

- [487] A. G. Voloshin, I. P. Kolesnikova, *Zh. Prikl. Khim.* 51 (1978) 1570.
 [488] I. P. Kolesnikova, A. G. Voloshin, *Kinet. Katal. Engl. Transl.* 16 (1975) 700.
 [489] I. I. Vasilenko, *Khim. Kinet. Katal.* 1979, 201; zit. nach *Chem. Abstr.* 91 (1979) 182070g.
 [490] W. G. Berl, *Trans. Faraday Soc.* 83 (1943) 253.
 [491] A. G. Voloshin, I. P. Kolesnikova, *Elektrokhimiya* 11 (1975) 1903; *Soviet. Electrochem.* 11 (1975) 1776.
 [492] E. Berl, *Trans. Electrochem. Soc.* 76 (1939) 359.
 [493] M. O. Davies, M. Clark, E. Yeager, F. Hovorka, *J. Electrochem. Soc.* 106 (1959) 56.
 [494] J. P. Randin in [424], Vol. 4, Plenum Press, New York 1981, S. 473.
 [495] Chemical Defence Establishment, Porton Down, Salisbury, Wiltshire (U. K.), Datenblatt.
 [496] H. Jehring: *Elektrosorptionsanalyse mit der Wechselstrompolarographie*, Akademie Verlag, Berlin 1974.
 [497] C. I. Simionescu, V. Percec, *Prog. Polym. Sci.* 8 (1982) 133.
 [498] S. Flandrois in [195], S. 15.
 [499] R. B. Seymour: *Conductive Polymers*, Plenum Press, New York 1981.
 [500] Conference Internationale sur la Physique et la Chimie des Polymer Conducteurs, Les Arcs-Bourg Saint Maurice 1982.
 [501] P. J. Nigrey, D. MacInnes Jr., D. P. Nairns, A. G. MacDiarmid, A. Heeger, *J. Electrochem. Soc.* 128 (1981) 1651.
 [502] K. Kaneto, M. Maxfield, D. P. Nairns, A. G. MacDiarmid, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* 78 (1982) 3417.
 [503] K. M. Abraham, *J. Power Sources* 7 (1981/82) 1.
 [504] K. M. Abraham, S. B. Brummer in [427b], S. 371.
 [505] J. O. Besenhard, R. Schöllhorn, *J. Electrochem. Soc.* 124 (1977) 968.
 [506] J. O. Besenhard, J. Heydecke, H. P. Fritz, *Solid State Ionics* 6 (1982) 215.
 [507] H. Möhwald, Dissertation, Universität München, in Vorbereitung.
 [508] F. Beck, H. Krohn in [51], Abstr. S. 9; *Synth. Met.*, im Druck.
 [509] S. C. Gau, J. Milliken, A. Pron, A. G. MacDiarmid, A. J. Heeger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979, 662.

Phosphor-Ylide in der Koordinationssphäre von Übergangsmetallen: Eine Bestandsaufnahme

Von Hubert Schmidbaur*

Professor Ernst Otto Fischer zum 65. Geburtstag gewidmet

Phosphor-Ylide sind nicht nur wichtige Reagentien der Organischen Chemie, sondern spielen in rasch wachsendem Umfang auch eine bedeutende Rolle als neuartige Komponenten metallorganischer Verbindungen. Diese „Ylid-Komplexe“ von Metallen sind entweder nach dem Baukastenprinzip aus „vorgefertigten“ Yliden und Koordinationsverbindungen der Metalle durch Addition oder Substitution erhältlich oder entstehen erst in teilweise verwickelten Reaktionen aus Phosphanen, Metallkomplexen und C_1 -Substraten in der Koordinationssphäre der Metalle. Die Metall-Kohlenstoff-Bindungen der Ylid-Komplexe sind in ihren Eigenschaften durch die direkte Nachbarschaft der Phosphonium-Zentren stark modifiziert und gehören häufig zu den stabilsten M-C-Struktureinheiten. Das Metall kann aus beliebigen Bereichen des Periodensystems stammen, einschließlich der Lanthanoide und Actinoide. Aus präparativen und strukturellen Studien läßt sich allmählich ein Überblick über die Möglichkeiten dieses Forschungsgebietes gewinnen.

1. Einleitung

Phosphor-Ylide sind in vieler Hinsicht bemerkenswerte Verbindungen. Es wird viel zu wenig darauf hingewiesen, daß sie sich unter anderem auch als phosphanstabilisierte Carbene klassifizieren lassen, so daß sie als die ältesten und bestuntersuchten Carben-Komplexe gelten können^[1]. Anders als bei allen übrigen Elementen sind diese Phosphor-Carben-Komplexe selbst in Abwesenheit stabilisierender Substituenten oder Salzkomponenten sehr beständig. Diese Sonderstellung wird vor allem auch deutlich beim Vergleich mit den Carben-Komplexen der homologen Amine, Arsane oder Stibane (Stickstoff-, Arsen- bzw. Antimon-Ylide) oder der Sulfane (Schwefel-Ylide), die außerordentlich leicht zerfallen und dabei bezeichnenderweise als Carben-Überträger fungieren. Die Phosphor-Ylide werden deshalb nicht nur als dipolare Carben-Kom-

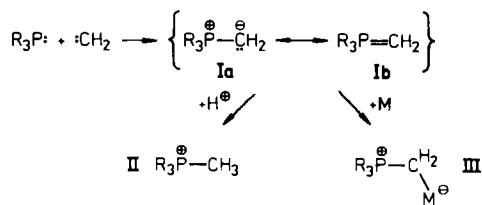
plexe mit der Formel **Ia**, sondern auch im Sinne einer formalen Ladungskompensation als Neutralkomplexe **Ib** beschrieben^[2,3]. Das Reaktionsverhalten und die meisten physikalischen Eigenschaften sprechen aber dafür, daß die 1,2-zwitterionische Form **Ia** der tatsächlichen Bindungssituation erheblich näher kommt. Die funktionelle Wirkung der beiden reaktiven Zentren – Carbanion und Phosphoniumgruppe – ist allerdings unterschiedlich stark ausgeprägt, und bei den Primärschritten fast aller Reaktionen bleibt die Phosphoniumgruppe fast völlig im Hintergrund.

Die Dominanz der aus dem Carbenteil durch Polarisierung entstandenen Carbanionfunktion manifestiert sich bei Yliden – insbesondere bei „salzfreien“ Yliden – in einer außerordentlich hohen Brønsted-Basizität (bei Protonierung entsteht **II**), die bei den als „Umylidierung“ bekannten Folgeprozessen in Umsetzungen mit freien Yliden ausschlaggebend ist^[4].

Noch auffallender ist der stark ausgeprägte Donorcharakter gegenüber praktisch allen Metallen M (Formel **III**), der in vielen Fällen ausreicht, um nahezu sämtliche anderen Liganden aus einer Koordinationssphäre zu verdrängen.

[*] Prof. Dr. H. Schmidbaur

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
 Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

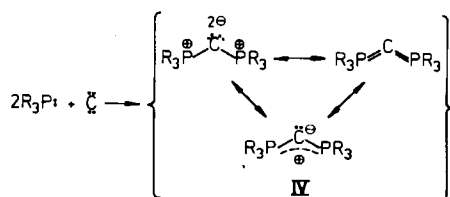


gen^[5]. Alternativen gibt es allerdings, wenn ein Ylid-Angriff auch noch an einem der vorhandenen Liganden möglich ist, wobei dann die starke Nucleophilie der Ylide wirksam wird, die als das wichtigste Charakteristikum der Ylid-Reaktivität in der Organischen Chemie gilt^[1].

Die drei genannten Wesenszüge der Phosphor-Ylide – Basizität, Donorcharakter und Nucleophilie – sind Ausdruck eines großen, durch das P^{\oplus} -Zentrum nicht kompensierten Ladungsüberschusses am Ylid-C-Atom, der in Abhängigkeit von der Natur des Reaktionspartners unterschiedlich zur Geltung kommt. Daraus wird deutlich, daß die speziell bei Metallen gegebene Vielfalt der Oxidationsstufen, Koordinationszahlen und Komplexstrukturen eine Fülle von Wechselwirkungsmöglichkeiten für Ylide bieten muß, die wir erst allmählich zu verstehen beginnen.

Hier sei betont, daß – wie aus Formel III hervorgeht – Ylid-Komplexe von Metallen prinzipiell metallorganische Verbindungen sind, deren neuartige Metall-Kohlenstoff-Bindungen von den Oniumzentren elektronisch und sterisch beeinflußt werden. Im Gegensatz zu Synthesen mit Organometall-Reagentien (RLi , $RMgX$ etc.) bleibt ja das Carbanion-begleitende Kation (Ia!) bei der Anlagerung an das Metall M im entstehenden Produkt (III), während anderenfalls der organische Rest von Kationen wie Li^{\oplus} oder $Mg^{2\oplus}$ getrennt wird.

Das sich rasch ausweitende Forschungsgebiet erhält zusätzliche Dimensionen durch eine Reihe jüngster Entwicklungen hin zu multifunktionellen Yliden einerseits und mehrkernigen Metallverbindungen andererseits. Unter den multifunktionellen Yliden sind die mit dem Trivialnamen „Carbodiphosphorane“ bezeichneten symmetrischen Ylide des Typs IV hervorzuheben, die auch als Bis(phosphan)-Komplexe des nackten Kohlenstoffatoms formuliert werden können.



Es ist anzumerken, daß ähnliche Element-Kohlenstoff-Element-Brücken $E=C=E$ oder $^{\oplus}E-\overset{\ominus}{C}-E^{\oplus}$ bisher kaum bekannt sind, was die Sonderstellung der Phosphor-Doppelylide nochmals unterstreicht.

Anreize für Arbeiten mit Ylid-Komplexen ergeben sich aus Chancen zur Benutzung der Verbindungen in metallkatalysierten Reaktionen und für andere Zwecke. Die noch immer zunehmende Verwendung von tertiären Phosphanen als Hilfsliganden bei stöchiometrischen oder katalytischen Reaktionen an Übergangsmetallen macht es wahrscheinlich, daß Ylid-Komplexen auch bei solchen Prozes-

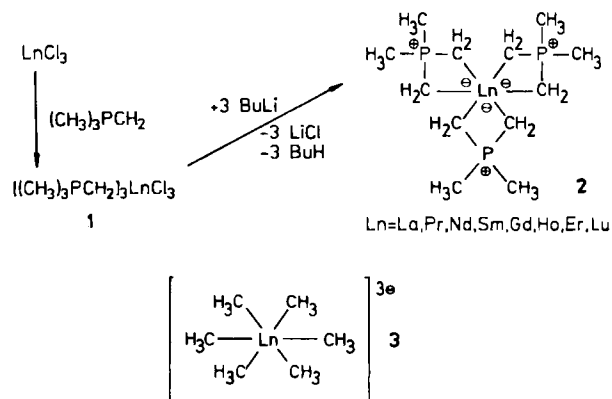
sen eine Rolle als Zwischenstufe oder Produkt zukommt. In der Tat hat man längst gefunden, daß Phosphor-Ylide in der Koordinationssphäre von Metallen gebildet werden können, und daher die gezielte Einführung vorgebildeter Ylide nicht mehr der einzige präparative Zugang zu diesen Komplexen ist.

Die rasch unübersichtlicher werdende Literatur über Bildung und Reaktionen von Yliden an Metallzentren wurde mehrfach unter verschiedenen Aspekten zusammengefaßt^[1,5-7]. Auf diese wertvollen Übersichten wird im folgenden aufgebaut, indem aktuelle Beiträge der letzten Jahre mit grundlegenden früheren Arbeiten in Beziehung gebracht werden. Als Systematik bietet sich hierfür die Gliederung nach dem *Periodensystem* an, da der Interessent in der Regel doch letztlich elementspezifische Information sucht, die ihm auf diese Weise am einfachsten auffindbar gemacht wird. Neuere Forschungsergebnisse werden im vorliegenden Bericht eingehender behandelt als ältere, die schon mehrfach Berücksichtigung gefunden haben^[1,5-7]. Dennoch erscheint es notwendig, die Thematik zunächst auf *Übergangsmetallverbindungen* zu beschränken. Die entsprechenden Verbindungen von Phosphor-Yliden mit Hauptgruppenelementen sollen in einem zweiten Bericht vorgestellt werden. Ein Aufsatz über die Komplexchemie der *Schwefel-Ylide* ist vor kurzem erschienen^[8].

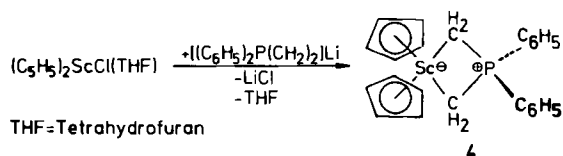
2. Komplexe von Phosphor-Yliden mit Scandium, Lanthan und Lanthanoiden sowie Actinoiden

Es ist bezeichnend für die Sonderstellung der Ylid-Komplexe unter den metallorganischen Verbindungen, daß gerade bei den Elementen der Gruppe 3A nunmehr auch Derivate der Methylphosphorane $R_3P=CH_2$ eine bedeutende Rolle spielen, obwohl doch hier die Entwicklung einer Chemie σ -gebundener Organometallverbindungen besonders lange auf sich warten ließ.

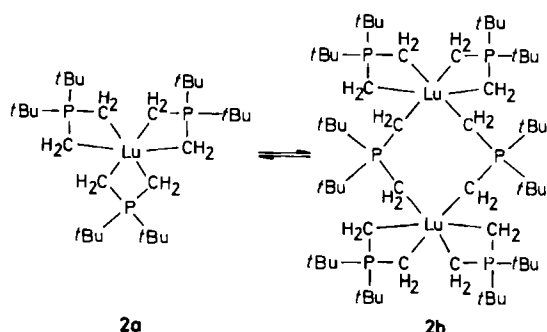
1976 wurde erstmals gezeigt^[9], daß sich an den Elementen La, Pr, Nd, Sm, Gd, Ho, Er und Lu allein aus „difunktionalisiertem“ $(CH_3)_3PCH_2$ ^[10,11], nämlich mit dem korrespondierenden Anion $[(CH_3)_2P(CH_2)_2]^{\ominus}$, eine stabile „homoleptische“ Ligandenhülle aufbauen läßt (2). Vorstufen sind die „gemischten“ Halogenid-Komplexe 1. Sowohl 1 als auch 2 sind zwar extrem oxidations- und hydrolyseempfindliche Verbindungen, unter Schutzgas sind sie aber zum Teil bis 200°C beständig. Verbindungen des Typs 2 waren die Vorläufer von Hexamethylmetallat-Ionen 3, die fünf Jahre später beschrieben wurden^[12].



Ebenfalls 1976 wurde bekannt^[13], daß der Bis(η^5 -cyclopentadienyl)scandium-Rest mit Diphenylphosphonobis(methanid) zu einer beständigen Organometallverbindung kombiniert werden kann: Aus $(C_6H_5)_2P(CH_3)CH_2$ ^[14] entsteht über die lithiierte Zwischenstufe der schwach gelbe, kristalline Komplex **4**, der sich wie die diamagnetischen Mitglieder der Reihe **2**^[12] NMR-spektroskopisch charakterisieren ließ.

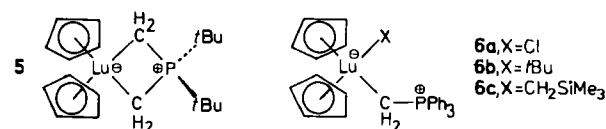


Als noch besser geeignet für spektroskopische Untersuchungen erwies sich jüngst^[15] das sechsfach *tert*-Butyl-substituierte Derivat von **2**, Ln = Lu, für das aus temperaturabhängigen ¹H-, ¹³C- und ³¹P-NMR-Spektren auf ein Oligomerengleichgewicht **2a** \rightleftharpoons **2b** \rightleftharpoons ... in Lösung geschlossen werden konnte.

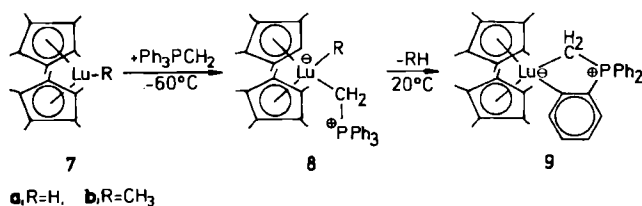


Diese Verbindungen verhalten sich demnach wie die homoleptischen Ylid-Komplexe von Nickel^[16] oder Zirkonium^[17], in denen der zweizählige Ligand $[R_2P(CH_2)_2]^\ominus$ sowohl chelatbildend als auch brückenbildend fungieren kann.

Ein Lutetium-Analogon von **4** ist hingegen in Benzol monomer (**5**, Zers. 156°C)^[15].

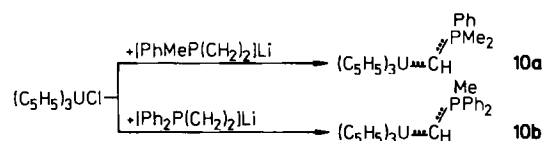


Die gemischten Ylid/Halogenid- oder Ylid/Alkyl-Komplexe **6**, erhalten aus $(C_5H_5)_2LuCl$ bzw. $(C_5H_5)_2LuR(THF)$ und $(C_6H_5)_3PCH_2$ in Toluol, sind Beispiele für Lanthanoid-Verbindungen mit einem einzähligen koordinierten Methylenphosphoran. Die Hydrolyse von **6a** führt unter Lu-C-Spaltung zu Methyl(triphenyl)phosphonium-chlorid^[18,19]. Die Alkylverbindungen **6b** und **6c** können auch aus **6a** mit Alkylmetall-Reagentien erhalten werden. Statt $Ph_3P=CH_2$ läßt sich auch $Me_3P=CHSiMe_3$ zur Komplexsynthese verwenden^[19]. Die bisher nur mit Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden erhältlichen Hydrid- bzw. Methylverbindungen **7a** und **7b** ergeben mit $(C_6H_5)_3PCH_2$ zwar ebenfalls 1:1-Addukte (**8a** bzw. **8b**), doch wandeln sich diese schon bei 20°C durch intramolekulare Metallierung unter Abspaltung von H₂ bzw. CH₄ zum cyclischen Ylid-Komplex **9** um^[20].

