

# Niederkoordinierte Phosphor-, Arsen-, Antimon- und Bismut-Mehrfachbindungssysteme als Komplexliganden

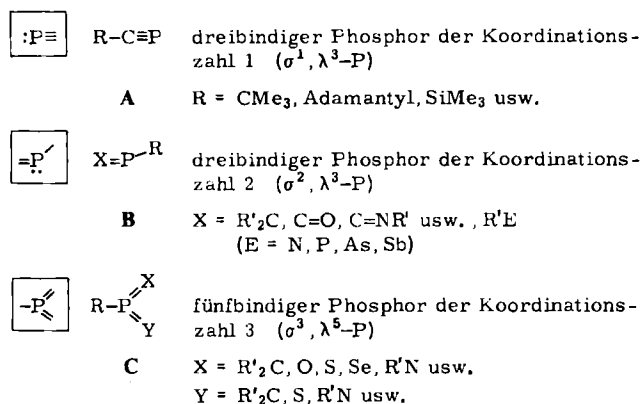
Von Otto J. Scherer\*

Professor Max Schmidt zum 60. Geburtstag gewidmet

Isolierbare sowie am Metallzentrum erzeugte niederkoordinierte (Koordinationszahl eins bis drei) Mehrfachbindungssysteme des Phosphors und seiner Homologen sind vielseitige Liganden. Sie können an Übergangsmetallfragmenten als 2e-, 4e-, 6e- und 8e-Donor-Liganden fungieren und terminal( $\eta^1$ ), side-on( $\eta^2$ ), kanten- und/oder flächenüberbrückend an das (die) Metallatom(e) koordiniert sein. Das vielfach noch vorhandene (p-p) $\pi$ -Bindungssystem der Liganden ist zu Additionen und intra- oder intermolekularen Cycloadditionen befähigt. Einige der dabei gebildeten Polycyclen sind neuartige, mehrzählige Ligandensysteme.

## 1. Einleitung

Anfang der sechziger Jahre wurden die Edelgasverbindungen, die  $N_2$ -Komplexe sowie isolierbare Verbindungen mit (p-p) $\pi$ -Mehrfachbindung(en) zwischen Elementen der ersten und höheren Achterperioden sowie zwischen letzteren allein entdeckt. Damit verschwanden allmählich aus Lehrbüchern die Arbeitshypothesen zur Erklärung der Nichtexistenz<sup>[1]</sup> dieser Substanzklassen. Daß dieses Umdenken nicht leicht fällt, wird in der neuesten (vierten) Auflage des Lehrbuches von Cotton und Wilkinson<sup>[2]</sup> augenfällig: Dort werden beim Vergleich von Stickstoff und Phosphor dem Stickstoff sehr starke, dem Phosphor dagegen instabile (p-p) $\pi$ -Bindungen zugeschrieben. Seit mehreren Jahren kennt man bei Raumtemperatur stabile, niederkoordinierte Mehrfachbindungssysteme, die in Schema 1 am Beispiel des Phosphors exemplarisch vorgestellt werden.



Schema 1. Niederkoordinierte Mehrfachbindungssysteme des Phosphors.

Vielfach sind *tert*-Butyl, Trimethylsilyl, Mesityl, Tris(*tert*-butyl)phenyl, Adamantyl, Bis(trimethylsilyl)amino, *tert*-Butyl(trimethylsilyl)amino sowie Bis- oder Tris(trimethylsilyl)methyl – also sterisch anspruchsvolle Gruppen – der bevorzugte Substituent R oder R'. Anders als bei den Substanzklassen A und C kennt man bei B auch solche

acyclischen sowie cyclischen Verbindungen, bei denen das P-Atom durch seine Homologen ersetzt ist. Nur wenigen aktuellen, fächerübergreifenden Forschungsschwerpunkten wurde in so kurzer Zeit eine ähnliche Fülle von Übersichtsbeiträgen<sup>[3]</sup> gewidmet. Sie befassen sich bevorzugt mit der Synthese, der Reaktivität und dem strukturellen Aufbau derartiger Verbindungen; ihre seit etwa fünf Jahren besonders intensiv untersuchten Ligandeneigenschaften sind dabei nur bruchstückhaft und unvollständig erfaßt.

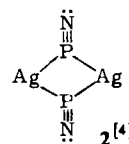
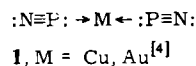
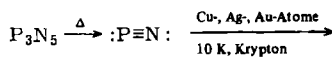
Ziel dieses Übersichtsbeitrags ist es, das komplexchemische Verhalten von Liganden des Typs A, B und C sowie von solchen Derivaten, die nur am Metallzentrum selbst erzeugt und stabilisiert werden können, im Zusammenhang darzustellen.

## 2. Mehrfachbindungssysteme mit der Koordinationszahl eins des Liganden

### 2.1. Terminale und verbrückende Koordination bei PN und $E_2$ ( $E = P, As, Sb, Bi$ )

Die in der Gasphase und/oder Matrix nachweisbaren Liganden können in verschiedener Weise am Metallzentrum stabilisiert werden.

#### 2.1.1. 2e-Donor-Ligandentyp



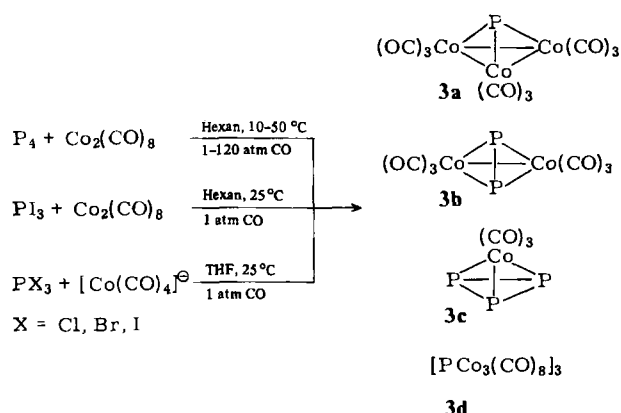
Struktur 1 mit terminaler P- und 2 mit  $\mu$ -P-Koordination wurden aufgrund IR-spektroskopischer Befunde vorgeschlagen<sup>[4]</sup>.

#### 2.1.2. 4e-Donor-Ligandentyp

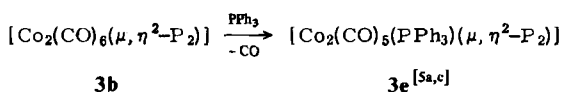
Diese am eingehendsten untersuchte  $\mu, \eta^2$ -Koordinationsvariante des  $P_2$ - und  $As_2$ -Moleküls kann nach vielen Syntheseverfahren realisiert werden.

[\*] Prof. Dr. O. J. Scherer  
Fachbereich Chemie der Universität  
Erwin-Schrödinger-Straße, D-6750 Kaiserslautern

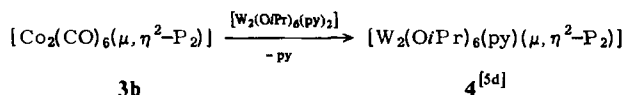
Zum Aufbau der ersten Metall-Phosphor-Tetrahedrane **3a-d** dienen  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  oder  $[\text{Co}(\text{CO})_4]^\ominus$  bzw.  $\text{P}_4$  oder  $\text{PX}_3$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) als  $(\text{OC})_3\text{Co}$ - bzw.  $\text{P}_x$ -Quelle<sup>[5a,b]</sup> (THF = Tetrahydrofuran).



Der Strukturbeweis des  $\text{Co}_2\text{P}_2$ -Tetrahedran-Gerüsts gelang röntgenographisch (vgl. Tabelle 1) bei **3e**<sup>[5c]</sup>, in welchem eine CO-Gruppe von **3b** gegen  $\text{Ph}_3\text{P}$  ausgetauscht ist.

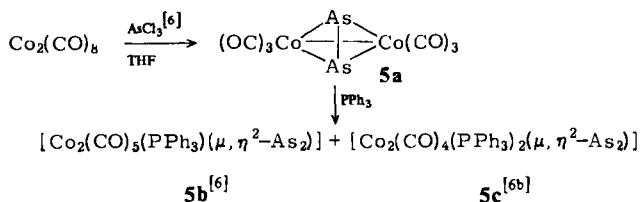


Setzt man  $[\text{W}_2(\text{O}i\text{Pr})_6(\text{py})_2]$  mit **3b** um, dann wird dessen  $\text{P}_2$ -Einheit bereits bei Raumtemperatur unter Pyridin-Eliminierung auf den Wolfram-Komplex übertragen<sup>[5d]</sup>.



Das bahnbrechende Experiment zur komplexchemischen Stabilisierung eines  $\text{N}_2$ -Homologen geht auf das Jahr 1969 zurück. Aus  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  und  $\text{AsCl}_3$  im Überschuß

wurde **5a** synthetisiert, dessen  $\text{Ph}_3\text{P}$ -Derivate **5b** und **5c**<sup>[6]</sup> röntgen-strukturanalytisch charakterisiert werden konnten (Tabelle 1).



Die Umwandlung von  $[(\text{CO})_4\text{Fe}]_3(\text{P}_4)$  in den polymeren  $\text{P}_2$ -Komplex  $[(\text{CO})_3\text{Fe}(\text{P}_2)]_n$  ist sowohl photochemisch als auch thermisch möglich<sup>[7]</sup>.

Als weiteres 15e-Metall-Ligand-Fragment zum Aufbau von  $\text{M}_2\text{E}_2$ -Clustern eignet sich  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{M}$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ). So entstehen die  $\text{As}_2$ -Verbindungen **6a, b** sowohl bei der Cothermolyse von  $(\text{AsC}_6\text{H}_5)_6$  und  $[\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo}]_2(\text{Mo-Mo})$  bzw.  $[\text{CpW}(\text{CO})_3\text{H}]^{[8a]}$  als auch bei der Umsetzung eines dreikernigen  $\mu_3$ -As-Metallkomplexes mit Triphenylphos-

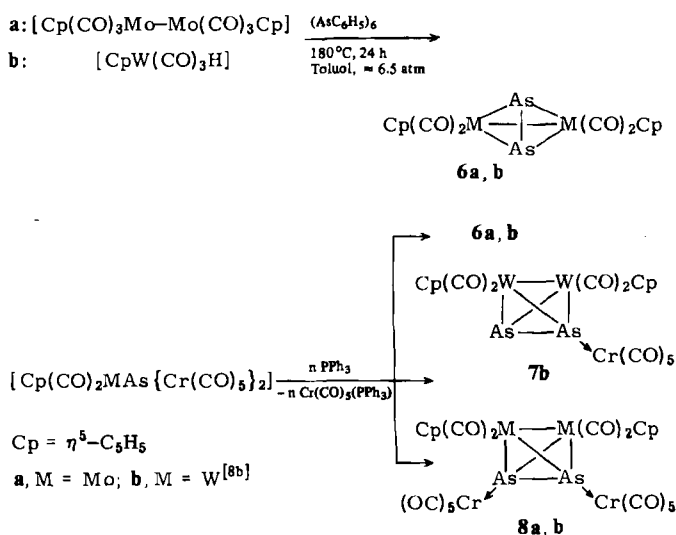


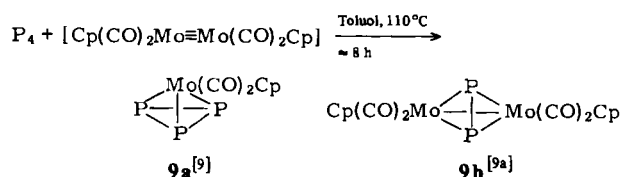
Tabelle 1.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten ( $\delta$ -Werte,  $J$  in Hz) und Metall-Metall- sowie Nichtmetall-Nichtmetall-Bindungslängen ( $\text{\AA}$ ) von Komplexen mit  $\text{M}_2\text{E}_2$ -Gerüst.  $\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ,  $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ .  $\text{P}_2$ -Vergleichsabstand (Gasphase): 1.875  $\text{\AA}$  (D. E. C. Corbridge: *The Structural Chemistry of Phosphorus*, Elsevier, New York 1974).

Verbindung	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$	M-M	E-E	Lit.
<b>3e</b> $[\text{Co}_2(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)_2]$		2.574(3)	2.019(9)	[5c]
<b>4</b> $[\text{W}_2(\text{O}i\text{Pr})_6(\text{py})_2]$		2.695(1)	2.154(4)	[5d]
<b>9b</b> $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2]$	- 42.9 (s)	3.022(1)	2.079(2)	[9a]
<b>11a</b> $[(\text{Et}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PEt}_2)_2\text{Ni}_2\text{P}_2]$ [a]	133.0 (q), $^2J(\text{PP})$ 33.0	2.908(3)	2.121(6)	[11]
<b>17a</b> $[\text{Co}_2(\text{CO})_6\text{P}_2\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_2]$	146.0 (s)	2.565(3)	2.060(5)	[16]
<b>15</b> $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2\{\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-Br})_2\}]$	- 78.5 (s)	3.077(2)	2.093(8)	[15a]
<b>16</b> $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2\{\text{Re}_2(\text{CO})_6\text{Br}_2\}]$		3.034(2)	2.071(9)	[15a]
<b>22</b> $[(\text{Cp}^*\text{Mo})_2\text{P}_2]$	- 315.6 (s)	2.647(1)	2.167(3)-2.175(3)	[18]
<b>24</b> $[\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})\text{P}_2\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_2]$	[b]	2.905(1)	2.063(5), 2.071(5)	[19]
<b>5b</b> $[\text{Co}_2(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)_2\text{As}_2]$		2.594(3)	2.273(3)	[6]
<b>5c</b> $[\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_2\text{As}_2]$		2.576(3)	2.281(3)	[6b]
<b>6a</b> $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{As}_2]$ [a]		3.039(2)	2.311(3)	[8a, b]
<b>6b</b> $[\text{Cp}_2\text{W}_2(\text{CO})_4\text{As}_2]$ [a]		3.026(2)	2.326(5)	[8a]
<b>10</b> $[\text{Cp}_2\text{Mn}_2(\text{CO})_4\text{As}_2]$		4.02	2.225(1)	[10]
<b>20</b> $[(\text{CpMn}(\text{CO})_2)_2\text{As}_2]$			2.445(4)	[8b]
<b>13a</b> $[\text{W}_2(\text{CO})_7\text{I}(\mu\text{-I})\text{As}_2]$		3.069(7)	2.305(10)	[8b]
<b>12a</b> $[(\text{W}(\text{CO})_5)_2\text{As}_2]$			2.279(4)	[12a]
<b>8a</b> $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{As}_2\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_2]$		3.064(3)	2.310(3)	[8b]
<b>19a</b> $[\text{Co}_2(\text{CO})_4\{\text{P}(\text{OCH}_3)_3\}_2\text{As}_2\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$		2.59(2)	2.28(1)	[17]
<b>25</b> $[(\text{CpMo})_2\text{As}_2]$			2.389(2)-2.762(3)	[20a]
<b>12b</b> $[(\text{W}(\text{CO})_5)_2\text{Sb}_2]$			2.663(3)	[12b]
<b>12c</b> $[(\text{W}(\text{CO})_5)_2\text{Bi}_2]$			2.818(3)	[12c]
<b>13b</b> $[(\mu\text{-BiCH}_3\text{W}(\text{CO})_5)_2\text{W}_2(\text{CO})_6\text{Bi}_2]$		3.142(3)	2.795(3)	[14]

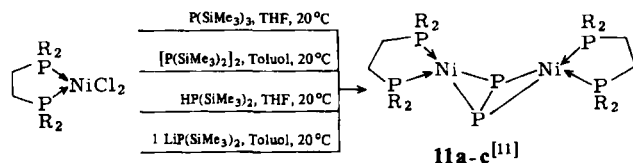
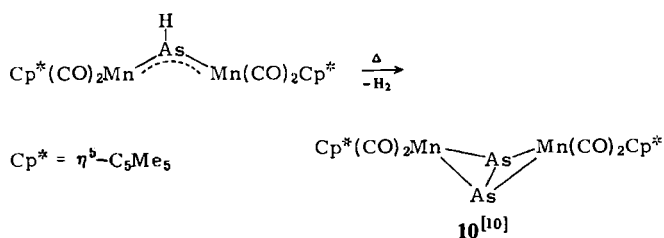
[a] Zwei unabhängige Moleküle in der Elementarzelle. [b] AA'XX'-Spinsystem.

phan; diese Reaktion zeigt mit der zusätzlichen Isolierung von **7** und **8** zugleich einen Weg zur weiteren Komplexierung des As<sub>2</sub>-Liganden auf<sup>[8b]</sup>.

Das zu **6a** analoge C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>-Derivat bildet sich unter anderem bei der Umsetzung von [(C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)(CO)<sub>2</sub>Mo]<sub>2</sub> (Mo≡Mo) mit As<sub>4</sub>S<sub>4</sub><sup>[8c]</sup>. Aus dem Cp-Analogen und weißem Phosphor konnten die Molybdän-Phosphor-Tetraedrane **9** synthetisiert werden<sup>[9]</sup>.



Die „Butterfly“-Variante des M<sub>2</sub>E<sub>2</sub>-Gerüsts läßt sich dann realisieren, wenn man dafür sorgt, daß dem As<sub>2</sub>- oder P<sub>2</sub>-Liganden wie bei **10**<sup>[10]</sup> und **11**<sup>[11]</sup> ein 16e- bzw. 14e-Elektronenteilchen als Komplexpартner M angeboten wird.



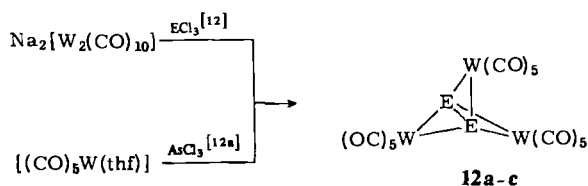
**a**, R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; **b**, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; **c**, R = *c*-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>

Die Röntgen-Strukturanalyse (E–E- und M–M-Abstände, Tabelle 1) beweist für **10** und **11a** die „Butterfly“-, für **3e**<sup>[5a,c]</sup>, **4**<sup>[5d]</sup>, **5b,c**<sup>[6]</sup>, **6a,b**<sup>[8a,b]</sup> sowie für **9b**<sup>[9a]</sup> die Tetraederan-Struktur des M<sub>2</sub>E<sub>2</sub>-Gerüsts.

### 2.1.3. 6e-Donor-Ligandentyp

Verifiziert werden konnte die interessanteste Variante dieses Koordinationstyps durch eine side-on-gebundene E≡E-Einheit bei den komplexchemisch und ästhetisch beeindruckenden „sternförmigen“ Molekülen **12**<sup>[12]</sup>.

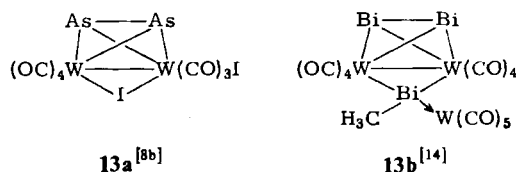
EHT-Rechnungen<sup>[12a]</sup> (vgl. dazu auch die Untersuchungen über π-gebundene N<sub>2</sub>-Komplexe<sup>[13]</sup>) an (L<sub>5</sub>W)<sub>3</sub>As<sub>2</sub>-



**a**, E = As<sup>[12a]</sup>; **b**, E = Sb<sup>[12b]</sup>; **c**, E = Bi<sup>[12c]</sup>

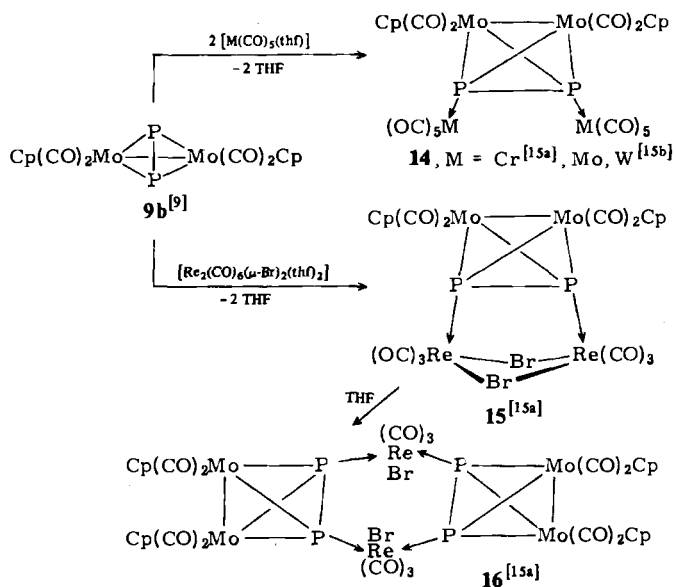
Modellverbindungen zeigen, daß eine starke π-Acceptorfähigkeit des As<sub>2</sub>-Moleküls einen wesentlichen Teil des Zusammenhalts mit dem Metall-Ligand-Fragment bedingt. Bei **12** werden alle sechs Bindungselektronen des axialen E<sub>2</sub>-Liganden an der koordinativen Bindung beteiligt. Die E–E-Bindungslängen (Tabelle 1) weisen auf eine Bindungsordnung > 1 hin<sup>[12]</sup>.

