers, D. W. Meek, *Inorg. Chem.* 14, 541 (1975).
- [72] W. H. Myers, D. W. Meek, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [73] D. Sutton, *Chem. Soc. Rev.* 4, 443 (1975).
- [74] K. D. Tau, D. W. Meek, unveröffentlichte Ergebnisse (1976).
- [75] P. R. Blum, D. W. Meek, unveröffentlichte Ergebnisse (1976).
- [76] D. W. Meek, D. L. DuBois, J. A. Tiethof, *Adv. Chem. Ser.* 150, 335 (1976).
- [77] A. Pidcock, R. E. Richards, L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc. A* 1966, 1707.
- [78] S. O. Grim, W. L. Briggs, R. C. Barth, C. A. Tolman, J. P. Jesson, *Inorg. Chem.* 13, 1095 (1974).
- [79] D. L. DuBois, D. W. Meek, *Inorg. Chem.* 15, 3076 (1976).
- [80] W. H. Hohman, D. W. Meek, unveröffentlichte Ergebnisse (1976).
- [81] G. S. Benner, D. W. Meek, *Inorg. Chem.* 6, 1399 (1967).
- [82] G. Kordosky, G. S. Benner, D. W. Meek, *Inorg. Chim. Acta* 7, 605 (1973).
- [83] L. Sacconi, J. J. van der Zee, K. G. Shields, C. H. L. Kennard, *Cryst. Struct. Commun.* 2, 229 (1973).
- [84] P. Dapporto, L. Sacconi, *J. Chem. Soc. A* 1970, 1804.
- [85] C. Mealli, P. L. Orioli, L. Sacconi, *J. Chem. Soc. A* 1971, 2691.
- [86] M. Di Vaira, L. Sacconi, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1975, 493.
- [87] M. Di Vaira, A. Orlandini, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1972, 1704.
- [88] L. Sacconi, C. A. Ghilardi, C. Mealli, F. Zanobini, *Inorg. Chem.* 14, 1380 (1975).
- [89] M. Di Vaira, A. Orlandini, *Inorg. Chem.* 12, 1292 (1973); M. Di Vaira, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1975, 1575.
- [90] L. Sacconi, I. Bertini, *J. Am. Chem. Soc.* 89, 2235 (1967).
- [91] C. A. Ghilardi, S. Midollini, L. Sacconi, *Inorg. Chem.* 14, 1790 (1975).
- [92] R. Mason, *Pure Appl. Chem.* 6, 31 (1971).
- [93] C. A. Tolman, *Chem. Soc. Rev.* 1, 337 (1972).
- [94] M. Di Vaira, C. A. Ghilardi, L. Sacconi, *Inorg. Chem.* 15, 1555 (1976).
- [95] L. Sacconi, S. Midollini, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1972, 1213.
- [96] P. Dapporto, G. Fallani, S. Midollini, L. Sacconi, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 2021 (1973); P. Dapporto, S. Midollini, L. Sacconi, *Inorg. Chem.* 14, 1643 (1975).
- [97] R. Mason, G. R. Scollary, D. L. DuBois, D. W. Meek, *J. Organomet. Chem.* 114, C 30 (1976).
- [98] P. Meakin, J. P. Jesson, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 5751, 5760 (1974).
- [99] B. A. Frenz, J. A. Ibers, M. T. P. Int. Rev. of Sci., Phys. Chem., Ser. I 11, 33 (1972).
- [100] L. D. Brown, D. R. Greig, K. N. Raymond, *Inorg. Chem.* 14, 645 (1975).
- [101] F. A. Cotton, T. G. Dunne, J. S. Wood, *Inorg. Chem.* 4, 318 (1965).
- [102] G. A. Albertin, E. Bordinon, U. Croatto, A. A. Orio, *Gazz. Chim. Ital.* 104, 1041 (1974).
- [103] E. Bordinon, U. Croatto, U. Maxxi, A. A. Orio, *Inorg. Chem.* 13, 935 (1974).
- [104] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* 91, 4947 (1969).
- [105] a) H. F. Klein, H. H. Karsch, *Inorg. Chem.* 14, 473 (1975); b) G. A. Albertin, E. Bordinon, A. A. Orio, G. Rizzardi, *ibid.* 14, 944 (1975).
- [106] J. Chatt, R. Mason, D. W. Meek, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 3826 (1975).