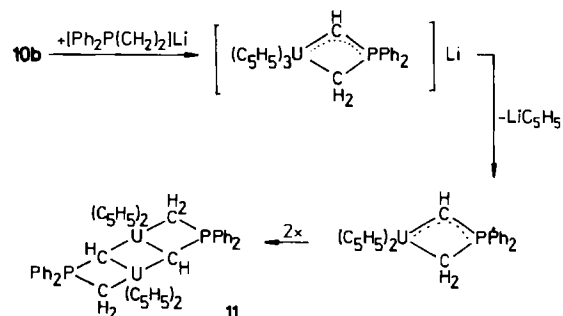


Die Reaktion **8a,b** \rightarrow **9** ist nicht ohne Vorbild, da ähnliche *ortho*-Metallierungen auch an Platin(0) ablaufen, dort allerdings – entsprechend der Oxidationsstufe des Metalls – als oxidative Additionen klassifiziert werden^[21]. (Von Triarylphosphan-Liganden sind analoge Verhaltensweisen bekannt.)

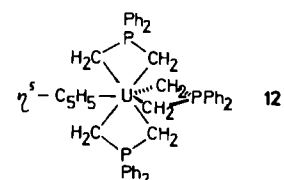
Das bisher einzige als Koordinationspartner für Phosphor-Ylide herangezogene Actinoid ist das Uran. In Abhängigkeit vom Molverhältnis reagiert $(\eta^5-C_5H_5)_3UCl$ mit den lithiierten Yliden $C_6H_5(CH_3)_2P=CH_2$ und $CH_3(C_6H_5)_2P=CH_2$ zu einer Palette neuartiger Organouranverbindungen, die zum Teil bemerkenswerte Bindungsverhältnisse aufweisen. So entstehen beim 1:1-Verhältnis der Reaktanden^[22] die dunkelgrünen Komplexe **10a** und **10b**. Wie die Röntgen-Strukturanalyse an **10a** ergab^[23], hat diese Verbindung die kürzeste bekannte U-C-Bindung (2.29(4) Å), für welche Mehrfachbindungsanteile diskutiert werden; der Winkel U=C=P beträgt 142(1)°.



Beim Molverhältnis 1:2 wird dagegen, vermutlich nach dem unten skizzierten Mechanismus, z.B. statt **10b** der rote zweikernige Komplex **11** gebildet, von dem eine monokline Form (mit 1/2 mol Diethylether) und eine orthorhombische Form (mit 1/1 mol *n*-Pentan) röntgenographisch untersucht wurden. Letztere ist unter Berücksichtigung der Konfiguration an den Chiralitätszentren als $(M)-[(\mu-(S)-CH)P(C_6H_5)_2CH_2]U(C_5H_5)_2$ identifiziert worden^[24,25]. Die beiden Ylidliganden wirken im Dimer sowohl chelat- als auch brückenbildend, wobei jeweils eines der C-Atome beide Funktionen übernimmt.



Beim Molverhältnis 1:3 wird schließlich ein goldfarbener einkerniger Komplex **12** erhalten^[22].

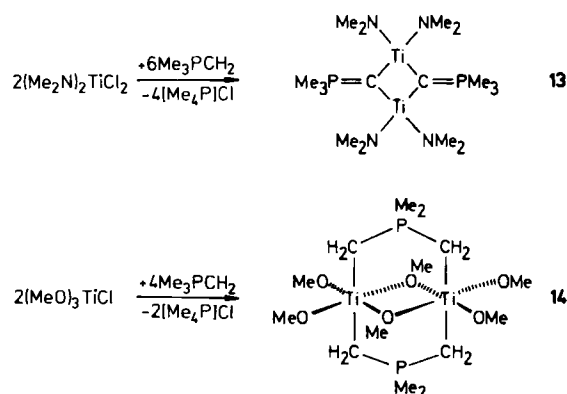


Neben dem letzten η^5 -Cyclopentadienylliganden enthält **12** drei Diphenylphosphoniobis(methanid)-Ionen als chelatbildende Liganden. Das Uranatom ist somit von elf (davon sechs ylidischen) Kohlenstoffatomen umgeben^[22].

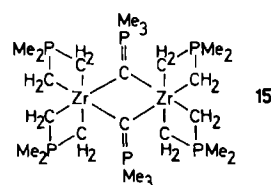
3. Komplexe von Phosphor-Yliden mit Titan, Zirkonium und Hafnium

Erste Versuche zur Synthese von Organotitan- oder -zirkoniumverbindungen mit ylidischen Liganden waren wenig erfolgreich, da die einfachsten Umsetzungen, z. B. von TiCl_4 mit $(\text{CH}_3)_3\text{PCH}_2$, nur zu unlöslichen und kaum näher charakterisierbaren Produkten führen^[26]; analytische Daten geben nur grobe Hinweise auf die stöchiometrischen Verhältnisse.

Ausgehend von Dimethylamino- oder Methoxy-titanhalogeniden wurden jedoch neue Prototypen mehrkerniger Ylid-Komplexe gefunden. So ist aus $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{TiCl}_2$ durch Reaktion mit $(\text{CH}_3)_3\text{PCH}_2$ das 1,3-Dititanacyclobutan **13** zugänglich^[26], aus $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{TiCl}$ aber die Doppeloktaeder-Spezies **14**^[27]. In **13** treten Ti-Atome als Substituenten an den ylidischen C-Atomen auf – eine Situation, wie sie früher nur bei Si-Analoga bekannt war^[28]. Die „Ylid-Klammern“ der Koordinationsoktaeder in **14** sind bisher einzigartig. Bei beiden Umsetzungen wirkt das Ylid auch deprotonierend im Sinne einer Umylidierung, was die Bildung des Nebenprodukts $[(\text{CH}_3)_4\text{P}]\text{Cl}$ zur Folge hat.

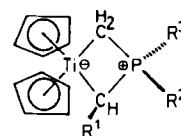


Eine reizvolle Analogie zur Bindungssituation in der Titanverbindung **13** wurde vor kurzem in der Zirkoniumverbindung **15** entdeckt, die aus $[(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2]_4\text{Zr}$ und $(\text{CH}_3)_3\text{PCH}_2$ in gelben monoklinen Kristallen erhalten wird^[17]. Die Zr-C-Bindungen des 1,3-Dizirconacyclobutans sind extrem kurz, während die PC_2Zr -Chelatringe bekannten Modellen mit anderen Übergangsmetallen entsprechen. Zr-C-Bindungen in *trans*-Stellung gegenüber den Ylid-Brücken (äquatorial) sind aber signifikant länger als die apicalen Zr-C-Bindungen.



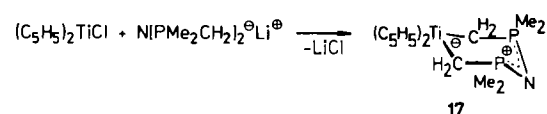
Aus den Bis(η^5 -cyclopentadienyl)metall(IV)-halogeniden der 4A-Gruppe wurden durch Umsetzung mit Phosphor-

Yliden Derivate hergestellt, die eine enge Beziehung zu den Metall(III)-Verbindungen aufweisen. Der einfachste Typ **16** ist nach magnetischen und ESR-Messungen als echter $\text{Ti}^{\text{III}}(\text{d}^1)$ -Komplex aufzufassen^[13].

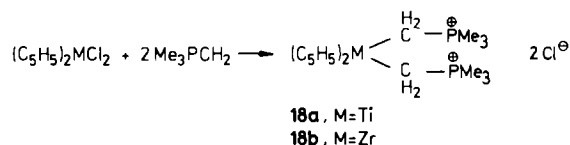


- 16a**, $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{Ph}$; $\text{Fp} = 152\text{--}153^\circ\text{C}$; purpur
16b, $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{Ph}$, $\text{R}^3 = \text{Me}$; $\text{Fp} = 147\text{--}150^\circ\text{C}$; purpur
16c, $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{Me}$; $\text{Fp} = 122\text{--}123^\circ\text{C}$; schwarzgrün
16d, $\text{R}^1 = \text{Me}$, $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{Et}$; $\text{Fp} = 61\text{--}63^\circ\text{C}$; dunkelgrün

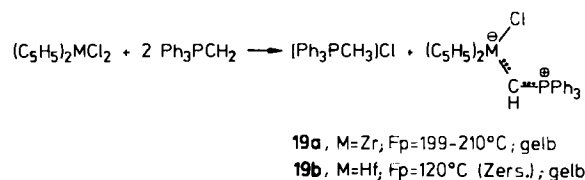
Ein verwandter Doppelylid-Komplex **17** hat ähnliche Eigenschaften^[26].



Ohne vorhergehende Lithiierung der Ylide^[26] entstehen Doppel-Oniumsalze **18**,

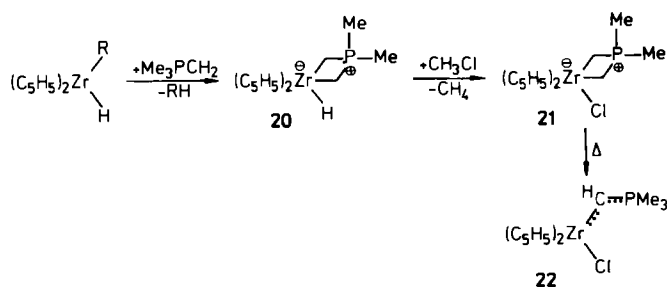


oder, im Falle von Triphenylphosphoniomethanid für $\text{M} = \text{Zr}$, Hf , die Umylidierungsprodukte^[27] **19**.



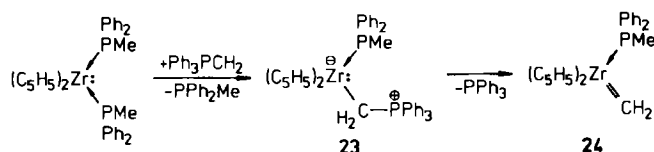
Wie die Röntgen-Strukturanalyse an **19a** zeigt, haben beide Bindungen des Zr-CH-P-Gerüsts einen beträchtlichen Mehrfachbindungscharakter: Zr-C 2.152(8), P-C 1.708(6) Å, Zr-C-P 135.9(3)°. Die Bindungsverhältnisse sind also ähnlich wie in der Uranverbindung **10a**. In Übereinstimmung damit ist auch die Reaktivität von **10a** und **19a** ähnlich, insbesondere bei der CO-Insertion^[23,28].

Ein wiederum anderer Produkttyp entsteht aus Alkylbis-(η^5 -cyclopentadienyl)zirkoniumhydrid und $(\text{CH}_3)_3\text{PCH}_2$: Unter Alkanbildung wird das grüne Ylid-Chelat **20** erhalten, das mit Chlormethan unter Hydrid/Chlorid-Austausch zum farblosen Derivat **21** reagiert^[29].

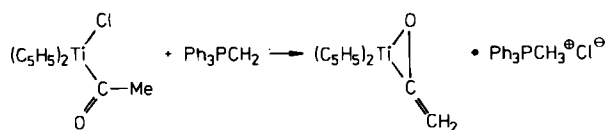


Thermische Umlagerung von **21** bei 65–70°C führt zum gelben Isomer **22**, das der Triphenylphosphonio-Verbindung **19a** entspricht. Bei **19a** ist die Isomerisierung zum Ylid-Chelat vom Typ **21** ausgeschlossen, da es am P-Atom keine zweite Alkylgruppe mit acidem H-Atom gibt^[29].

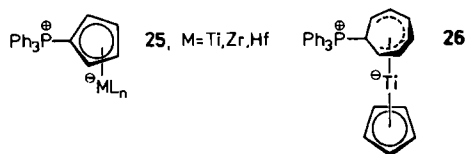
Mit einem elektronenreichen Bis(η^5 -cyclopentadienyl)-zirkonium(II)-Komplex (d^2) reagiert $(C_6H_5)_3PCH_2$ unter Methylen-Übertragung auf das Metallatom. Die dabei vermutlich durchlaufene Zwischenstufe **23** mit Zr-CH₂-P(C_6H_5)₃-Einheit wandelt sich durch P(C_6H_5)₃-Eliminierung in den – allerdings nicht isolierbaren – Carben-Komplex **24** um^[30, 31].



Die Reaktion eines Acetyl(chloro)titan(IV)-Komplexes mit $(C_6H_5)_3PCH_2$ ergibt weder einen Ylid-Komplex noch das Produkt einer Wittig-Olefinierung, sondern es wird ein Ketten-Komplex gebildet^[32].

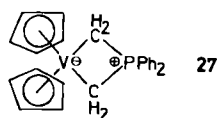


Phosphonio-cyclopentadienid- und -cycloheptatrienid-Komplexe von Titan, Zirkonium und Hafnium (**25**, **26**) weisen andersartige Beziehungen zwischen Metall und Ligand auf, so daß sie hier nicht berücksichtigt werden sollen. Keine der Strukturen ist bisher genau bekannt^[33, 34].

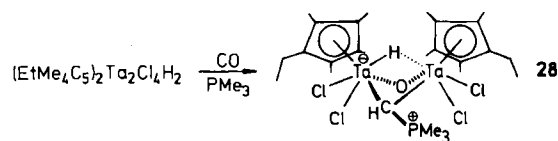


4. Komplexe von Phosphor-Yliden mit Vanadium und Tantal

Vanadium und seine Homologen sind als Koordinationszentren für Phosphor-Ylide noch kaum verwendet worden. Zwar gehört das als $[(C_6H_5)_3PCH_2]_4V^{2+}$ formulierte Kation zu den ältesten Beispielen für Übergangsmetall-Ylid-Komplexe überhaupt^[35], doch ist danach außer dem Chelat **27** keine weitere derartige Vanadiumverbindung beschrieben worden. Der Komplex **27** läßt sich nach der für **4** oder **16a** angegebenen Methode synthetisieren und ist ESR-spektroskopisch als $V^{III}(d^2)$ -Komplex ausgewiesen^[13].

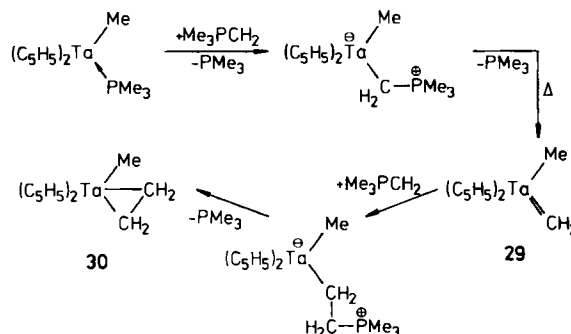


Ein zweikerniger Tantalkomplex **28** wurde überraschenderweise bei der Umsetzung einer Dihydrid-Vorstufe mit CO und danach mit $P(CH_3)_3$ erhalten^[36].



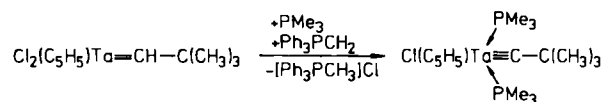
Die in **28** als Brückenligand fungierende $(CH_3)_3P^+-CH$ -Einheit wird hierbei offenbar aus komplexiertem CO erzeugt, das O-Atom wird vom C-Atom getrennt und bildet seinerseits eine Oxo-Brücke. Der Gesamtvorgang gehört zu den merkwürdigsten Befunden bei der Untersuchung der Bildungsweisen von Ylid-Komplexen. Die Molekülstruktur von **28** im gelben, monoklinen Kristall wurde röntgenographisch aufgeklärt. Der P-C-Abstand beträgt 1.751(19) Å, ist also kaum noch als ylidisch zu klassifizieren. Die ungleichen Ta-C-Abstände sind jedoch relativ kurz (2.187(17) und 2.354(17) Å)^[37].

Bei der Umsetzung des elektronenreichen Ta^{III} -Komplexes $(C_5H_5)_2TaCH_3[P(CH_3)_3]$ mit $(CH_3)_3PCH_2$ sollte eine nicht faßbare Zwischenstufe als Ylid-Addukt zu formulieren sein; durch Phosphan-Eliminierung entsteht daraus schon unter milden Bedingungen der Carben-Komplex **29**, der mit $(CH_3)_3PCH_2$ in einer ähnlichen Folgereaktion den Ethylen-Komplex **30** bildet^[38].



Bemerkenswert ist hierbei die Leichtigkeit der Carben-Übertragung vom Ylid auf das Metall, die ylidische Mehrfachbindung (!) kann also mühelos gespalten werden. Eng verwandte Wolframverbindungen zeigen analoges Verhalten (vgl. Abschnitt 5.3). Die bei der Bildung von **30** für $(CH_3)_3PCH_2$ formulierten Reaktionsschritte lassen sich auch mit $(CH_3)_3P=CHC_6H_5$, $(C_6H_5)_3P=CHC_6H_5$ sowie $(C_2H_5)_3P=CHCH_3$ nachvollziehen, nicht aber mit $(C_6H_5)_3P=CH-C(CH_3)_3$ und $(C_2H_5)_3P=CH-C(O)CH_3$, wo sterische Hinderung bzw. Verringerung der Nucleophilie Grenzen setzen^[38].

Hingegen wirkt bei der Reaktion



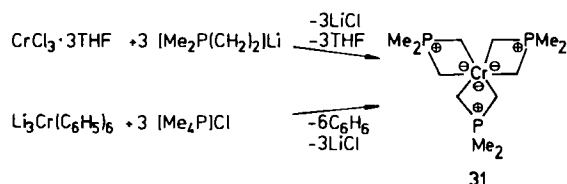
das Ylid nur als dehydrohalogenierende Base^[39].