Aus **12a** und Iod<sup>[8b]</sup> bzw. [(Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>CHBiCl<sub>2</sub>] und Na<sub>2</sub>[W(CO)<sub>5</sub>]<sup>[14]</sup> bilden sich die E<sub>2</sub>M<sub>2</sub>-Cluster **13a** bzw. **13b** mit zusätzlichem Brücken-Iod- bzw. -Bismut-Liganden sowie **12c**.

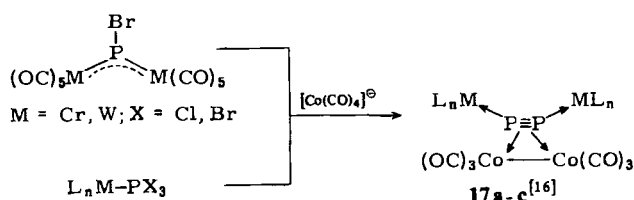


### 2.1.4. 8e-Donor-Ligandentyp

Beim Phosphor kennt man Komplexe, bei denen die nichtbindenden Elektronenpaare des P<sub>2</sub>M<sub>2</sub>-Tetraederan-Gerüsts sowohl zur terminalen (Komplexe **14**<sup>[15]</sup>, **17**<sup>[16]</sup>) als auch zur verbrückenden (Komplexe **15**, **16**<sup>[15a]</sup>) Koordination mit weiteren Übergangsmetall-Fragmenten herangezogen werden können.

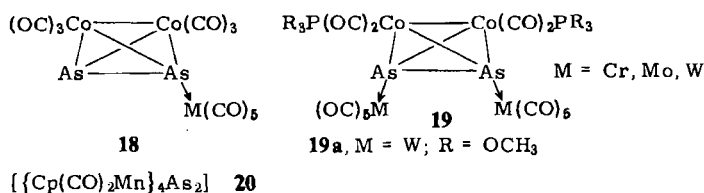


Während die Molybdän-Cluster **14–16**<sup>[15]</sup> direkt aus der Mo<sub>2</sub>P<sub>2</sub>-Vorstufe **9b**<sup>[9a]</sup> erhältlich sind, werden die Cobalt-Cluster **17**<sup>[16]</sup> in der Koordinationssphäre der Übergangsmetalle erzeugt.



**17a**, L<sub>n</sub>M = Cr(CO)<sub>5</sub>; **17b**, L<sub>n</sub>M = W(CO)<sub>5</sub>; **17c**, L<sub>n</sub>M = CpMn(CO)<sub>2</sub>

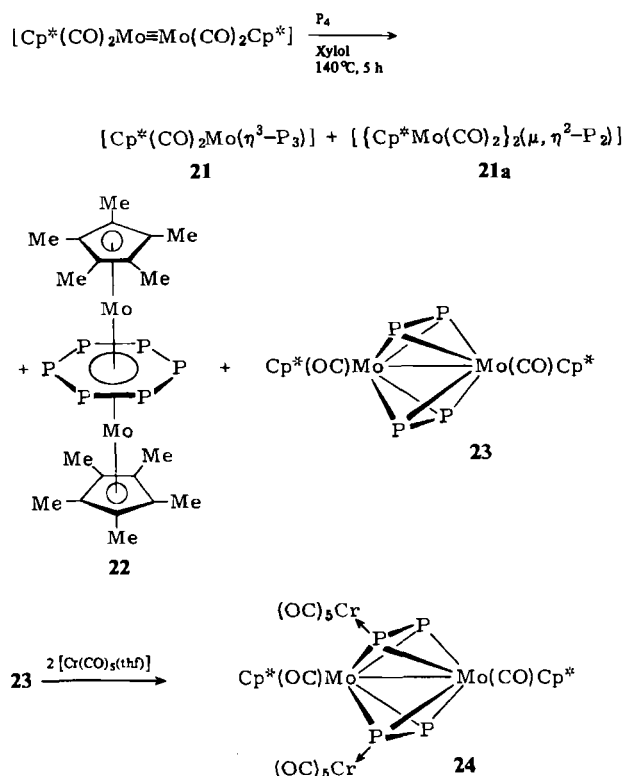
Die schwächer ausgeprägten Donor-Eigenschaften von  $[\text{Co}_2(\text{CO})_6\text{As}_2]$  veranschaulicht der Vergleich der Komplexe **17** und **18** (vgl. dazu **7b** und **8a**, die auch direkt aus **6b** bzw. **6a** und  $[\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{thf})]$  herstellbar sind<sup>[8b]</sup>). Im Gegensatz zu **17**<sup>[16]</sup> erreicht man bei **18**<sup>[17]</sup> nur die sehr instabile Monokoordination (6e-Donor-Ligandentyp wie bei **7b**) der  $\text{As}_2$ -Einheit. Erhöht man durch Einführung von  $\text{R}_3\text{P}$ -Liganden die Basizität des  $\text{As}_2\text{Co}_2$ -Tetrahedrangs, dann bilden sich die deutlich stabileren Komplexe **19**<sup>[17]</sup>.



Die As–As-Einfachbindungs-länge von 2.445 Å sowie die planare Umgebung an den As-Atomen bei **20**<sup>[8b,10]</sup> sprechen für das Vorliegen eines  $\text{As}=\text{As}$ -8e-Donor-Liganden.

### 2.1.5. Komplexe mit mehr als einer $\text{E}_2$ -Einheit

Ersetzt man in  $[\text{CpMo}(\text{CO})_2]_2(\text{Mo} \equiv \text{Mo})$  die Cp- durch  $\text{Cp}^*$ -Liganden und läßt das Edukt mit  $\text{P}_4$  reagieren, dann bilden sich neben **21** und **21a** der Tripeldecker-Sandwichkomplex **22** sowie **23**<sup>[18]</sup>, das seinerseits mit  $[\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{thf})]$  **24** ergibt, einen Komplex mit zwei 6e-Donor- $\mu, \eta^2$ - $\text{P}_2$ -Einheiten<sup>[19]</sup>.



Die Röntgen-Strukturanalyse weist **22** als zentrosymmetrisches Molekül aus (Abb. 1), dessen  $\text{P}_6$ -Ring sowie die beiden Fünfringe planar und parallel sind. Der Mittelwert des PP-Abstandes beträgt 2.170 Å. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum

( $^{31}\text{P}$ , Tabelle 1) findet man für die  $\text{CH}_3$ -Gruppen ein durch den Anisotropiekegel des  $\text{P}_6$ -Ringes (Ringstromeffekt) deutlich hochfeldverschobenes Septett bei  $\delta=0.47$  (Standardbereich des  $\text{C}_5\text{Me}_5$ -Signals:  $\delta \approx 2$ ) mit  $^4J(\text{PH})=0.45$  Hz.

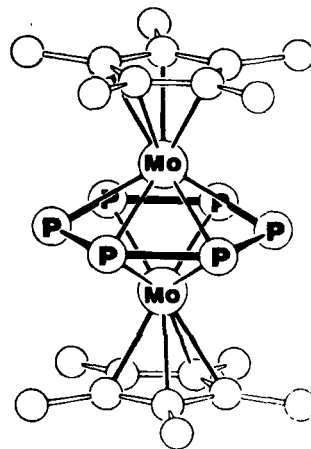


Abb. 1. Molekülstruktur von **22** im Kristall [18].

Der Komplex **23** kann mit  $\text{P}_4$  zu **22** umgesetzt werden<sup>[19]</sup>. Beim Aufbau des Hexaphosphabenzol-Liganden  $\text{P}_6$ , den man sich seinerseits formal aus drei  $\text{P}_2$ -Einheiten zusammengesetzt denken kann (vgl. dazu das isovalenzelektronische Paar  $\text{P}_2/\text{C}_2\text{H}_2$  sowie die Benzolsynthese nach Reppe), nimmt **23** wahrscheinlich eine Schlüsselstellung ein. Röntgenographische Untersuchungen haben gezeigt, daß Abstände und Winkel des  $\text{M}_2\text{E}_2$ -Gerüsts durch zusätzliche Komplexierung nur unwesentlich verändert werden (Tabelle 1). Zieht man Abbildung 2 und 3 zum Vergleich für **23** heran, dann lassen die Abstände  $\text{P2} \cdots \text{P4}$  und  $\text{P1} \cdots \text{P3}$ <sup>[19]</sup> sowie die Orientierung des Molekülteils  $\text{Cp}^*_{\text{centr.}}\text{MoMoCp}^*_{\text{centr.}}$  [ $\text{Cp}^*_{\text{centr.}}\text{MoMo}=160.8$  und  $161.1^\circ$ , Diederwinkel= $1.3^\circ$ ] erkennen, daß bei einer möglicherweise ebenfalls trapezförmigen Anordnung der  $\text{P}_4$ -Einheit in **23** der weitere Einbau einer  $\text{P}_2$ -Einheit unter CO-Eliminierung zur Bildung des  $\text{P}_6$ -„Mitteldecks“ von **22** führen könnte.

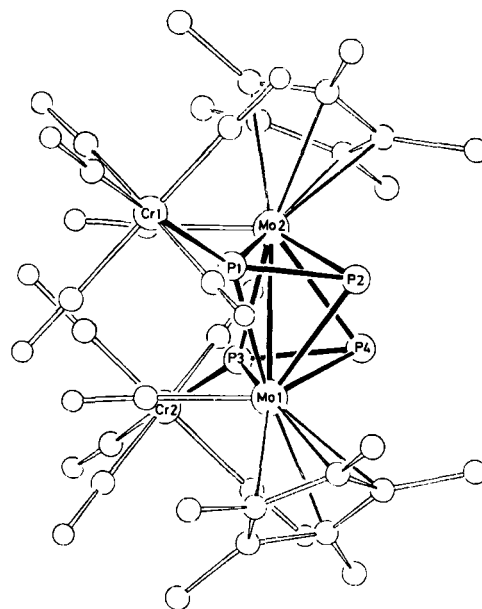


Abb. 2. Molekülstruktur von **24** im Kristall [19].

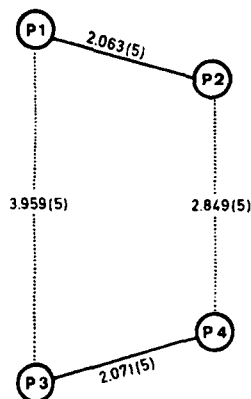
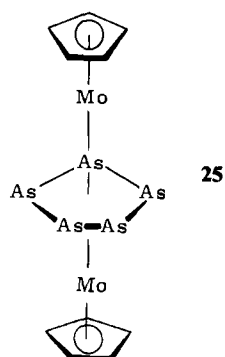


Abb. 3. Planare  $(P_2)_2$ -Einheit von **24** mit PP-Abständen [Å].

Die Thermolyse von  $[CpMo(CO)_3]_2(Mo-Mo)$  und  $(CH_3As)_5$  führt unter anderem zu **25**, bei dem man sich aufgrund der sehr großen Unterschiede in den As-As-Bindungslängen (Tabelle 1) den  $As_5$ -Ring aus  $\mu, \eta^2-As_3$ - und



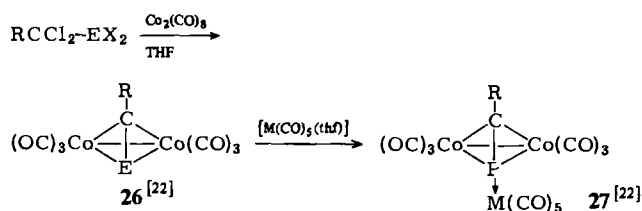
$\mu, \eta^2-As_2$ -Fragmenten zusammengesetzt vorstellen kann<sup>[20a]</sup> (vgl. dazu den  $\mu, \eta^3-As_3$ -Koordinationsstyp bei der Spezies  $[(triphos)Co(As_3)Co(triphos)](BPh_4)_2$ <sup>[20b]</sup>, triphos =  $MeC(CH_2PPh_2)_3$ ).

Nach den bisher bekannten  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Daten weisen Komplexe mit dem Gerüst  $[M_2P_2\{M'(CO)_3\}_2]$  in der Reihe  $M' = Cr, Mo, W$  eine deutliche Hochfeldverschiebung auf (**14**,  $M = Mo$ ,  $M' = Cr$ :  $-36.7$ ;  $M' = Mo$ :  $-64.9$ ;  $M' = W$ :  $-105.1$ <sup>[15a,b]</sup>; **17a**,  $M = Co$ ,  $M' = Cr$ :  $146$ ; **17b**,  $M' = W$ :  $44$ <sup>[16]</sup>). Beim Übergang vom 4e- zum 8e-Donor- $E_2$ -Ligandentyp (z. B. **3e/17a**; **9b/15**, **16**; **5b,c/19a**; **6a/8a**) ändern sich die E-E-Abstände nur geringfügig. Der Vergleich der  $E_2M_2$ -„Butterfly“-Komplexe **10**<sup>[10]</sup> und **11a**<sup>[11]</sup> mit den „normalen“  $As_2$ - bzw.  $P_2$ -Komplexen zeigt, daß der E-E-Abstand beim As-Derivat **10** deutlich verkürzt, beim P-Derivat **11a** dagegen verlängert ist. Der ungewöhnlich lange P-P-Abstand von **4** hat eine Parallele im C-C-Abstand der isovalenzelektronischen  $\mu, \eta^2-C_2H_2$ -Komplexe<sup>[5d]</sup>. Durch Komplexierung des  $P_2$ -Moleküls wird dessen P-P-Abstand von  $1.875$  Å (vgl. Tabelle 1) um mindestens ca.  $0.14$  (**3e**) bis höchstens ca.  $0.28$  Å (**4**) verlängert.

## 2.2. Verbrückende Koordination bei Phospha- und Arsa-alkinen

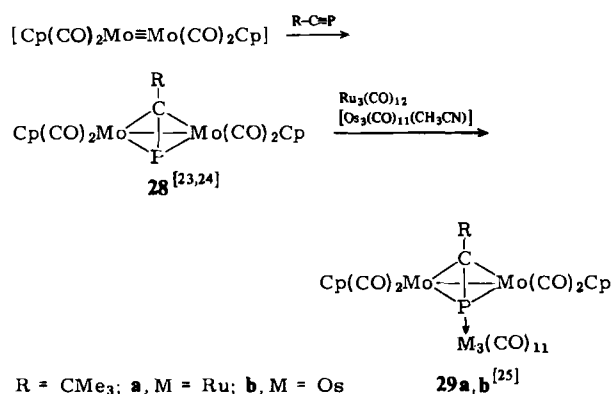
Ligand der Wahl ist beim Phosphor das bei Raumtemperatur stabile  $Me_3C-C\equiv P$ <sup>[21a]</sup> (vgl. dazu Adamantyl- $C\equiv P$  sowie weitere Beispiele<sup>[21b]</sup>). Sterisch weniger anspruchs-

volle Liganden  $R-C\equiv P$  können,  $R-C\equiv As$ -Liganden müssen in der Koordinationssphäre eines Übergangsmetall erzeugt werden. Beispiele sind Komplexe vom Typ **26** und **27**<sup>[22]</sup>.

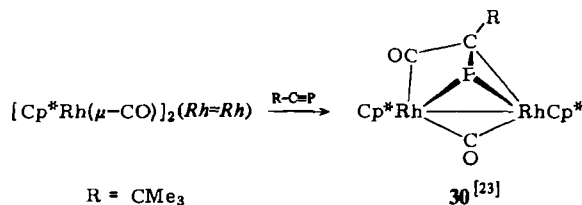


$X = Cl, Br$ ;  $E = P, As$ ;  $R = H(As), CH_3, C_6H_5, SiMe_3$ ;  
 $M = Cr, Mo, W$

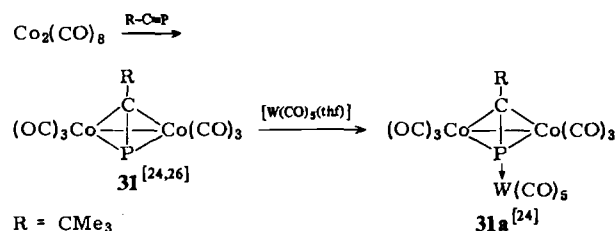
2,2-Dimethylpropylidolphosphan  $Me_3C-C\equiv P$  addiert sich an die  $Mo\equiv Mo$ -Bindung wie ein Acetylen-Derivat zu Komplexen vom Typ **28**<sup>[23,24]</sup> mit metallorganischem Tetraeder-Gerüst. Seine weitere Umsetzung mit dreikernigen Carbonylmethylverbindungen ermöglicht den Aufbau der Metallpolyeder **29**<sup>[25]</sup>.



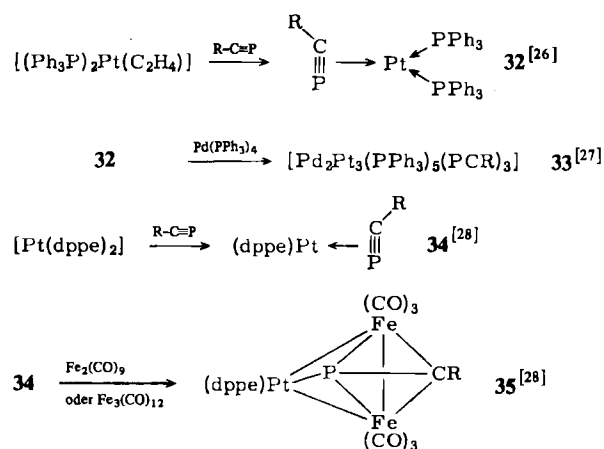
Der regiospezifischen Bildung von **30** geht eine Addition von  $Me_3C-C\equiv P$  an die  $Rh\equiv Rh$ -Bindung sowie eine Insertion in eine der beiden  $Rh-CO$ -Bindungen des Edukts voraus<sup>[23]</sup>.



Die Ligandeneigenschaften des zu **28** analogen Co-Clusters **31** (beide enthalten  $Me_3C-C\equiv P$  als 4e-Donorligand) veranschaulicht dessen Umsetzung mit  $[W(CO)_5(thf)]$  zu **31a**<sup>[24]</sup>.



Läßt man  $\text{Me}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{P}$  mit  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)]$  oder  $[\text{Pt}(\text{dppe})_2]$  reagieren, dann bilden sich unter  $\text{C}_2\text{H}_4$ - bzw. dppe-Eliminierung die Pt-Komplexe **32**<sup>[26]</sup> und **34**<sup>[28]</sup> mit klassischer side-on-Koordination des Phospha-alkin-Liganden (2e-Donor). Beide Verbindungen eignen sich zu Cluster-Aufbau-Reaktionen.



$\text{R} = \text{CMe}_3$ ;  $\text{dppe} = \text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{PPh}_2$

Der Gerüst-Strukturtyp von **33**<sup>[27]</sup> ist dem der „sternförmigen“ Moleküle **12**<sup>[12]</sup> analog. Anstelle der  $\text{E}_2$ - wird hier eine  $\text{Pd}_2$ -Achse symmetrisch von drei Metallfragmenten (Pt) überbrückt. Jedes Metallatom ist zusätzlich mit einem  $\text{PPh}_3$ -Liganden verbunden. Die drei RCP-Liganden überbrücken das trigonal-bipyramidale  $\text{Pd}_2\text{Pt}_3$ -Gerüst derart, daß eine hexagonale Bipyramide (*closo*-Cluster) mit  $\text{P}_3\text{Pt}_3$  als äquatorialer Ebene entsteht<sup>[27]</sup>. – **35** ist das erste Beispiel mit  $\mu_3$ -P-koordiniertem  $\text{R}-\text{C}\equiv\text{P}$ <sup>[28]</sup>.

Beim Übergang von **28** zu **29b** beobachtet man eine extreme Hochfeldverschiebung des  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signals (Tabelle 2). Deutliche Unterschiede in der chemischen Verschiebung sowie der  $^1J(\text{PtP})$ -Kopplung weisen **32** und **34** für den  $\text{R}-\text{C}\equiv\text{P}$ -Liganden auf (Tabelle 2).