- [107] Die Strukturen von fünf Komplexen des Liganden $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$ (triphos) wurden bestimmt; die P—M—P-Winkel sind ziemlich konstant, z. B. betragen die mittleren P—M—P-Winkel in $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{F}_4)(\text{triphos})]$, $[\text{Ni}(\text{triphos})]$, $[(\text{triphos})\text{Fe}(\mu\text{-H})\text{Fe}(\text{triphos})]^+$, $[(\text{triphos})\text{Co}(\mu\text{-OH})_2\text{Co}(\text{triphos})]^{2+}$ und $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{CO}_2)(\text{triphos})]$ 92.5 [108], 95.0 [109], 89 [110], 90.0 [111] bzw. 91.0° [111].
- [108] J. Browning, B. R. Penfold, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1973, 198.
- [109] P. Dapporto, G. Fallani, S. Midollini, L. Sacconi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1972, 1161.
- [110] P. Dapporto, G. Fallani, S. Midollini, L. Sacconi, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 2021 (1973).
- [111] C. Mealli, S. Midollini, L. Sacconi, *Inorg. Chem.* 14, 2513 (1975).
- [112] Neuere Übersichten: A. H. Norbury, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 17, 231 (1975); J. L. Burmeister in A. A. Newman: *The Chemistry and Biochemistry of Thiocyanic Acid and Its Derivatives*. Academic Press, London 1975, S. 63 ff.
- [113] a) G. Kordosky, Ph. D. Dissertation, The Ohio State University 1972; b) M. Li, B. S. Thesis, The Ohio State University 1972.
- [114] G. Clark, D. W. Meek, G. Palenik, *J. Am. Chem. Soc.* 92, 1077 (1970).
- [115] C. J. Palenik, W. L. Steffen, M. Mathew, M. Li, D. W. Meek, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 10, 125 (1974).
- [116] G. J. Palenik, M. Mathew, W. L. Steffen, G. Beran, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 1059 (1975).
- [117] G. W. Parshall, *Acc. Chem. Res.* 8, 113 (1975).
- [118] J. A. Osborn in Y. Ishii, M. Tsutsui: *Organotransition Metal Chemistry*. Plenum, New York 1975.
- [119] R. Mason, M. Textor, N. Al-Salem, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1976, 292.
- [120] A. A. Kiffen, C. Masters, L. Raynand, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1975, 853.
- [121] F. A. Cotton, V. W. Day, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1974, 415.
- [122] M. I. Bruce, B. L. Goodall, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1973, 558.
- [123] J. F. van Baar, K. Vrieze, D. J. Stufkens, *J. Organomet. Chem.* 97, 461 (1975).
- [124] I. S. Kolomnikov, V. P. Kukolev, M. E. Volpin, *Russ. Chem. Rev.* 43, 399 (1974).
- [125] R. Mason, I. Sjötofte, S. D. Robinson, M. F. Uttley, *J. Organomet. Chem.* 46, C 61 (1972).
- [126] C. W. Bradford, R. S. Nyholm, G. J. Gainsford, J. M. Guss, P. R. Ireland, R. Mason, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1972, 87.
- [127] R. Mason, *Proc. Int. Conf. Coord. Chem.* 14th., Toronto, 1972; *Pure Appl. Chem.* 33, 513 (1973).
- [128] R. Mason in: *Physical Basis for Heterogeneous Catalysis*. Proc. Battelle Symp. 1975, 107.
- [129] E. L. Muetterties, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 84, 959 (1975).
- [130] D. R. Fahey, J. E. Mahan, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 4499 (1976).
- [131] B. Bogdanović, *Angew. Chem.* 85, 1013 (1973); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12, 954 (1973).
- [132] T. P. Dang, H. B. Kagan, *Chem. Commun.* 1971, 481; H. B. Kagan, T. P. Dang, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 6429 (1972).
- [133] J. D. Morrison, W. F. Masler, M. K. Neuberger in: *Advances in Catalysis*. Wiley, New York 1976.
- [134] W. S. Knowles, M. J. Sabacky, B. D. Vineyard, D. J. Weinkauff, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 2567 (1975).
- [135] T. Hayashi, K. Yamamoto, K. Kasuga, H. Omizu, M. Kumada, *J. Organomet. Chem.* 113, 127 (1976).
- [136] J. Chatt, G. J. Leigh, *Chem. Soc. Rev.* 1, 121 (1972).
- [137] J. Chatt, R. L. Richards, J. Pearman, *Nature* 253, 39 (1975).
- [138] J. W. Byrne, H. U. Blazer, J. A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 3871 (1975).