5. Komplexe von Phosphor-Yliden mit Chrom, Molybdän und Wolfram

5.1. Homoleptische Chrom- und Molybdän-Ylid-Komplexe

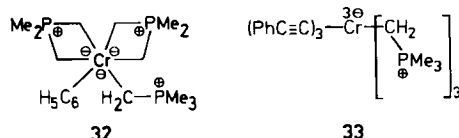
Vor zehn Jahren wurde der Trischelat-Komplex **31** als erste Verbindung eines Phosphor-Ylids mit Chrom(III) in

roten, sublimierbaren Kristallen isoliert. Die dafür verwendeten Methoden waren richtungweisend für die schon erwähnten späteren Synthesen analoger Komplexe dreiwertiger Übergangsmetalle.

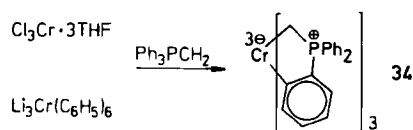


Die Verbindung **31** ist stark paramagnetisch ($\mu_{\text{eff}} = 3.6 \mu_B$), was gut mit dem zu fordernden d^3 -Zustand des Zentralatoms übereinstimmt^[40].

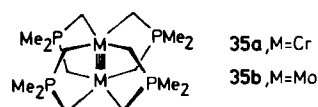
Bei der Synthese von **31** aus $\text{Li}_3\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_6$ kann auch ein rotes Zwischenprodukt **32** isoliert werden, das am Metallatom noch eine Phenylgruppe aufweist. Die Reaktion von **31** mit drei Äquivalenten Tolan^[41] führt unter Öffnung der Chelatringe zum gelben Trisalkinyl-Komplex **33**.



Werden die Edukte der Synthese von **31** nicht mit metallierten oder metallierbaren alkylsubstituierten Yliden wie $(\text{CH}_3)_3\text{PCH}_2$ umgesetzt, sondern mit $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PCH}_2$, so tritt *ortho*-Metallierung der Phenylringe ein, und es entsteht der Ylid-Komplex **34**^[40]. Für diese Reaktionsweise wurden später auch bei Platin und Lutetium Analogien gefunden^[20, 21].



Chrom(II)- bzw. Molybdän(III)-halogenide ergeben mit $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{Li}$ die zweikernigen Komplexe **35a** bzw. **35b**, die fortdauernde Aufmerksamkeit auf sich gezogen haben^[42, 43]. Nach röntgenographischen Untersuchungen^[44, 45] enthalten diese diamagnetischen Verbindungen extrem kurze Metall-Metall-Abstände hoher Bindungsordnung ($M \equiv M$). Die besonders einfachen Ylidliganden, deren koordinierende CH_2 -Gruppen weder Rückbindungsphänomene noch andere elektronische oder sterische Nebeneffekte erwarten lassen, bieten für die weitere experimentelle Untersuchung^[46] der $M \equiv M$ -Einheit und für ihre theoretische Beschreibung^[47] fast optimale Voraussetzungen.



Die Strukturen von **35a, b** sind grob als schaufelradartig zu charakterisieren, mit Metallachsen von 1.895(3) bzw. 2.082(2) Å Länge. Die Metall-Kohlenstoff-Abstände betragen 2.21–2.23 (Cr–C) bzw. 2.30–2.32 Å (Mo–C). Am quasi-tetraedrischen P-Atom können lange Abstände zu den Me-

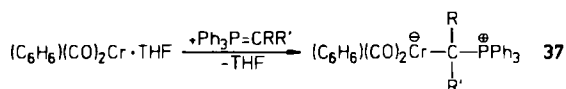
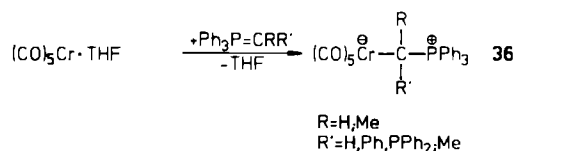
thyl-C-Atomen (1.81–1.90 Å) und kurze P–CH₂-Distanzen (1.77–1.79 Å) unterschieden werden; letztere deuten noch etwas Ylid-Bindungscharakter an^[44, 45].

5.2. Carbonylmittelkomplexe von Phosphor-Yliden

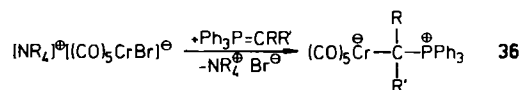
Carbonylmittel(0)-Komplexe der Phosphor-Ylide gehören zu deren am besten untersuchten Metallverbindungen. Sie sind nach mehreren Verfahren in großer Variationsbreite zugänglich, ihre Chemie steht in einer engen Beziehung zur Chemie entsprechender Carben-Komplexe. Die umfangreichen Befunde werden in dieser Übersicht nach den Synthesemethoden gegliedert.

5.2.1. Direkte Koordination ylidischer Liganden am Metall

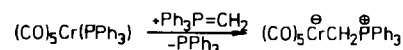
Während Hexacarbonylchrom mit „salzfreien“ Phosphor-Yliden nicht nur unter CO-Austausch zu reagieren vermag, was zu Komplikationen führen kann (z. B. durch Angriff am CO-Liganden), ist sein Tetrahydrofuran-Derivat $(\text{CO})_5\text{Cr} \cdot \text{THF}$ eine hinreichend modifizierte, selektiv reagierende Ausgangsverbindung für die Einführung von Yliden am Metallatom^[48, 49].



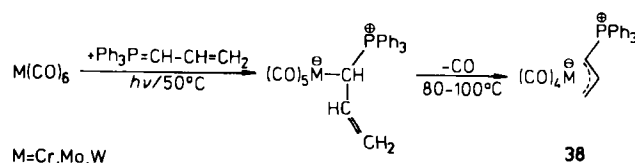
Benzol(dicarbonyl)chrom-Tetrahydrofuran reagiert analog und liefert Komplexe **37**, die in sieben R, R' -Kombinationen vorgestellt wurden^[50]. Auch die Halogenatome in Komplexsalzen wie $[\text{Et}_4\text{N}]^+[(\text{CO})_5\text{CrBr}]^-$ sind gute Abgangsgruppen, welche die Herstellung von Ylid-Komplexen erleichtern. Unter den bekannten (> 15) Beispielen gibt es auch solche mit Phosphanliganden am Metall^[51].



Ligandenaustausch gelingt auch am Triphenylphosphan-Derivat:

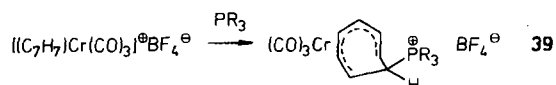


Angaben, wonach $\text{Mo}(\text{CO})_6$ mit $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CHCH}_3$ zu einem Komplex $(\text{CO})_3\text{Mo}[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CHCH}_3]_3$ reagieren soll, blieben unbestätigt^[52]. Die Umsetzung von Yliden mit konjugierter olefinischer Doppelbindung kann zu mehrfachem CO-Austausch führen, wodurch Komplexe vom π -Allyl-Typ **38** entstehen^[53–55].

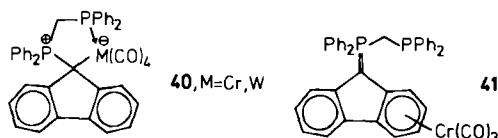


Mit Phosphoniocyclopentadieniden wird $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4=\text{PR}_3$ -Koordination erreicht^[56–59], wegen der Sonderstellung der Produkte (vgl. dazu **25**) soll darauf jedoch hier nicht eingegangen werden. Ebenso bleiben λ^5 -Phosphabenzol-Komplexe unberücksichtigt^[60]. Ein $(\text{CO})_5\text{W}$ -Komplex von $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{SMe})_2$ erwies sich als *S*-gebunden^[61].

Aus dem Tropylium(tricarbonyl)metall-Kation von Chrom^[62], nicht aber von Molybdän^[63], entstehen durch Reaktion mit Phosphanen verwandte η^5 -Organometallverbindungen **39** mit Phosphoniumzentren in der Seitenkette.

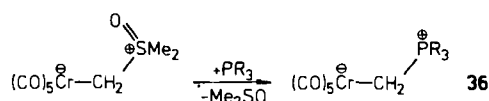


Fluorenylide mit zusätzlicher Phosphanfunktion ergeben spirocyclische Komplexe **40**, daneben aber auch z. B. den η^6 -Fluoren-Komplex **41**^[64].



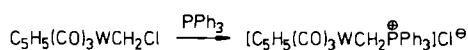
5.2.2. Sulfan/Phosphan-Austausch an Komplexen von Schwefel-Yliden

Bei den bereits erörterten Synthesemethoden wird ein intaktes Phosphor-Ylid am Metallatom koordiniert. Wichtige Alternativen dazu sind die Bildung des Ylids in der Koordinationssphäre des Metalls entweder aus einem anderen Ylid-Komplex durch Wechsel des Onium-Zentrums oder (vgl. Abschnitt 5.2.4) aus einem Carben-Komplex durch Addition eines Phosphans. Die erste Möglichkeit wurde vorteilhaft an $(\text{CO})_5\text{Cr}$ -Komplexen des Dimethyl(oxo)sulfoniomethanids $(\text{CH}_3)_2\text{S}(\text{O})\text{CH}_2$ praktiziert, wobei sich Dimethylsulfoxid als vorzügliche Abgangsgruppe erweist. Ein besonderer Vorteil dieses Verfahrens ist, daß somit auch unbeständige Ylide am Metall fixiert und stabilisiert werden können^[65]. Arsane reagieren in gleicher Weise^[66].



5.2.3. Ylid-Komplexe aus (Halogenalkyl)wolfram-Komplexen

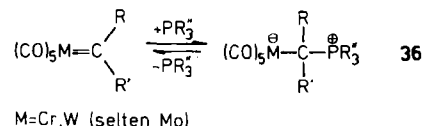
Der jetzt gut zugängliche (Chlormethyl)wolfram-Komplex $(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{W}(\text{CH}_2\text{Cl})$ läßt sich mit Triphenylphosphan in siedendem Methanol leicht in das entsprechende Ylid-Derivat umwandeln^[67]. Analoge Substitutionsreaktionen gelangen kürzlich auch bei Komplexen von Fe, Ru, Rh etc. (vgl. Abschnitte 7 und 8).



5.2.4. Ylid-Komplexe aus stabilen Carben-Komplexen und Phosphanen

Erste Untersuchungen hatten gezeigt, daß die thermische Reaktion von $(\text{CO})_5\text{Cr}$ -Carben-Komplexen mit Phos-

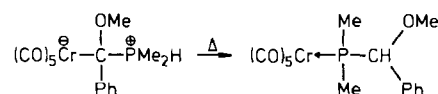
phanen sowie anderen Nucleophilen letztlich zum irreversiblen CO-Austausch führt^[68,69], doch ergaben spätere Studien, daß unter schonenden Bedingungen zunächst die reversible Addition am Carbenkohlenstoffatom überwiegt^[70–79]. Diese wichtige Reaktion ermöglicht den Zugang zu einer Reihe von Ylid-Komplexen, soweit deren Substituentenkombinationen schon am Carben-C-Atom realisierbar sind. Sie kommt deshalb vor allem für Phosphor-Ylide mit elektronenreichen Substituenten in Frage.



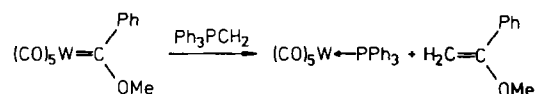
Die Reversibilität dieser Gleichgewichtsreaktion wurde durch kinetische Studien bewiesen^[78]. Typische Reaktionsenthalpien betragen -15 bis -20 kcal mol⁻¹. Die Reaktionsgeschwindigkeiten sind nach $\text{Mo} > \text{W} > \text{Cr}$ abgestuft^[79].

Die Umsetzungen verlaufen allerdings nicht immer nach dem erwünschten Schema. Außer dem schon erwähnten CO-Austausch wird auch starker Substituenteneinfluß beobachtet. So reagiert zwar $(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ mit $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ wie erwartet^[74], mit $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ kommt es hingegen überraschend zur Abspaltung des Ylids $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ^[76].

Die letztgenannte Reaktion ist eines der wenigen Beispiele dafür, daß ein am Metall gebildetes Ylid intakt freigesetzt werden kann. Bei den meisten anderen Systemen gelingt dies nicht. Im Falle von Yliden mit P-H-Bindung können Umlagerungen zum Phosphan-Komplex auftreten^[71].



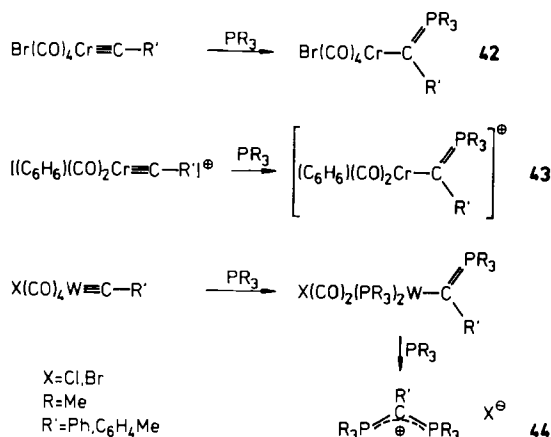
Mit Yliden (anstatt Phosphanen) reagieren Carben-Komplexe unter Wittig-Olefinierung, wobei das $(\text{CO})_5\text{W}$ -Fragment formal die Rolle des Aldehyd- oder Keton-Sauerstoffatoms übernimmt (!)^[80].



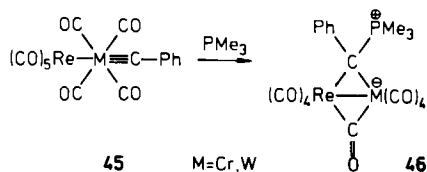
5.2.5. Reaktion von Carbin-Komplexen mit Phosphanen

Ähnlich wie die Metall-Carben- ist auch die Metall-Carbin-Funktion zur Addition von Phosphanen befähigt. Dabei entstehen metallsubstituierte Phosphor-Ylide **42**, deren Substituenten durch die Reaktanden vorgegeben sind^[81–86]. Mit Wolfram als Zentralatom findet zusätzlich ein partieller CO-Austausch statt und sodann eventuell auch eine Spaltung der Metall-Kohlenstoff-Bindung^[87]; in diesem Fall sind Semiylid-Salze **44** isolierbar.

Die zweikernigen Carbin-Komplexe **45** addieren $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ unter Bildung eines Ylid-verbrückten Produkts



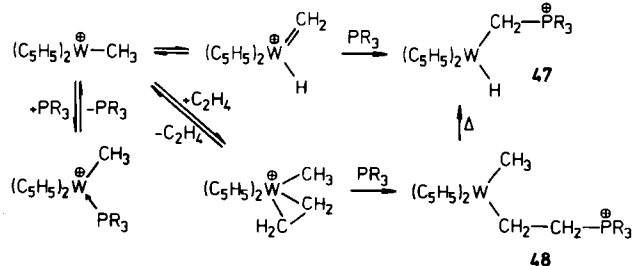
46, dessen Konstitution durch Röntgenbeugungsanalyse gesichert ist^[85,86]. Diese Reaktion – bisher ohne Parallele – macht deutlich, daß gegebenenfalls die doppelte Metallkoordination eines Ylids gegenüber der terminalen Anordnung (wie in 42 oder 43) bevorzugt wird.



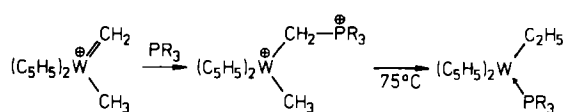
5.3. Ylid-Komplexe aus aktivierten Alkylwolframverbindungen

Alkylverbindungen von Bis(η^5 -cyclopentadienyl)wolfram zeigen in Gegenwart von Donormolekülen ein verwirklichtes Reaktionsverhalten, dessen Klärung für das Verständnis metallkatalysierter Umsetzungen von Olefinen von erheblichem Interesse ist. Das Abfangen reaktiver Zwischenstufen mit Phosphanen zu Ylid-Komplexen sollte die schwierige Aufgabe erleichtern^[88-90].

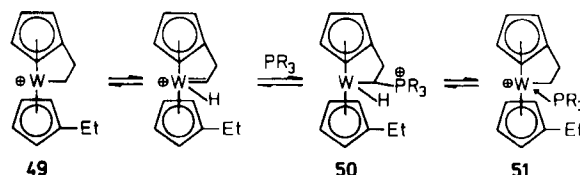
Aus Gleichgewichten von Metallhydrid, Alkylmetallverbindung und Metall-Olefin-Komplex lassen sich mit $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ die Ylid-Komplexe 47 und 48 isolieren, wenn die Mengenverhältnisse hierfür richtig gewählt werden.



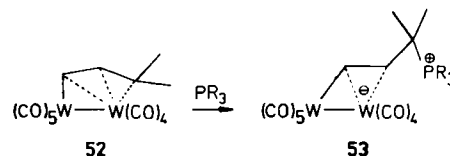
Ähnliche Produkte entstehen auch, wenn aus $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{W}(\text{CH}_3)_2$ und $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{W}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5$ photochemisch^[91] oder mit Radikalbildnern und Protonenacceptoren^[92,93] Carbovorstufen erzeugt werden. Als PR_3 -Komponenten wurden $\text{P}(\text{CH}_3)_3$, $\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$ und $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_3$ verwendet. Die Gleichgewichtslage ist ebenso wie die Kinetik der Reaktion auch von der Natur des Phosphans abhängig^[94].



Das Komplex-Kation 49, in dem einer der Cyclopentadienylringe mit dem Wolframat zusätzlich durch eine C_2 -Brücke verbunden ist, liefert über ein ähnliches Gleichgewicht mit den Phosphanen $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ oder $\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$ einen Ylid-Komplex 50, der sich nur langsam in das stabile Endprodukt 51 umwandelt^[95].



Der zweikernige Wolframkomplex 52 mit η^1, η^3 -gebundener und 3,3-dimethylierter Allylgruppe addiert Phosphane an C-3 zu einem Produkt 53 mit σ, π -gebundenem Brückenligand^[96].