Der im Vergleich zum PC-Abstand im freien Liganden  $\text{Me}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{P}$  (1.536(2) Å) sowie in den anderen Komplexen (Tabelle 2) ungewöhnlich lange PC-Abstand von 1.86(1) Å bei **29b**<sup>[25]</sup> wird einer typischen Einfachbindung zugeschrieben; die weiteren Abstände liegen im PC-Doppelbindungsbereich.

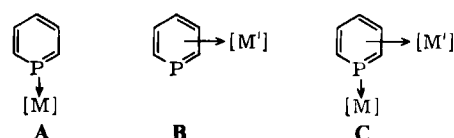
$\text{He(I)}$ -PE-spektroskopische Untersuchungen<sup>[29]</sup> bei  $\text{R}-\text{C}\equiv\text{P}$  ( $\text{R} = \text{CMe}_3$ , Ph) ergeben beim Vergleich mit Nitril-Analoga eine stärkere  $\pi$ -n-Niveau-Aufspaltung (Tren-

nung) bei den Phospha-alkinen, was als quantitativer Indikator für eine verringerte Überlappung bei der  $2p_\pi$ - $3p_\pi$ -Wechselwirkung und als Hinweis auf eine bevorzugte side-on-Koordination des  $\text{R}-\text{C}\equiv\text{P}$ -Liganden angesehen wird. Komplexe des Typs  $\text{R}-\text{C}\equiv\text{P} \rightarrow \text{M}$  sind bisher noch nicht realisiert worden.

### 3. Mehrfachbindungssysteme mit der Koordinationszahl zwei des Liganden

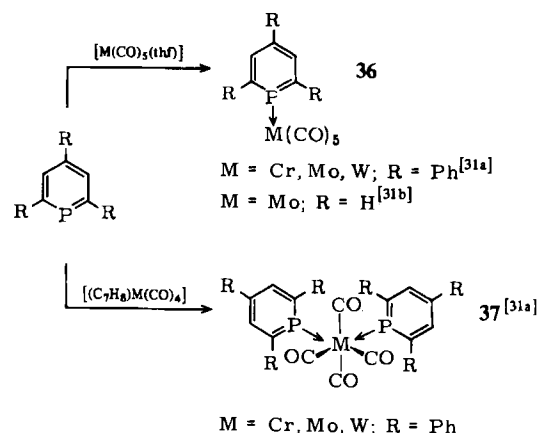
#### 3.1. Phosphinine ( $\lambda^3$ -Phosphorine)

Von diesen cyclischen Verbindungen des dreibindigen Phosphors der Koordinationszahl zwei sind folgende Koordinationsmöglichkeiten bekannt:



##### 3.1.1. 2e-Donor-Ligandentyp ( $\sigma$ -Komplexe)

Einige Jahre nach der Entdeckung<sup>[30]</sup> von 2,4,6-Triphenylphosphabenzol (2,4,6-Triphenylphosphinin) wurde dessen terminale P-Koordination **A** realisiert<sup>[31]</sup>.



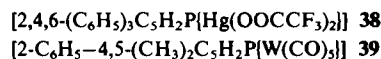
Die Komplexe **36** wurden teilweise zusätzlich durch Röntgen-Strukturanalyse charakterisiert<sup>[31a, b]</sup> (Tabelle 3); bei Verbindungen der Elemente  $\text{Mn}^{[31g]}$ ,  $\text{Ni}^{[31h]}$ ,  $\text{Ag}^{[31e]}$  und  $\text{Au}^{[31d]}$  kennt man die  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten.

Tabelle 2.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten ( $\delta$ -Werte,  $J$  in Hz) und Metall-Metall- sowie Phosphor-Kohlenstoff-Bindungslängen [Å] von Phospha-alkin-Komplexen.  $\text{R} = \text{CMe}_3$ .  $\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ . PC-Vergleichsabstand (Gasphase) in  $\text{Me}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{P}$  1.536(2) Å (H. Oberhammer, G. Becker, G. Gresser, *J. Mol. Struct.* 75 (1981) 283).

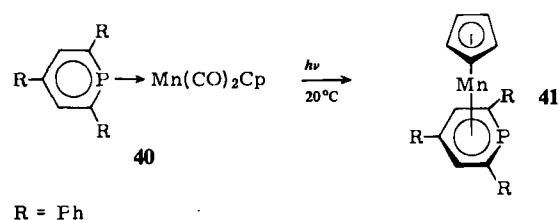
Verbindung	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$	M–M	P–C	Lit.
<b>28</b> $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\text{PCR})]$	– 42.5 (s)	3.014(0)	1.719(3)	[23]
<b>29b</b> $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\text{PCR})(\text{Os}_2(\text{CO})_{11})]$	– 287.4 (s)	2.860(1), 2.892(1) (Os–Os)	1.86(1)	[25]
$[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\text{PCR})(\text{W}(\text{CO})_5)]$	[a]	[a]	1.733(12)	[25]
<b>31a</b> $[\text{Co}_2(\text{CO})_8(\text{PCR})(\text{W}(\text{CO})_5)]$	[a]	[a]	1.695(6)	[24]
<b>32</b> $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{PCR})]$	56.9 (dd), $^1J(\text{PtPCR})$ 62		1.672(17)	[26]
<b>33</b> $[\text{Pd}_2\text{Pt}_3(\text{PPh}_3)_5(\text{PCR})_3]$	[a]	2.679(2) (Pd–Pd)	1.62(2)	[27]
<b>34</b> $[(\text{dppe})\text{Pt}(\text{PCR})]$	– 53.3, $^1J(\text{PtP})$ 166			[28]
<b>35</b> $[(\text{dppe})\text{PtFe}_2(\text{CO})_6(\text{PCR})]$	– 192.8 (m), $^1J(\text{PtPCR})$ 128	2.518(1) (Fe–Fe), 2.669(1), 2.671(1) (Pt–Fe)	1.703(6)	[28]

[a] Nicht angegeben.

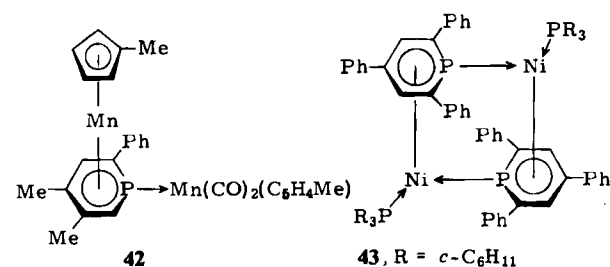
Das Reaktionsverhalten der Phosphinin- $\sigma$ -Komplexe ist noch wenig erforscht. Bei der Synthese von  $\lambda^5$ -Phosphininen durch oxidative Addition von Nucleophilen an  $\lambda^3$ -Phosphinine konnte der Komplex **38** spektroskopisch als Zwischenstufe nachgewiesen werden<sup>[31e]</sup>. Die Umsetzung von 2,4,6-Triphenylphosphinin  $\rightarrow$  AuCl mit Natriummethanolat in Gegenwart von Methanol soll zu einem Au<sub>3</sub>-Cluster führen<sup>[32]</sup>.



Der Komplex **39** reagiert mit 2,3-Dimethylbutadien in 1,6-Position als Dienophil, mit *N*-Phenylmaleinsäureimid, Dimethylacetylendicarboxylat und Cyclopentadien dagegen als Dien in 1,4-Position<sup>[31i]</sup>.

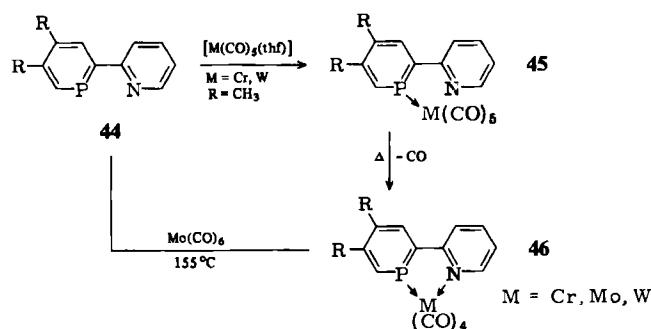


Die photochemische CO-Eliminierung beim  $\sigma$ -Phosphinin-Komplex **40** führt zu einem  $\eta^1$ - $\eta^6$ -Koordinationswechsel (Sandwich-Komplex)<sup>[31g, 39]</sup>. Beim Übergang von **40** zum röntgenstrukturanalytisch charakterisierten **41** (Typ B) findet eine drastische Hochfeldverschiebung des <sup>31</sup>P-NMR-Signals von  $\delta = 243.0$  nach  $\delta = -50$  statt. Ändert man bei **40** das Substitutionsmuster geringfügig ab, dann erhält man den  $\sigma, \pi$ -Komplex **42** (Typ C, 8e-Donor)<sup>[31g]</sup>.

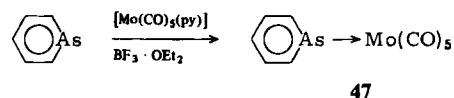


Ein weiteres interessantes Beispiel des Koordinations-typs C ist **43** (denkbar wäre auch eine 16- oder 18-Elektronenkonfiguration am Nickel mit Koordination eines En- oder Dien-Teils des Phosphabenzol-Liganden)<sup>[31h]</sup>.

Bemerkenswerte Ligandeneigenschaften<sup>[33]</sup> versprechen die ersten Untersuchungen bei **44**, dem Phosphor-Analog eines 2,2'-Bipyridyl-Derivates.



Von den  $\sigma$ -Komplexen der  $\lambda^3$ -Arsinine ist bisher nur **47** synthetisiert worden<sup>[34]</sup>.



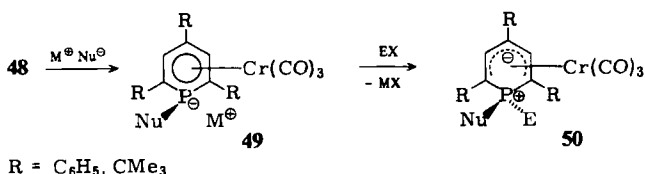
### 3.1.2. 6e-Donor-Ligandentyp ( $\pi$ -Komplexe)

Zur Realisierung des  $\eta^6$ -Koordinationsstyps **48** (vgl. B) verwendet man M(CO)<sub>6</sub> oder L<sub>3</sub>M(CO)<sub>3</sub> (L = CH<sub>3</sub>CN, py) als Übergangsmetall-Edukt.

E	M	R	Lit.
P	Cr, Mo	Ph	[35a, b]
P	Cr	CMe <sub>3</sub>	[35c]
As	Mo	z. B. H(2), Ph(4), H(6)	[36]
As, Sb	Mo	H	[34]

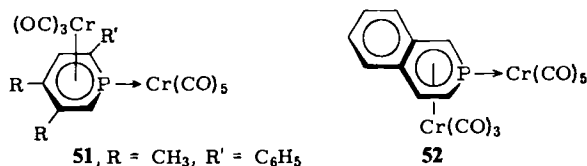
**48**

Addiert man an **48**, E = P, Nucleophile (Nu) wie Alkyl- oder Aryl-Anionen oder Alkoxid-Ionen, dann können über das spektroskopisch nachweisbare **49** mit Elektrophilen, z. B. Ethylhalogeniden, die isolierbaren Tricarbonylchrom- $\lambda^5$ -phosphor-ylid-Komplexe **50** dargestellt werden<sup>[35e]</sup>.

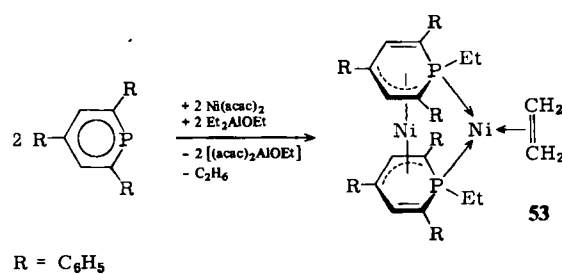


### 3.1.3. 8e-Donor-Ligandentyp ( $\sigma, \pi$ -Komplexe)

Sowohl  $\sigma$ - als auch  $\pi$ -Koordinat ion ist möglich, wenn man sterisch geeignete  $\lambda^3$ -Phosphinine mit z. B. Cr(CO)<sub>6</sub> zu **51** und **52** (siehe auch **42**, **43** sowie <sup>[31f]</sup>) umsetzt<sup>[37]</sup> (vgl. C).



Die Überführung eines Phosphinins in einen Phosphin-nyl-Liganden wird nach Lehmkuhl et al. vorgenommen<sup>[38a]</sup>. Zur Erfüllung der 18e-Regel an den Ni-Atomen in **53** (je-der Phosphin-nyl-Ligand ist sowohl 2e- als auch 3e-Donor) kann der 2.498(1) Å langen Ni-Ni-Bindung (Tabelle 3)



Doppelbindungscharakter zugeschrieben werden<sup>[38a]</sup>. In den mit **53** strukturverwandten Eisenkomplexen **54**<sup>[38]</sup> ist wahrscheinlich auch der En-Teil des Phosphinyl-Liganden an das Eisen gebunden. **54b** weist dynamisches Verhalten auf.

$[(C_6H_5)_3C_5H_2PR_2Fe]$  **54a**,  $R = CH_3$ <sup>[38b]</sup>; **54b**,  $R = C_2H_5$ <sup>[38a]</sup>

Im  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum (Tabelle 3) findet beim Übergang vom  $\sigma$ - zum  $\pi$ -Komplex im Falle von **36a**  $\rightarrow$  **48a** eine Hochfeldverschiebung von 193.5 ppm statt. Die P–C-Bindungslänge der Phosphinylkomplexe liegt im Bereich von 1.695–1.816 Å.

$[CpMn(CO)_3]$ <sup>[40c]</sup>,  $Fe(CO)_5$ ,  $Fe_2(CO)_9$ ,  $R, R' =$  Diazaphosphol-Derivat<sup>[40c]</sup>;  $R = SiMe_3$ ,  $R' = (Me_3C)_3C_6H_2$ <sup>[40e]</sup>;  $R = SiMe_3$ ,  $C_6H_5$ ,  $R' = (Me_3C)_3C_6H_2$ <sup>[40f]</sup>;  $R = SiMe_3$ ,  $R' = N(SiMe_3)_2$ <sup>[40g]</sup>;  $R = H$ ,  $R' = (Me_3C)_3C_6H_2$ <sup>[48b]</sup>;  $[RhCl(PPh_3)_3]$ <sup>[40b]</sup>;  $Ni(CO)_4$ ,  $R = C_6H_5$ ,  $R' =$  Mesityl<sup>[40h]</sup>;  $R = H$ ,  $R' = (Me_3C)_3C_6H_2$ <sup>[48b]</sup>;  $[Pt(PR_3)_3]$ ,  $[Pt(PR_3)_4]$ ,  $[Pt(PR_3)_2(C_2H_4)]$ ,  $Pt(cod)_2$ ,  $[PtCl_4(PR_3)_2]$ ,  $R, R' =$  Diaza-

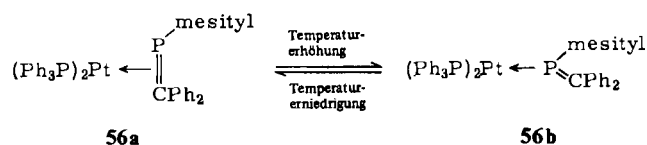


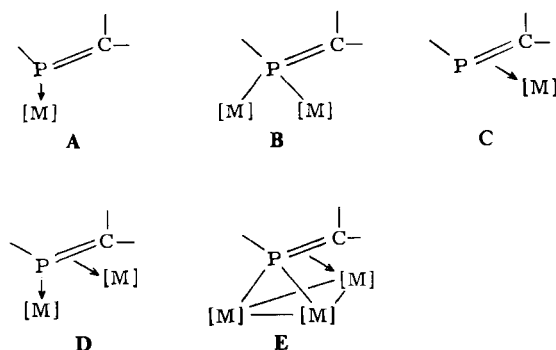
Tabelle 3.  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Daten und Phosphor-Kohlenstoff-Bindungslängen [Å] von Komplexen mit Phosphin-Liganden.  $Cp = \eta^5-C_5H_5$ .

Verbindung	$\delta$	$^{31}P\{^1H\}$	$\Delta\delta$ [a]	P–C	Lit.
<b>2e-Donor-Ligand</b>					
<b>36a</b> $[2,4,6-(C_6H_5)_3C_5H_2P(Cr(CO)_3)]$	+ 197.8 (s)		+ 19.6	1.73(1), 1.73(1)	[31a]
<b>36b</b> $[C_5H_5P(Mo(CO)_3)]$				1.717(8), 1.695(8)	[31b]
<b>46a</b> $[4,5-(CH_3)_2-2-(2-pyridyl)-C_5H_2P(Cr(CO)_4)]$	+ 247.7 (s)		+ 62.8	1.707(5), 1.709(4)	[33]
<b>5e-Donor-Ligand</b>					
<b>53</b> $[[2,4,6-(C_6H_5)_3C_5H_2P(Et)]_2Ni_2(C_2H_4)]$ [b]	+ 0.7 (s)			1.805(3)–1.816(3)	[38a]
<b>6e-Donor-Ligand</b>					
<b>48a</b> $[2,4,6-(C_6H_5)_3C_5H_2P(Cr(CO)_3)]$	+ 4.3 (s)		– 173.9	1.762(12), 1.742(12)	[35a, b]
<b>41</b> $[2,4,6-(C_6H_5)_3C_5H_2P(Mn(Cp))]$	– 50.0 (s)		– 228.0		[39]

[a] Koordinationsverschiebung: + = tieffeld, – = hochfeld in bezug auf freien Liganden. [b] Ni–Ni: 2.498(1) Å.

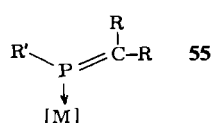
### 3.2. Phospha-alkene

Von den vielfältigen Koordinationsmöglichkeiten wurden bisher A–E realisiert.



#### 3.2.1. Terminale P-Koordination

Diese bevorzugte Koordinationsart (Typ A, 2e-Donor-Ligand) ermöglicht bei **55** vielfältige Variationen der Reste  $R, R'$  sowie des Metallfragments  $[M]$  (siehe auch Tabelle 4)<sup>[40]</sup>.



Zur Herstellung von **55** zieht man die in der Übergangsmetallchemie gängigen Ausgangsmaterialien heran, z.B.  $M(CO)_6$ ,  $[M(CO)_5(thf)]$ ,  $M = Cr, Mo, W$ ,  $R = C_6H_5$ ,  $R' =$  Mesityl<sup>[40a, b]</sup>,  $R, R' =$  Diazaphosphol-Derivat<sup>[40c, d]</sup>;

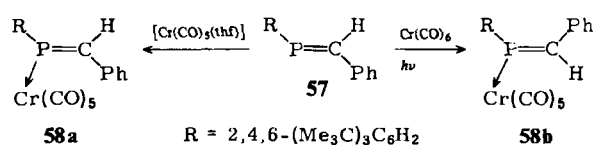
phosphol-Derivat<sup>[40i]</sup>;  $R = C_6H_5$ ,  $R' =$  Mesityl<sup>[40j, 41]</sup>;  $[ClAu(CO)]$ ,  $[Me_2AuCl]_2$ ,  $R, R' =$  Diazaphosphol-Derivat<sup>[40k]</sup> ( $cod = 1,5$ -Cyclooctadien).

Für **56** findet man ein temperaturabhängiges Gleichgewicht zwischen side-on- und end-on-Koordination<sup>[41]</sup>.

DNMR-Studien<sup>[41a, b]</sup> zeigen, daß in Lösung bei  $-40^\circ C$  ca. 75% **56a** und 25% **56b** vorliegen. Festkörper- $^{31}P$ -NMR-Befunde<sup>[41b, c]</sup> sowie die Kristallstrukturanalyse<sup>[41a]</sup> bestätigen die  $\eta^1$ -Koordination **56b** für den festen Zustand. Hartree-Fock-Slater(LCAO- $X_\alpha$ )-Rechnungen<sup>[41b]</sup> am Modellsystem  $[(H_3P)_2Pt(HP=CH_2)]$  führen zu einer qualitativen Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen.

Theoretische<sup>[42]</sup> und PE-spektroskopische Untersuchungen<sup>[42h, k, l]</sup> an den Verbindungen  $H-P=CH_2$ <sup>[41b, 42a–d]</sup>,  $H-P=N-H$ <sup>[42b, c, e, i]</sup>,  $H-P=P-H$ <sup>[42f–1, 62a]</sup>,  $H-P=O$ <sup>[42b]</sup> sowie deren Derivaten<sup>[42a, c, m]</sup> geben unter anderem erste befriedigende Erklärungen für deren Reaktionsverhalten.