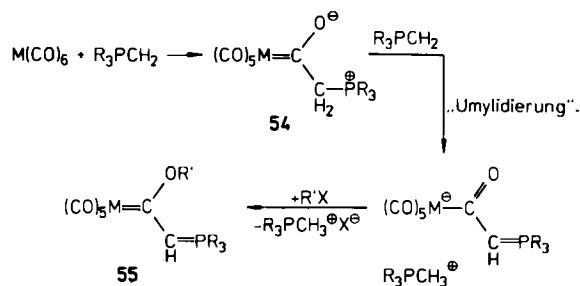


Die Struktur wurde röntgenographisch an einem Beispiel aus einer Reihe mit fünf verschiedenen Phosphanen aufgeklärt. Der Brückenligand in 53 ist aufgrund seiner Konstitution nicht mehr als Phosphor-Ylid zu klassifizieren^[96].

$[(\text{Me}_3\text{P})_3(\text{CO})\text{ClW}(\text{CH}_2\text{PMe}_3)]^+$, ein terminaler Ylid-Komplex, entsteht überraschend aus dem kationischen Carben-Komplex $[(\text{Me}_3\text{P})_4\text{ClW}=\text{CH}_2]^+$ bei Einwirkung von CO. Die Reaktion ist als Phosphanverschiebung $\text{W} \rightarrow \text{C}$ zu interpretieren^[97].

5.4. Ylid-Reaktionen an den Liganden von Carbonyl-Komplexen

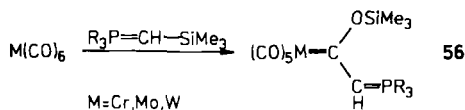
Der Befund, daß stark nucleophile Phosphor-Ylide die Metallkomplexe $\text{M}(\text{CO})_6$ am CO-Liganden angreifen^[98,99], konnte als Umylidierungsreaktion Schritt für Schritt gedeutet werden^[100]. Insgesamt gilt das an mehreren Beispielen (und auch für andere Metalle als Cr, Mo, W) bestätigte Schema:



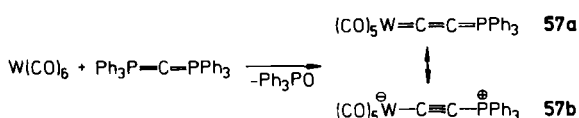
Der zunächst gebildete zwitterionische Carben-Komplex 54 wird im Umylidierungsschritt mit einem zweiten Äqui-

valent Ylid in ein korrespondierendes Anion verwandelt, das durch *O*-Alkylierung zum neutralen Carben-Komplex **55** mit Ylid-Substituenten derivatisiert werden kann^[100]. Eine solche Derivatisierung gelingt auch mit starken Silylierungsmitteln ($R'X = Me_3SiOSO_2CF_3$). Für das Endprodukt liegt eine Röntgen-Strukturanalyse vor^[101].

Mit silylierten Yliden kann dieser Produkttyp direkt aus dem Hexacarbonylmetail erzeugt werden^[102]. Auch ein **56** entsprechendes Arsen-Ylid ist bekannt.

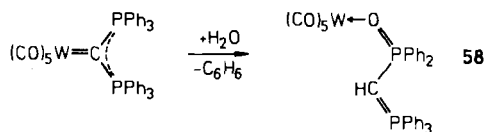


Aus $W(CO)_6$ und dem Doppelylid $Ph_3P=C=PPh_3$ entsteht unter UV-Bestrahlung das Acetylid **57**, das in gelben Nadeln ($Fp = 140-142^\circ C$) kristallisiert^[99].

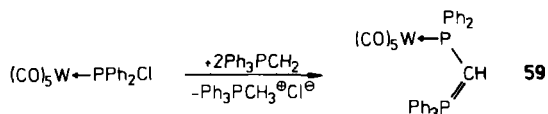


Die Reaktion kann anhand der mesomeren Form **57a** als Wittig-Olefinierung von CO in der Koordinations-sphäre des Metalls gedeutet werden^[99, 100].

Das aus $(CO)_5W \cdot THF$ erhältliche einfache Addukt des Carbodiphosphorans ist hydrolyseempfindlich und reagiert mit Wasser zum Komplex **58** mit Oxo-Koordination, dessen Struktur röntgenographisch bestimmt wurde^[103].



Die Umsetzung eines Chlor(diphenyl)phosphan-Komplexes mit Ylid ergibt einen verwandten *P*-koordinierten Ylid-Komplex **59**^[104].



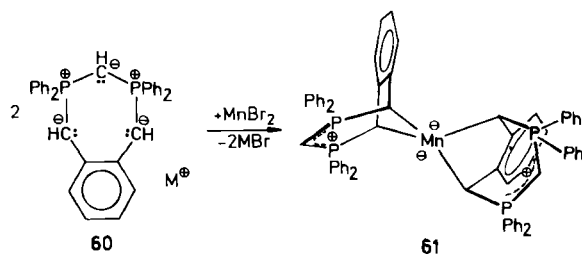
Metallkomplexe mit Arsan-Liganden werden hingegen von Yliden an der M-As-Bindung gespalten^[105].

Der zweikernige Komplex $(C_5H_5)_2Mo_2(CO)_5$ liefert mit $(C_6H_5)_3PCH_2$ eine Reihe von Produkten, deren Entstehung noch nicht völlig geklärt ist^[106].

6. Komplexe von Phosphor-Yliden mit Mangan und Rhenium

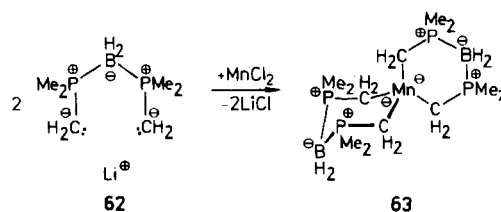
Einfache Koordinationsverbindungen von Yliden mit Mangan sind bisher nicht bekannt. Nur spezielle Mehrfach-Ylide bilden homoleptische Mangankomplexe mit Phosphonium-Zentren in β -Stellung zum Metall. Die am besten charakterisierten Beispiele sind der Bis(benzodi-

phosphepinyl)-Komplex **61** und das borhaltige Bischelat **63**. Der erstgenannte Komplex ist in guten Ausbeuten bei der Reaktion von Alkalimetallsalzen des Diphosphonio-Tripelylids **60** mit dem Tetrahydrofuran-Addukt von $MnBr_2$ erhältlich^[107].



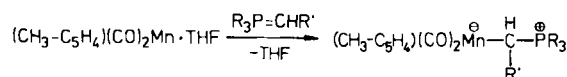
Das Metallatom des paramagnetischen, leuchtend gelben Produkts ($\mu_{eff} = 5.9 \mu_B$, d^5) ist pseudotetraedrisch von vier Ylid-C-Atomen umgeben. Die beiden übrigen Carbanion-Zentren ($P-CH^--P$) sind vom Metall abgewandt. Die Röntgen-Strukturanalyse wurde an einem Bis(tetrahydrofuran)-Addukt durchgeführt, dessen Solvatmoleküle ebenfalls nicht an das Metall koordiniert sind^[107].

Bei dem aus lithiiertem Boranato-Bisylid **62** und $MnCl_2 \cdot THF$ gebildeten Mangan(II)-Komplex **63** sind die koordinierenden Ylid-C-Atome ebenfalls pseudotetraedrisch angeordnet. Die als einfaches Tetraalkylmanganderivat aufzufassende gelbe Verbindung ist paramagnetisch ($\mu_{eff} = 5.84 \mu_B$, d^5). Die Kristallstrukturanalyse ergab Mn-C-Abstände von 2.214(4)–2.239(13) Å, die als Richtwert für eine Mangan-Kohlenstoff- σ -Bindung gelten können. $d(P-CH_2)$ und $d(P-CH_3)$ betragen ca. 1.75 bzw. 1.82 Å, wie es von anderen Ylid-Komplexen geläufig ist.



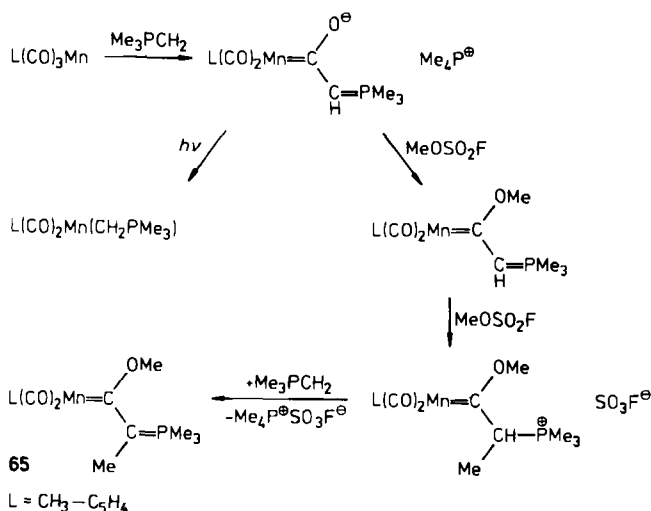
Die beiden sechsgliedrigen Ringe in **63** besitzen Sessel-Konformation, Bor- und Phosphoratome haben tetraedrische Umgebung^[108].

Dicarbonyl(methylcyclopentadienyl)mangan-Komplexe **64** sind aus der THF-Vorstufe und freien Yliden (vgl. dazu Abschnitt 5.2.1) in großer Variationsbreite zugänglich.

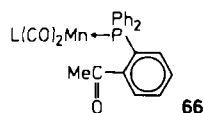


64: $R' = H$, $R_3 = Ph_3$, Ph_2Me , $PhMe_2$, Me_3 ;
 $R' = Ph$, $R_3 = Ph_2Me$, $PhMe_2$, Me_3

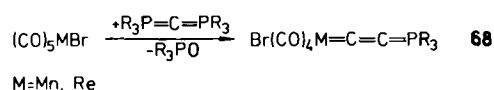
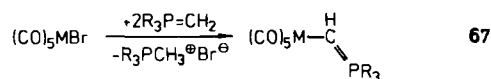
Die analoge Tricarbonylverbindung reagiert dagegen mit Yliden am CO-Liganden nach dem von $Cr(CO)_6$ her bekannten Schema (vgl. Abschnitt 5.4). Die folgende Übersicht zeigt die in diesem System bisher nachgewiesenen Reaktionsfolgen und Produkte^[109]. Die Struktur des Endprodukts **65** wurde röntgenographisch bestätigt^[110].



Mit dem Ylid (C₆H₅)₃P=CH₂ ist der Reaktionsverlauf überraschenderweise viel komplizierter. In einem aus zahlreichen Komponenten bestehenden Produktgemisch wurde auch der Komplex **66** gefunden^[111].

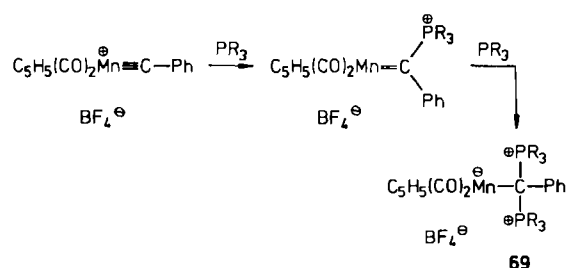


Bromo(pentacarbonyl)mangan und -rhenium ergeben mit (C₆H₅)₃PCH₂ unter Umylidierung (vgl. dazu Abschnitte 2 und 3) die metallsubstituierten Ylide **67**^[100].

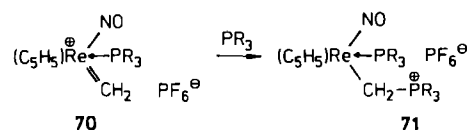


Mit dem Doppelylid reagieren die gleichen Ausgangskomplexe wieder unter Pseudo-Wittig-Olefinierung und Abspaltung von Phosphanoxid^[100] (vgl. Abschnitt 5.4). Die auch als Acetylid formulierbare Manganverbindung **68** wurde durch Röntgen-Strukturanalyse charakterisiert^[111, 112].

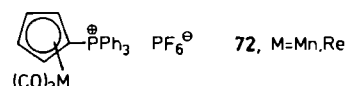
Nach dem schon bei den 6A-Elementen Cr, Mo und W erläuterten Schema (Abschnitt 5.2.5) gelingt auch an einem Carbin-Komplex von Mangan die ein- und zweifache Addition von tertiärem Phosphan. Das Endprodukt **69** zersetzt sich unter Spaltung der Mn–C-Bindung, wobei Salze (R₃P)₂CR⁺X[–] entstehen^[87].



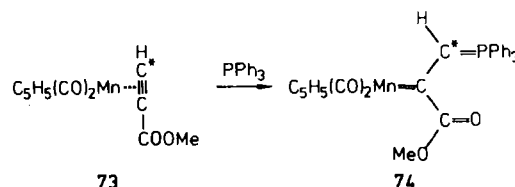
Ein Ylid-Komplex des Rheniums **71** ist durch Addition von Phosphan an einen kationischen Methylen-Komplex **70** erhältlich. Der Nitrosylligand wird nicht angegriffen^[113].



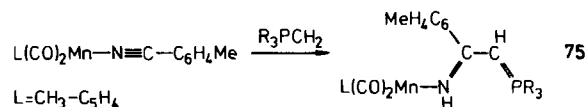
Triphenylphosphoniocyclopentadienid läßt sich leicht als Ligand in die Komplexe **72** einbauen^[114].



Bei der Addition von P(C₆H₅)₃ an den Alkin-Komplex **73** findet der Angriff des Phosphans am später nicht mehr mit dem Metallatom verbundenen *C-Atom statt^[115], so daß im Produkt **74** die Ylidfunktion in β-Stellung vorliegt. Die Röntgen-Strukturanalyse beweist die P=C-Bindung.



Die Anlagerung von C₆H₅(CH₃)₂P=CH₂ an einen Nitril-Komplex führt zur Verbindung **75**, deren Struktur nur aus spektroskopischen Daten hergeleitet wurde^[116].



Auf die Ylid-Komplexe **46** mit Cr-Re- und W-Re-Bindung^[85, 86] wurde bereits in Abschnitt 5.2.5 hingewiesen.

7. Komplexe von Phosphor-Yliden mit Eisen, Ruthenium und Osmium

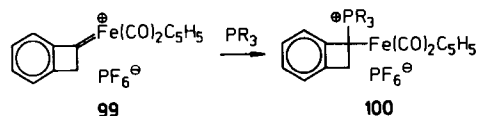
Bei den Elementen der achten Nebengruppe des Periodensystems finden sich häufig die bereits bei Mangan und Rhenium erläuterten Syntheseprinzipien und Verbindungstypen wieder.

Homoleptische Ylid-Komplexe von Eisen kennt man nur mit speziellen Liganden, wie sie in den Mangankomplexen **61** und **63** vorkommen (vgl. Abschnitt 6). Die Fe^{II}-Analoge **76** und **77** sind tetraedrische „high spin“-Komplexe, deren Metallatome ausschließlich aliphatische Kohlenstoffatome koordinieren^[107, 108].

Ylid-Komplexe, die neben dem Ylid auch andere Liganden enthalten, entstehen aus reaktiven C₅H₅(CO)₂FeL⁺-Vorstufen (L = Tetrahydrofuran)^[117] oder den zugehörigen Halogeniden^[118] durch Umsetzung mit freien Yliden oder aus der Chlormethylverbindung mit Phosphan^[67].

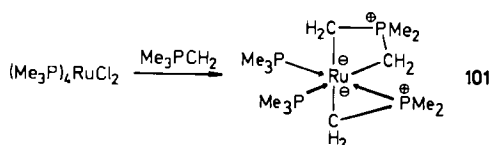
polyhapto-Olefin-Eisenkomplexe bilden mit Phosphanen eine Reihe von Phosphoniumsalzen mit π -gebundenem Metallatom, die wegen ihrer schwierig zu definierenden Zusammensetzung hier nur am Rande erwähnt seien^[134-137].

In der Organeisenverbindung **100** ist der Benzocyclobutylrest nur η^1 -gebunden, Vorstufe ist der kationische Carben-Komplex **99**^[138].

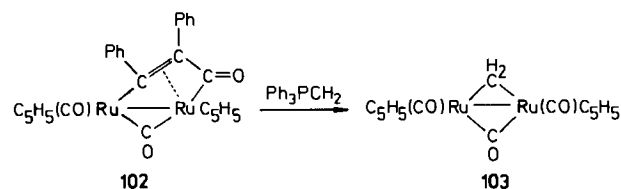


$(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{PPh}_2\text{Cl})$ wird von $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$ unter Umylidierung in den Komplex $(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{PPh}_2-\text{CH}=\text{PPh}_3)$ mit *P*-koordiniertem Ylid umgewandelt^[104].

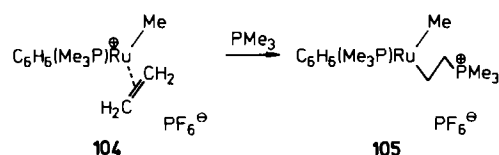
Rutheniumkomplexe von Phosphor-Yliden sind bisher auf wenige Beispiele beschränkt. Der chelatbildende Ligand $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{CH}_2)_2^\ominus$ ist im Komplex **101** enthalten^[139].



Dieser oktaedrische Komplex enthält auch das CH_2 -ärmere Fragment $(\text{CH}_3)_2\text{PCH}_2^\ominus$, das durch Deprotonierung eines $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ -Liganden entsteht. Die Reaktion von $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$ mit dem zweikernigen Rutheniumkomplex **102** führt überraschend zu einer Verbindung mit CH_2 -Brücke (**103**) und erinnert damit an das Verhalten von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ ^[111]; Einzelheiten der Umsetzung sind noch unklar^[140].

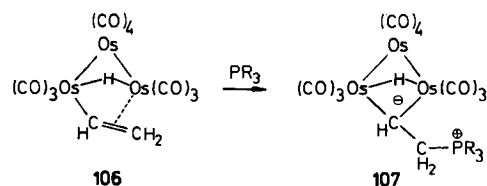


Kationische Ethylen-Komplexe wie **104** addieren tertiäre Alkylphosphane zu β -Phosphonioalkylruthenium-Verbindungen **105**, die mit den Eisenkomplexen **90** oder **92** verwandt sind^[141].