**57** wird thermisch unter Konfigurationserhaltung in **58a**, photochemisch in dessen *Z*-Isomer **58b** übergeführt<sup>[43]</sup>.

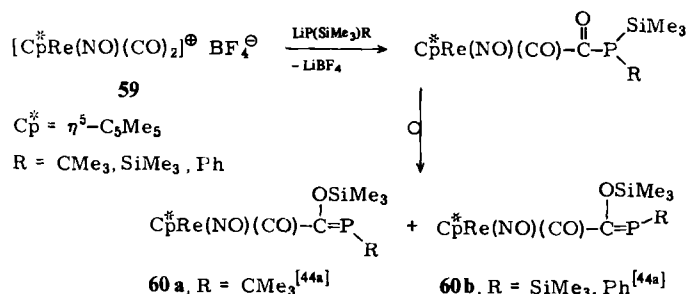


Phospha-alkenyl-Komplexe, das heißt Verbindungen, bei denen ein Übergangsmetallfragment C- oder P-Substituent ist, können direkt am Metallzentrum aufgebaut werden<sup>[44]</sup>.

So erhält man aus dem kationischen Komplex **59** und monosilylierten Lithiumphosphiden bei tiefer Temperatur

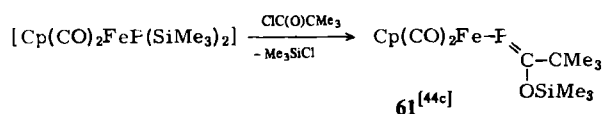


zunächst Phosphinocarbonyl-Komplexe ( $^{31}\text{P}$ -NMR-Nachweis), die sich bei Temperaturerhöhung unter 1,3-Wanderung der  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Gruppe in die Phospha-alkenyl-Komplexe **60** umlagern<sup>[44a]</sup>.

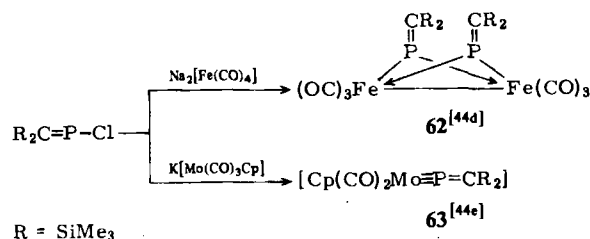


Statt des *Z*-Isomers **60a** entsteht das *E*-Isomer **60a'** (Tabelle 4), wenn der  $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ - durch den  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ -Liganden ausgetauscht wird<sup>[44b]</sup>.

Ein Phospha-alkenyl-Komplex vom Typ **61** (Tabelle 4) mit FeP-Einfachbindung und *Z*-Konfiguration bildet sich direkt bei der Umsetzung eines Disilylphosphido-Eisenkomplexes mit Pivaloylchlorid<sup>[44c]</sup>.

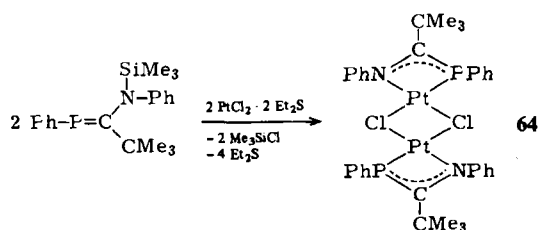


Einen weiteren Weg in die Klasse der  $\text{L}_n\text{MP}=\text{CR}_2$ -Komplexe eröffnen Metathesereaktionen mit der Verbindung  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}=\text{PCl}$ <sup>[44d,e]</sup>.

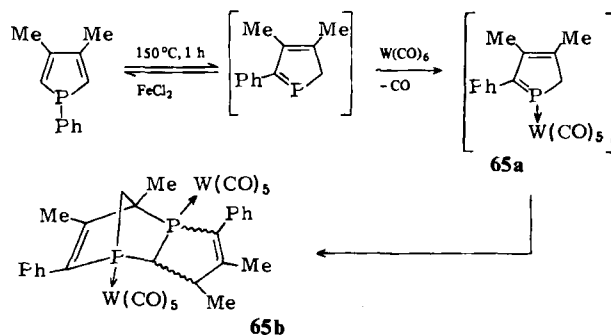


Die 18e-Regel fordert für **61**<sup>[44c]</sup> einen 1e-, für den linearen Phospha-vinyliden-Komplex **63**<sup>[44e]</sup> einen 3e-Donor-Liganden, dessen verbrückende Variante bei **62**<sup>[44d]</sup> realisiert wurde (Tabelle 4).

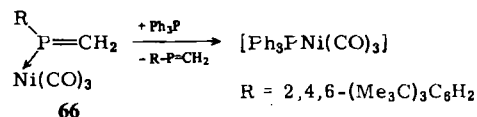
Die allylartige Koordination eines ambidenten Phospha-amidin-Anions wird für **64** vorgeschlagen<sup>[45]</sup>.



Die Chemie der Phospha-alken(yl)-Komplexe mit terminaler P-Koordination ist kaum erforscht. Für die Reaktion von 3,4-Dimethyl-1-phenylphosphol mit  $\text{W}(\text{CO})_6$  zum Isomerengemisch **65b** werden Isomerisierung, Bildung des Komplexes **65a** und [4+2]-Cycloaddition diskutiert<sup>[46]</sup>.

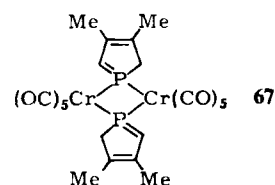


Triphenylphosphan verdrängt bei **66** dessen Phospha-alken-Liganden<sup>[48b]</sup>.



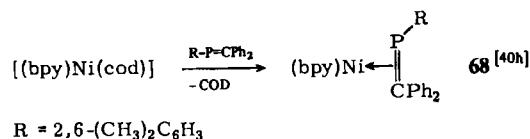
### 3.2.2. Verbrückende P-Koordination

Dieser seltene Koordinationstyp (vgl. **B**) wird für das als Isomerengemisch ( $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR:  $\delta = 45.7, 45.9$ ) anfallende **67** vorgeschlagen<sup>[47]</sup> (vgl. dazu auch Komplex **62**<sup>[44d]</sup>).

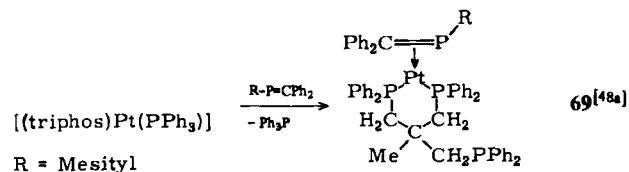


### 3.2.3. $\eta^2$ -Koordination (side-on-Koordination)

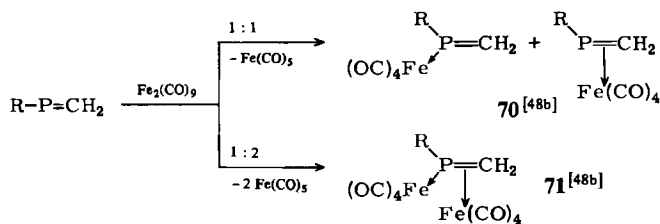
Die  $\eta^2$ -Koordination der  $\text{P}=\text{C}-\pi$ -Bindung (vgl. **C**) kann, sowohl durch Umsetzung eines isolierten Phospha-alkens mit geeigneten Übergangsmetall-Edukten als auch durch Aufbau am Metallzentrum verifiziert werden.



Edukt der Wahl ist beim Nickelkomplex **68** (Tabelle 4)<sup>[40h]</sup>  $[(\text{bpy})\text{Ni}(\text{cod})]$ , bei der Platinverbindung **69**<sup>[48a]</sup> (siehe auch Verbindung **56**<sup>[41]</sup>)  $[(\text{triphos})\text{Pt}(\text{PPh}_3)]$ , das bei der Umsetzung mit  $\text{Me}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{P}$  den zu **69** analogen Phospha-alkin-Komplex ergibt<sup>[48a]</sup>.  $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Untersuchungen weisen **69** als Isomerengemisch aus<sup>[48a]</sup>.



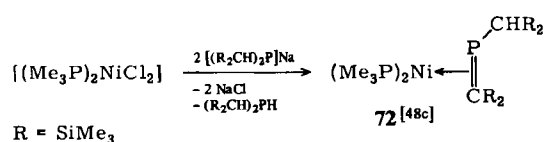
Je nach Stöchiometrie bilden sich bei der Reaktion von  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  mit dem stabilen Methylene(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)phosphan entweder das nicht trennbare,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch nachgewiesene Isomerengemisch **70** oder das röntgenographisch (Tabelle 4) charakterisierte Produkt **71** mit  $\eta^1, \eta^2$ -Koordination (Typ **D**)<sup>[48b]</sup>.



R = 2,4,6-(Me<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>

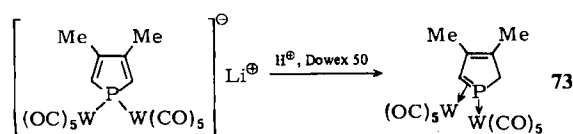
Bei **71** nimmt der  $\eta^1$ -P-Teil die axiale, der  $\eta^2$ -P=C-Teil die äquatoriale Position der jeweiligen trigonalen Bipyramide ein.

Einen überraschenden Einstieg in die  $\eta^2$ -Koordinationschemie der Phospha-alkene ermöglichte die Umsetzung von [(Me<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>NiCl<sub>2</sub>] mit einem hochsubstituierten Phosphid-Ion, die unter anderem zum Nickelkomplex **72** (Tabelle 4) führte<sup>[48c]</sup>.

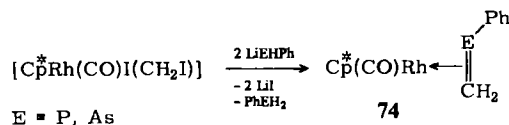


R = SiMe<sub>3</sub>

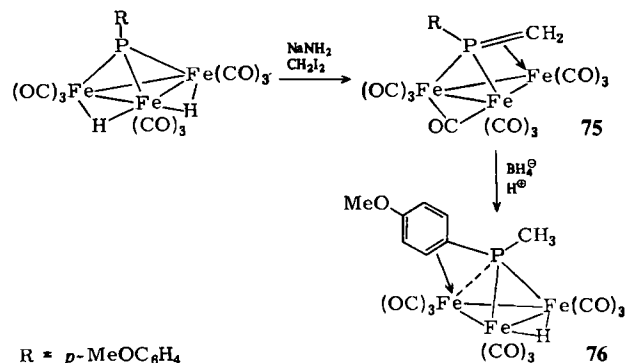
Der 4e-Donor-Ligandentyp wie bei **71** wurde bei **73** (Tabelle 4) entdeckt<sup>[47]</sup>.



Das in freier Form unbekannte Ph-E=CH<sub>2</sub> (E=P, As) konnte in der Koordinationssphäre von Rhodium erzeugt und durch  $\eta^2$ -Koordination stabilisiert werden<sup>[48d]</sup>.

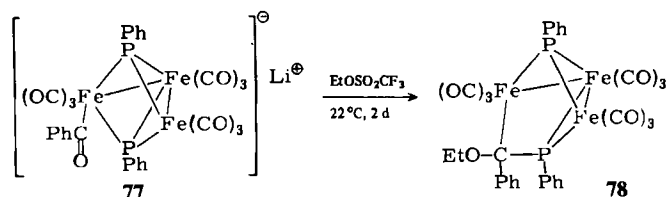


Clusterstabilisiertes R-P=CH<sub>2</sub> überbrückt bei **75** (Tabelle 4) die Fläche eines Fe-Dreiecks als  $\mu_3, \eta^2$ -Ligand; es kann zum  $\mu_3, \eta^2$ -Phosphinoliganden RPCH<sub>3</sub> **76** reduziert werden<sup>[49]</sup>. **75** ist ein Beispiel für Typ E.



R = *p*-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>

Die Kupplung eines Phosphandiyl- und eines Carben-Liganden zu koordiniertem  $\mu$ -PhP=C(OEt)Ph wird bei der komplex ablaufenden Umsetzung von **77** zu **78** (Tabelle 4) beobachtet<sup>[50]</sup>.

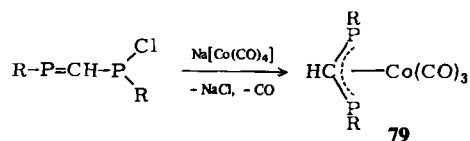


Das erste Phosphor-Analogon **79** (Tabelle 4) eines ( $\eta^3$ -Allyl)tricarboxylcobalt-Komplexes entsteht aus einem Chlorphosphino-substituierten Methylenphosphan<sup>[51]</sup>.

Tabelle 4. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Daten ( $\delta$ -Werte, *J* in Hz) und einige Kristallstrukturdaten von Komplexen mit acyclischen und cyclischen Phospha-alken(yl)-Liganden. Cp =  $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>, Cp\* =  $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>. PC-Vergleichsabstand in MesitylP=CPh<sub>2</sub> 1.692(3) Å [42d].

Verbindung	<sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H}	CPC [°] (andere Winkel)	P=C [Å]	Lit.
<b>Terminale P-Koordination</b>				
<b>55a</b> [Ph <sub>2</sub> C=P(mesityl)]Cr(CO) <sub>3</sub>	237.3 (s)	109.8(2)	1.679(4)	[40a]
<b>55b</b> <i>cis</i> -[Ph <sub>2</sub> C=P(mesityl)]PtCl <sub>2</sub> (PEt <sub>3</sub> )	149.0 (s), <sup>1</sup> J(PtP=C) 4294	112.5(5)	1.660(9)	[40j]
<b>56</b> [Ph <sub>2</sub> C=P(mesityl)]Pt(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	[41]	108.5(5)	1.65(1)	[41a]
<b>55c</b> [(Me <sub>3</sub> Si)(Ph)C=P(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )]Fe(CO) <sub>4</sub>	285.5 (s)	[a]	1.670(4)	[40e, f]
<b>55d</b> [(Me <sub>3</sub> Si) <sub>2</sub> C=P{N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> }]Fe(CO) <sub>4</sub>	311.4 (s)	(115.2(8) (CPN))	1.657(5)	[40g]
<b>Metall-C-Substitution</b>				
<b>60a</b> [Cp*Re(NO)(CO)(Me <sub>3</sub> SiO)C=PCMe <sub>3</sub> ]	271.7 (s)	[a]	1.662(12)	[44a]
<b>60a'</b> [CpRe(NO)(CO)(Me <sub>3</sub> SiO)C=PCMe <sub>3</sub> ]	250.1 (s)	109.1(2)	1.689(4)	[44b]
<b>Metall-P-Substitution</b>				
<b>61</b> [CpFe(CO) <sub>2</sub> P=C(OSiMe <sub>3</sub> )(CMe <sub>3</sub> )]	215.2 (s)	(113.8(2) (FePC))	1.701(4)	[44c]
<b>62</b> [(OC) <sub>6</sub> Fe <sub>2</sub> ( $\mu$ -P=CR <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] R = SiMe <sub>3</sub> [b]	452.6 (s)	(142.5(1) (FePC))	1.650(4)	[44d]
<b>63</b> [CpMo(CO) <sub>2</sub> P=C(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] [c]	497.0 (s)	(178.3(2) (MoPC))	1.649(4)	[44e]
<b><math>\eta^2</math>-Koordination</b>				
<b>68</b> [(2,6-dimethylphenyl)P=CPh <sub>2</sub> ][Ni(bpy)]	-16.1 (s)	102.6 (3)	1.832(6)	[40h]
<b>71</b> [(2,4,6-(Me <sub>3</sub> C) <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> )P=CH <sub>2</sub> ][Fe(CO) <sub>4</sub> ]	6.5 (s)	102.5 (3)	1.737(6)	[48b]
<b>72</b> [(Me <sub>3</sub> Si) <sub>2</sub> CHP=C(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ][Ni(PMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	23.4 [d]	110.3(4)	1.773(8)	[48c]
<b>73</b> [(H <sub>3</sub> C(Me)C=(Me)C(H)C=P)[W(CO) <sub>5</sub> ] <sub>2</sub> ]	-31.9 (s)	93.2(8)	1.78(1)	[47]
<b>75</b> [ <i>p</i> -MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> P=CH <sub>2</sub> ][Fe <sub>3</sub> (CO) <sub>10</sub> ]	[a]	[a]	1.76(1)	[49]
<b>78</b> [(PhP=CPh(OEt)( $\mu_3$ -PPh))][Fe <sub>3</sub> (CO) <sub>9</sub> ]	163.7 (d), 142.7 (d), <sup>2</sup> J(PP) 28/23 [e]	[a]	1.800(6)	[50]
<b>79</b> [(RPCHPR)[Co(CO) <sub>3</sub> ] R = 2,4,6-(Me <sub>3</sub> C) <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>	34.4 (d), <sup>2</sup> J(PH) 7.0	(101.8(4) (PCP))	1.769(7), 1.791(7)	[51]

[a] Nicht angegeben. [b] Fe-Fe: 2.666(1) Å. [c] Mo-P: 2.174(1) Å. [d] X-Teil eines ABX-Spektrums. [e] In Lösung Diastereomere; angegebene Signale gelten für  $\mu$ -P=C.

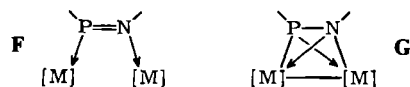


R = 2,4,6-(Me<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>

Eine besonders starke Tieffeldverschiebung des <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Signals beobachtet man bei Phospha-alken-Komplexen dann, wenn dem an das Übergangsmetallfragment gebundenen P-Atom 3e-Donorcharakter zugeschrieben wird (**62** und **63**, Tabelle 4); die η<sup>2</sup>-Koordination bewirkt dagegen eine starke Hochfeldverschiebung (z. B. <sup>[41]</sup>). Der P=C-Abstand liegt bei terminaler sowie Metall-C- oder -P-Substitution im Bereich von 1.649(4) (**63**) bis 1.701(4) Å (**61**) und ist bei **55a,b** und **56** geringfügig kürzer als im freien Liganden (Tabelle 4); im Falle der η<sup>2</sup>-Koordination beobachtet man eine Abstandsverlängerung bis auf 1.823(6) Å (**68**) (Tabelle 4).

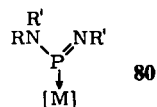
### 3.3. Iminophosphane

Zusätzlich zu den bei den Phospha-alkenen besprochenen Koordinationsarten A–E (Abschnitt 3.2) kennt man hier noch den N,P-4e- sowie den 6e-Donor-Ligandentyp F bzw. G.



#### 3.3.1. 2e-Donor-Ligandentyp

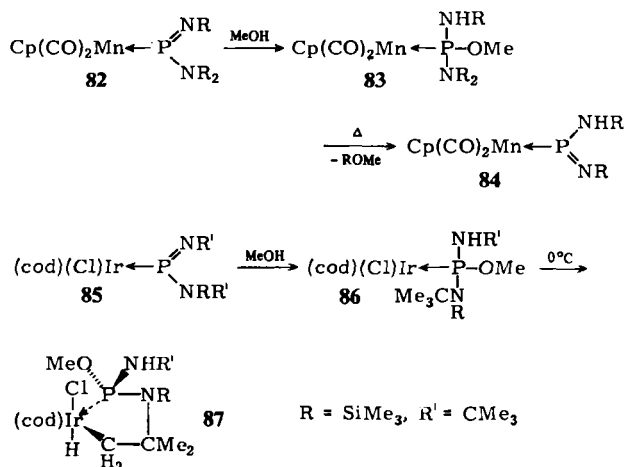
**η<sup>1</sup>-P-Koordination:** Die terminale Koordination **80** ist bevorzugt; sie wurde für acyclische Liganden an den Metallen Cr<sup>[52a, 54]</sup>, Mn<sup>[52b]</sup>, Ir<sup>[52c]</sup>, Ni<sup>[56]</sup> und Pt<sup>[52d–g]</sup> realisiert. Die kristallstrukturanalytisch charakterisierten Verbindungen dieses Typs sind in Tabelle 5 zusammengestellt. N- und/oder P-Koordination wird bei Di- und Triazaphosphol-Komplexen von Au<sup>[40k]</sup>, Pd<sup>[53]</sup>, Pt<sup>[40i, 53]</sup> und Cr, W<sup>[40c]</sup> gefunden.



Besonderes Interesse beanspruchte die Beantwortung der Frage nach der Reaktivität der an das Metallzentrum gebundenen P=N-Einheit(en). Wasser- und Methanol-Ad-

dition wurden bei **81** entdeckt<sup>[52d]</sup> und erfolgreich auf **82** und **85** übertragen.