Ein RuCl_3 -Komplex von $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{C}(\text{CH}_3)_4$ mit unbekannter Struktur bedarf genauerer Charakterisierung^[119].

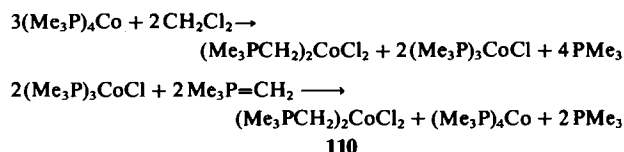
Osmiumkomplexe von Phosphor-Yliden im engeren Sinne sind noch nicht bekannt. Von peripherem Interesse sind die Produkte der Umsetzungen von tertiären Phosphanen mit dreikernigen Osmium-Clustern wie **106**; sie enthalten Phosphonium-Zentren in γ -Stellung zum Metall (**107**)^[142, 143].



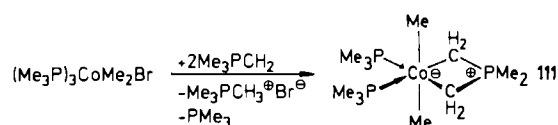
8. Komplexe von Phosphor-Yliden mit Cobalt, Rhodium und Iridium

Homoleptische Ylid-Komplexe sind von Cobalt (wie bei Mn und Fe) nur mit den Tripelylid-Anionen von **60** und **62** bekannt. Diese Verbindungen **108**^[107] bzw. **109**^[108] entsprechen den Mn^{II} -Analoga **61** bzw. **63**. Die Kristalle der paramagnetischen d^7 -Verbindung **109** ($\mu_{\text{eff}} = 4.2\mu_B$) sind isomorph mit denen des Mangankomplexes **63**. Die Moleküle haben demnach tetraedrisch von C-Atomen umgebene Co^{II} -Zentren.

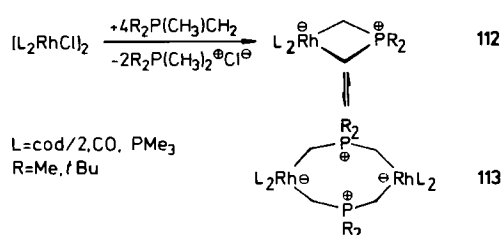
Terminal einzähnig gebundenes $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}_2$ ist Ligand in einer tiefblauen Verbindung der Bruttozusammensetzung $[(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}_2]_2\text{CoCl}_2$ **110**, deren genaue Struktur jedoch nicht bekannt ist. Die in üblichen Solventien unlösliche, stark paramagnetische Substanz entsteht bei der oxidativen Addition von CH_2Cl_2 an $(\text{Me}_3\text{P})_4\text{Co}$, die vermutlich über Zwischenstufen mit $\text{Co}-\text{CH}_2\text{Cl}$ -Gruppen verläuft^[144-146]. Eine Synthesealternative bietet die Reaktion von $(\text{Me}_3\text{P})_3\text{CoCl}$ mit $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}_2$ ^[146].



Chelatbildendes $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{CH}_2)_2^\ominus$ kommt im diamagnetischen Co^{III} -Komplex **111** vor, der in einer Umylidierungsreaktion entsteht^[146]; seine Struktur wurde röntgenographisch bestimmt^[147].



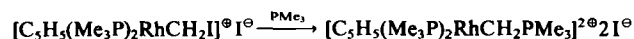
Den gleichen Chelatbildner enthalten quadratisch-planare Rhodium(I)-Komplexe in verschiedenen Ligandenkombinationen. Ausgehend von 1,5-Cyclooctadien- oder Dicarboxylrhodiumchlorid lassen sich leicht mit freien Yliden unter Umylidierung die einkernigen Komplexe **112** gewinnen, die bei geringem Raumbedarf der Substituenten auch zu achtgliedrigen Metallacyclen **113** dimerisieren können^[148-150].



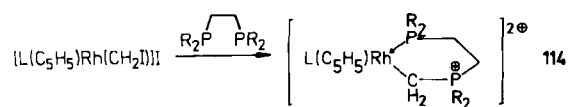
Für $L = \text{CO}$ und $R = \text{CH}_3$ überwiegt im Gleichgewicht das Dimer ($\Delta H = 10.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ in Toluol bei 25°C)^[150]. Analoge Komplexe wurden mit cyclischen Yliden $(\text{CH}_2)_n\text{P}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ ($n=4, 5$) und dem Bisylid $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{CH}_3)_2=\text{CH}_2$ erhalten^[149]. Einige der Verbindungen sind gute Hydrierungskatalysatoren^[148].

Entsprechende Iridiumkomplexe sind zwar bekannt, ungünstige Löslichkeitsverhältnisse und Schwierigkeiten bei der Kristallisation haben aber bisher eine befriedigende Charakterisierung verhindert^[151].

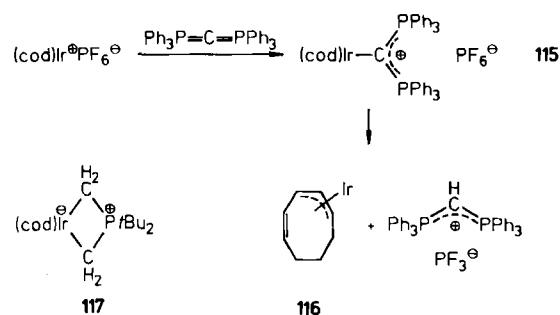
Einkernige kationische Rhodium(III)-Komplexe mit einzähnig gebundenen Yliden sind durch Einwirkung tertiärer Phosphane auf Halogenmethyl-Vorstufen zugänglich^[152], z. B.



Mit difunktionellen Phosphanen lassen sich auf diesem Wege cyclische Varianten **114** synthetisieren^[153, 154].

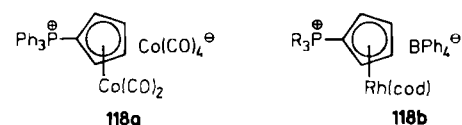


Hexaphenylcarbodiphosphoran reagiert mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ zum ionischen Produkt $[(\text{CO})_4\text{Co}-\text{C}(\text{PPh}_3)_2]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$; Details der Umsetzung wurden nicht angegeben^[100, 124]. Eine ähnliche Koordinationseinheit weist der Iridiumkomplex **115** auf, der sich in Tetrahydrofuran aber durch intramolekularen Protonentransfer und Eliminierung des Ylids zum 1,8-Cyclooctadienyl-Komplex **116** zersetzt^[155].



Aus $[(\text{cod})\text{IrCl}]_2$ und $(t\text{Bu})_2\text{MeP}=\text{CH}_2$ entsteht unter Umylidierung der einkernige Ylid-Komplex **117**^[156].

$\text{Co}_2(\text{CO})_8$ setzt sich mit $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{CH})_4$ unter partiellem CO-Austausch ebenfalls zu einem ionischen Produkt **118a** um, dessen Kristallstruktur bestimmt wurde^[157].

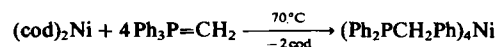


Triphenylphosphoniocyclopentadienid-Komplexe des Rhodiums wie **118b** haben eine verwandte Struktur^[158]; sie können anstelle von 1,5-Cyclooctadien (cod) auch C_7H_8 , CO/ PR_3 , C_5Me_5 etc. enthalten^[159]. Auch ein Ylid-Addukt von RhNO_3 ist seit kurzem bekannt^[119].

9. Komplexe von Phosphor-Yliden mit Nickel, Palladium und Platin

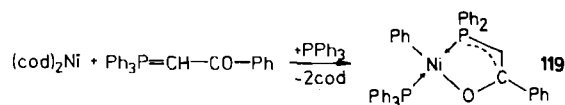
9.1. Homoleptische Ylid-Komplexe ohne Hilfsliganden

Schon 1972 wurde gefunden^[160], daß die Koordination von monofunktionellen Phosphor-Yliden an Nickel(0), z. B. durch Verdrängung von 1,5-Cyclooctadien, mit einer Umlagerung des Ylids einhergeht, die im Sinne einer Stevens-Umlagerung zu Ni^0 -Komplexen der isomeren tertiären Phosphane führt.



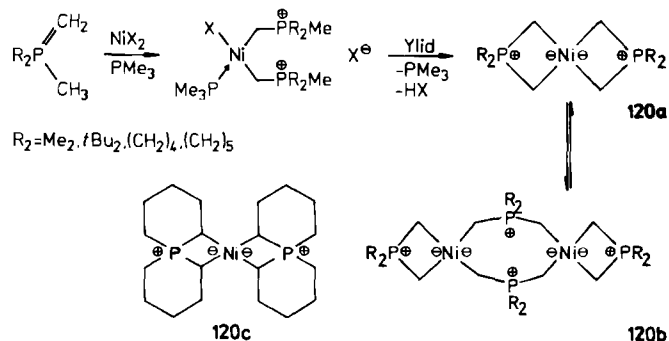
Dieser Vorgang konnte zu einer katalytischen Ylid-Isomerisierung entwickelt werden^[160]. Bis heute ist es aber nicht gelungen, einen Tetrakis(ylid)nickel(0)-Komplex zu isolieren. Nur in Kombination mit Hilfsliganden ist die Fixierung von einzähnigen Yliden an Ni^0 möglich.

Bei der Umsetzung von $(\text{cod})_2\text{Ni}$ mit dem C-benzoylsubstituierten Ylid bildet sich in Gegenwart von PPh_3 unter oxidativer Addition einer Phenylgruppe an das Metallatom der Arylnickel(II)-Komplex **119**^[161].

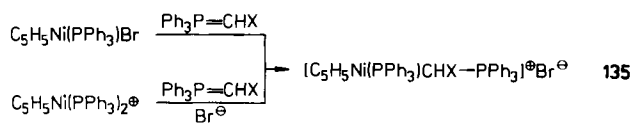
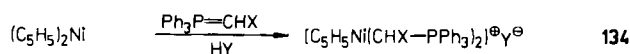


Es wird angenommen, daß **119** eine der katalytisch aktiven Spezies bei der Oligomerisation von Ethylen ist^[162].

Am Ni^{II} -Zentrum läßt sich eine homoleptische Liganbenhülle mit Phosphoniumbisylid-Anionen verwirklichen. Die Umsetzung von Nickel(II)-halogeniden mit $\text{Me}_3\text{P}=\text{CH}_2$ oder seinen Homologen führt über Zwischenstufen mit gemischten Liganden unter Umylidierung zu ein- oder zweikernigen Ylid-Komplexen **120a, b**^[16, 147, 163].



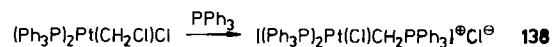
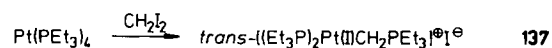
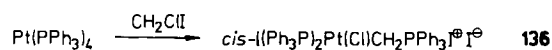
120a wird durch sperrige Substituenten R begünstigt. Eine polycyclische Variante **120c** ist nach vorheriger Metallierung eines Spirophosphoniumsalzes zugänglich^[164]. Von **120b** und **120c** liegen Röntgen-Strukturanalysen vor^[147, 164]. Die entsprechenden Pd^{II} - und Pt^{II} -Verbindungen **121b** bzw. **121a** konnten durch analoge Umsetzungen erhalten werden^[163, 165].



X=Me, Et, nPr, nBu, Cl, OMe; "HX"=Me₂; Y=Br, PF₆

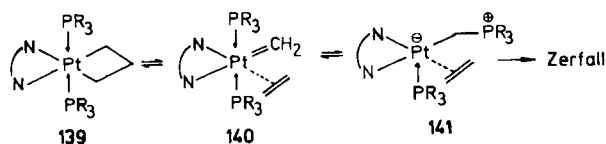
9.4. Bildung von Ylid-Komplexen über Halogenalkylmetall-Vorstufen, aus Olefin-Komplexen oder durch CH₂-Einschiebung

1979 wurde erstmals berichtet^[178], daß die Komplexe (R₃P)₄Pt⁰ mit Dihalogenmethanen unter oxidativer Addition reagieren, wobei über Halogenalkylmetall-Zwischenstufen Ylid-Komplexe des zweiwertigen Platins entstehen^[179, 180]. Bei geeigneten Reaktionsbedingungen kann die ClCH₂Pt-Vorstufe isoliert werden, so daß der zweite Reaktionsschritt gesondert nachvollziehbar ist^[181, 182].



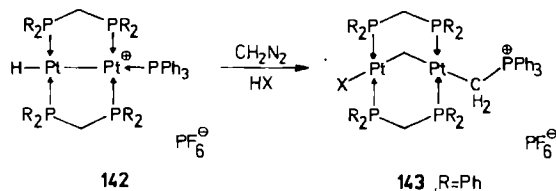
Die Verbindungen neigen bei Wechsel des Phosphans und bei Gegenwart Lewis-saurer Katalysatoren zu Isomerisierungen (*cis/trans*- bzw. Ligand-Isomerie). Eine charakteristische Struktur wurde röntgenographisch untersucht^[179, 180].

Die sechsfach koordinierte Platinacyclobutan-Verbindung **139** zerfällt in Gegenwart von tertiärem Phosphan unter Bildung einer Reihe von Kohlenwasserstoffen (wie Cyclopropan, Propen, Ethylen und Methan), deren Verlauf am besten über ein Gleichgewicht interpretierbar ist, dessen Lage durch die PR₃-Komponente beeinflusst wird. Der postulierte Ylid-Komplex **141** entzog sich aber bisher einem direkten Nachweis^[183].



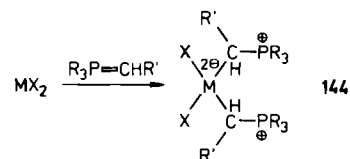
Aus (RN₄R)Pt(cod), R=4-C₆H₄NO₂, einem 1,5-Cyclooctadien-Pt^{II}-Komplex, entsteht mit PEt₃ eine σ,π-Alkylmetallverbindung, die in 2-Position des Rings das neue Oniumzentrum enthält. Die Struktur ist durch Röntgenbeugungsanalyse aufgeklärt^[184].

Der Hydridodiplatin-Komplex **142** ergibt bei Einwirkung von Diazomethan einen μ-Methylen-Ylid-Komplex **143** mit terminaler Ph₃PCH₂-Funktion. Der Reaktionsmechanismus ist noch ungeklärt, die Struktur von **143** aber röntgenographisch gesichert^[185].



9.5. Ylid-Komplexe von Palladium(II)- und Platin(II)-halogeniden

Komplexe der Pd^{II}- und Pt^{II}-halogenide mit Phosphor-Yliden, in denen der Ligand über eine Metall-Kohlenstoff-Bindung an das Zentralatom gebunden ist, wurden in großer Zahl hergestellt und eingehend untersucht. Besonders reichhaltig ist die Gruppe der Verbindungen mit Yliden, die eine zusätzliche Donorfunktion aufweisen und als zweizählige Liganden aufzutreten vermögen. PdX₂ und PtX₂ reagieren mit Phosphor-Yliden im Molverhältnis 1:2 zu Produkten der Zusammensetzung **144**. Älteste Beispiele sind die Addukte von Ph₃P=CH-CO-Ph mit PdCl₂ oder PtCl₂^[186].

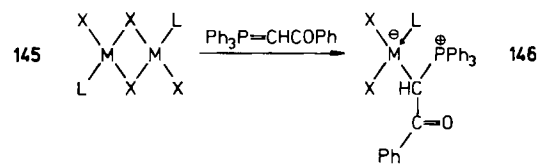


M = Pd, Pt; X = Cl; R = Ph; R' = COPh^[186]

M = Pd; X = Cl; R = Ph; R' = COPh, COMe, COOMe^[187]

M = Pd, Pt; X = Cl, SCN; R = Ph; R' = COPh, COMe, COOMe, COOEt, COCN^[188]

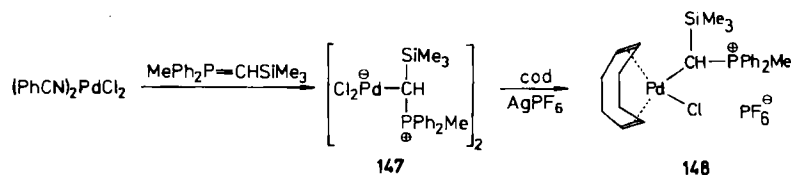
Aus den zweikernigen M^{II}-Komplexen **145** entstehen entsprechende 1:1-Verbindungen mit einem Hilfsliganden L^[189].



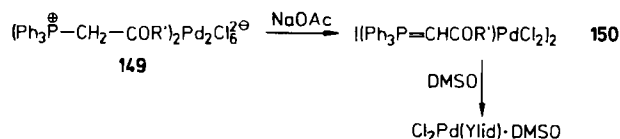
M = Pd; X = Cl; L = PMe₃, PMe₂Ph

M = Pt; X = Cl, Br, I; L = PMe₃, PMe₂Ph

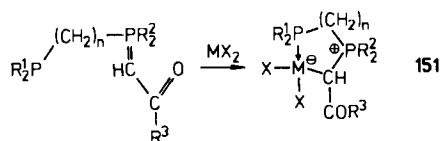
Bis(benzonitril)palladium(II)-chlorid ergibt mit MePh₂P=CHSiMe₃ zunächst den zweikernigen Ylid-Komplex **147**, der mit Diolefinen und AgPF₆ zum einkernigen, kationischen Komplex **148** weiterreagiert. Das Produkt wurde durch Röntgen-Strukturanalyse identifiziert^[190, 191].



Mit $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHCOR}'$ ($\text{R}'=\text{Me}, \text{Ph}$) entstehen die 1:2-Komplexe $\text{Cl}_2\text{Pd}(\text{Ylid})_2$ ^[192]. Für Komplexe des gleichen Ylid-Typs kann auch von einer salzartigen Vorstufe **149** ausgegangen werden, die sich selbst mit der schwachen Base Natriumacetat zunächst zum zweikernigen Komplex **150** umsetzt. Dieser wird in Donorsolventien wie Dimethylsulfoxid (DMSO) zu einkernigen Spezies gespalten^[193].



Ylide mit einer terminalen Phosphanfunktion in der Seitenkette sind vorzügliche Chelatbildner für Metaldihalogenide. Bildung und Struktur der Produkte **151** wurden im Detail studiert.



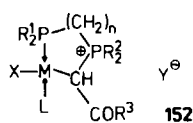
$n=1$; $\text{M}=\text{Pd}, \text{Pt}$; $\text{X}=\text{Cl}$; $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{R}^3=\text{Ph}$ ^[194–197]; $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{Ph}$, $\text{R}^3=\text{Me}, \text{OMe}$ ^[195]

$n=1$; $\text{M}=\text{Pd}, \text{Pt}$; $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{SCN}$; $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{Ph}$, $\text{R}^3=\text{Ph}, \text{Me}, \text{OMe}, \text{OEt}$ ^[198]

$n=0$; $\text{M}=\text{Pd}, \text{Pt}$; $\text{X}=\text{Cl}$; $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{Ph}$, $\text{R}^3=\text{Ph}, \text{Me}, \text{OMe}$ ^[198]

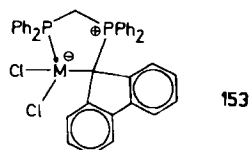
$n=1$; $\text{M}=\text{Pd}, \text{Pt}$; $\text{X}=\text{Cl}$; $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{CH}_2\text{Ph}$, $\text{R}^3=\text{Ph}$ ^[199]

Aus Vorstufen des Typs **145** entstehen mit den gleichen Yliden die ionischen Komplexe **152**, bei denen L wiederum in weiten Grenzen variiert wurde^[200].

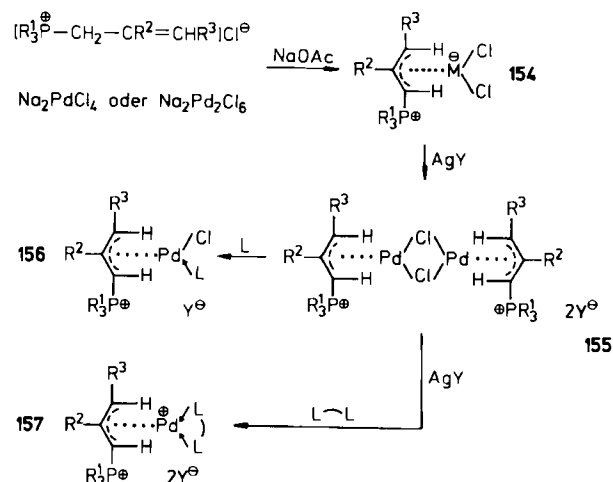


$n=0, 1$; $\text{M}=\text{Pd}, \text{Pt}$; $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{R}^3=\text{Ph}$ ^[201]; $\text{L}=\text{PPh}_3, \text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3, \text{AsPh}_3, \text{PPh}_2\text{Me}, \text{P}(\text{OMe})_3, \text{SbPh}_3, \text{py}, \text{pyMe}, \text{Pyrazol}$

Die 1:1-Komplexe **153** von PdCl_2 und PtCl_2 mit einem Fluorenylid haben vermutlich eine ähnliche Fünfringstruktur wie **151**^[64].



Allylphosphoniumsalze reagieren in Methanol mit $\text{Na}_2\text{Pd}_2\text{Cl}_6$ oder Na_2PdCl_4 in Gegenwart selbst schwacher Basen (Acetat) zu Phosphonioallylid-Komplexen **154**. Die schrittweise Entfernung von Halogenid mit Silbersalzen schlecht koordinierender Anionen führt über zweikernige Dikationen **155** – bei Gegenwart von Donormolekülen – zu einkernigen Komplexen **156**^[202–204].



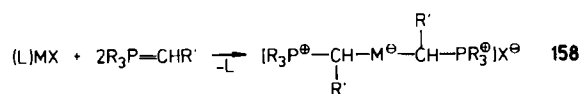
$\text{R}^1=\text{Ph}, \text{Et}$; $\text{R}^2=\text{H}, \text{Me}$; $\text{R}^3=\text{H}, \text{Me}$; $\text{Y}=\text{BF}_4, \text{PF}_6, \text{SO}_3\text{CF}_3$; $\text{LL}=\text{cod}, \text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{CH}_3)_4$

Von dem hier als Donor verwendeten Triphenylphosphoniocyclopentadienid gibt es auch eine Reihe anderer Pd^{II} - und Pt^{II} -Komplexe^[205, 206].

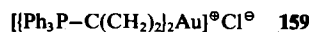
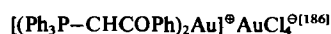
10. Komplexe von Phosphor-Yliden mit Kupfer, Silber und Gold

Die Münzmetalle bilden mit Yliden besonders einfach gebaute Komplexe, die sich überdies durch große Beständigkeit gegen Oxidation und Hydrolyse auszeichnen. Sie gehören auch zu den thermisch stabilsten Organometallverbindungen dieser Elemente^[207, 208].

Homoleptische Ylid-Komplexe gibt es sowohl mit terminalen einzähnigen als auch mit verbrückenden zweizähnigen Liganden. Erstere sind ionogene Verbindungen der Bruttoformel **158**, die speziell für $\text{M}=\text{Au}$ mit vielerlei Resten R existieren^[209–217].

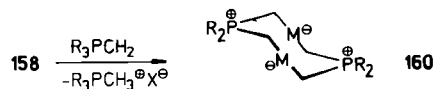


$\text{X}=\text{Cl} (\text{Br})$; $\text{M}=\text{Cu}, \text{Au}$; $\text{R}=\text{Me}$; $\text{R}'=\text{H}, \text{SiMe}_3$
 $\text{M}=\text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$; $\text{R}=\text{Ph}$; $\text{R}'=\text{H}, \text{Me}, i\text{Pr}$
 $\text{M}=\text{Au}$; $\text{R}=\text{Et}, n\text{Bu}$; $\text{R}'=\text{H}$
 $\text{M}=\text{Au}$; $\text{R}=\text{NMe}_2$; $\text{R}'=\text{H}$



Ein Großteil dieser Komplexe ist unzersetzt wasserlöslich und leicht analytisch und spektroskopisch charakterisierbar. Ein Sonderfall, an dem bei Berücksichtigung der Ringspannung am Ylid-C-Atom die ganz ungewöhnlichen Eigenschaften deutlich werden, ist der Triphenylphosphoniocyclopropanid-Komplex **159**^[218], der nichtsdestoweniger gleichermaßen hohe Stabilität aufweist.

Wichtigste Reaktion der am Metallatom mit der Koordinationszahl 2 lineare Ligandenanordnung zeigenden Komplexe **158** (und **159**) ist die Umylidierung mit überschüssigen Yliden (als Katalysator) zu den zweikernigen Komplexen **160**^[219–228].

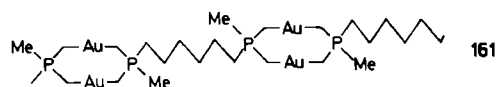


M = Cu, Ag, Au; R = Me, Et

M = Cu, Ag; R = Me, Ph

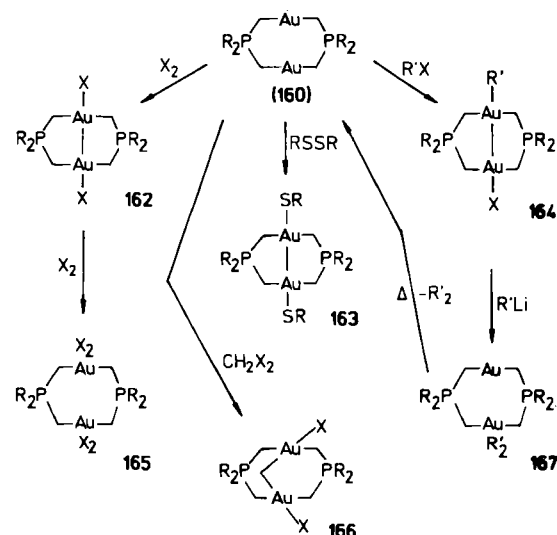
M = Au; R₂ = (CH₂)₄, (CH₂)₅, (c-C₃H₅)Me, (c-C₅H₉)Me

Die ohne Ausnahme farblosen, beständigen Heterocyklen enthalten nach Kristallstrukturdaten zwei annähernd parallele C—M—C-Achsen mit zweifach koordinierten Metallatomen, die 2.843(Cu)^[224] bzw. 3.023 Å (Au)^[225, 226] voneinander entfernt sind. Nach UV-Messungen^[227] und theoretischen Berechnungen^[228] ist die Metall-Metall-Wechselwirkung nur schwach. Die achtegliedrigen Ringe vom Typ 160 können auch in Polymere eingebaut werden^[229], wenn α,ω-difunktionelle Ylide verwendet werden (161).



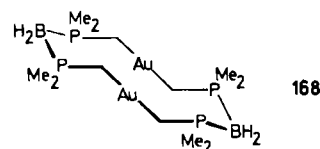
Aus den Verbindungsreihen 158 und 160 sind mehrere Komplexe mit M = Au auf ihre pharmakologische Wirkung bei Polyarthritiden getestet worden. Der Effekt entspricht durchaus dem der bereits erprobten herkömmlichen Präparate^[215, 230].

Die Auracyklen 160 setzen sich leicht unter oxidativer Addition mit Halogenen^[220, 221], Disulfiden^[231] und Alkylhalogeniden^[232] um, wobei zunächst die bicyclischen Gold(II)-Verbindungen 162–164 entstehen, in denen eine transannuläre Au-Au-Bindung sowohl durch Röntgenbeugung^[221] als auch durch magnetische Messungen sowie Au-Mößbauer^[222, 231] und Au-ESCA-Studien^[222] nachgewiesen wurde.

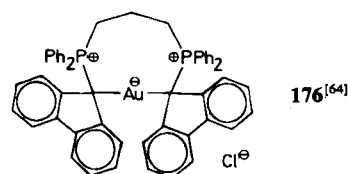
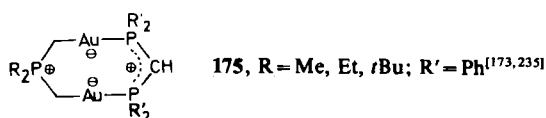
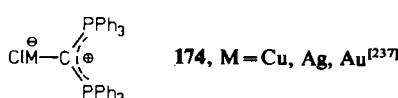
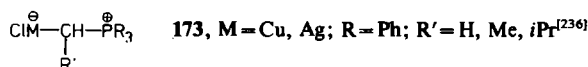
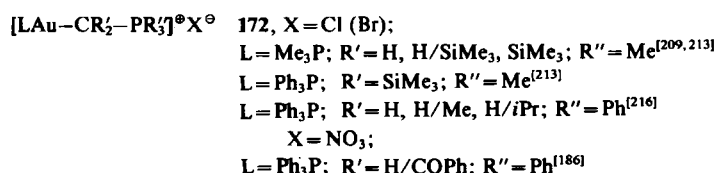
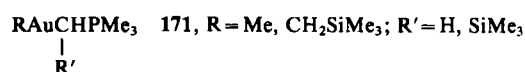
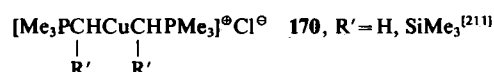


Weiteroxidation von 162 führt unter Spaltung der Au-Au-Bindung zum zweikernigen Au^{III}-Komplex 165^[220, 222]. Das CH₃I-Addukt 164, dessen Struktur ursprünglich nur aus NMR-Daten abgeleitet worden war^[220], konnte jüngst durch eine Röntgen-Strukturanalyse bewiesen werden^[232]; seine Weiteralkylierung ergibt das instabile, unsymmetrische Dialkylderivat 167, das leicht thermisch zu Ethan und 160 zerfällt.

Die Addition von Dihalogensmethanen an 160 resultiert in einer CH₂-Verbrückung der Metallatome, deren Koordinationszahl von 2 (in 160) auf 4 (in 166) erhöht wird. Die Kristallstrukturanalyse zeigt eine quadratisch-planare Ligandenanordnung, wie sie für Au^{III} (d⁸) zu erwarten ist^[233]. Ein Gold(I)-Komplex des Bisylid-Anions 62 hat vermutlich die Zwölfklingstruktur 168^[234].



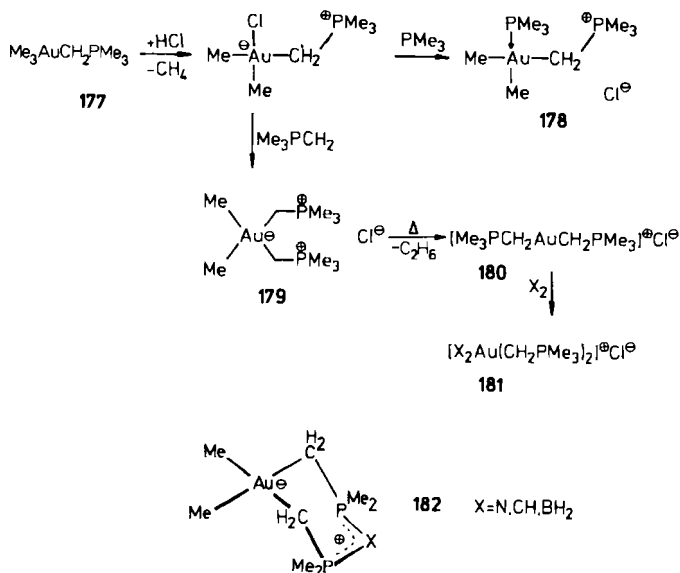
Ylid-Komplexe der Münzmetalle mit zusätzlichen Liganden sind ebenfalls in großer Vielfalt bekannt und existieren als ungeladene Moleküle oder als Kationen. Die Formeln 169 bis 176 fassen zunächst die einzelnen Beispiele mit einwertigen Zentralatomen zusammen.



Vom dreiwertigen Gold sind zusätzlich einige quadratisch-planare Komplexe mit verschiedenen Alkyl-, Halogen- und Ylid-Ligandkombinationen beschrieben worden^[213, 214, 236–238]. Der einkernige Goldkomplex 177 wurde

auch röntgenographisch und mit ESCA-Spektroskopie untersucht. Die Befunde verdeutlichen, daß Ylide starke Donor-Liganden sind, die praktisch keine Rückbindungs-Acceptorwirkung haben^[238].

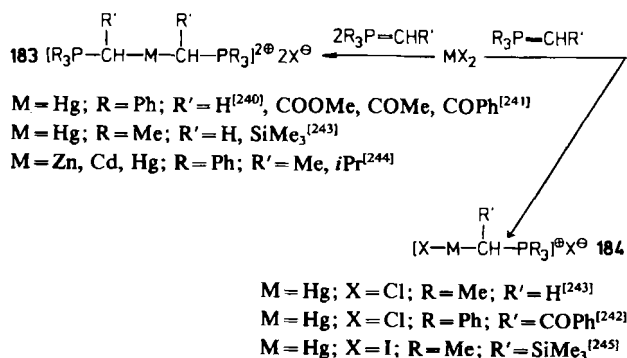
Von $(\text{CH}_3)_2\text{Au}^+$ leiten sich drei isoelektronische Auracyklen **182** ab, die röntgenographisch im Detail studiert worden sind. Die Faltung des Sechsrings in Sessel-Konformation ist abhängig von der Natur des Brückenelements X, die Umgebung des Goldatoms bleibt dagegen praktisch konstant^[235, 239].



11. Komplexe von Phosphor-Yliden mit den d¹⁰-Metallen Zink, Cadmium und Quecksilber

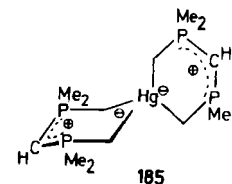
Bei den Elementen der zweiten Nebengruppe dominiert auch in der Chemie der Ylid-Komplexe, ähnlich wie in der gesamten metallorganischen Chemie dieser Elemente, das Prinzip der gerichteten σ -Bindung bei kleinen Koordinationszahlen.

Homoleptische Koordinationsverbindungen mit einzähligen Ylid-Liganden sind die kationischen Komplexe **183**, die in großer Zahl und mit beträchtlicher Substituentenvielfalt hergestellt worden sind^[240–244].



Bei geringerem Ylid-Angebot lassen sich die 1:1-Komplexe **184** isolieren, von denen auch Alkylmetall-Analoga $[\text{R}''-\text{Hg}-\text{CHR}'-\text{PR}_3]^+ \text{X}^-$ bekannt sind ($\text{R}'' = \text{Me}^{[243]}$).

Die große Donorstärke von Doppelyliden wird an dem ungewöhnlichen Chelatkomplex **185** deutlich, der zu den wenigen Organoquecksilberverbindungen mit vierfacher Koordination gehört^[246].



Offenkettige und cyclische Mehrfach-Ylide ergeben auch Komplexe mit den beiden leichteren Metallen Zink und Cadmium^[247–249]. Hierfür können erwartungsgemäß Formelbilder wie **61** oder **63** übernommen werden^[248]. Cadmiumkomplexe fluorierter Phosphinatometanid-Ionen seien nur am Rande erwähnt. Ihre Beziehung zu den echten Ylid-Verbindungen ist mehr formaler Natur^[250].

Von größerem Interesse sind schließlich die Quecksilberkomplexe von Triphenylphosphoniocyclopentadienid^[119, 251]. In den aus diesem Ylid mit Quecksilber(II)-Salzen entstehenden Organometallverbindungen ist – wie eine Röntgen-Strukturanalyse des Addukts $[\text{Ph}_3\text{P}-\text{C}_5\text{H}_4 \cdot \text{HgI}_2]_2$ zeigt – das Metallatom mit η^1 -Koordination an das Kohlenstoffatom C-3 des C_5H_4 -Rings gebunden. Diese ungewöhnliche Bindungsart ist bei Ylid-Komplexen sonst noch nicht beobachtet worden.