*trans*-[P(=NR')(NRR')]<sub>2</sub>PtCl<sub>2</sub> **81**

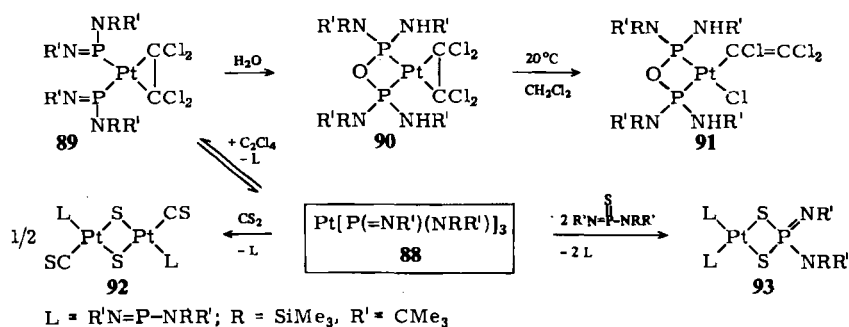


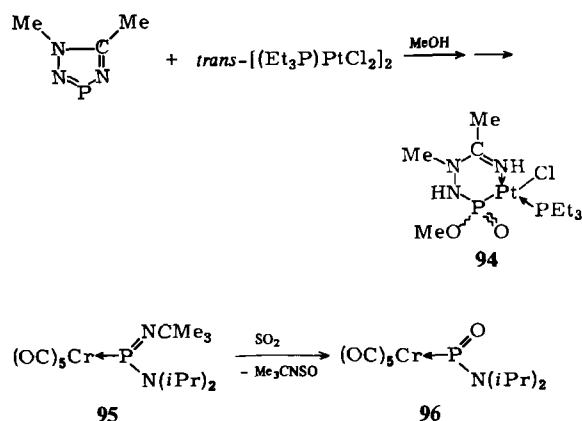
Während **83** bei 60°C unter Me<sub>3</sub>SiOMe-Eliminierung **84** mit dem in freier Form nicht stabilen Liganden ergibt<sup>[52b]</sup> (vgl. dazu auch <sup>[52a]</sup> sowie **80b**, Tabelle 5), beobachtet man bei **86** bereits bei 0°C diastereoselektive intramolekulare oxidative C–H-Addition einer *tert*-Butylmethylgruppe unter Bildung des röntgenstrukturanalytisch charakterisierten Iridium(III)-Heterocyclus **87**<sup>[52c]</sup>.

Zusätzlich zu den bei Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> bestens bekannten Umsetzungen mit Alkenen und Alkinen fand man beim analogen Phosphazen-Komplex **88** einige interessante Ligandenreaktionen<sup>[52g]</sup>.

Sorgt man dafür, daß – wie bei **89** – die Phosphazen-Liganden räumlich nahe benachbart sind, dann wird ein Wassermolekül in der Weise addiert, daß der Platin-Vier-ring-Komplex **90** mit einem P–O–P-Chelatliganden entsteht. **90** lagert sich in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> innerhalb einiger Stunden quantitativ in den durch Röntgen-Strukturanalyse charakterisierten Vinylkomplex **91** um<sup>[52g]</sup>. Eine Spaltung von CS<sub>2</sub> in CS und S beobachtet man bei der Umsetzung von **88** mit CS<sub>2</sub> zu **92**<sup>[52g]</sup>. Komplex **93** bildet sich aus **88** formal dadurch, daß Platin(0) zu Platin(II) oxidiert und ein Molekül des Doppelylids durch Schwefelübertragung von der Oxidationsstufe fünf nach drei (σ<sup>2</sup>-Phosphazen) reduziert wird<sup>[52g]</sup>. Es sei auch auf **94** verwiesen, das in einer Mehrstufenreaktion entsteht<sup>[53]</sup>.

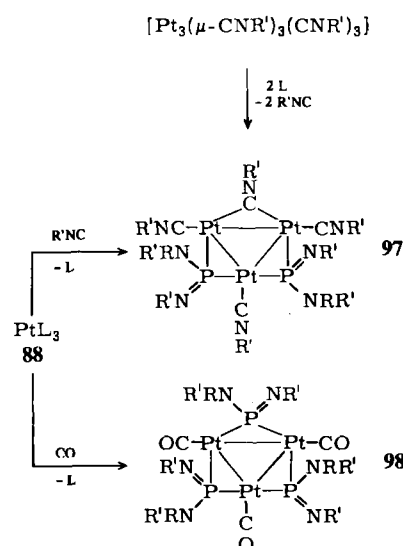
Die komplexchemische Stabilisierung eines Amino-oxophosphans gelingt durch Umsetzung von **95** mit SO<sub>2</sub> zu **96**<sup>[54]</sup>.





**$\mu$ -P-Koordination:** Die kantenüberbrückende  $\mu$ -P-Koordination des Phosphazenen-Liganden läßt sich bei den Platin-Dreikernclustern **97** und **98** verwirklichen<sup>[52f, 55]</sup>.

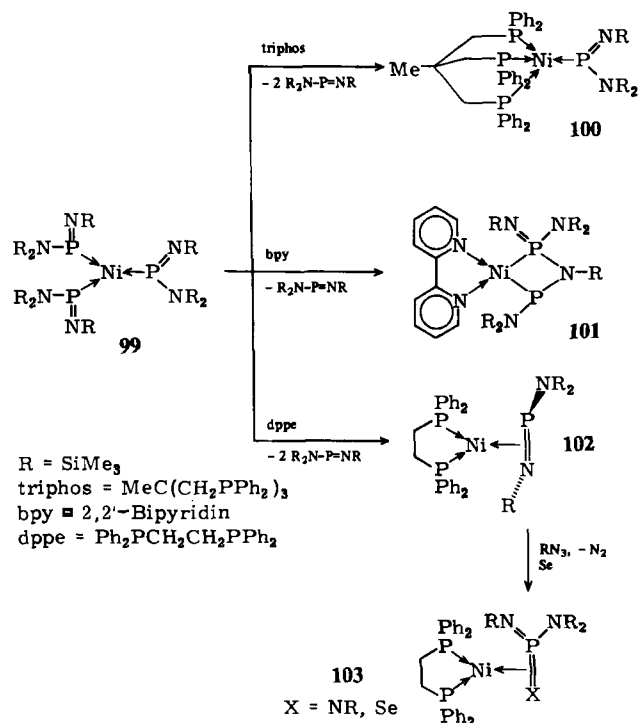
Bei **97** und **98** wird bei Raumtemperatur in Lösung ein intramolekularer 1,3-Platzwechsel der  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Gruppen R beobachtet.  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und  $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ -NMR- sowie Röntgen-Struktur-Studien (Tabelle 5) sichern die Zusammensetzung<sup>[52f, 55]</sup>.



$\text{L} = \text{R}'\text{N}=\text{P}-\text{NRR}'$ ;  $\text{R} = \text{SiMe}_3$ ,  $\text{R}' = \text{CMe}_3$  etc.

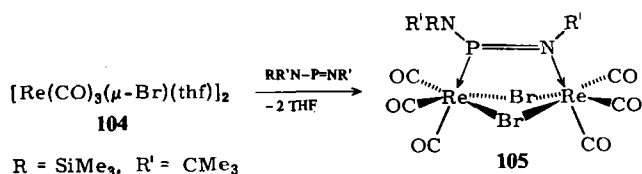
**$\eta^2$ -Koordination:** Der aus  $\text{Ni}(\text{cod})_2$  und  $\text{R}_2\text{N}-\text{P}=\text{NR}$ ,  $\text{R} = \text{SiMe}_3$ , herstellbare Komplex **99** ist ein vielseitiger Synthesebaustein<sup>[56]</sup>.

Während bei der Umsetzung von **99** mit einem tripod-Liganden zu **100** die  $\eta^1$ -P-Koordination des Phosphazens erhalten bleibt, wird das Phosphazenen in Gegenwart von 2,2'-Bipyridin in das Nickelaazadiphosphetidin **101** umgewandelt, das formal aus zwei  $\text{P}=\text{N}$ -Einheiten durch Knüpfung einer  $\text{P}-\text{N}$ -Bindung entstanden ist. Der Chelatligand dppe steuert die Reaktion so, daß ein  $\eta^1$ - $\eta^2$ -Koordinationswechsel beim Übergang von **99** nach **102** stattfindet. Die klassische side-on-Koordination von **102** wird durch die NMR- und Kristallstrukturdaten (Tabelle 5) bewiesen. Seine Oxidation mit z. B.  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  oder Selen führt zu **103**,  $\text{X} = \text{NSiMe}_3$  bzw.  $\text{Se}$ , mit side-on-kordiniertem  $\text{P}=\text{X}$ -Teil eines  $\sigma^3, \lambda^5$ -Phosphazens<sup>[56]</sup>.

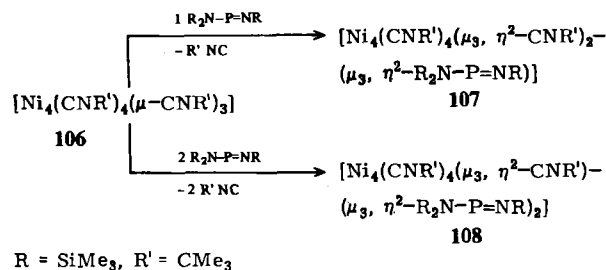


### 3.3.2. 4e-Donor-Ligandentyp

**$\mu, \eta^1, \eta^1$ -N=P-Koordination:** Dieser Koordinationstyp (vgl. F) wird durch den Rhenium-Zweikernkomplex **105** repräsentiert<sup>[57]</sup>. Der kurze  $\text{P}=\text{N}$ -Abstand (1.56 Å, Tabelle 5) zeigt, daß die beiden kantenverknüpften, verzerrten Oktaeder in **105** zur Flächenverknüpfung hin orientiert sind. Die Koordination des Liganden verläuft unter dessen *trans*→*cis*-Isomerisierung<sup>[57]</sup>.



**$\mu_3, \eta^2$ -N=P-Koordination:** Verdrängt man bei **106** verbrückende Isocyanid- durch Amino(imino)phosphan-Liganden, dann bilden sich die  $\text{Ni}_4$ -Cluster **107** und **108**<sup>[58]</sup>.

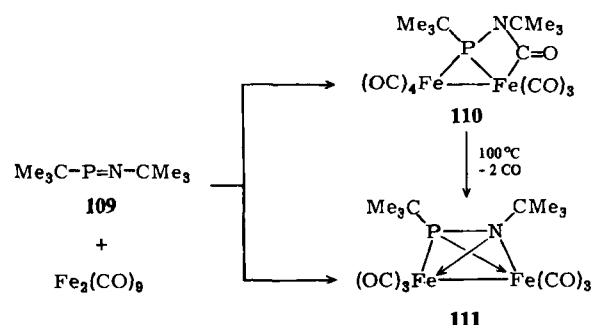


Die Kristallstrukturanalyse (Tabelle 5) zeigt, daß bei der gestauchten trigonalen  $\text{Ni}_4$ -Pyramide von **108** drei Dreiecksflächen durch zwei  $\mu_3, \eta^2$ - $\text{R}_2\text{N}-\text{P}=\text{NR}$ - und einem

$\mu_3, \eta^2$ -C $\equiv$ N-CMe<sub>3</sub>-Liganden wie in **A** bzw. **B** überbrückt sind (R = SiMe<sub>3</sub>).



### 3.3.3. 6e-Donor-Ligandentyp



Die Umsetzung von **109** mit Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> führt zu **110** und **111**<sup>[59]</sup>. **110** entsteht möglicherweise aus [(OC)<sub>8</sub>Fe<sub>2</sub>{μ-P(=NCMe<sub>3</sub>)-CMe<sub>3</sub>}] durch nucleophilen, intramolekularen Angriff des Iminostickstoffatoms an einem CO-Liganden. Laut Röntgen-Strukturanalyse (Tabelle 5) hat **111** (vgl. **G**) die für diesen Koordinationstyp zu fordernde PN-Einfachbindungslänge<sup>[59]</sup> (siehe dagegen PP beim isoelektronischen **125**, Tabelle 6<sup>[67a]</sup>).

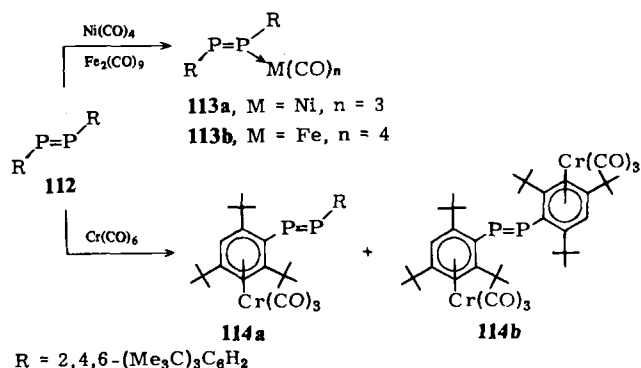
Auch bei Iminophosphan-Liganden sind die <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Daten ein hilfreiches Zuordnungskriterium für den jeweiligen Koordinationstyp. So beobachtet man beim Übergang von der terminalen P- oder NP- zur P=N-side-on-Koordination eine signifikante Hochfeldverschiebung. Parallel dazu wird die P=N-Bindung wie erwartet verlängert (vgl. dazu die acyclischen Komplexe **80** mit **102** und **108** sowie den freien Liganden, Tabelle 5).

## 3.4. -E=E- und -P=E-Liganden (E = P, As, Sb)

### 3.4.1. Diphosphene (R-P=P-R)

Mit der Isolierung und röntgenstrukturanalytischen Charakterisierung des ersten Diphosphens **112**<sup>[60]</sup> war der Weg für die Synthese weiterer, durch sterisch anspruchsvolle Liganden stabilisierte Diphosphene (Literaturüberblick bei <sup>[30, p]</sup>) aufgezeigt.

Die Umsetzung von **112** mit Carbonylmetail-Verbindungen führt bei Nickel und Eisen zur terminalen P-Koordination (**113**)<sup>[61a, 63]</sup>, bei Chrom (Rückfluß, Dioxan) dagegen zur η<sup>6</sup>-Koordination (**114**)<sup>[61b]</sup>.



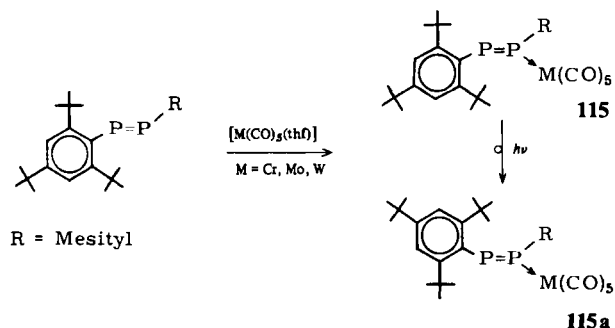
Ersetzt man bei **112** eine Tri(*tert*-butyl)phenyl- durch eine sterisch weniger aufwendige Mesityl-Gruppe, dann läßt sich am Komplex die E→Z-Photoisomerisierung **115**→**115a** realisieren<sup>[62a]</sup>.

Die Isomerisierungsgeschwindigkeit nimmt in der Reihe Cr > Mo > W ab. Nach ab-initio-Berechnungen ist die Energieschwelle für die Isomerisierung (wobei der Rotations- vor dem Inversions-Übergangszustand bevorzugt ist) von HP=PH recht hoch. Durch Komplexbildung könnte

Tabelle 5. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Daten (δ-Werte, J in Hz) und einige Kristallstrukturdaten von Komplexen mit acyclischen und cyclischen Iminophosphan-Liganden. (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>N-P(=N)SiMe<sub>3</sub>: NPN 108.4(1)°, P-N 1.674(1), P=N 1.545(2) Å; (Me<sub>3</sub>Si)(Me<sub>3</sub>C)N-P(=N)CMe<sub>3</sub>: NPN 104.9(2)°, P-N 1.658(4), P=N 1.544(4) Å (S. Pohl, Chem. Ber. 112 (1979) 3159).

Verbindung	<sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H}	NPN [°]	P–N [Å]	P=N	Lit.	
<i>η<sup>1</sup>-P-Koordination</i>						
<b>80a</b>	[[{(Me <sub>3</sub> Si) <sub>2</sub> N(Me <sub>3</sub> CN=)P} Cr(CO) <sub>3</sub> ]]	[a]	119.6(2)	1.671(4)	1.519(4)	[52a]
<b>80b</b>	[[{(Me <sub>3</sub> C)HN(Me <sub>3</sub> SiN=)P} Cr(CO) <sub>3</sub> ]]	[a]	112.3(2)	1.640(4)	1.505(4)	[52a]
<b>80c</b>	[NN(Me)C(Me)C(H)PCr(CO) <sub>3</sub> ] [b]	237.8 (s)			1.637(7)	[40c]
<b>80d/88</b>	[[{(Me <sub>3</sub> Si)(Me <sub>3</sub> C)N(Me <sub>3</sub> CN=)P] <sub>3</sub> Pt] [c]	276.8 (s), <sup>1</sup> J(PtP) 5379	103.7	1.68	1.556	[52e]
<b>80e</b>	[NN(Me)C(Me)NPPt(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	234.4 (q), <sup>1</sup> J(PtP) 3580	96.5(7)	1.63(1)	1.64(1)	[40i]
<i>μ-P-Koordination</i>						
<b>97</b>	[Pt <sub>3</sub> {μ-P(=NCMe <sub>3</sub> )N(CMe <sub>3</sub> )(SiMe <sub>3</sub> )) <sub>2</sub> (μ-CNCMe <sub>3</sub> )(CNCMe <sub>3</sub> )] [c]	286.7, <sup>1</sup> J(PtP) 1417, 1752	96.6	1.678	1.545	[52f, 55]
<b>98</b>	[Pt <sub>3</sub> {μ-P(=NCMe <sub>3</sub> )N(CMe <sub>3</sub> )(SiMe <sub>3</sub> )) <sub>2</sub> (CO) <sub>3</sub> ] [c]	237.3, <sup>1</sup> J(PtP) ± 1345	101.9	1.674	1.555	[55]
<i>μ, η<sup>1</sup>, η<sup>1</sup>-N=P-Koordination</i>						
<b>105</b>	[[Re <sub>2</sub> (CO) <sub>6</sub> (μ-Br) <sub>2</sub> ](P(=NCMe <sub>3</sub> )N(CMe <sub>3</sub> )(SiMe <sub>3</sub> ))]	303.4 (s)	122.6(9)	1.66(2)	1.56(2)	[57]
<i>η<sup>2</sup>-Koordination</i>						
<b>102</b>	[(dppe)NiP(=NSiMe <sub>3</sub> )N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	65.8 [d]	109.1(1)	1.737(2)	1.646(2)	[56]
<i>μ<sub>3</sub>, η<sup>2</sup>-N=P-Koordination</i>						
<b>108</b>	[Ni <sub>4</sub> (CNCMe <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (μ <sub>3</sub> , η <sup>2</sup> -CNCMe <sub>3</sub> )(μ <sub>3</sub> , η <sup>2</sup> -R <sub>2</sub> N–P=NR) <sub>2</sub> ] R = SiMe <sub>3</sub> [c]	170.6 (d), 173.8 (d), <sup>2</sup> J(PP) 40.6	106.0	1.720	1.603	[58]
<i>μ, η<sup>2</sup>-N=P-Koordination</i>						
<b>111</b>	[(OC) <sub>6</sub> Fe <sub>2</sub> PN(CMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] [e]	81.0 (s)			1.687(7)	[59]

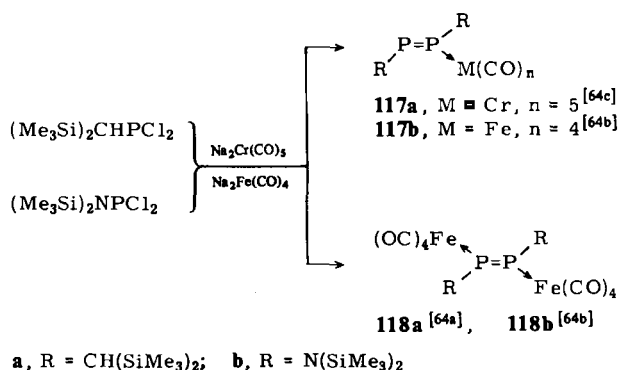
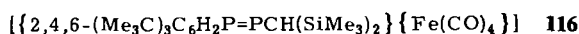
[a] Nicht angegeben. [b] NPC: 95.2(4)°, PC: 1.729(10) Å. [c] Winkel und Bindungslängen: Mittelwerte. [d] ABC-Spinsystem. [e] NPC: 130.4(4)°.



die Rotationsbarriere sowohl sterisch als auch elektronisch erniedrigt werden<sup>[62a]</sup> (vgl. dazu auch<sup>[42f-l]</sup>).