12. Ausblick

Die vorliegende Bestandsaufnahme zeigt, daß sich das betrachtete Gebiet in rascher Entwicklung befindet. Unverkennbar verläuft der Trend derzeit so, daß die erwartete oder zufällige Bildung ylidischer Liganden in der Koordinationssphäre eines Metalls mehr Interesse auf sich zieht, als die planmäßige Einführung „vorgefertigter“ Ylide in einen Komplex. Letztere Entwicklung erscheint vorerst abgeschlossen, nachdem die wichtigsten Reaktionsweisen und Wechselwirkungsmechanismen erkannt sind. Gerade damit aber sind jene Vorarbeiten geleistet worden, die das Verständnis für manches verwickelte Reaktionsgeschehen im System Metall/Phosphan/ C_1 -Baustein erleichtern können.

Die hier erwähnten eigenen Arbeiten wurden von einer großen Zahl von engagierten und zuverlässigen Mitarbeitern und Mitarbeiterinnen ausgeführt, denen auch an dieser Stelle herzlich gedankt sei. Dank gebührt aber auch der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sowie den Firmen Hoechst AG, Degussa AG und Procter & Gamble für die stets großzügig gewährte Unterstützung.

Eingegangen am 25. Juli 1983 [A 476]

- [1] H. J. Bestmann, R. Zimmermann in Houben-Weyl-Müller: *Methoden der Organischen Chemie*, Bd. E1, S. 616, Thieme, Stuttgart 1982; und in G. M. Kosolapoff, L. Maier: *Organophosphorus Compounds*, Bd. 3, S. 1, Wiley-Interscience, New York 1972.
- [2] G. Wittig, *Angew. Chem.* 92 (1980) 671.
- [3] H. Schmidbaur, *Adv. Organomet. Chem.* 14 (1976) 205.
- [4] H. J. Bestmann, *Chem. Ber.* 95 (1962) 58.
- [5] H. Schmidbaur, *Acc. Chem. Res.* 8 (1975) 62; *Pure Appl. Chem.* 50 (1978) 19; 52 (1980) 1057.
- [6] W. C. Kaska, *Coord. Chem. Rev.* 48 (1983) 1.
- [7] L. Weber in F. R. Hartley, S. Patai: *The Chemistry of the Metal-Carbon Bond*, Wiley, Chichester 1982, S. 91.
- [8] L. Weber, *Angew. Chem.* 95 (1983) 539; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 516.
- [9] H. Schumann, S. Hohmann, *Chem. Ztg.* 100 (1976) 336.

- [10] G. Wittig, R. Polster, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 599 (1976) 1.
- [11] H. Schmidbaur, W. Tronich, *Chem. Ber.* 101 (1968) 3556.
- [12] H. Schumann, J. Pickardt, N. Bruncks, *Angew. Chem.* 93 (1981) 127; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 120.
- [13] L. E. Manzer, *Inorg. Chem.* 15 (1976) 2567.
- [14] H. Schmidbaur, M. Heilmann, *Z. Naturforsch. B* 29 (1974) 485.
- [15] H. Schumann, F. W. Reier, *J. Organomet. Chem.* 235 (1982) 287.
- [16] H. H. Karsch, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* 107 (1974) 3684.
- [17] G. W. Rice, G. B. Ansell, M. A. Modrick, S. Zentz, *Organometallics* 2 (1983) 154.
- [18] H. Schumann, F. W. Reier, *J. Organomet. Chem.* 209 (1981) C 10.
- [19] H. Schumann, F. W. Reier, M. Dettlaff, *J. Organomet. Chem.* 255 (1983) 305.
- [20] P. L. Watson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 276.
- [21] J. C. Baldwin, W. C. Kaska, *Inorg. Chem.* 18 (1979) 687.
- [22] R. E. Cramer, R. B. Maynard, J. W. Gilje, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 2466.
- [23] R. E. Cramer, R. B. Maynard, J. C. Paw, J. W. Gilje, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 3589.
- [24] R. E. Cramer, R. B. Maynard, J. W. Gilje, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 5562.
- [25] R. E. Cramer, R. B. Maynard, J. W. Gilje, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 2564.
- [26] H. Schmidbaur, W. Scharf, H.-J. Füller, *Z. Naturforsch. B* 32 (1977) 858.
- [27] W. Scharf, D. Neugebauer, U. Schubert, H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* 90 (1978) 628; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 601.
- [28] J. C. Baldwin, N. L. Keder, C. E. Strouse, W. C. Kaska, *Z. Naturforsch. B* 35 (1980) 1289.
- [29] K. I. Gell, J. Schwartz, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 3207.
- [30] J. Schwartz, K. I. Gell, *J. Organomet. Chem.* 184 (1979) C 1.
- [31] J. Schwartz, *Pure Appl. Chem.* 52 (1980) 733.
- [32] D. A. Straus, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 5499.
- [33] N. L. Holy, T. E. Nalesnik, L. T. Warfield, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 13 (1977) 569.
- [34] B. Demerseman, P. H. Dixneuf, *J. Organomet. Chem.* 210 (1981) C 20.
- [35] W. Hieber, E. Winter, E. Schubert, *Chem. Ber.* 95 (1962) 3070.
- [36] P. Belmonte, R. R. Schrock, M. R. Churchill, W. J. Youngs, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 2859.
- [37] M. R. Churchill, W. J. Youngs, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 382.
- [38] P. R. Sharp, R. R. Schrock, *J. Organomet. Chem.* 171 (1979) 43.
- [39] S. J. McLain, C. D. Wood, L. W. Messerle, R. R. Schrock, F. J. Hollander, W. J. Youngs, M. R. Churchill, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 5962.
- [40] E. Kurras, U. Rosenthal, H. Mennenga, G. Oehme, *Angew. Chem.* 85 (1973) 913; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 854.
- [41] E. Kurras, U. Rosenthal, *J. Organomet. Chem.* 160 (1978) 35.
- [42] E. Kurras, U. Rosenthal, H. Mennenga, G. Oehme, G. Engelhardt, *Z. Chem.* 14 (1974) 160.
- [43] E. Kurras, U. Rosenthal, H. Mennenga, G. Oehme, *J. Organomet. Chem.* 84 (1975) C 13.
- [44] F. A. Cotton, B. E. Hanson, W. H. Ilsley, G. W. Rice, *Inorg. Chem.* 18 (1979) 2713.
- [45] F. A. Cotton, B. E. Hanson, G. W. Rice, *Angew. Chem.* 90 (1978) 1015; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 953.
- [46] F. A. Cotton, P. E. Fanwick, persönliche Mitteilung.
- [47] A. Mitschler, B. Rees, R. Wiest, M. Benard, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 7501.
- [48] L. Knoll, *J. Organomet. Chem.* 148 (1978) C 25.
- [49] H. Berke, E. Lindner, *Angew. Chem.* 85 (1973) 668; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 667.
- [50] L. Knoll, *J. Organomet. Chem.* 193 (1980) 47.
- [51] L. Knoll, *J. Organomet. Chem.* 182 (1979) 77.
- [52] H. Bock, H. tom Dieck, *Z. Naturforsch. B* 21 (1966) 739.
- [53] K. A. O. Starzewski, H. tom Dieck, K. D. Franz, F. Hohmann, *J. Organomet. Chem.* 42 (1972) C 35.
- [54] A. Greco, *J. Organomet. Chem.* 43 (1972) 351.
- [55] I. W. Bassi, R. Scordamaglia, *J. Organomet. Chem.* 51 (1973) 273.
- [56] E. W. Abel, A. Singh, G. Wilkinson, *Chem. Ind. (London)* 1959, 1067.
- [57] J. C. Kotz, D. G. Pedrotti, *J. Organomet. Chem.* 22 (1970) 425.
- [58] D. Cashman, F. Lalor, *J. Organomet. Chem.* 32 (1971) 351.
- [59] V. N. Setkina, A. Zh. Zhakaeva, G. A. Panosyan, V. I. Zdanovitch, P. V. Petrovskii, D. N. Kursanov, *J. Organomet. Chem.* 129 (1977) 361.
- [60] M. Luckoff, K. Dimroth, *Angew. Chem.* 88 (1976) 543; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 503; T. Debaerdemaeker, *ibid.* 88 (1976) 544 bzw. 15 (1976) 504.
- [61] R. A. Pickering, R. A. Jacobsen, R. J. Angelici, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 817; R. A. Pickering, R. J. Angelici, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 2977.
- [62] P. Hackett, G. Jaouen, *Inorg. Chim. Acta* 12 (1975) L 19.
- [63] G. Deganello, T. Boschi, L. Toniolo, G. Albertin, *Inorg. Chim. Acta* 10 (1974) L 3.
- [64] N. Holy, U. Deschler, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* 115 (1982) 1379.
- [65] L. Weber, *J. Organomet. Chem.* 131 (1977) 49.
- [66] L. Weber, R. Boese, W. Meyer, *Angew. Chem.* 94 (1982) 938; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 926; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1934.
- [67] C. Botha, J. R. Moss, S. Pelling, *J. Organomet. Chem.* 220 (1981) C 21.
- [68] E. O. Fischer, H. Fischer, H. Werner, *Angew. Chem.* 84 (1972) 682; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11 (1972) 644.
- [69] H. Werner, H. Rascher, *Helv. Chim. Acta* 51 (1968) 1765; *Inorg. Chim. Acta* 2 (1968) 181.
- [70] F. R. Kreißl, C. G. Kreiter, E. O. Fischer, *Angew. Chem.* 84 (1972) 679; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11 (1972) 643.
- [71] F. R. Kreißl, E. O. Fischer, C. G. Kreiter, H. Fischer, *Chem. Ber.* 106 (1973) 1262.
- [72] H. Fischer, E. O. Fischer, C. G. Kreiter, H. Werner, *Chem. Ber.* 107 (1974) 2459.
- [73] E. O. Fischer, H. Fischer, *Chem. Ber.* 107 (1974) 657.
- [74] F. R. Kreißl, W. Held, *J. Organomet. Chem.* 86 (1975) C 10.
- [75] F. R. Kreißl, W. Held, *Chem. Ber.* 110 (1977) 799.
- [76] C. P. Casey, T. J. Burkhardt, C. A. Bunnell, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 2127.
- [77] H. G. Alt, J. A. Schwärzle, F. R. Kreißl, *J. Organomet. Chem.* 152 (1978) C 57.
- [78] H. Fischer, *J. Organomet. Chem.* 170 (1979) 309.
- [79] H. S. Choi, D. A. Sweigart, *J. Organomet. Chem.* 228 (1982) 249.
- [80] C. P. Casey, T. J. Burkhardt, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 6543.
- [81] F. R. Kreißl, *J. Organomet. Chem.* 99 (1975) 305.
- [82] F. R. Kreißl, P. Stückler, *J. Organomet. Chem.* 110 (1976) C 9.
- [83] F. R. Kreißl, W. Uedelhoven, A. Ruhs, *J. Organomet. Chem.* 113 (1976) C 55.
- [84] E. O. Fischer, A. Ruhs, F. R. Kreißl, *Chem. Ber.* 110 (1977) 805.
- [85] F. R. Kreißl, P. Friedrich, T. L. Lindner, G. Huttner, *Angew. Chem.* 89 (1977) 325; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 314.
- [86] W. Uedelhoven, D. Neugebauer, F. R. Kreißl, *J. Organomet. Chem.* 217 (1981) 183.
- [87] W. Uedelhoven, K. Eberl, W. Sieber, F. R. Kreißl, *J. Organomet. Chem.* 236 (1982) 301.
- [88] N. J. Cooper, M. L. H. Green, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1974, 761; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1979, 1121.
- [89] M. L. H. Green, *Pure Appl. Chem.* 50 (1978) 27.
- [90] N. J. Cooper, M. L. H. Green, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1979, 1121.
- [91] S. M. B. Costa, A. R. Dias, F. J. S. Pina, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1981, 314.
- [92] J. C. Hayes, G. D. N. Pearson, N. J. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 4648.
- [93] J. C. Hayes, N. J. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 5570.
- [94] M. Canestrani, M. L. H. Green, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979, 913.
- [95] K. S. Chong, M. L. H. Green, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 991.
- [96] J. Levisalles, F. Rose-Munch, H. Rudler, J. C. Daran, Y. Dromzee, Y. Jeannin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1980, 685.
- [97] M. R. Churchill, H. J. Wasserman, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 3913.
- [98] W. C. Kaska, D. K. Mitchell, R. F. Reichelderfer, *J. Organomet. Chem.* 47 (1973) 391.
- [99] C. Creaser, W. C. Kaska, *Transition Met. Chem.* 3 (1978) 360.
- [100] W. C. Kaska, D. K. Mitchell, R. F. Reichelderfer, W. D. Korte, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 2847.
- [101] S. Voran, H. Blau, W. Malisch, U. Schubert, *J. Organomet. Chem.* 232 (1982) C 33.
- [102] W. Malisch, H. Blau, S. Voran, *Angew. Chem.* 90 (1978) 827; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 780.
- [103] S. Z. Goldberg, K. N. Raymond, *Inorg. Chem.* 12 (1973) 2923.
- [104] L. Knoll, *Z. Naturforsch. B* 33 (1978) 396.
- [105] M. Luksza, K. Fiedertling, U. Wanka, W. Malisch, *J. Organomet. Chem.* 236 (1982) C 1.
- [106] K. Endrich, R. Korswagen, T. Zahn, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* 94 (1982) 923; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 919; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1906.
- [107] H. Schmidbaur, T. Costa, B. Milewski-Mahrla, F. H. Köhler, Y.-H. Tsay, C. Krüger, J. Abart, F. E. Wagner, *Organometallics* 1 (1982) 1266.
- [108] G. Müller, D. Neugebauer, W. Geike, F. H. Köhler, J. Pebler, H. Schmidbaur, *Organometallics* 2 (1983) 257.
- [109] H. Blau, W. Malisch, *Angew. Chem.* 92 (1980) 1063; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 1019.
- [110] W. Malisch, H. Blau, U. Schubert, *Angew. Chem.* 92 (1980) 1065; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 1020.
- [111] R. Korswagen, R. Alt, D. Speth, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* 93 (1981) 1073; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 1049.
- [112] D. K. Mitchell, W. D. Korte, W. C. Kaska, *J. Chem. Soc. D* 1970, 1384.
- [113] W. K. Wong, W. Tam, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 5440.
- [114] A. N. Nesmeyanov, N. E. Kolobova, V. I. Zdanovitch, A. Zh. Zhakaeva, *J. Organomet. Chem.* 107 (1976) 319; V. I. Zdanovitch, N. E. Kolo-

- bova, N. I. Vasyukova, Y. S. Nekrasov, G. A. Panosyan, P. V. Petrovskii, A. Zh. Zhakayeva, *ibid.* 148 (1978) 63.
- [115] N. E. Kolobova, L. L. Ivanov, O. S. Zhvanko, I. N. Chechulina, A. S. Batsanov, Y. T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.* 238 (1982) 223.
- [116] L. Knoll, *J. Organomet. Chem.* 186 (1980) C42.
- [117] D. L. Reger, E. C. Culbertson, *J. Organomet. Chem.* 131 (1977) 297.
- [118] L. Knoll, *Z. Naturforsch. B32* (1977) 1268.
- [119] N. L. Holy, T. Nalesnik, L. Warfield, M. Mojesky, *J. Coord. Chem.* 12 (1983) 157.
- [120] L. Knoll, *J. Organomet. Chem.* 152 (1978) 311.
- [121] H. Blau, W. Malisch, S. Voran, K. Blank, C. Krüger, *J. Organomet. Chem.* 202 (1980) C33; A. Stasunik, W. Malisch, *ibid.* 247 (1983) C47.
- [122] H. Blau, W. Malisch, *J. Organomet. Chem.* 235 (1982) C1.
- [123] L. Knoll, *Chem. Ber.* 111 (1978) 814.
- [124] W. C. Kaska in [6], S. 13.
- [125] M. R. Churchill, F. J. Rotella, E. W. Abel, S. A. Mucklejohn, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 5820.
- [126] M. R. Churchill, F. J. Rotella, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 2614.
- [127] L. Cosslett, L. A. P. Kane-Maguire, *J. Organomet. Chem.* 178 (1979) C17.
- [128] P. Lennor, M. Malhavarao, A. Rosan, M. Rosenblum, *J. Organomet. Chem.* 108 (1976) 93.
- [129] B. E. Boland-Lussier, M. R. Churchill, R. P. Hughes, A. L. Rheingold, *Organometallics* 1 (1982) 628, 635.
- [130] N. E. Kolobova, V. V. Skripkin, G. G. Alexandrov, Y. T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.* 169 (1979) 293.
- [131] A. J. Carty, G. N. Mott, N. J. Taylor, G. Ferguson, M. A. Khan, P. J. Roberts, *J. Organomet. Chem.* 149 (1978) 345.
- [132] A. J. Carty, G. N. Mott, N. J. Taylor, J. E. Yule, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 3051.
- [133] Y. S. Wong, H. N. Paik, P. C. Chieh, A. J. Carty, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1975, 309.
- [134] J. Evans, D. V. Howe, B. F. G. Johnson, J. Lewis, *J. Organomet. Chem.* 61 (1973) C48.
- [135] M. Gower, G. R. John, L. A. P. Kane-Maguire, T. I. Odiaka, A. Salzer, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1979, 2003.
- [136] G. Schiavon, C. Paradisi, *J. Organomet. Chem.* 243 (1983) 351.
- [137] N. G. Connelly, R. M. Mills, M. W. Whiteley, P. Woodward, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 17.
- [138] A. Sanders, T. Bauch, C. V. Magatti, C. Lorenc, W. P. Giering, *J. Organomet. Chem.* 107 (1976) 359.
- [139] H. Schmidbaur, G. Blaschke, *Z. Naturforsch. B35* (1980) 584.
- [140] D. L. Davies, A. F. Dyke, S. A. R. Knox, M. J. Morris, *J. Organomet. Chem.* 215 (1981) C30.
- [141] H. Werner, R. Werner, *J. Organomet. Chem.* 174 (1979) C63.
- [142] M. R. Churchill, B. G. DeBoer, J. R. Shapley, J. B. Keister, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 2357.
- [143] M. R. Churchill, B. G. DeBoer, *Inorg. Chem.* 16 (1977) 1141.
- [144] H.-F. Klein, *Angew. Chem.* 92 (1980) 362; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 362.
- [145] H.-F. Klein, R. Hammer, *Angew. Chem.* 88 (1976) 61; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 42.
- [146] H. Karsch, H.-F. Klein, C. G. Kreiter, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* 107 (1974) 3692.
- [147] D. J. Brauer, C. Krüger, P. J. Roberts, Y.-H. Tsay, *Chem. Ber.* 107 (1974) 3706.
- [148] R. A. Grey, L. R. Anderson, *Inorg. Chem.* 16 (1977) 3187.
- [149] H. Schmidbaur, G. Blaschke, H. J. Füller, H. P. Scherm, *J. Organomet. Chem.* 160 (1978) 41; T. Costa, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* 115 (1982) 1367.
- [150] R. L. Lapinski, H. Yue, R. A. Grey, *J. Organomet. Chem.* 174 (1979) 213.
- [151] T. E. Fraser, H. J. Füller, H. Schmidbaur, *Z. Naturforsch. B34* (1979) 1218.
- [152] R. Feser, H. Werner, *Angew. Chem.* 92 (1980) 960; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 940.
- [153] H. Werner, R. Feser, W. Paul, L. Hofmann, *J. Organomet. Chem.* 219 (1981) C29.
- [154] H. Werner, L. Hofmann, W. Paul, *J. Organomet. Chem.* 236 (1982) C65.
- [155] W. C. Kaska, R. F. Reichelderfer, *J. Organomet. Chem.* 78 (1974) C47.
- [156] G. Blaschke, H. Schmidbaur, W. C. Kaska, *J. Organomet. Chem.* 182 (1979) 251.
- [157] N. L. Holy, N. C. Baenziger, R. M. Flynn, *Angew. Chem.* 90 (1978) 732; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 686.
- [158] G. Bombieri, G. Tresoldi, F. Faraone, G. Bruno, P. Caroli-Belluco, *Inorg. Chim. Acta* 57 (1982) 1.
- [159] G. Tresoldi, A. Recca, P. Finocchiaro, F. Faraone, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 3103.
- [160] F. Heydenreich, A. Mollbach, G. Wilke, H. Dreeskamp, E. G. Hoffmann, G. Schroth, K. Seevogel, W. Stempfle, *Isr. J. Chem.* 10 (1972) 293.
- [161] W. Keim, F. H. Kowaldt, R. Goddard, C. Krüger, *Angew. Chem.* 90 (1978) 493; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 466.
- [162] W. Keim, R. F. Mason, P. Glockner, US-Pat. 3647914 (1972).
- [163] H. Schmidbaur, G. Blaschke, H. P. Scherm, *Chem. Ber.* 112 (1979) 3311.
- [164] H. Schmidbaur, A. Mörtl, B. Zimmer-Gasser, *Chem. Ber.* 114 (1981) 3161.
- [165] H. Schmidbaur, H. P. Scherm, *Chem. Ber.* 111 (1978) 797.
- [166] H. Schmidbaur, H. J. Füller, V. Bejenke, A. Frank, G. Huttner, *Chem. Ber.* 110 (1977) 3536.
- [167] H. Schmidbaur, O. Gasser, C. Krüger, J. C. Sekutowski, *Chem. Ber.* 110 (1977) 3517.
- [168] H. Schmidbaur, G. Müller, *Angew. Chem.* 90 (1978) 126; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 126.
- [169] G. Müller, U. Schubert, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* 112 (1979) 3302.
- [170] H. Karsch, H.-F. Klein, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* 107 (1974) 93.
- [171] H. Schmidbaur, U. Deschler, B. Milewski-Mahrla, *Angew. Chem.* 93 (1981) 598; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 586.
- [172] J. M. Bassett, J. R. Mandl, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* 113 (1980) 1145.
- [173] H. Schmidbaur, J. R. Mandl, *Angew. Chem.* 89 (1977) 679; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 640.
- [174] K. F. Zinkgräf, Dissertation, Universität Heidelberg 1968.
- [175] B. L. Barnett, C. Krüger, *J. Cryst. Mol. Struct.* 2 (1972) 271.
- [176] B. L. Booth, K. G. Smith, *J. Organomet. Chem.* 178 (1979) 361.
- [177] B. L. Booth, K. G. Smith, *J. Organomet. Chem.* 220 (1981) 219.
- [178] J. R. Moss, J. C. Spiers, *J. Organomet. Chem.* 182 (1979) C20.
- [179] N. J. Kermod, M. F. Lappert, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 698.
- [180] N. J. Kermod, M. F. Lappert, B. W. Skelton, A. H. White, J. Holton, *J. Organomet. Chem.* 228 (1982) C71.
- [181] O. J. Scherer, H. Jungmann, *Z. Naturforsch. B36* (1981) 1663.
- [182] O. J. Scherer, H. Jungmann, *J. Organomet. Chem.* 228 (1982) C61.
- [183] D. C. L. Perkins, R. J. Puddephatt, M. C. Rendle, C. F. H. Tipper, *J. Organomet. Chem.* 195 (1980) 105.
- [184] P. Overbusch, G. van Koten, D. M. Grove, A. L. Spek, A. J. M. Duisenberg, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 3253.
- [185] R. J. Puddephatt, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 614.
- [186] P. A. Arnup, M. C. Baird, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 5 (1969) 65.
- [187] G. Fronza, P. Bravo, C. Ticozzi, *J. Organomet. Chem.* 157 (1978) 299.
- [188] E. T. Wilewski, J. L. Silver, M. D. Jansson, J. L. Burmeister, *J. Organomet. Chem.* 102 (1976) 365.
- [189] H. Koezuka, G. E. Matsubayashi, T. Tanaka, *Inorg. Chem.* 15 (1976) 417.
- [190] K. Itoh, M. Fukui, Y. Ishii, *J. Organomet. Chem.* 129 (1977) 259.
- [191] R. M. Buchanan, C. G. Pierpont, *Inorg. Chem.* 18 (1979) 3608.
- [192] P. Bravo, G. Fronza, C. Ticozzi, *J. Organomet. Chem.* 111 (1976) 361.
- [193] H. Nishiyama, K. Itoh, Y. Ishii, *J. Organomet. Chem.* 87 (1975) 129.
- [194] Y. Oosawa, T. Miyamoto, T. Saito, Y. Sasaki, *Chem. Lett.* 1975, 33.
- [195] Y. Oosawa, T. Saito, Y. Sasaki, *Chem. Lett.* 1975, 1259.
- [196] H. Takahashi, Y. Oosawa, A. Kobayashi, T. Saito, Y. Sasaki, *Chem. Lett.* 1976, 15.
- [197] H. Takahashi, Y. Oosawa, A. Kobayashi, T. Saito, Y. Sasaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 50 (1977) 1771.
- [198] Y. Oosawa, H. Urabe, T. Saito, Y. Sasaki, *J. Organomet. Chem.* 122 (1976) 113.
- [199] N. Sugita, T. Miyamoto, Y. Sasaki, *Chem. Lett.* 1976, 659.
- [200] M. Kato, H. Urabe, Y. Oosawa, T. Saito, *Chem. Lett.* 1976, 51.
- [201] M. Kato, H. Urabe, Y. Oosawa, T. Saito, Y. Sasaki, *J. Organomet. Chem.* 121 (1976) 81.
- [202] K. Itoh, H. Nishiyama, T. Ohnishi, Y. Ishii, *J. Organomet. Chem.* 76 (1974) 401.
- [203] M. F. Hirai, M. Miyasaka, K. Itoh, Y. Ishii, *J. Organomet. Chem.* 160 (1978) 25.
- [204] M. F. Hirai, M. Miyasaka, K. Itoh, Y. Ishii, *J. Organomet. Chem.* 165 (1979) 391.
- [205] M. F. Hirai, M. Miyasaka, K. Itoh, Y. Ishii, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1979, 1200.
- [206] C. G. Pierpont, H. H. Downs, K. Itoh, H. Nishiyama, Y. Ishii, *J. Organomet. Chem.* 124 (1977) 93.
- [207] G. Tresoldi, F. Faraone, P. Piraino, F. A. Bottino, *J. Organomet. Chem.* 231 (1982) 265.
- [208] G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel: *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 2, Pergamon, Oxford 1982.
- [209] H. Schmidbaur, R. Franke, *Angew. Chem.* 85 (1973) 449; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 416.
- [210] H. Schmidbaur, J. Adlkofer, W. Buchner, *Angew. Chem.* 85 (1973) 448; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 415.
- [211] H. Schmidbaur, J. Adlkofer, M. Heimann, *Chem. Ber.* 107 (1974) 3697.
- [212] Y. Yamamoto, H. Schmidbaur, *J. Organomet. Chem.* 96 (1975) 133.
- [213] H. Schmidbaur, R. Franke, *Chem. Ber.* 108 (1975) 1321.
- [214] H. Schmidbaur, R. Franke, *Inorg. Chim. Acta* 13 (1975) 79.
- [215] H. Schmidbaur, J. R. Mandl, A. Wohleben-Hammer, A. Fügner, *Z. Naturforsch. B33* (1978) 1325.

- [216] Y. Yamamoto, Z. Kanda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 52 (1979) 2560.
 [217] Y. Yamamoto, *Chem. Lett.* 1980, 311.
 [218] A. Schier, H. Schmidbaur, *Z. Naturforsch. B* 37 (1982) 1518.
 [219] H. Schmidbaur, M. Heimann, *Z. Naturforsch. B* 29 (1974) 485.
 [220] H. Schmidbaur, R. Franke, *Inorg. Chem. Acta* 13 (1975) 84.
 [221] H. Schmidbaur, J. R. Mandl, A. Frank, G. Huttner, *Chem. Ber.* 109 (1976) 466.
 [222] H. Schmidbaur, J. R. Mandl, F. E. Wagner, D. F. van de Vondel, G. P. van der Kelen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1976, 170.
 [223] H. Schmidbaur, H. P. Scherm, *Chem. Ber.* 110 (1977) 1576.
 [224] G. Nardin, L. Randaccio, E. Zangrando, *J. Organomet. Chem.* 74 (1974) C23.
 [225] H. Schmidbaur, J. R. Mandl, W. Richter, V. Bejenke, A. Frank, G. Huttner, *Chem. Ber.* 110 (1977) 2236.
 [226] H. Schmidbaur, H. P. Scherm, U. Schubert, *Chem. Ber.* 111 (1978) 764.
 [227] W. Ludwig, W. Meyer, *Helv. Chim. Acta* 65 (1982) 934.
 [228] P. K. Mehrotra, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 2187.
 [229] H. Schmidbaur, H. P. Scherm, *Z. Naturforsch. B* 34 (1979) 1347.
 [230] K. C. Dash, H. Schmidbaur „Gold Complexes as Metallo-Drugs“ in H. Sigel: *Metal Ions in Biological Systems, Vol. 14*, S. 179, Marcel Dekker, New York 1982.
 [231] H. Schmidbaur, J. R. Mandl, *Naturwissenschaften* 63 (1976) 585.
 [232] J. P. Fackler, J. D. Basil, *Organometallics* 1 (1982) 871.
 [233] P. Jandik, U. Schubert, H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* 94 (1982) 74; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 73; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1.
 [234] H. Schmidbaur, G. Müller, K. C. Dash, B. Milewski-Mahrla, *Chem. Ber.* 114 (1981) 441.
 [235] H. Schmidbaur, J. R. Mandl, J. M. Bassett, G. Blaschke, B. Zimmer-Gasser, *Chem. Ber.* 114 (1981) 4333.
 [236] Y. Yamamoto, H. Schmidbaur, *J. Organomet. Chem.* 97 (1975) 479.
 [237] H. Schmidbaur, C. E. Zybille, G. Müller, C. Krüger, *Angew. Chem.* 95 (1983) 753; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 729.
 [238] J. Stein, J. P. Fackler, C. Paparizos, H. W. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 2192.
 [239] C. Krüger, J. C. Sekutowski, H. J. Füller, O. Gasser, H. Schmidbaur, *Isr. J. Chem.* 15 (1976/77) 149.
 [240] D. Seyferth, S. O. Grim, *J. Am. Chem. Soc.* 83 (1961) 1610.
 [241] N. A. Nesmeyanov, V. M. Novikov, O. A. Reutov, *Izv. Akad. Nauk SSSR Otd. Khim. Nauk* 1964, 722.
 [242] N. A. Nesmeyanov, V. M. Novikov, O. A. Reutov, *J. Organomet. Chem.* 4 (1965) 202.
 [243] H. Schmidbaur, K. H. Rätthlein, *Chem. Ber.* 107 (1974) 102.
 [244] Y. Yamamoto, H. Sugimoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 53 (1980) 3176.
 [245] D. R. Mathiason, N. E. Miller, *Inorg. Chem.* 7 (1968) 709.
 [246] H. Schmidbaur, O. Gasser, T. E. Fraser, E. A. V. Ebsworth, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1977, 334.
 [247] H. Schmidbaur, T. Costa, *Chem. Ber.* 114 (1981) 3063.
 [248] H. Schmidbaur, G. Müller, *Monatsh. Chem.* 111 (1980) 1233.
 [249] H. Schmidbaur, W. Wolf, *Chem. Ber.* 108 (1975) 2851.
 [250] D. J. Burton, R. Takei, S. Shin-ya, *J. Fluorine Chem.* 18 (1981) 197.
 [251] N. C. Baenziger, R. M. Flynn, D. C. Swenson, N. L. Holy, *Acta Crystallogr. B* 34 (1978) 2300.

ZUSCHRIFTEN

Autoren, die einen Beitrag in der Rubrik „Zuschriften“ veröffentlichen wollen, werden gebeten, sich bei der Abfassung ihres Manuskriptes an die Richtlinien zu halten, die am Anfang eines jeden Heftes nach dem Inhaltsverzeichnis wiedergegeben sind.

Umwandlung von Imidazol- in μ -2,3-Dihydro-1H-imidazol-1,2,2-triyl-Liganden**

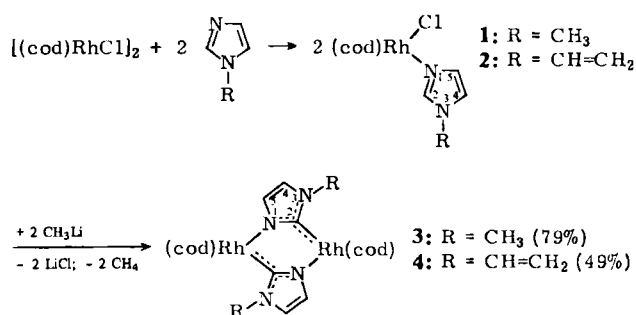
Von Jörn Müller* und Rainer Stock

Professor Ernst Otto Fischer zum 65. Geburtstag gewidmet

Zweikernige Bis(η^4 -cyclodien- μ -chlororhodium)-Komplexe lassen sich durch geeignete P- und N-Donorliganden L in einkernige Spezies (η^4 -Cyclodien)Rh(L)Cl aufspalten. So entsteht bei der Umsetzung von $[(\text{cod})\text{RhCl}]_2^{(1)}$ (cod = 1,5-Cyclooctadien) mit $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ die Verbindung $(\text{cod})\text{Rh}[\text{P}(\text{CH}_3)_3]\text{Cl}$, die mit Methyllithium leicht in $(\text{cod})\text{Rh}[\text{P}(\text{CH}_3)_3]\text{CH}_3$ umgewandelt werden kann^[2].

Analog liefern die Reaktionen von $[(\text{cod})\text{RhCl}]_2$ mit 1-Methyl- oder 1-Vinylimidazol (Molverhältnis 1:2) in Tetrahydrofuran (THF) in quantitativen Ausbeuten die Komplexe 1 und 2 (1 wurde bereits beschrieben^[3], aber unzureichend charakterisiert). Überraschenderweise lassen sich

jedoch nach Einwirkung von CH_3Li auf 1 und 2 in *n*-Hexan nicht die erwarteten $(\text{cod})\text{Rh}(\text{L})\text{CH}_3$ -Spezies isolieren; diese spalten vielmehr Methan ab, wobei sich über eine Orthometallierung in 2-Position der Imidazol-Ringe die zweikernigen Komplexe 3 und 4 bilden, in denen erstmalig μ -2,3-Dihydro-1H-imidazol-1,2,2-triyl-Liganden vorliegen.



Die orangeroten Verbindungen 3 und 4 zersetzen sich, ohne zu schmelzen, erst um 200°C. Während 1 und 2 beim Versuch der Verdampfung im Massenspektrometer in Umkehrung ihrer Bildungsweise zerfallen, erscheinen bei 3 und 4 unter EI-Bedingungen (70 eV) die Molekül-Ionen in hohen Intensitäten (3: m/z 584; 4: m/z 608).

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von 3 und 4 sind mit C_i -Symmetrie der Komplexe vereinbar, d.h. die Ligandensphären der beiden Rh-Atome sind nicht koplanar (C_{2h} -Symmetrie). Setzt man eine für vierfach koordiniertes Rhodium(I) zu erwartende planare Ligandenanordnung um jedes Metallzentrum voraus, so spricht die beobachtete C_i -Symmetrie für eine pyramidale Geometrie zumindest der N^1 -Atome der Brückenliganden; ein planarer RhCNRhCN -Sechsring mit leicht gekippten cod-Liganden wäre als Strukturalternative ebenfalls denkbar.

[*] Prof. Dr. J. Müller, R. Stock
 Institut für Anorganische und Analytische Chemie
 der Technischen Universität
 Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.