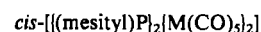
Fenske-Hall-MO-Rechnungen<sup>[62b]</sup> an  $[H_2P_2\{Cr(CO)_5\}]$  (Koordinationsstyp 113, 115, 117) zeigen, daß die end-on-Koordination nicht durch eine reine  $\sigma$ -Donor-Bindung beschrieben werden kann, sondern daß delokalisierte  $\sigma$ - und  $\pi$ -Wechselwirkungen eine wichtige Rolle spielen.

Die  $\eta^1$ -P-Koordination des sterisch weniger abgeschirmten Phosphoratoms wird auch für den Komplex 116 vorgeschlagen<sup>[61a,63]</sup>. Der 2e-Donor-Koordinationsstyp 113 kann – wie bei 117 – auch am Metallzentrum aufgebaut werden; für die 4e-Donor-Variante ist dies bisher der einzige Syntheseweg.



Bei der Umsetzung von  $(Me_3Si)_2CHPCl_2$  mit  $Na_2[M_2(CO)_{10}]$ , M = Cr, W, entstehen nach anfänglicher Bildung tieffarbiger Phosphandiyl-Komplexe isolierbare Verbindungen des Typs 118a, in denen  $Fe(CO)_4$  durch  $Cr(CO)_5$  oder  $W(CO)_5$  ersetzt ist. Diese Verbindungen ergeben beim Erwärmen auf 60°C (Toluol) 117a bzw. dessen Wolfram-Analogon 117a<sup>[65b]</sup>. Röntgenographisch charakterisiert (Tabelle 6) wurde das Molybdän-Analogon 117a<sup>[65b]</sup>.

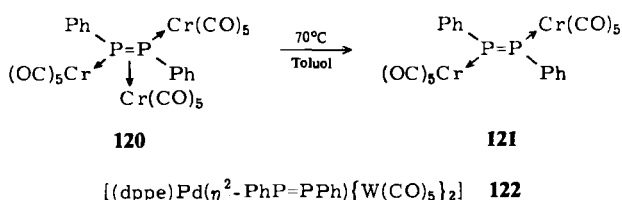
Dichlor(mesityl)phosphan reagiert mit  $Na_2[M_2(CO)_{10}]$ , M = Cr, Mo, W so, daß neben den isolierbaren Phosphandiyl-Komplexen  $[RP\{M(CO)_5\}_2]$ , M = Cr, W, die Verbindungen 119a–c gebildet werden, deren Strukturtyp (vgl.



119a, M = Cr; 119b, M = Mo; 119c, M = W

dazu Komplex 115a) beim Molybdän-Derivat 119b (Tabelle 6) durch eine Röntgen-Strukturanalyse gesichert ist<sup>[65b]</sup>.

Die komplexchemische Stabilisierung von *trans*-Ph–P=P–Ph gelingt nach Huttner et al.<sup>[65]</sup> (Röntgen-Daten von 120, 121, Tabelle 6). Der mit 120 (dargestellt aus



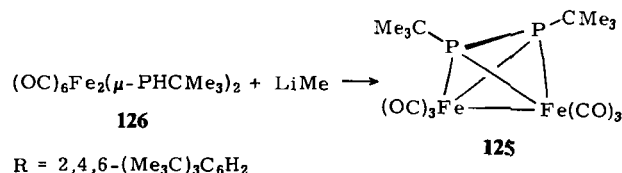
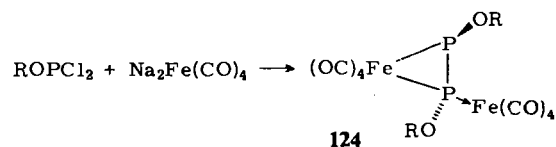
$Na_2[Cr_2(CO)_{10}]$  und  $[(OC)_5Cr(PPhCl_2)]^{[65]}$  vergleichbare Pd-Komplex 122<sup>[66d]</sup> läßt sich glatt aus der  $\eta^2$ -Vorstufe und  $[W(CO)_5(thf)]$  aufbauen. Die klassische side-on-Koordination wie in 123 repräsentiert den am längsten bekannten Koordinationsstyp der Diphosphene. Die Diphosphen-Liganden von 123 wurden bisher ausschließlich am Metallzentrum erzeugt; 123a–e sind durch Kristallstrukturanalyse (Tabelle 6) charakterisiert worden.

123	M	$L_n$	R	Lit.
a	Mo	$(\eta^5-C_5H_5)_2$	H	[66a]
b	Pt	$(PPh_3)_2$	$C_6F_5$	[66b]
c	Ni	$(PEt_3)_2$	$SiMe_3$	[66c]
d	Pd	dppe	$C_6H_5$	[66d]
e	Ni	[a]	$C_6H_5$	[66e]

[a] 3,4-Bis(diphenylphosphino)-1-methyl-2,5-bis(trimethylsiloxy)pyrrol.

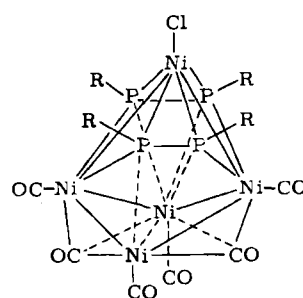
123

Die Thermolyse von  $[(\eta^5-C_5H_5)_2MoH_2]$  und  $P_4$ <sup>[66a]</sup> bzw.  $Pt(PPh_3)_3$  und  $(PC_6F_5)_4$ <sup>[66b]</sup> ergibt 123a bzw. 123b. Auf dem gleichen Weg sind auch Pd- sowie As-Analoga von 123b erhältlich.  $[PdCl_2(dppe)]$  reagiert mit  $Li_2(PhP=PPh)$  zu 123d; die Verbindungen mit M = Pt,  $L_n = dppe$ ,  $(PPh_3)_2$  sind ebenfalls bekannt<sup>[66d]</sup>.  $[(Et_3P)_2NiCl_2]$  bildet mit  $LiP(SiMe_3)_2$  unter anderem den Komplex 123c; analog sind die  $Me_3P$ - und  $nBu_3P$ -Verbindungen hergestellt worden<sup>[66c]</sup> (vgl. dazu auch<sup>[11]</sup>). Ausgehend vom  $NiCl_2$ -Komplex von 2,3-Bis(diphenylphosphino)-N-methylmaleinimid und  $PhE(SiMe_3)_2$ , E = P, As, erhält man 123e sowie dessen Arsen-Analogon 134d<sup>[66e]</sup>.



Die 4e- sowie 6e-Donor-Koordinationsvariante 124<sup>[64c]</sup> bzw. 125<sup>[67a]</sup> eines Diphosphen-Liganden läßt sich am Metallzentrum aufbauen. Ersetzt man bei 126 die  $CMe_3$ - durch die Me-Gruppe, dann bildet sich nicht das Methyl-

RPPR-Liganden als Bausteine eines Ni<sub>5</sub>-Clusters findet man bei **128**, das aus (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>CHPCl<sub>2</sub> und Na<sub>2</sub>[Ni<sub>6</sub>(CO)<sub>12</sub>] herstellbar ist<sup>[68]</sup>.



Temperaturabhängige  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Studien an den Systemen  $\text{RP}=\text{PR}/\text{Ag}[\text{SO}_3\text{CF}_3]$  bzw.  $[\text{Et}_3\text{PAu}][\text{PF}_6]$  geben Hinweise auf die Bildung der kationischen Komplexe  $[\text{R}(\text{Ag})\text{P}=\text{P}(\text{Ag})\text{R}]^{2+}$ ,  $[\text{RP}=\text{P}(\text{Ag})\text{R}]^+$  und  $[\text{RP}=\text{P}(\text{AuPEt}_3)\text{R}]^+$ ,  $\text{R}=2,4,6\text{-(Me}_3\text{C)}_3\text{C}_6\text{H}_2$ .<sup>[69]</sup>

$$\begin{array}{c}
 \text{H} \\
 | \\
 [\text{M}] \text{---} \text{P} \text{---} \text{P} \text{---} \text{R} \\
 | \quad \quad | \\
 \text{R} \quad \quad \text{X} \quad [\text{M}]
 \end{array}
 \quad \text{129, X = OH, OMe, NHBu, Cl}$$

$$\begin{array}{c}
 \uparrow \text{HX} \\
 \boxed{
 \begin{array}{c}
 [\text{M}] \quad \text{R} \\
 \diagdown \quad \diagup \\
 \text{P} = \text{P} \\
 \diagup \quad \diagdown \\
 \text{R} \quad [\text{M}]
 \end{array}
 }
 \quad \text{121}$$

$$\begin{array}{c}
 \text{Br} \quad \text{R} \\
 | \quad \diagup \\
 [\text{M}] \text{---} \text{P} \text{---} \text{P} \text{---} \text{R} \\
 | \quad \diagdown \\
 \text{R} \quad \text{Br} \quad [\text{M}]
 \end{array}
 \quad \text{132}$$

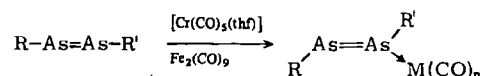
$$\begin{array}{c}
 \text{CH}_3\text{N}_2 \quad \text{R} \\
 \quad \quad \diagup \\
 [\text{M}] \text{---} \text{P} \text{---} \text{P} \text{---} \text{R} \\
 \quad \quad \diagdown \\
 \text{R} \quad \text{X} \quad [\text{M}]
 \end{array}
 \quad \text{130, X = CH}_2, \text{S}$$

$$\begin{array}{c}
 \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \\
 \diagdown \quad \diagup \\
 \text{C} = \text{C} \\
 \diagup \quad \diagdown \\
 \text{H} \quad \text{H}
 \end{array}$$

$$\begin{array}{c}
 [\text{M}] \quad \text{R} \\
 \diagdown \quad \diagup \\
 \text{R} \text{---} \text{P} \text{---} \text{P} \text{---} [\text{M}] \\
 | \quad \quad | \\
 \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3
 \end{array}
 \quad \text{131}$$

Während **129** und **130** stereoselektiv gebildet werden, liegt **132** als Gemisch aus Racemat und *meso*-Form vor. Die [4+2]-Cycloaddition von **121** mit Cyclopentadien verläuft analog zur Bildung von **131** (jeweils ein Isomer). **129**,

Von den wenigen, in freier Form isolierbaren Diarsen-Derivaten  $R-As=As-R'$  mit sperrigen Resten R und R' kennt man ausschließlich den 2e-Donor-Koordinations-  
**133**<sup>[63, 71]</sup>


$$\text{R}' = (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH} \quad \mathbf{133b}, \text{M} = \text{Fe}, n = 4^{[71]}$$
$$\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \\ \text{E} \\ \parallel \\ \text{L}_n\text{M} \leftarrow \\ \diagdown \\ \text{E} \\ \text{R} \end{array}$$

134	M	E	L <sub>n</sub>	R	Lit.
a	Pt	As	(PPH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	[66b]
b	Fe	As	(CO) <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	[66b]
c	Fe	As	(CO) <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	[72]
d	Ni	As	[a]	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	[66e]
e	Fe	Sb	(CO) <sub>4</sub>	CH(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	[73]

$$\begin{array}{c}
 (\text{OC})_5\text{M}' \swarrow \quad \text{Ph} \searrow \\
 \text{E} \\
 \parallel \\
 \text{E} \\
 \swarrow \quad \searrow \\
 \text{Ph} \quad \text{M}'(\text{CO})_5
 \end{array}$$

**135**

135	M	M'	E	$L_n$	Lit.
a	Cr	Cr	As	$(CO)_5$	[74a]
b	Cr	Cr	As	$(CO)_4[P(OMe)_2]$	[74b]
c	Pd	Cr	As	$[P(OMe)_3]_2$	[74b]
d	Pd	Cr	As	bpy	[74b]
e	W	W	Sb	$(CO)_5$	[75a]
f	Cr	Cr	[a]	$(CO)_5$	[75b]

**134a, b** bzw. **134d** werden in Analogie zu den Diphosphen-Derivaten **123b** bzw. **123e** dargestellt. Die Metathesereaktion von  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$  mit  $\text{C}_6\text{H}_5\text{AsCl}_2^{[72]}$  bzw.  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHSbCl}_2^{[73]}$  führt zu **134c** bzw. **134e**; die Reaktion von  $\text{C}_6\text{H}_5\text{AsCl}_2$  und  $\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$  oder von  $[(\text{OC})_5\text{Cr}(\text{AsPhLi}_2)]$  mit  $[(\text{Cl}_2\text{PhAs})\text{Cr}(\text{CO})_5]^{[74a]}$  bzw. von  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SbCl}_2$  und  $\text{Na}_2[\text{W}_2(\text{CO})_{10}]^{[75]}$  ergibt **135a** bzw. **135e**, das seinerseits mit Phosphanen unter Bildung von Addukten des Stibandiyl-Komplexes  $[\text{PhSb}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  reagiert<sup>[75b]</sup>. Setzt man  $\text{Me}_3\text{CSbCl}_2$  mit  $\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  um, dann erhält man neben dem Stibandiyl-Komplex  $[\text{Me}_3\text{CSb}\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_2]$  den röntgenstrukturanalytisch belegten (Tabelle 6) Distiben-Komplex **135f**<sup>[75b]</sup>. Edukt für die Synthese von **135b–d** ist  $[(\text{OC})_5\text{CrAs}(\text{Ph})(\text{H})_2]$ , das, umgesetzt mit  $\text{Pd/C/2L}$  oder  $\text{Pt/C/L}$ , unter  $\text{H}_2$ -Eliminierung und wahrscheinlicher Bildung der Zwischenstufe **136** in die Produkte übergeführt wird<sup>[74b]</sup>.

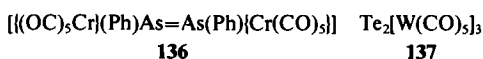
Beim Übergang von der terminalen zur  $\eta^2$ -Koordination zeigen die Kristallstrukturdaten (Tabelle 6) in den meisten Fällen (z. B. 113b/124 sowie 133a/135a) die zu erwartende PP- bzw. AsAs-Abstandsverlängerung in Richtung Einfachbindung. Eine Ausnahme bildet 125<sup>[67a]</sup>, dessen kurzer PP-Bindung im isovalenzelektronischen PN-Pendant 111<sup>[59]</sup> eine lange PN-Bindung gegenübersteht (Tabelle 5).

Tabelle 6.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten ( $\delta$ -Werte,  $J$  in Hz) und Nichtmetall-Nichtmetall-Bindungslängen [Å] von Komplexen mit  $\text{R}-\text{E}=\text{R}(\text{R}')$ -Liganden. Vergleichsabstand des freien Liganden in **113b**:  $\text{P}=\text{P}$  2.034(2) Å [60]; in **133a**:  $\text{As}=\text{As}$  2.224(2) Å (A. H. Cowley, J. G. Lasch, N. C. Norman, M. Pakulski, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 5506).

Verbindung	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$	E–E	Lit.
<b><math>\eta^1</math>-P-Koordination</b>			
<b>113b</b> $[[2,4,6-(\text{Me}_3\text{C})_3\text{C}_6\text{H}_2\text{P}]_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]]$	423.6, 396.4 [a], $^1J(\text{PP})$ 578	2.050(1)	[61a, 63]
<b>115a</b> $[[2,4,6-(\text{Me}_3\text{C})_3\text{C}_6\text{H}_2\text{PP}(\text{mesityl})][\text{Cr}(\text{CO})_3]]$	393.9, 384.9 [a], $^1J(\text{PP})$ 603	2.039(3)	[62a]
<b>117a</b> $[[\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{Me})_2\text{CHP}]_2[\text{Cr}(\text{CO})_3]]$	477.3, 446.2 [a], $^1J(\text{PP})$ 510	2.027(3)	[64c]
<b>117a'</b> $[[\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{Me})_2\text{CHP}]_2[\text{Mo}(\text{CO})_3]]$	465.4, 433.0 [a], $^1J(\text{PP})$ 515	2.006(3)	[65b]
<b>118a</b> $[[\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{Me})_2\text{CHP}]_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]]$	384.6 (s)	2.039(1)	[64a]
<b>118b</b> $[[\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{Me})_2\text{NP}]_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]]$	403.9 (s)	2.053 (1)	[64b]
<b>119b</b> $[(\text{mesitylP})_2[\text{Mo}(\text{CO})_3]]$	367.7 (s)	2.026(2)	[65b]
<b>121</b> $[(\text{PhP})_2[\text{Cr}(\text{CO})_3]]$	369 (s, br.)	2.021(2)	[65]
<b><math>\eta^2</math>-Koordination</b>			
<b>120</b> $[(\text{PhP})_2[\text{Cr}(\text{CO})_3]]$	97 (s)	2.125(6)	[65a]
<b>122</b> $[(\text{dppe})\text{Pd}(\text{PhP})_2[\text{W}(\text{CO})_5]]$	17.0, $^1J(\text{PP})$ 344	2.186(6)	[66d]
<b>123a</b> $[(\text{HP})_2\text{Mo}(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)_2]$	203	2.146(3)	[66a]
<b>123b</b> $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2]$	– 22 [66d]	2.156(7)	[66b]
<b>123c</b> $[(\text{Me}_3\text{SiP})_2\text{Ni}(\text{PEt}_3)_2]$	– 62	2.148(2)	[66c]
<b>123d</b> $[(\text{PhP})_2\text{Pd}(\text{dppe})]$	34.3, $^1J(\text{PP})$ 348	2.121(4)	[66d]
<b>123e</b> $[(\text{PhP})_2\text{Ni}(\text{Ph}_2\text{PCC}(\text{OSiMe}_3)_2\text{NMe})]$	– 4.9	2.140(1)	[66e]
<b>124</b> $[[2,4,6-(\text{Me}_3\text{C})_3\text{C}_6\text{H}_2\text{OP}]_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]]$	233.8, 193.4 [a], $^1J(\text{PP})$ 532	2.184(2)	[64c]
<b>125</b> $[(\text{Me}_3\text{CP})_2[\text{Fe}_2(\text{CO})_4]]$		2.059(3)	[67a]
<b>128</b> $[(\text{RP})_2[\text{Ni}_3(\text{CO})_6\text{Cl}]]$ , $\text{R} = (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}$	353 (s)	2.085(4), 2.098(4)	[68]
<b><math>\eta^1</math>-As-Koordination</b>			
<b>133a</b> $[[2,4,6-(\text{Me}_3\text{C})_3\text{C}_6\text{H}_2\text{AsCH}(\text{SiMe}_3)_2][\text{Cr}(\text{CO})_3]]$		2.246(1)	[63, 71]
<b><math>\eta^2</math>-Koordination</b>			
<b>134b</b> $[(\text{C}_6\text{F}_5\text{As})_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]]$		2.388(7)	[66b]
<b>134c</b> $[(\text{PhAs})_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]]$		2.365(2)	[72]
<b>134d</b> $[(\text{PhAs})_2\text{Ni}(\text{Ph}_2\text{PCC}(\text{OSiMe}_3)_2\text{NMe})]$		2.372(1)	[66e]
<b>134e</b> $[[\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{Me})_2\text{CHSb}]_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]]$		2.774(1)	[73]
<b>135a</b> $[(\text{PhAs})_2[\text{Cr}(\text{CO})_3]]$		2.371(–)	[74a]
<b>135b</b> $[(\text{PhAs})_2[\text{Cr}(\text{CO})_3][\text{Cr}(\text{CO})_4\{\text{P}(\text{OMe})_3\}]]$		2.34(1)	[74b]
<b>135c</b> $[(\text{PhAs})_2[\text{Cr}(\text{CO})_3][\text{Cr}(\text{CO})_4\{\text{P}(\text{OMe})_3\}]]$		2.366(2)	[74b]
<b>135d</b> $[(\text{PhAs})_2[\text{Cr}(\text{CO})_3][\text{Cr}(\text{CO})_4\{\text{P}(\text{OMe})_3\}]]$		2.360(6)	[74b]
<b>135e</b> $[(\text{PhSb})_2[\text{W}(\text{CO})_5]]$		2.706(4)	[75a]
<b>135f</b> $[(\text{Me}_3\text{CSb})_2[\text{Cr}(\text{CO})_3]]$		2.720(3)	[75b]

[a] AB-Spinsystem.

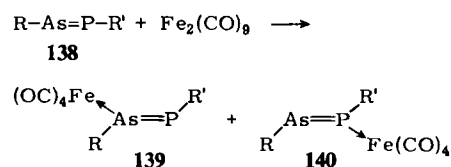
Die  $\eta^1$ -P- bzw.  $\eta^1$ -As-Koordination bei **113b** sowie **133a** vergrößert in beiden Fällen gegenüber den ebenfalls *trans*-konfigurierten freien Liganden (Abstände: Tabelle 6) den  $\text{P}=\text{P}$ - bzw.  $\text{As}=\text{As}$ -Abstand um ca. 0.02 Å.



Eine interessante Struktur analogie beobachtet man bei **135e** und **137**<sup>[76]</sup>. Der TeTe-Abstand von 2.686(4) Å sowie die TeW-Abstände stimmen fast genau mit den entsprechenden Werten des im weiteren Sinne dazu isoelektronischen **135e** (Tabelle 6) überein<sup>[75a]</sup>.

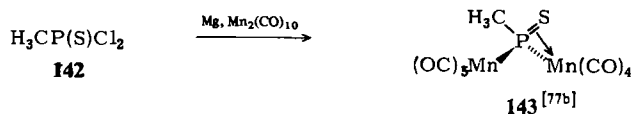
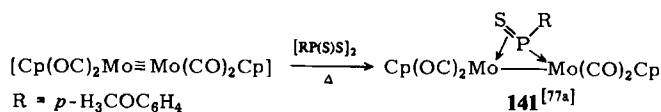
### 3.4.3. Phosphaarsäethene ( $\text{R}-\text{P}=\text{As}-\text{R}'$ )

Aus **138** und  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  entstehen die Isomere **139** und **140**, deren Trennung nicht gelang, für die aber anhand von  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten die angegebenen Strukturen vorgeschlagen werden konnten<sup>[63]</sup>.



### 3.4.4. Thioxophosphane ( $\text{R}-\text{P}=\text{S}$ )

Verbindungen dieses Typs mit einem  $\sigma^2, \lambda^3$ -Phosphoratom konnten bisher noch nicht bei Raumtemperatur isoliert, jedoch komplexchemisch stabilisiert werden.



In beiden Fällen (**141** und **143**) ist der  $\text{R}-\text{P}=\text{S}$ -Ligand side-on an ein Metallatom gebunden; die PS-Bindungslängen (**141**: 2.022(1) Å<sup>[77a]</sup>, **143**: 2.033(2) Å<sup>[77b]</sup>) sind nahezu gleich. Das nichtbindende P-Elektronenpaar des RPS-Liganden ist bei **141** formal als 2e-Donor zu einem Mo-Atom, bei **143** als jeweils 1e-Donor zu beiden Mn-Atomen aufzufassen. Setzt man in einem Vergleichsexperiment **142** mit  $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^\ominus$  um, dann bildet sich **143** nur in Spuren – ein Befund, der als Hinweis für das intermediäre Auftreten von  $\text{H}_3\text{C}-\text{P}=\text{S}$  bei der Umsetzung von **142** zu **143** gedeutet wird<sup>[77b]</sup>.

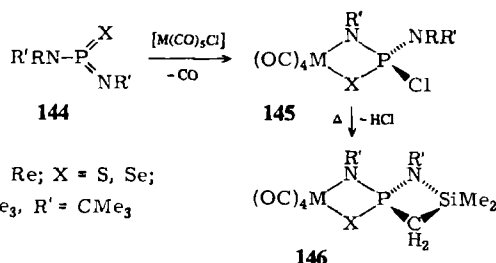
Die terminale P-Koordination eines Amino(oxo)phosphans ist durch das Beispiel von **96** kristallstrukturanalytisch bewiesen<sup>[54]</sup>.



## 4. Mehrfachbindungssysteme mit der Koordinationszahl drei des Liganden

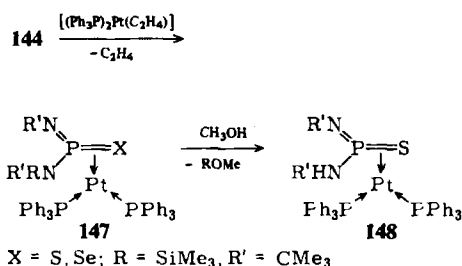
### 4.1. Amino(imino)thioxo- oder -selenoxophosphorane

Das isolierbare Ligandensystem **144**, eine fünfbändige Phosphorverbindung der Koordinationszahl drei ( $\sigma^3\lambda^5\text{-P}$ ), addiert z. B.  $[\text{M}(\text{CO})_5\text{Cl}]$  unter Bildung der Vierring-Chelatkomplexe **145**, deren Thermolyse die Spirocyclen **146** ergibt<sup>[78]</sup>. **146** entsteht auch direkt aus z. B.  $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}]$  und **144**<sup>[78]</sup>.



M = Mn, Re; X = S, Se;  
R = SiMe<sub>3</sub>, R' = CMe<sub>3</sub>

Die  $\eta^2$ -Koordination der P=S- oder P=Se-Einheit von **144** gelingt bei den Platinkomplexen **147**<sup>[79]</sup>.



X = S, Se; R = SiMe<sub>3</sub>, R' = CMe<sub>3</sub>

Durch Methanololyse der Si-N-Bindung von **147** entsteht **148**, in dem das in freier Form unbekannte Amino(imino)thioxophosphoran  $\text{Me}_3\text{CNH-P(S)=NCMe}_3$  am Metallzentrum stabilisiert ist<sup>[79]</sup>. Die Röntgen-Strukturanalyse von **147**, X=S, beweist die side-on-Koordination (P-S 2.073(3) Å) und zeigt, daß zusätzlich eine schwache N→Si-Donor-Acceptor-Bindung (2.629(6) Å) vorliegt<sup>[79]</sup>.

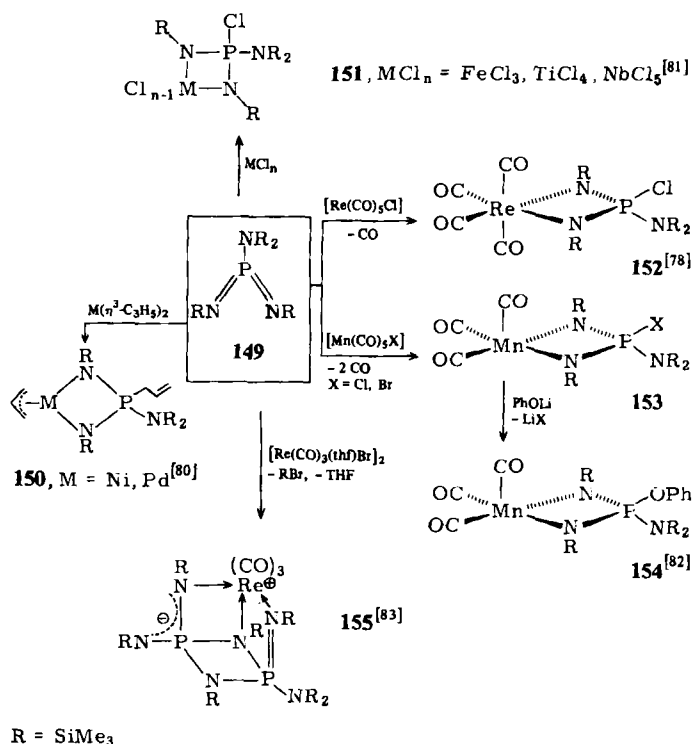
Der Koordinationstyp **147** kann bei Nickel (siehe Verbindung **103**) am Metallzentrum durch Oxidation eines  $\eta^2$ -R<sub>2</sub>N=P=NR-Liganden aufgebaut werden<sup>[56]</sup>.

### 4.2. Aminobis(imino)phosphorane

Die persilylierte Verbindung **149** übertrifft **144** in ihrer Koordinationsvielfalt.

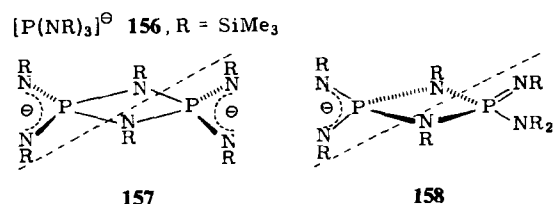
Die Umsetzung von **149** mit Bis( $\eta^3$ -allyl)nickel oder -palladium führt über eine Allylumlagerung zum Vierringgerüst **150**<sup>[80]</sup>. Bei der Addition von Übergangsmetall-halogeniden<sup>[81]</sup> oder -carbonylhalogeniden<sup>[78, 82]</sup> entstehen die Chelatkomplexe **151**–**153**. Bemerkenswert ist dabei die Bildung der Verbindung **153** mit fünffach koordiniertem Mn<sup>I</sup>; die quadratisch-pyramidale Umgebung am Mangan wurde bei **154** durch Röntgen-Strukturanalyse bewiesen<sup>[82]</sup>.

Denkt man sich bei **149** eine Gruppe R am Aminstickstoffatom entfernt, dann erhält man formal **156**, ein Derivat des monomeren Metaphosphat-Ions, das wiederum mit

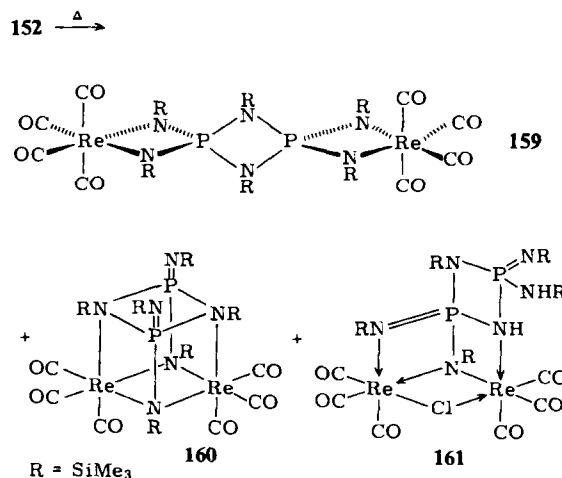


R = SiMe<sub>3</sub>

sich selbst oder mit **149** in einer [2 + 2]-Cycloaddition die mehrzähligen Komplexliganden **157** bzw. **158** ergeben könnte. Diese Liganden eignen sich ihrerseits – wie **155** und die Beispiele **159**–**161** zeigen – als Synthesebausteine für Ein- und Zweikern-Rheniumkomplexe.



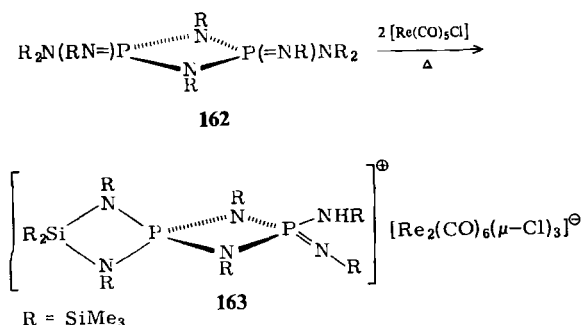
Im Tricyclus **155** fungiert das Anion **158** als 6e-Donor-Ligand, und in **159** und **160** wirkt das Dianion **157** als 8e- bzw. 12e-Donor-Ligand gegenüber Re<sup>I</sup>. Edukt für den Aufbau des vielzähligen Ligandensystems **157** ist der Chelatkomplex **152**, dessen Thermolyse zu den polycyclischen Phosphor-Stickstoff-Rheniumverbindungen **159**–**161** führt<sup>[84]</sup>.



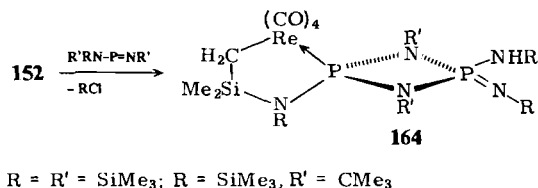
R = SiMe<sub>3</sub>

In der zentrosymmetrischen Dispiro-Verbindung **159** (einem durch Koordination stabilisierten Derivat eines dimeren Metaphosphat-Ions) sind die beiden  $\text{PN}_2\text{Re}$ -Vier-  
ringe an der  $\text{N} \cdots \text{N}$ -Achse schwach geknickt<sup>[84]</sup>. **161** (kristallstrukturanalytisch gesichert) bildet sich wahrscheinlich aus dem „Cuban“ **160** ( $\text{M}_2\text{A}_4\text{B}_2$ -Strukturtyp) und dem bei der Thermolyse gebildeten Chlorwasserstoff (vgl. dazu die Bildung von **146**) unter gleichzeitiger  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ -Eliminierung<sup>[84]</sup>.

Versucht man, **159** durch Umsetzung von **162** (dem Dimer von **149**)<sup>[85]</sup> mit  $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}]$  zu synthetisieren, dann erhält man anstelle des erwarteten Produktes ( $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Kontrolle) die ionische Verbindung **163**<sup>[84]</sup>.



Einen nicht minder überraschenden Verlauf nimmt die Coethermolyse von **152** mit Amino(imino)phosphanen.



Von strukturellem Interesse ist beim Spirocyclus **164** die neue Verknüpfungsvariante der  $\text{P}-\text{N}-\text{Re}$ -Bausteine sowie die wahrscheinlich durch oxidative Addition einer  $\text{SiMe}_3$ -Methylgruppe gebildete  $\text{Re}-\text{C}$ -Bindung (vgl. dazu den Iridiumkomplex **87**<sup>[52c]</sup>). Bei **163** und **164** wird röntgenographisch eine nahezu lineare ( $173$  bzw.  $168^\circ$ )<sup>[84]</sup> Anordnung der  $\text{P}=\text{N}-\text{R}$ -Einheit gefunden.

$\text{Me}_3\text{SiN}_3$  oxidiert **102** zu **103**,  $\text{X} = \text{NSiMe}_3$ , einem Komplex, der das Aminobis(imino)phosphoran **149** über eine seiner Phosphor-Stickstoff-Doppelbindungen side-on an das Metall gebunden enthält<sup>[56]</sup>.

## 5. Ausblick

Die Komplexchemie niedervalenter Phosphor-, Arsen-, Antimon- und Bismut-Mehrfachbindungssysteme hat sich – vor allem in den letzten Jahren – zu einem vielseitigen und ausbaufähigen Bindeglied zwischen Haupt- und Nebengruppenchemie entwickelt. Liganden mit Dreifach- oder Doppelbindung ergänzen das von Alkinen, Alkenen, Benzol und Diazen-Derivaten bekannte Koordinationsverhalten um neue Typen und Varianten. In der Koordinationssphäre von Übergangsmetallen können neben den „nackten“ Liganden  $\text{PN}$ ,  $\text{E}_2$  ( $\text{E} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$ ),  $\text{P}_6$  und  $\text{As}_5$  die folgenden Spezies erzeugt und stabilisiert wer-

den: die Stammverbindung  $\text{HP}=\text{PH}$  der Diphosphene,  $\text{PhAs}=\text{AsPh}$ ,  $\text{RSb}=\text{SbR}$ , die substituierte Diphosphaallylgruppe  $\text{RPCHPR}$ , sterisch ungenügend abgeschirmte dreibindige Phosphor- und Arsenverbindungen der Koordinationszahl 1 ( $\text{E} \equiv$ ) und 2 ( $-\text{E} \equiv$ ), fünfbindige Phosphorverbindungen der Koordinationszahl 3 ( $-\text{P} \equiv$ ) sowie Übergangsmetall-Phosphor-Bausteine des Typs  $\text{L}_n\text{M}-\text{P} \equiv$  oder  $\text{L}_n\text{M} \equiv \text{P} \equiv$ .

Für die Zukunft ist zu erwarten, daß neue Ligandensysteme und Koordinationsformen (Clusterbausteine) entdeckt werden und das Wissen über die chemische Reaktivität der am Übergangsmetall gebundenen Liganden auf eine wesentlich breitere Basis gestellt wird. Von lohnendem Interesse sollte bei einigen Substanzklassen das Studium ihrer katalytischen Eigenschaften sein. Weitere wertvolle Hilfen für das Verständnis der Bindungsverhältnisse sind von den Theoretikern zu erwarten.

Besonders danken möchte ich den namentlich in den Literaturziten aufgeführten Mitarbeitern für ihre Begeisterungsfähigkeit und das große Engagement beim Erarbeiten der eigenen Beiträge sowie den Professoren C. Krüger, Mülheim a. d. Ruhr, M. L. Ziegler, Heidelberg, und W. S. Sheldrick sowie Dr. G. Wolmershäuser für ihre hilfreiche Unterstützung durch Röntgen-Strukturbestimmungen. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für Sachbeihilfen und Stipendien.

Eingegangen am 10. Juli 1985 [A 554]

- [1] W. E. Dasent: *Nonexistent Compounds*, Marcel Dekker, New York 1965.
- [2] F. A. Cotton, G. Wilkinson: *Anorganische Chemie*, 4. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1982, S. 451; *Advanced Inorganic Chemistry*, 4. Aufl., Wiley-Interscience, New York 1980, S. 439; siehe dagegen zum Beispiel N. N. Greenwood, A. Earnshaw: *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press, Oxford 1984, S. 546; A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg: *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, de Gruyter, Berlin 1985, S. 626.
- [3] a) K. Dimroth, *Top. Curr. Chem.* **38** (1973) 1; b) E. Niecke, O. J. Scherer, *Nachr. Chem. Tech.* **23** (1975) 395; c) G. Märkl, *Phosphorus Sulfur* **3** (1977) 77; d) A. J. Ashe, III, *Acc. Chem. Res.* **11** (1978) 153; e) E. Fluck, *Top. Phosphorus Chem.* **10** (1980) 194; f) M. Regitz, G. Maas, *Top. Curr. Chem.* **97** (1981) 71; g) F. H. Westheimer, *Chem. Rev.* **81** (1981) 313; h) R. Appel, F. Knoll, I. Ruppert, *Angew. Chem.* **93** (1981) 771; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 731; i) P. Jutzi, *Chem. Unserer Zeit* **15** (1981) 149; j) Houben-Weyl-Müller: *Methoden der Organischen Chemie*, Bd. E1, Thieme, Stuttgart 1982; k) B. Weber, M. Regitz in [3], S. 15, 28; G. Märkl in [3], S. 72; M. Regitz in [3], S. 583; l) H. W. Kroto, *Chem. Soc. Rev.* **11** (1982) 435; m) G. Märkl, *Chem. Unserer Zeit* **16** (1982) 139; n) A. J. Ashe, III, *Top. Curr. Chem.* **105** (1982) 125; o) A. H. Cowley, *Polyhedron* **3** (1984) 389; p) *Acc. Chem. Res.* **17** (1984) 386; q) O. J. Scherer, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **32** (1984) 582.
- [4] R. M. Atkins, P. L. Timms, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **14** (1978) 113.
- [5] a) A. Vizi-Orosz, G. Pályi, L. Markó, *J. Organomet. Chem.* **60** (1973) C25; b) A. Vizi-Orosz, *ibid.* **111** (1976) 61; c) C. F. Campana, A. Vizi-Orosz, G. Pályi, L. Markó, L. F. Dahl, *Inorg. Chem.* **18** (1979) 3054; G. Váradi, A. Vizi-Orosz, S. Vastag, G. Pályi, *J. Organomet. Chem.* **108** (1976) 225; d) M. H. Chisholm, K. Folting, J. C. Huffman, J. J. Koh, *Polyhedron* **4** (1985) 893.
- [6] a) A. S. Foust, M. S. Foster, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1969) 5633; b) A. S. Foust, C. F. Campana, J. D. Sinclair, L. F. Dahl, *Inorg. Chem.* **18** (1979) 3047.
- [7] G. Schmid, H.-P. Kempny, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **432** (1977) 160.
- [8] a) P. J. Sullivan, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1** (1982) 1547; b) G. Huttner, B. Sigwarth, O. Scheidsteger, L. Zsolnai, O. Orama, *ibid.* **4** (1985) 326; c) I. Bernal, H. Brunner, W. Meier, H. Pfisterer, J. Wachter, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* **96** (1984) 428; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 438.
- [9] a) O. J. Scherer, H. Sitzmann, G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.* **268** (1984) C9; b) *Acta Crystallogr. Sect. C* im Druck.
- [10] W. A. Herrmann, B. Koumbouris, T. Zahn, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* **96** (1984) 802; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 812; W. A. Herrmann, B. Koumbouris, A. Schäfer, T. Zahn, M. L. Ziegler, *Chem. Ber.* **118** (1985) 2472.

- [11] H. Schäfer, D. Binder, D. Fenske, *Angew. Chem.* 97 (1985) 523; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 522.
- [12] a) B. Sigwarth, L. Zsolnai, H. Berke, G. Huttner, *J. Organomet. Chem.* 226 (1982) C5; b) G. Huttner, U. Weber, B. Sigwarth, O. Scheidsteger, *Angew. Chem.* 94 (1982) 210; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 215; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 411; c) G. Huttner, U. Weber, L. Zsolnai, *Z. Naturforsch. B* 37 (1982) 707.
- [13] K. I. Goldberg, D. M. Hoffman, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 3863.
- [14] A. M. Arif, A. H. Cowley, N. C. Norman, M. Pakulski, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 1062.
- [15] a) O. J. Scherer, H. Sitzmann, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* 96 (1984) 979; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 968; b) O. J. Scherer, H. Sitzmann, unveröffentlicht.
- [16] H. Lang, L. Zsolnai, G. Huttner, *Angew. Chem.* 95 (1983) 1017; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 976.
- [17] M. Müller, H. Vahrenkamp, *J. Organomet. Chem.* 253 (1983) 95.
- [18] O. J. Scherer, H. Sitzmann, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* 97 (1985) 358; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 351.
- [19] O. J. Scherer, H. Sitzmann, G. Wolmershäuser, unveröffentlicht.
- [20] a) A. L. Rheingold, M. J. Foley, P. J. Sullivan, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 4727; b) M. Di Vaira, S. Midollini, L. Sacconi, F. Zanobini, *Angew. Chem.* 90 (1978) 720; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 676.
- [21] a) G. Becker, G. Gresser, W. Uhl, *Z. Naturforsch. B* 36 (1981) 16; b) T. Allspach, M. Regitz, G. Becker, W. Becker, *Synthesis* 1985, im Druck.
- [22] D. Seyferth, J. S. Merola, R. S. Henderson, *Organometallics* 1 (1982) 859.
- [23] G. Becker, W. A. Herrmann, W. Kalcher, G. W. Krichbaum, C. Pahl, C. T. Wagner, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* 95 (1983) 417; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 413; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 501.
- [24] J. C. T. R. Burckett-St. Laurent, P. B. Hitchcock, H. W. Kroto, M. F. Meidine, J. F. Nixon, *J. Organomet. Chem.* 238 (1982) C82.
- [25] R. Bartsch, P. B. Hitchcock, M. F. Meidine, J. F. Nixon, *J. Organomet. Chem.* 266 (1984) C41.
- [26] J. C. T. R. Burckett-St. Laurent, P. B. Hitchcock, H. W. Kroto, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 1141.
- [27] S. I. Al-Resayes, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, D. M. P. Mingos, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 365.
- [28] S. I. Al-Resayes, P. B. Hitchcock, M. F. Meidine, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 1080.
- [29] J. C. T. R. Burckett-St. Laurent, M. A. King, H. W. Kroto, J. F. Nixon, R. J. Suffolk, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1983, 755.
- [30] G. Märkl, *Angew. Chem.* 78 (1966) 907; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 5 (1966) 846.
- [31] a) J. Deberitz, H. Nöth, *J. Organomet. Chem.* 49 (1973) 453; H. Vahrenkamp, H. Nöth, *Chem. Ber.* 106 (1973) 2227; b) A. J. Ashe, III, W. Butler, J. C. Colburn, *J. Organomet. Chem.* 282 (1985) 233; c) M. Fraser, D. G. Holah, A. N. Hughes, B. C. Hui, *J. Heterocycl. Chem.* 9 (1972) 1457; d) K. C. Dash, J. Eberlein, H. Schmidbaur, *Synth. Inorg. Met. Org. Chem.* 3 (1973) 375; e) H. Kanter, K. Dimroth, *Tetrahedron Lett.* 1975, 541; f) C. Nainan, C. T. Sears, *J. Organomet. Chem.* 148 (1978) C31; g) F. Nief, C. Charrier, F. Mathey, M. Simalty, *ibid.* 187 (1980) 277; h) L. Lehmkuhl, R. Paul, R. Mynott, *Liebigs Ann. Chem.* 1981, 1139; i) J.-M. Alcaraz, F. Mathey, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 207.
- [32] H. Kanter, K. Dimroth, *Tetrahedron Lett.* 1975, 545.
- [33] A. Bréque, C. C. Santini, F. Mathey, J. Fischer, A. Mitschler, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 3463.
- [34] A. J. Ashe, III, J. C. Colburn, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 8099.
- [35] a) J. Deberitz, H. Nöth, *Chem. Ber.* 103 (1970) 2541; b) H. Vahrenkamp, H. Nöth, *ibid.* 105 (1972) 1148; c) K. Dimroth, H. Kaletsch, *J. Organomet. Chem.* 247 (1983) 271.
- [36] G. Märkl, H. Baier, R. Liebl, K. K. Mayer, *J. Organomet. Chem.* 217 (1981) 333.
- [37] F. Nief, C. Charrier, F. Mathey, M. Simalty, *Nouv. J. Chim.* 5 (1981) 187.
- [38] a) H. Lehmkuhl, R. Paul, C. Krüger, Y.-H. Tsay, R. Bann, R. Mynott, *Liebigs Ann. Chem.* 1981, 1147; b) G. Märkl, C. Martin, *Angew. Chem.* 86 (1974) 445; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13 (1974) 408.
- [39] J. Fischer, A. De Cian, F. Nief, *Acta Crystallogr. B* 37 (1981) 1067.
- [40] a) T. C. Klebach, R. Lourens, F. Bickelhaupt, C. H. Stam, A. van Herk, *J. Organomet. Chem.* 210 (1981) 211; b) H. Eshtiagh-Hosseini, H. W. Kroto, J. F. Nixon, M. J. Maah, M. J. Taylor, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 199; c) J. H. Weinmaier, H. Tautz, A. Schmidpeter, S. Pohl, *J. Organomet. Chem.* 185 (1980) 53; d) J. H. Weinmaier, G. Brunnhuber, A. Schmidpeter, *Chem. Ber.* 113 (1980) 2278; e) R. Appel, C. Casser, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 4109; f) R. Appel, C. Casser, M. Immenkeppel, F. Knoch, *Angew. Chem.* 96 (1984) 905; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 895; g) R. H. Neilson, R. J. Thoma, I. Vickovic, W. H. Watson, *Organometallics* 3 (1984) 1132; h) T. A. van der Knaap, L. W. Jenneskens, H. J. Meeuwissen, F. Bickelhaupt, D. Walther, E. Dinjus, E. Uhlig, A. L. Spek, *J. Organomet. Chem.* 254 (1983) C33; i) J. G. Kraaijkamp, G. van Koten, K. Vrieze, D. M. Grove, E. A. Klop, A. L. Spek, A. Schmidpeter, *J. Organomet. Chem.* 256 (1983) 375; j) H. W. Kroto, J. F. Nixon, M. J. Taylor, A. A. Frew, K. W. Muir, *Polyhedron* 1 (1982) 89; k) K. C. Dash, H. Schmidbaur, A. Schmidpeter, *Inorg. Chim. Acta* 46 (1980) 167.
- [41] a) T. A. van der Knaap, F. Bickelhaupt, H. van der Poel, G. van Koten, C. H. Stam, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 1756; b) T. A. van der Knaap, F. Bickelhaupt, J. G. Kraaijkamp, G. van Koten, J. P. C. Bernards, H. T. Edzes, W. S. Veeman, E. de Boer, E. J. Baerends, *Organometallics* 3 (1984) 1804; c) H. W. Kroto, S. I. Klein, M. F. Meidine, J. F. Nixon, R. K. Harris, K. J. Packer, P. Reams, *J. Organomet. Chem.* 280 (1985) 281.
- [42] a) C. Thomson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1977, 322; b) W. W. Schoeller, E. Niecke, *ibid.* 1982, 569; c) D. Gonbeau, G. Pfister-Guillouzo, J. Barrans, *Can. J. Chem.* 61 (1983) 1371; d) T. A. van der Knaap, T. C. Klebach, F. Visser, F. Bickelhaupt, P. Ros, E. J. Baerends, C. H. Stam, M. Konijn, *Tetrahedron* 40 (1984) 765; e) G. Trinquier, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 6969; f) M. Yoshifuji, K. Shibayama, N. Inamoto, T. Matsushita, K. Nishimoto, *ibid.* 105 (1983) 2495; g) J. G. Lee, A. H. Cowley, J. E. Boggs, *Inorg. Chim. Acta* 77 (1983) L61; h) B. Cetinkay, M. F. Lappert, J. G. Stamper, R. J. Suffolk, *J. Electron Spectrosc.* 32 (1983) 133; i) V. Galasso, *Chem. Phys.* 83 (1984) 407; j) T.-K. Ha, M. T. Nguyen, P. Ruelle, *ibid.* 87 (1984) 23; k) D. Gonbeau, G. Pfister-Guillouzo, J. Escudie, C. Couret, J. Satgé, *J. Organomet. Chem.* 247 (1983) C17; l) S. Elbel, A. Ellis, E. Niecke, H. Egsgaard, L. Carlsen, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1985, 879; m) W. Schoeller, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 334.
- [43] M. Yoshifuji, K. Toyota, N. Inamoto, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 1727.
- [44] a) L. Weber, K. Reizig, *Angew. Chem.* 97 (1985) 53; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 53; b) L. Weber, persönliche Mitteilung; c) L. Weber, K. Reizig, R. Boese, M. Polk, *Angew. Chem.* 97 (1985) 583; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 604; d) A. M. Arif, A. H. Cowley, S. Quashie, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 428; e) A. H. Cowley, N. C. Norman, S. Quashie, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 5007.
- [45] K. Issleib, H. Schmidt, H. Meyer, *J. Organomet. Chem.* 160 (1978) 47.
- [46] F. Mercier, F. Mathey, *J. Organomet. Chem.* 263 (1984) 55.
- [47] S. Holand, C. Charrier, F. Mathey, J. Fischer, A. Mitschler, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 826.
- [48] a) S. I. Al-Resayes, S. I. Klein, H. W. Kroto, M. F. Meidine, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 930; b) R. Appel, C. Casser, F. Knoch, *J. Organomet. Chem.* 293 (1985) 213; c) A. H. Cowley, R. A. Jones, C. A. Stewart, A. L. Stuart, J. L. Atwood, W. E. Hunter, H.-M. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 3737; A. H. Cowley, R. A. Jones, J. G. Lasch, N. C. Norman, C. A. Stewart, A. L. Stuart, J. L. Atwood, W. E. Hunter, H.-M. Zhang, *ibid.* 106 (1984) 7015; d) H. Werner, W. Paul, R. Zolk, *Angew. Chem.* 96 (1984) 617; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 626.
- [49] K. Knoll, G. Huttner, M. Wasiucionek, L. Zsolnai, *Angew. Chem.* 96 (1984) 708; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 739.
- [50] G. D. Williams, G. L. Geoffroy, R. R. Whittle, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 729.
- [51] R. Appel, W. Schuhn, F. Knoch, *Angew. Chem.* 97 (1985) 421; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 420.
- [52] a) S. Pohl, *J. Organomet. Chem.* 142 (1977) 185, 195; b) O. J. Scherer, E. Franke, noch unveröffentlicht; c) O. J. Scherer, M. Flörchinger, K. Göbel, J. Kaub, W. S. Sheldrick, noch unveröffentlicht; d) O. J. Scherer, N. Kuhn, H. Jungmann, *Z. Naturforsch. B* 33 (1978) 1321; e) O. J. Scherer, R. Konrad, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Chem. Ber.* 115 (1982) 414; f) O. J. Scherer, R. Konrad, E. Guggolz, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* 94 (1982) 309; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 297; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 730; g) O. J. Scherer, R. Konrad, E. Guggolz, M. L. Ziegler, *Chem. Ber.* 116 (1983) 2676.
- [53] J. G. Kraaijkamp, G. van Koten, K. Vrieze, D. M. Grove, G. Abbel, C. H. Stam, A. Schmidpeter, *Inorg. Chim. Acta* 85 (1984) L33.
- [54] E. Niecke, M. Engelmann, H. Zorn, B. Krebs, G. Henkel, *Angew. Chem.* 92 (1980) 738; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 710.
- [55] O. J. Scherer, R. Konrad, E. Guggolz, M. L. Ziegler, *Chem. Ber.* 118 (1985) 1.
- [56] O. J. Scherer, R. Walter, W. S. Sheldrick, *Angew. Chem.* 97 (1985) 525; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 525.
- [57] O. J. Scherer, J. Kerth, R. Anselmann, W. S. Sheldrick, *Angew. Chem.* 95 (1983) 1003; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 984.
- [58] O. J. Scherer, R. Walter, W. S. Sheldrick, *Angew. Chem.* 97 (1985) 132; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 115.
- [59] A. M. Arif, A. H. Cowley, M. Pakulski, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 2553.
- [60] M. Yoshifuji, I. Shima, N. Inamoto, K. Hirotsu, T. Higuchi, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 4587; 104 (1982) 6167.
- [61] a) A. H. Cowley, J. E. Kilduff, J. G. Lasch, N. C. Norman, M. Pakulski, F. Ando, T. C. Wright, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 7751; b) M. Yoshifuji, N. Inamoto, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 4855.
- [62] a) M. Yoshifuji, T. Hashida, N. Inamoto, K. Hirotsu, T. Horinchi, T. Higuchi, K. Ito, S. Nagase, *Angew. Chem.* 97 (1985) 230; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 211; siehe auch: M. Yoshifuji, T. Hashida, K. Shibayama, N. Inamoto, *Chem. Lett.* 1985, 287; b) K. A. Schugart, R. F. Fenske, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 3384.

- [63] A. H. Cowley, J. E. Kilduff, J. G. Lasch, N. C. Norman, M. Pakulski, F. Ando, T. C. Wright, *Organometallics* 3 (1984) 1044.
- [64] a) K. M. Flynn, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 2085; b) K. M. Flynn, B. D. Murray, M. M. Olmstead, P. P. Power, *ibid.* 105 (1983) 7460; c) K. M. Flynn, H. Hope, B. D. Murray, M. M. Olmstead, P. P. Power, *ibid.* 105 (1983) 7750.
- [65] a) J. Borm, L. Zsolnai, G. Huttner, *Angew. Chem.* 95 (1983) 1018; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 977; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 1477; b) H. Lang, O. Orama, G. Huttner, *J. Organomet. Chem.* 291 (1985) 293.
- [66] a) J. C. Green, M. L. H. Green, G. E. Morris, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1974, 212; E. Cannillo, A. Coda, K. Prout, J.-C. Daran, *Acta Crystallogr. Sect. B* 33 (1977) 2608; b) P. S. Elmes, P. Leverett, B. O. West, *Chem. Commun.* 1971, 747; P. S. Elmes, M. L. Scudder, B. O. West, *J. Organomet. Chem.* 122 (1976) 281; c) H. Schäfer, *Z. Naturforsch. B* 34 (1979) 1358; B. Deppisch, H. Schäfer, *Acta Crystallogr. Sect. B* 38 (1982) 748; d) J. Chatt, P. B. Hitchcock, A. Pidcock, C. P. Warrens, K. R. Dixon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 932; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1984, 2237; e) D. Fenske, K. Merzweiler, *Angew. Chem.* 96 (1984) 600; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 635.
- [67] a) H. Vahrenkamp, D. Wolters, *Angew. Chem.* 95 (1983) 152; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 154; b) H. Vahrenkamp, R. L. De, *ibid.* 96 (1984) 961 bzw. 23 (1984) 983.
- [68] M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 1495.
- [69] A. H. Cowley, N. C. Norman, M. Pakulski, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 1054.
- [70] J. Borm, G. Huttner, O. Orama, L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.* 282 (1985) 53.
- [71] A. H. Cowley, J. G. Lasch, N. C. Norman, M. Pakulski, *Angew. Chem.* 95 (1983) 1019; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 978; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 1493.
- [72] M. Jacob, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* 153 (1978) 31.
- [73] A. H. Cowley, N. C. Norman, M. Pakulski, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 6844.
- [74] a) G. Huttner, H.-G. Schmid, A. Frank, O. Orama, *Angew. Chem.* 88 (1976) 255; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 234; b) G. Huttner, I. Jibril, *ibid.* 96 (1984) 709 bzw. 23 (1984) 740.
- [75] a) G. Huttner, U. Weber, B. Sigwarth, O. Scheidsteger, *Angew. Chem.* 94 (1982) 210; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 215; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 411; b) U. Weber, G. Huttner, O. Scheidsteger, L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.* 289 (1985) 357.
- [76] O. Scheidsteger, G. Huttner, K. Dehnicke, J. Pebler, *Angew. Chem.* 97 (1985) 434; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 428.
- [77] a) H. Alper, F. W. B. Einstein, J.-F. Petrignani, A. C. Willis, *Organometallics* 2 (1983) 1422; b) E. Lindner, K. Auch, W. Hiller, R. Fawzi, *Angew. Chem.* 96 (1984) 287; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 96 (1984) 320.
- [78] O. J. Scherer, J. Kerth, B. K. Balbach, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* 94 (1982) 149; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 136; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 169; J. Kerth, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern 1984.
- [79] O. J. Scherer, H. Jungmann, *Angew. Chem.* 91 (1979) 1020; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 953; O. J. Scherer, H. Jungmann, C. Krüger, G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.* 117 (1984) 2382.
- [80] W. Keim, R. Appel, A. Storek, C. Krüger, R. Goddard, *Angew. Chem.* 93 (1981) 91; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 116.
- [81] E. Niecke, R. Kröher, S. Pohl, *Angew. Chem.* 89 (1977) 902; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 864.
- [82] O. J. Scherer, J. Kerth, W. S. Sheldrick, *Angew. Chem.* 96 (1984) 157; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 156.
- [83] O. J. Scherer, J. Kerth, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* 95 (1983) 510; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 503.
- [84] O. J. Scherer, P. Quintus, W. S. Sheldrick, noch unveröffentlicht.
- [85] R. Appel, M. Halstenberg, *J. Organomet. Chem.* 121 (1976) C47.

## 2,3-Dihydro-1,3-diborol-metall-Komplexe mit aktivierten C—H-Bindungen, Bausteine für viellagige Sandwichverbindungen

Von Walter Siebert\*

Professor Max Schmidt zum 60. Geburtstag gewidmet

Derivate von 2,3-Dihydro-1,3-diborol bilden als Vierelektronenliganden zahlreiche Metallkomplexe, in denen das Ring-Methylenkohlenstoffatom pentakoordiniert vorliegt. Die dadurch bewirkte Aktivierung einer C—H-Bindung läßt sich präparativ zum Aufbau von Tripel- bis Hexadecker-Sandwichkomplexen nutzen. Bei Bis(2,3-dihydro-1,3-diborol)nickel-Komplexen wird eine spontane Stapelung unter Tricarbahexaboranylbildung zu Oligodeckerkomplexen mit 2,3-Dihydro-1,3-diborolylnickel-Stockwerken beobachtet. Schließlich gelang die Herstellung des ersten Polydecker-Sandwichkomplexes, der durch Vakuumthermolyse eines Tris(allyl)( $\mu$ -2,3-dihydro-1,3-diborolyl)dinickel-Komplexes als schwarzes Polymer mit bemerkenswerten Halbleitereigenschaften entsteht.

### 1. Einleitung

In den letzten Jahren sind zahlreiche Arbeiten über Wechselwirkungen von C—H-Bindungen gesättigter ( $sp^3$ ) und ungesättigter ( $sp^2$ ) Kohlenstoffatome mit Metallzentren in Komplexen erschienen<sup>[1]</sup>. Brookhart und Green haben für Dreizentren-Zweielektronen-Bindungen zwischen Kohlenstoff, Wasserstoff und Metall die Bezeichnung *agostisch* mit dem Symbol C—H—M vorgeschlagen. Solche

Systeme zeichnen sich durch vergrößerte C—H- und M—H-Bindungslängen,  $^1H$ -NMR-Verschiebungen im Hochfeldbereich und verringerte  $^{13}C$ - $^1H$ -Kopplungskonstanten aus. Für die Bildung einer agostischen  $3z2e$ -Bindung ist es zunächst notwendig, daß ein um zwei Valenzelektronen (VE) ärmerer Komplex (16 oder 14 VE) erzeugt wird, der sich dann durch eine intramolekulare C—H—M-Bindung elektronisch stabilisieren kann. Häufig führen diese Wechselwirkungen infolge oxidativer Addition der C—H-Bindung an das Metall zu Organometallhydriden (C—M—H), was in der Regel bei intermolekularem Reaktionsablauf zu beobachten ist.

[\*] Prof. Dr. W. Siebert  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg