

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(η^1), side-on(η^2), kanten- und/oder flächenüberbrückend an das (die) Metallatom(e) koordiniert sein. Das vielfach noch vorhandene (p-p) π -Bindungssystem der Liganden ist zu Additionen und intra- oder intermolekularen Cycloadditionen befähigt. Einige der dabei gebildeten Polycyclen sind neuartige, mehrzähnige Ligandensysteme.

1. Einleitung

Anfang der sechziger Jahre wurden die Edelgasverbindungen, die N₂-Komplexe sowie isolierbare Verbindungen mit (p-p) π -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^[1] dieser Substanzklassen. Daß dieses Umdenken nicht leicht fällt, wird in der neuesten (vierten) Auflage des Lehrbuches von Cotton und Wilkinson^[2] augenfällig: Dort werden beim Vergleich von Stickstoff und Phosphor dem Stickstoff sehr starke, dem Phosphor dagegen instabile (p-p) π -Bindungen zugeschrieben. Seit mehreren Jahren kennt man bei Raumtemperatur stabile, niederkoordinierte Mehrfachbindungssysteme, die in Schema 1 am Beispiel des Phosphors exemplarisch vorgestellt werden.

$\begin{array}{c} \text{:P}\equiv \\ \end{array}$	R-C≡P	dreibindiger Phosphor der Koordinationszahl 1 ($\sigma^1, \lambda^3\text{-P}$)
A	R = CMe ₃ , Adamantyl, SiMe ₃ usw.	
$\begin{array}{c} \text{=P}' \\ \\ \text{P} \end{array}$	X=P-R	dreibindiger Phosphor der Koordinationszahl 2 ($\sigma^2, \lambda^3\text{-P}$)
B	X = R' ₂ C, C=O, C=NR' usw., R'E (E = N, P, As, Sb)	
$\begin{array}{c} \text{X} \\ \diagup \\ \text{-P} \\ \diagdown \\ \text{Y} \end{array}$	R-P=X	fünfbindiger Phosphor der Koordinationszahl 3 ($\sigma^3, \lambda^5\text{-P}$)
C	X = R' ₂ C, O, S, Se, R'N usw. Y = R' ₂ C, S, R'N usw.	

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^[3] 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.

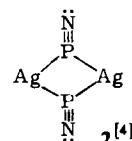
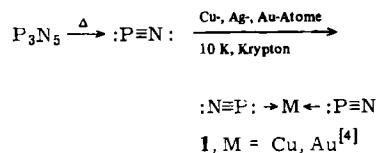
Ziel dieses Übersichtsbeitrags ist es, das komplexchemische Verhalten von Liganden des Typs A, B und C sowie von solchen Derivaten, die nur am Metallzentrum selbst erzeugt und stabilisiert werden können, im Zusammenhang darzustellen.

2. Mehrfachbindungssysteme mit der Koordinationszahl eins des Liganden

2.1. Terminale und verbrückende Koordination bei PN und E₂ (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



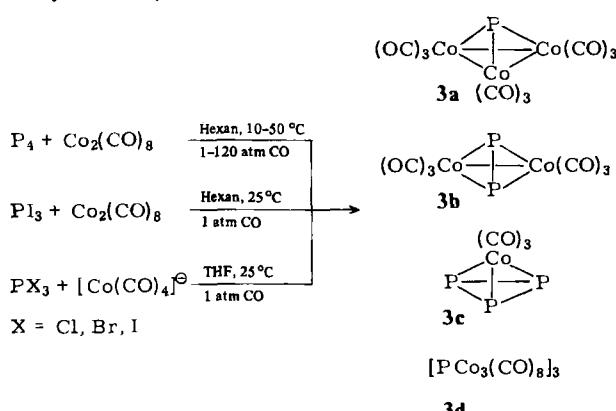
Struktur 1 mit terminaler P- und 2 mit μ -P-Koordination wurden aufgrund IR-spektroskopischer Befunde vorgeschlagen^[4].

2.1.2. 4e-Donor-Ligandentyp

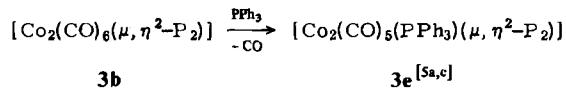
Diese am eingehendsten untersuchte μ, η^2 -Koordinationsvariante des P₂- und As₂-Moleküls kann nach vielen Syntheseverfahren realisiert werden.

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

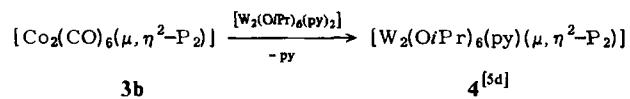
Zum Aufbau der ersten Metall-Phosphor-Tetrahedrane **3a-d** dienten $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ oder $[\text{Co}(\text{CO})_4]^\ominus$ bzw. P_4 oder PX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) als $(\text{OC})_3\text{Co}$ - bzw. P_x -Quelle^[5a,b] (THF = Tetrahydrofuran).



Der Strukturbeweis des Co_2P_2 -Tetrahedran-Gerüsts gelang röntgenographisch (vgl. Tabelle 1) bei **3e**^[5c], in welchem eine CO-Gruppe von **3b** gegen Ph_3P ausgetauscht ist.

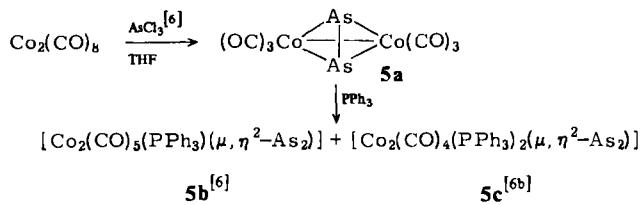


Setzt man $[\text{W}_2(\text{O}i\text{Pr})_6(\text{py})_2]$ mit **3b** um, dann wird dessen P_2 -Einheit bereits bei Raumtemperatur unter Pyridin-Eliminierung auf den Wolfram-Komplex übertragen^[5d].



Das bahnbrechende Experiment zur komplexchemischen Stabilisierung eines N_2 -Homologen geht auf das Jahr 1969 zurück. Aus $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und AsCl_3 im Überschuß

wurde **5a** synthetisiert, dessen Ph_3P -Derivate **5b** und **5c**^[6] röntgen-strukturanalytisch charakterisiert werden konnten (Tabelle 1).



Die Umwandlung von $[(\text{CO})_4\text{Fe}_3(\text{P}_4)]$ in den polymeren P_2 -Komplex $[(\text{CO})_3\text{Fe}(\text{P}_2)]_n$ ist sowohl photochemisch als auch thermisch möglich^[7].

Als weiteres 15e-Metall-Ligand-Fragment zum Aufbau von M_2E_2 -Clustern eignet sich $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{M}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$). So entstehen die As₂-Verbindungen **6a, b** sowohl bei der Cothermolyse von $(\text{AsC}_6\text{H}_5)_6$ und $[\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo}_2(\text{Mo}-\text{Mo})$ bzw. $[\text{CpW}(\text{CO})_3\text{H}]^{[8a]}$ als auch bei der Umsetzung eines dreikernigen μ_3 -As-Metallkomplexes mit Triphenylphos-

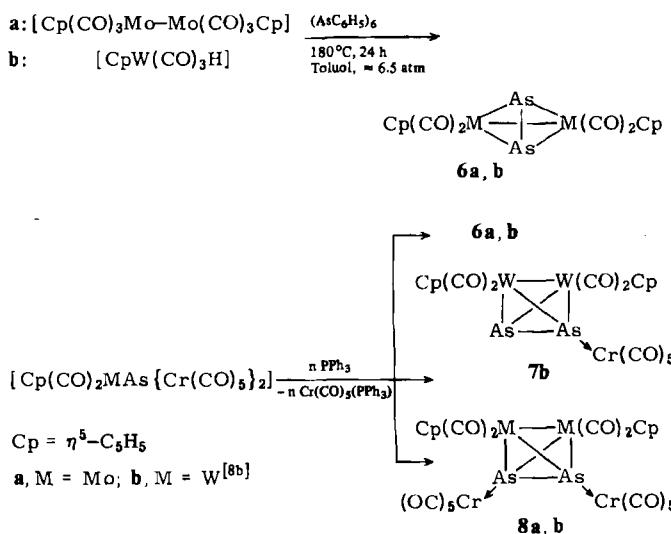


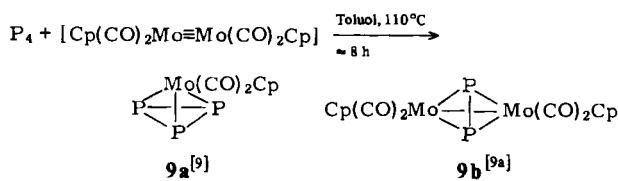
Tabelle 1. $^{31}\text{P}[^1\text{H}]$ -NMR-Daten (δ -Werte, J in Hz) und Metall-Metall- sowie Nichtmetall-Nichtmetall-Bindungslängen [\AA] von Komplexen mit M_2E_2 -Gerüst. $\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$, $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$. P_2 -Vergleichsabstand (Gasphase): 1.875 \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.
3e $[\text{Co}_2(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)\text{P}_2]$		2.574(3)	2.019(9)	[5c]
4 $[\text{W}_2(\text{O}i\text{Pr})_6(\text{py})_2]$		2.695(1)	2.154(4)	[5d]
9b $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2]$	- 42.9 (s)	3.022(1)	2.079(2)	[9a]
11a $[(\text{Et}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PEt}_2)\text{Ni}_2\text{P}_2]$ [a]	133.0 (q), $^2J(\text{PP})$ 33.0	2.908(3)	2.121(6)	[11]
17a $[\text{Co}_2(\text{CO})_5\text{P}_2\text{Cr}(\text{CO})_5]$	146.0 (s)	2.565(3)	2.060(5)	[16]
15 $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2 \text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-Br})_2]$	- 78.5 (s)	3.077(2)	2.093(8)	[15a]
16 $[(\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2)_2 \text{Re}_2(\text{CO})_6\text{Br}_2]$		3.034(2)	2.071(9)	[15a]
22 $[(\text{Cp}^*\text{Mo})_2\text{P}_6]$	- 315.6 (s)	2.647(1)	2.167(3)–2.175(3)	[18]
24 $[\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_2\text{P}_2\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_2]$	[b]	2.905(1)	2.063(5), 2.071(5)	[19]
5b $[\text{Co}_2(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)\text{As}_2]$		2.594(3)	2.273(3)	[6]
5c $[\text{Co}_2(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)_2\text{As}_2]$		2.576(3)	2.281(3)	[6b]
6a $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{As}_2]$ [a]		3.039(2)	2.311(3)	[8a, b]
6b $[\text{Cp}_2\text{W}_2(\text{CO})_4\text{As}_2]$ [a]		3.026(2)	2.326(5)	[8a]
10 $[\text{Cp}^*\text{Mn}_2(\text{CO})_4\text{As}_2]$		4.02	2.225(1)	[10]
20 $[(\text{CpMn}(\text{CO})_2)_4\text{As}_2]$			2.445(4)	[8b]
13a $[\text{W}_2(\text{CO})_6\text{I}(\mu\text{-I})\text{As}_2]$		3.069(7)	2.305(10)	[8b]
12a $[(\text{W}(\text{CO})_5)_3\text{As}_2]$			2.279(4)	[12a]
8a $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{As}_2\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_2]$		3.064(3)	2.310(3)	[8b]
19a $[\text{Co}_2(\text{CO})_5\{\text{P}(\text{OCH}_3)_3\}_2\text{As}_2\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$		2.59(2)	2.28(1)	[17]
25 $[(\text{CpMo})_2\text{As}_2]$			2.389(2)–2.762(3)	[20a]
12b $[(\text{W}(\text{CO})_5)_3\text{Sb}_2]$			2.663(3)	[12b]
12c $[(\text{W}(\text{CO})_5)_3\text{Bi}_2]$			2.818(3)	[12c]
13b $[(\mu\text{-BiCH}_3\text{W}(\text{CO})_5)_2\text{W}_2(\text{CO})_8\text{Bi}_2]$		3.142(3)	2.795(3)	[14]

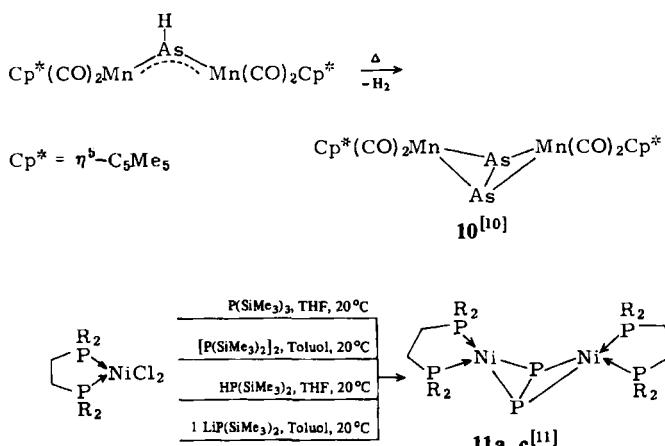
[a] Zwei unabhängige Moleküle in der Elementarzelle. [b] AA'XX'-Spinsystem.

phan; diese Reaktion zeigt mit der zusätzlichen Isolierung von 7 und 8 zugleich einen Weg zur weiteren Komplexbildung des As₂-Liganden auf^[8b].

Das zu **6a** analoge C₅Me₅-Derivat bildet sich unter anderem bei der Umsetzung von [(C₅Me₅)(CO)₂Mo]₂(Mo≡Mo) mit As₄S₄^[8c]. Aus dem Cp-Analogon und weißem Phosphor konnten die Molybdän-Phosphor-Tetrahedrane **9** synthetisiert werden^[9a].



Die „Butterfly“-Variante des M₂E₂-Gerüstes läßt sich dann realisieren, wenn man dafür sorgt, daß dem As₂- oder P₂-Liganden wie bei **10**^[10] und **11a-c**^[11] ein 16e- bzw. 14e-Elektronenteilchen als Komplexpartner M angeboten wird.



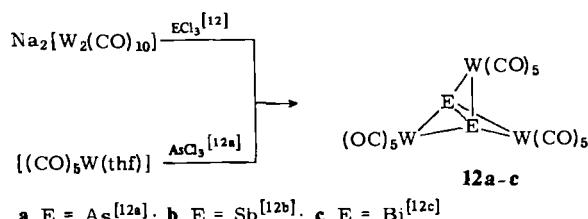
a, R = C₂H₅; b, R = C₆H₅; c, R = c-C₆H₁₁

Die Röntgen-Strukturanalyse (E–E- und M–M-Abstände, Tabelle 1) beweist für **10** und **11a** die „Butterfly“-, für **3e**^[5a,c], **4f**^[5d], **5b,c**^[6], **6a,b**^[8a,b] sowie für **9b**^[9a] die Tetrahedran-Struktur des M₂E₂-Gerüstes.

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**^[12].

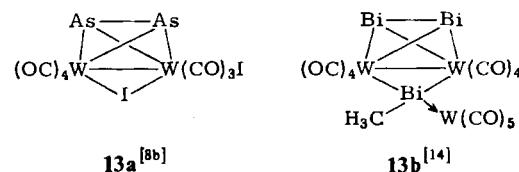
EHT-Rechnungen^[12a] (vgl. dazu auch die Untersuchungen über π-gebundene N₂-Komplexe^[13]) an (L_nW)₃As₂



a, E = As^[12a]; b, E = Sb^[12b]; c, E = Bi^[12c]

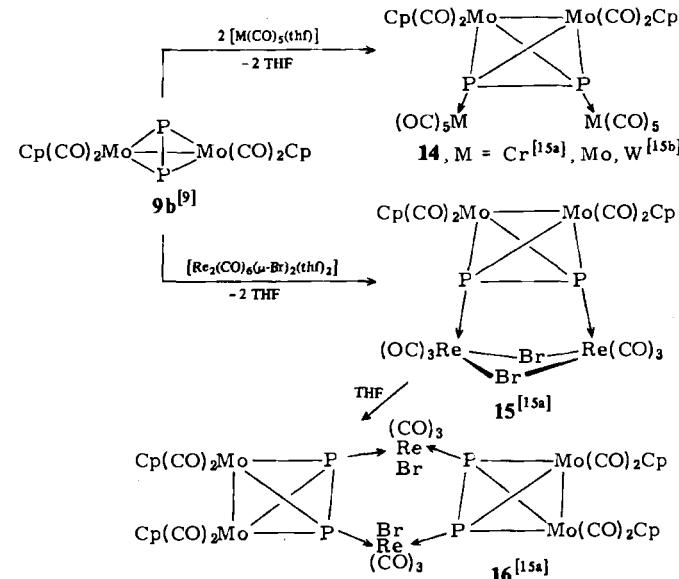
Modellverbindungen zeigen, daß eine starke π-Acceptorfähigkeit des As₂-Moleküls einen wesentlichen Teil des Zusammenhalts mit dem Metall-Ligand-Fragment bedingt. Bei **12** werden alle sechs Bindungselektronen des axialen E₂-Liganden an der koordinativen Bindung beteiligt. Die E–E-Bindungslängen (Tabelle 1) weisen auf eine Bindungsordnung > 1 hin^[12].

Aus **12a** und Iod^[8b] bzw. [(Me₃Si)₂CHBiCl₂] und Na₂[W(CO)₅]^[14] bilden sich die E₂M₂-Cluster **13a** bzw. **13b** mit zusätzlichem Brücken-Iod- bzw. -Bismut-Liganden sowie **13c**.

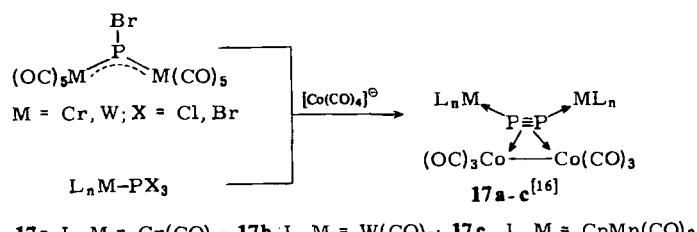


2.1.4. 8e-Donor-Ligandentyp

Beim Phosphor kennt man Komplexe, bei denen die nichtbindenden Elektronenpaare des P₂M₂-Tetrahedran-Gerüstes sowohl zur terminalen (Komplexe **14**^[15], **17**^[16]) als auch zur verbrückenden (Komplexe **15**, **16**^[15a]) Koordination mit weiteren Übergangsmetall-Fragmenten herangezogen werden können.

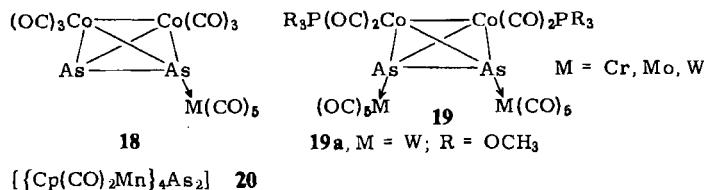


Während die Molybdän-Cluster **14**–**16**^[15] direkt aus der Mo₂P₂-Vorstufe **9b**^[9a] erhältlich sind, werden die Cobalt-Cluster **17**^[16] in der Koordinationssphäre der Übergangsmetalle erzeugt.



17a, L_nM = Cr(CO)₅; **17b**, L_nM = W(CO)₅; **17c**, L_nM = CpMn(CO)₂

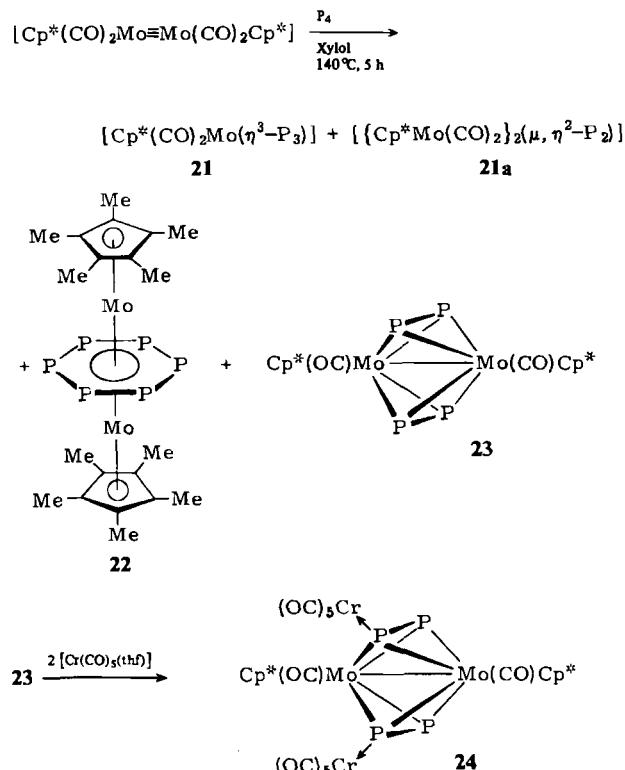
Die schwächer ausgeprägten Donor-Eigenschaften von $[\text{Co}_2(\text{CO})_6\text{As}_2]$ veranschaulicht der Vergleich der Komplexe 17 und 18 (vgl. dazu 7b und 8a, die auch direkt aus 6b bzw. 6a und $[\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{thf})]$ herstellbar sind^[8b]). Im Gegensatz zu 17^[16] erreicht man bei 18^[17] nur die sehr instabile Monokoordination (6e-Donor-Ligandentyp wie bei 7b) der As_2 -Einheit. Erhöht man durch Einführung von R_3P -Liganden die Basizität des As_2Co_2 -Tetrahedrals, dann bilden sich die deutlich stabileren Komplexe 19^[17].



Die As–As-Einfachbindungsänge von 2.445 Å sowie die planare Umgebung an den As-Atomen bei 20^[8b, 10] sprechen für das Vorliegen eines Äs–Äs-8e-Donor-Liganden.

2.1.5. Komplexe mit mehr als einer E_2 -Einheit

Ersetzt man in $[\text{CpMo}(\text{CO})_2]_2(\text{Mo}\equiv\text{Mo})$ die Cp- durch Cp^* -Liganden und läßt das Edukt mit P_4 reagieren, dann bilden sich neben 21 und 21a der Tripeldecker-Sandwichkomplex 22 sowie 23^[18], 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^[19].



Die Röntgen-Strukturanalyse weist 22 als zentrosymmetrisches Molekül aus (Abb. 1), dessen 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}P , Tabelle 1) findet man für die CH_3 -Gruppen ein durch den Anisotropiekegel des P_6 -Ringes (Ringstromeffekt) deutlich hochfeldverschobenes Septett bei $\delta=0.47$ (Standardbereich des C_5Me_5 -Signals: $\delta \approx 2$) mit $^4J(\text{PH})=0.45$ Hz.

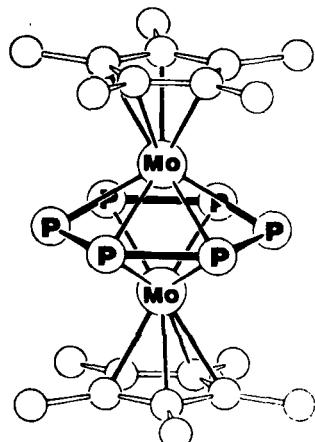


Abb. 1. Molekülstruktur von 22 im Kristall [18].

Der Komplex 23 kann mit P_4 zu 22 umgesetzt werden^[19]. Beim Aufbau des Hexaphosphabenzol-Liganden P_6 , den man sich seinerseits formal aus drei P_2 -Einheiten zusammengesetzt denken kann (vgl. dazu das isovalenz-elektronische 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 M_2E_2 -Gerüstes durch zusätzliche Komplexierung nur unwesentlich verändert werden (Tabelle 1). Zieht man Abbildung 2 und 3 zum Vergleich für 23 heran, dann lassen die Abstände $\text{P}1 \dots \text{P}4$ und $\text{P}1 \dots \text{P}3$ ^[19] sowie die Orientierung des Molekülteils $\text{Cp}^*_{\text{centr}}\text{MoMoCp}^*_{\text{centr}}$ ($[\text{Cp}^*_{\text{centr}}, \text{MoMo}]=160.8$ und 161.1° , Diederwinkel = 1.3°) erkennen, daß bei einer möglicherweise ebenfalls trapezförmigen Anordnung der P_4 -Einheit in 23 der weitere Einbau einer P_2 -Einheit unter CO-Eliminierung zur Bildung des P_6 -„Mitteldecks“ von 22 führen könnte.

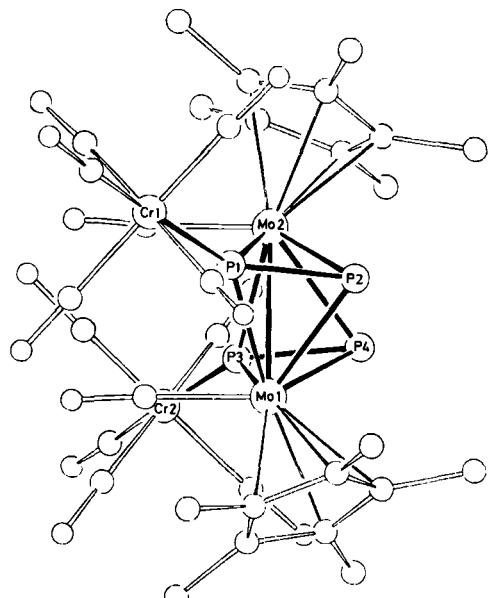


Abb. 2. Molekülstruktur von 24 im Kristall [19].

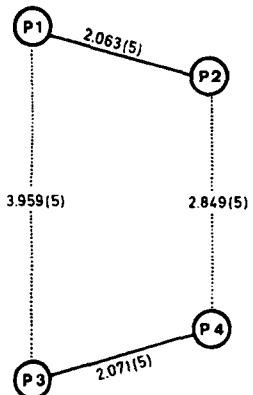
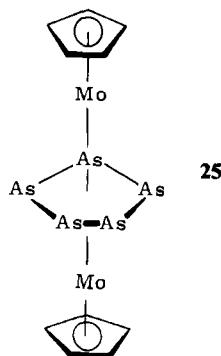


Abb. 3. Planare (P_2)₂-Einheit von **24** mit PP-Abständen [Å].

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 As₅-Ring aus μ,η^2 -As₃- und



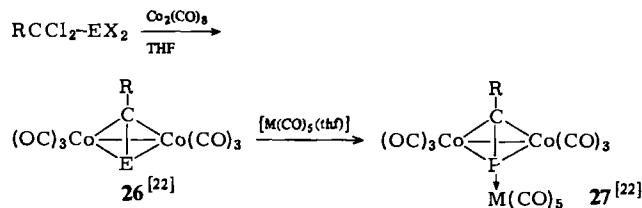
μ,η^2 -As₂-Fragmenten zusammengesetzt vorstellen kann^[20a] (vgl. dazu den μ,η^3 -As₃-Koordinationstyp bei der Spezies $[(triphos)Co(As_3)Co(triphos)](BPh_4)_2$ ^[20b], triphos = MeC(CH₂PPh₂)₃).

Nach den bisher bekannten $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Daten weisen Komplexe mit dem Gerüst $[M_2P_2\{M'(CO)_5\}_2]$ 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^[15a,b]; **17a**, M = Co, M' = Cr: 146; **17b**, M' = W: 44^[16]). Beim Übergang vom 4e- zum 8e-Donor-E₂-Ligandentyp (z. B. **3e/17a**; **9b/15**, **16**; **5b,c/19a**; **6a/8a**) ändern sich die E–E-Abstände nur geringfügig. Der Vergleich der E₂M₂-„Butterfly“-Komplexe **10**^[10] und **11a**^[11] mit den „normalen“ As₂- bzw. P₂-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 Parallelie im C–C-Abstand der isovalenzelektronischen μ,η^2 -C₂H₂-Komplexe^[14]. Durch Komplexierung des P₂-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

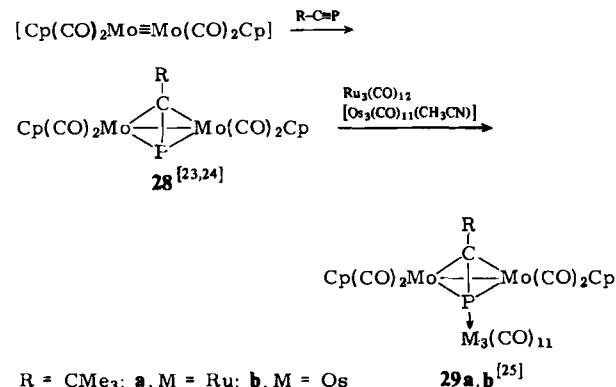
Ligand der Wahl ist beim Phosphor das bei Raumtemperatur stabile $Me_3C-C\equiv P$ ^[21a] (vgl. dazu Adamantyl-C≡P sowie weitere Beispiele^[21b]). Sterisch weniger anspruchs-

volle Liganden R–C≡P können, R–C≡As-Liganden müssen in der Koordinationssphäre eines Übergangsmetall es erzeugt werden. Beispiele sind Komplexe vom Typ **26** und **27**^[22].



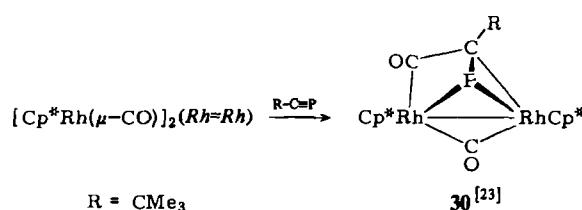
X = Cl, Br; E = P, As; R = H(As), CH₃, C₆H₅, SiMe₃; M = Cr, Mo, W

2,2-Dimethylpropylidinphosphoran $Me_3C-C\equiv P$ addiert sich an die Mo=Mo-Bindung wie ein Acetylen-Derivat zu Komplexen vom Typ **28**^[23,24] mit metallorganischem Tetrahedran-Gerüst. Seine weitere Umsetzung mit dreikernigen Carbonylmetallverbindungen ermöglicht den Aufbau der Metallpolyeder **29**^[25].



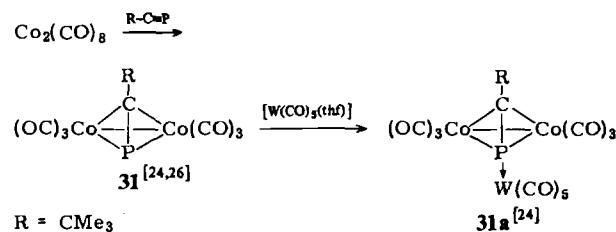
R = CMe₃; **a**, M = Ru; **b**, M = Os **29a,b**^[25]

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



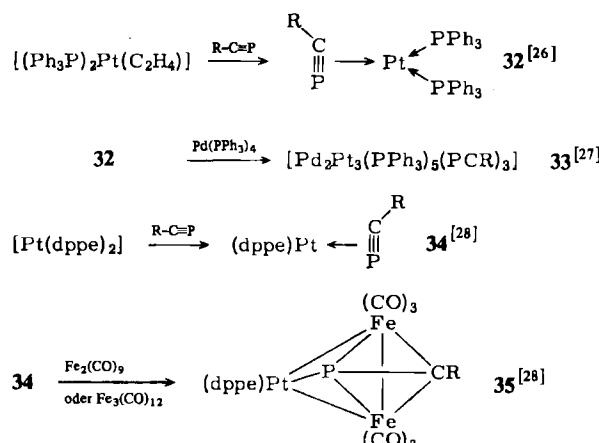
R = CMe₃

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**^[24].



R = CMe₃

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 C_2H_4^- - bzw. dppe -Eliminierung die Pt-Komplexe **32**^[26] und **34**^[28] mit klassischer side-on-Koordination des Phospha-alkin-Liganden (2e-Donor). Beide Verbindungen eignen sich zu Cluster-Aufbau-Reaktionen.



Beim Übergang von **28** zu **29b** beobachtet man eine extreme Hochfeldverschiebung des ³¹P-NMR-Signals (Tabelle 2). Deutliche Unterschiede in der chemischen Verschiebung sowie der ¹J(PtP)-Kopplung weisen **32** und **34** für den $\text{R-C}\equiv\text{P}$ -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**^[25] wird einer typischen Einfachbindung zugeschrieben; die weiteren Abstände liegen im PC-Doppelbindungsbereich.

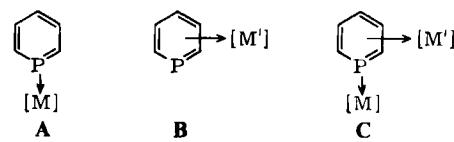
He(I)-PE-spektroskopische Untersuchungen^[29] bei $\text{R-C}\equiv\text{P}$ ($\text{R}=\text{CMe}_3$, Ph) ergeben beim Vergleich mit Ni-tril-Analoga eine stärkere π -n-Niveau-Aufspaltung (Tren-

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 $\text{R-C}\equiv\text{P}$ -Liganden angesehen wird. Komplexe des Typs $\text{R-C}\equiv\text{P}:\rightarrow\text{M}$ sind bisher noch nicht realisiert worden.

3. Mehrfachbindungssysteme mit der Koordinationszahl zwei des Liganden

3.1. Phosphinine (λ^3 -Phosphorine)

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



3.1.1. 2e-Donor-Ligandentyp (σ -Komplexe)

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

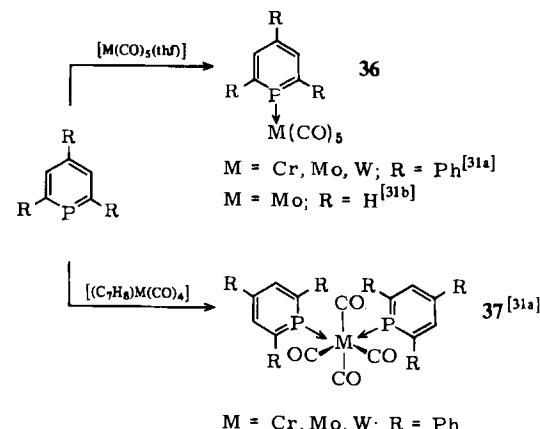
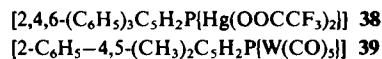


Tabelle 2. ³¹P{¹H}-NMR-Daten (δ -Werte, J in Hz) und Metall-Metall- sowie Phosphor-Kohlenstoff-Bindungslängen [Å] von Phospha-alkin-Komplexen. $\text{R}=\text{CMe}_3$, $\text{Cp}=\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$. PC-Vergleichsabstand (Gasphase) in $\text{Me}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{P}$ 1.536(2) Å (H.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

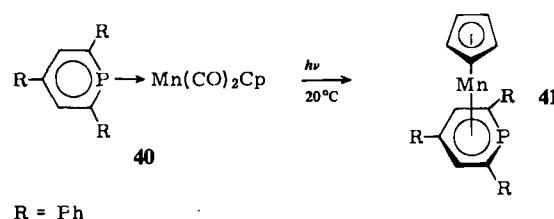
Verbindung	³¹ P{ ¹ H}	M–M	P–C	Lit.
28 $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\text{PCR})]$	– 42.5 (s)	3.014(0)	1.719(3)	[23]
29b $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\text{PCR})[\text{Os}_3(\text{CO})_{11}]$	– 287.4 (s)	2.860(1), 2.892(1) (Os–Os)	1.86(1)	[25]
31a $[\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{PCR})[\text{W}(\text{CO})_5]]$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

[a] Nicht angegeben.

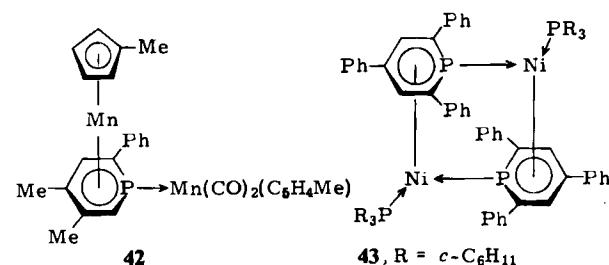
Das Reaktionsverhalten der Phosphinin- σ -Komplexe ist noch wenig erforscht. Bei der Synthese von λ^5 -Phosphininen durch oxidative Addition von Nucleophilen an λ^3 -Phosphinine konnte der Komplex **38** spektroskopisch als Zwischenstufe nachgewiesen werden^[31c]. Die Umsetzung von 2,4,6-Triphenylphosphinin \rightarrow AuCl mit Natriummethanolat in Gegenwart von Methanol soll zu einem Au₃-Cluster führen^[32].



Der Komplex **39** reagiert mit 2,3-Dimethylbutadien in 1,6-Position als Dienophil, mit *N*-Phenylmaleinsäureimid, Dimethylacetylenedicarboxylat und Cyclopentadien dagegen als Dien in 1,4-Position^[31j].

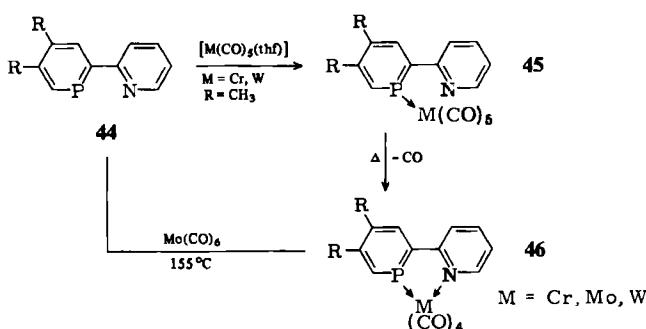


Die photochemische CO-Eliminierung beim σ -Phosphinin-Komplex **40** führt zu einem η^1 - η^6 -Koordinationswechsel (Sandwich-Komplex)^[31g, 39]. Beim Übergang von **40** zum röntgenstrukturanalytisch charakterisierten **41** (Typ B) findet eine drastische Hochfeldverschiebung des ³¹P-NMR-Signals von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

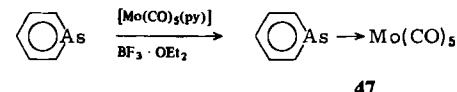


Ein weiteres interessantes Beispiel des Koordinations- typs C ist **43** (denkbar wäre auch eine 16- oder 18-Elektronenkonfiguration am Nickel mit Koordination eines En- oder Dien-Teils des Phosphabenzol-Liganden)^[31h].

Bemerkenswerte Ligandeneigenschaften^[33] versprechen die ersten Untersuchungen bei **44**, dem Phosphor-Analogon eines 2,2'-Bipyridyl-Derivates.



Von den σ -Komplexen der λ^3 -Arsinine ist bisher nur **47** synthetisiert worden^[34].

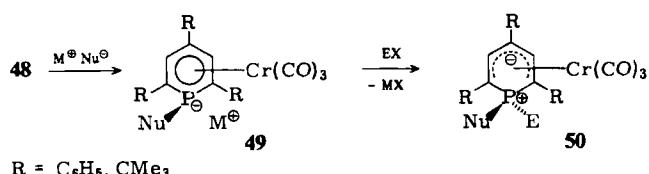


3.1.2. 6e-Donor-Ligandentyp (π -Komplexe)

Zur Realisierung des η^6 -Koordinationsstyps **48** (vgl. B) verwendet man M(CO)₆ oder L₃M(CO)₃ (L = CH₃CN, py) als Übergangsmetall-Edukt.

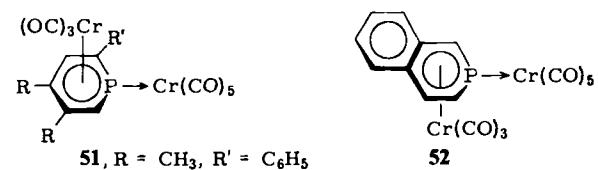
E	M	R	Lit.
P	Cr, Mo	Ph	[35a, b]
P	Cr	CMe ₃	[35c]
As	Mo	z. B. H(2), Ph(4), H(6)	[36]
As, Sb	Mo	H	[34]

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- λ^5 -phosphor-ylid-Komplexe **50** dargestellt werden^[35c].

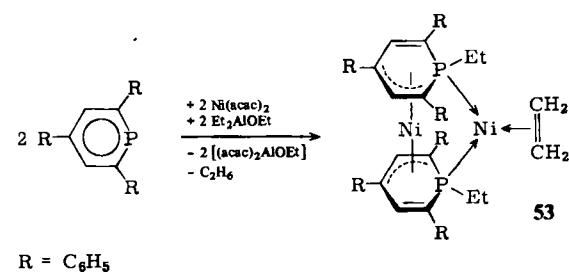


3.1.3. 8e-Donor-Ligandentyp (σ, π -Komplexe)

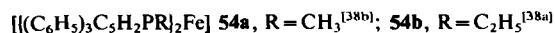
Sowohl σ - als auch π -Koordination ist möglich, wenn man sterisch geeignete λ^3 -Phosphinine mit z. B. Cr(CO)₆ zu **51** und **52** (siehe auch **42**, **43** sowie^[31g] **53**) umsetzt^[37] (vgl. C).



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



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



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

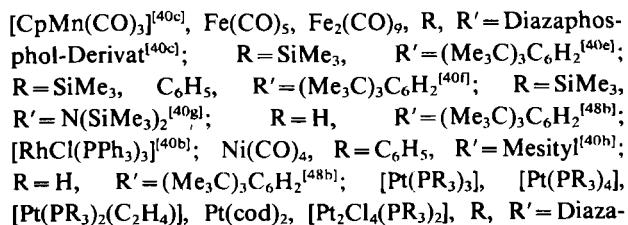


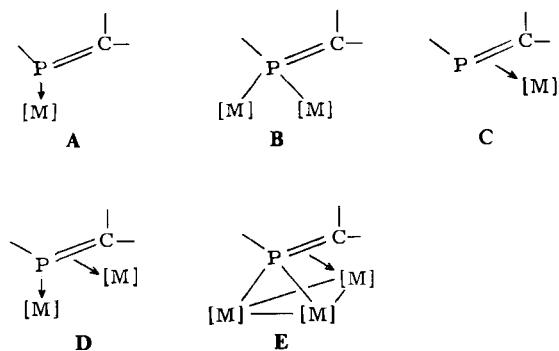
Tabelle 3. $^{31}\text{P}^{(1)\text{H}}$ -NMR-Daten und Phosphor-Kohlenstoff-Bindungslängen [\AA] von Komplexen mit Phosphinin-Liganden. $\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$.

Verbindung	δ	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$	$\Delta\delta$ [a]	P-C	Lit.
<i>2e-Donor-Ligand</i>					
36a $[\text{2,4,6-(C}_6\text{H}_5)_3\text{C}_5\text{H}_2\text{P} \text{Cr}(\text{CO})_5]$		+ 197.8 (s)		+ 19.6	1.73(1), 1.73(1)
36b $[\text{C}_5\text{H}_5\text{P} \text{Mo}(\text{CO})_5]$					1.717(8), 1.695(8)
46a $[\text{4,5-(CH}_3)_2\text{-2-(2-pyridyl)-C}_5\text{H}_2\text{P} \text{Cr}(\text{CO})_4]$		+ 247.7 (s)		+ 62.8	1.707(5), 1.709(4)
<i>Se-Donor-Ligand</i>					
53 $[(\text{2,4,6-(C}_6\text{H}_5)_3\text{C}_5\text{H}_2\text{P(Et)}_2)_2\text{Ni}_2(\text{C}_2\text{H}_4)]$ [b]		+ 0.7 (s)			1.805(3)-1.816(3)
<i>6e-Donor-Ligand</i>					
48a $[\text{2,4,6-(C}_6\text{H}_5)_3\text{C}_5\text{H}_2\text{P} \text{Cr}(\text{CO})_5]$		+ 4.3 (s)		- 173.9	1.762(12), 1.742(12)
41 $[\text{2,4,6-(C}_6\text{H}_5)_3\text{C}_5\text{H}_2\text{P} \text{MnCp}]$		- 50.0 (s)		- 228.0	[35a, b] [39]

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

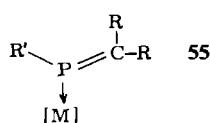
3.2. Phospha-alkene

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)^[40].



Zur Herstellung von 55 zieht man die in der Übergangs-metallchemie gängigen Ausgangsmaterialien heran, z.B. $M(CO)_6$, $[M(CO)_5(thf)]$, $M = Cr$, Mo , W , $R = C_6H_5$, $R' = Mesityl^{[40a,b]}$, R , $R' =$ Diazaphosphol-Derivat^[40c,d].

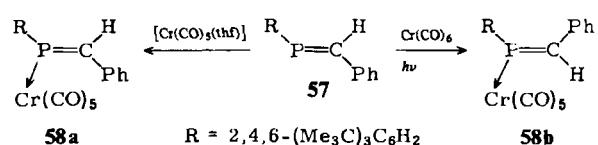
phosphol-Derivat^[40i]; R = C₆H₅, R' = Mesityl^[40j,41]; [ClAu(CO)], [Me₂AuCl]₂, R, R' = Diazaphosphol-Derivat^[40k] (cod = 1,5-Cyclooctadien).

Für **56** findet man ein temperaturabhängiges Gleichgewicht zwischen side-on- und end-on-Koordination^[41]

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

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

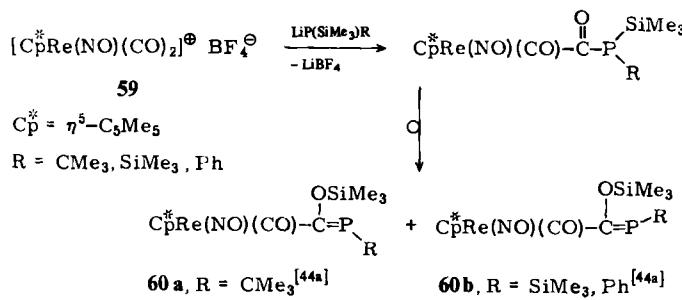
57 wird thermisch unter Konfigurationserhaltung in **58a**, photochemisch in dessen Z-Isomer **58b** übergeführt^[43]



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

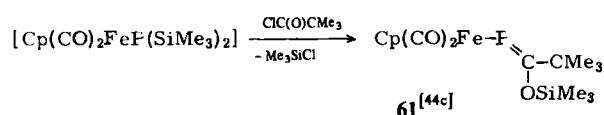
So erhält man aus dem kationischen Komplex **59** und monosilylierten Lithiumphosphiden bei tiefer Temperatur

zunächst Phosphinocarbonyl-Komplexe (^{31}P -NMR-Nachweis), die sich bei Temperaturerhöhung unter 1,3-Wanderung der Me_3Si -Gruppe in die Phospha-alkenyl-Komplexe **60** umlagern^[44a].

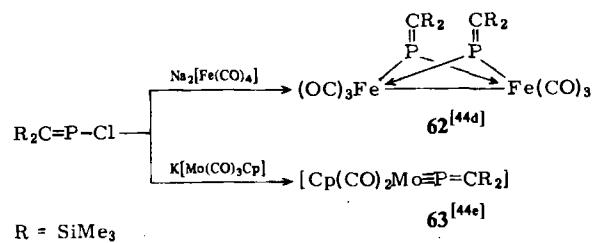


Statt des *Z*-Isomers **60a** entsteht das *E*-Isomer **60a'** (Tabelle 4), wenn der $\eta^5-\text{C}_5\text{Me}_5$ - durch den $\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5$ -Liganden ausgetauscht wird^[44b].

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^[44c].

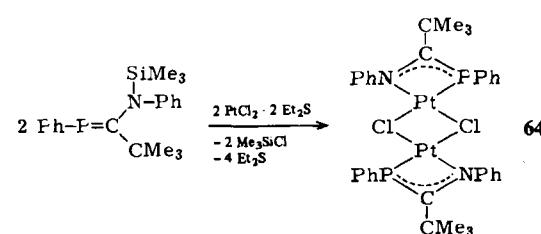


Einen weiteren Weg in die Klasse der $\text{L}_n\text{MP}=\text{CR}_2$ -Komplexe eröffnen Metathesereaktionen mit der Verbindung $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C=PCl}$ ^[44d, e].

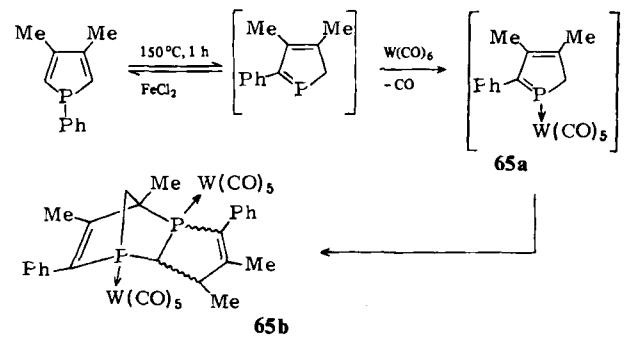


Die 18e-Regel fordert für **61**^[44c] einen 1e-, für den linearen Phospha-vinyldien-Komplex **63**^[44e] einen 3e-Donor-Liganden, dessen verbrückende Variante bei **62**^[44d] realisiert wurde (Tabelle 4).

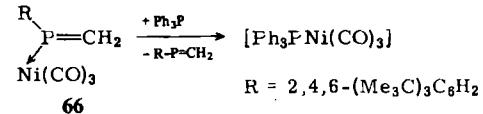
Die allylartige Koordination eines ambidenten Phospha-amidin-Anions wird für **64** vorgeschlagen^[45].



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^[46].

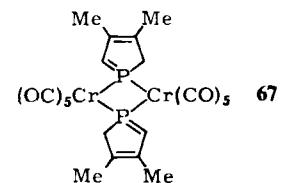


Triphenylphosphan verdrängt bei **66** dessen Phospha-alken-Liganden^[48b].



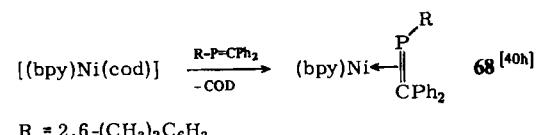
3.2.2. Verbrückende P-Koordination

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^[47] (vgl. dazu auch Komplex **62**^[44d]).

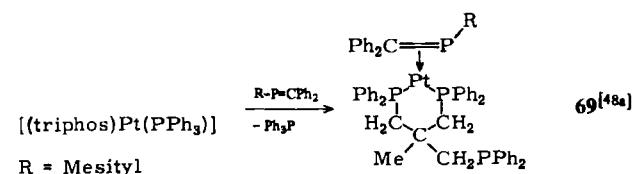


3.2.3. η^2 -Koordination (side-on-Koordination)

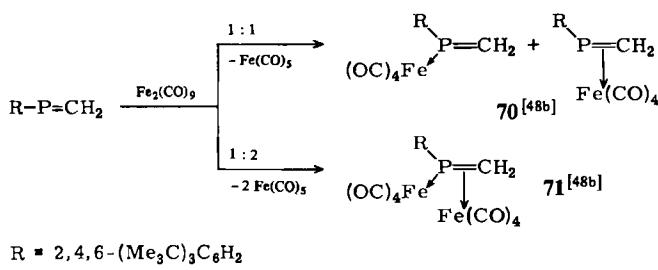
Die η^2 -Koordination der $\text{P=C-}\pi$ -Bindung (vgl. **C**) kann sowohl durch Umsetzung eines isolierten Phospha-alkens mit geeigneten Übergangsmetall-Edukten als auch durch Aufbau am Metallzentrum verifiziert werden.



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



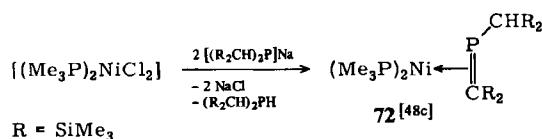
Je nach Stöchiometrie bilden sich bei der Reaktion von $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ mit dem stabilen Methylen(2,4,6-*tri-tert*-butylphenyl)phosphan entweder das nicht trennbare, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch nachgewiesene Isomerengemisch **70** oder das röntgenographisch (Tabelle 4)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



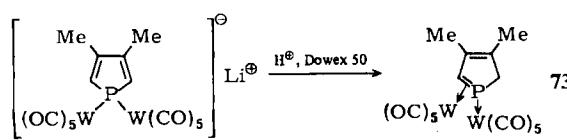
$R = 2,4,6-(Me_3C)_3C_6H_2$

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

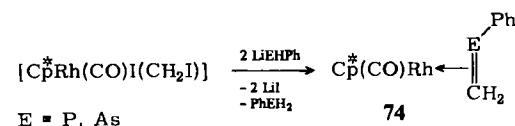
Einen überraschenden Einstieg in die η^2 -Koordinationschemie der Phospha-alkene ermöglichte die Umsetzung von $[(Me_3P)_2NiCl_2]$ mit einem hochsubstituierten Phosphid-Ion, die unter anderem zum Nickelkomplex 72 (Tabelle 4) führte^[48c].



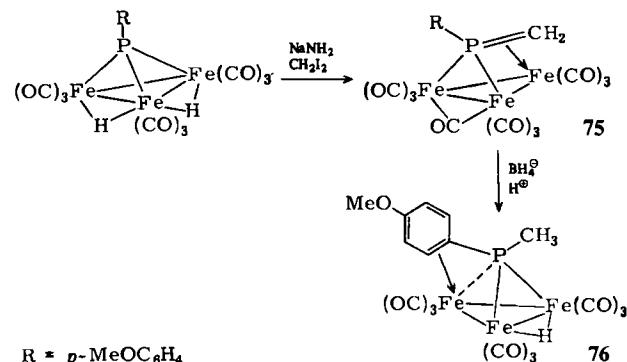
Der 4e-Donor-Ligandentyp wie bei 71 wurde bei 73 (Tabelle 4) entdeckt^[47].



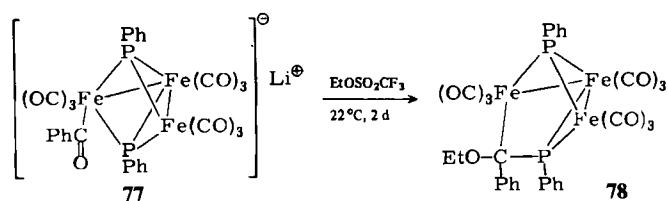
Das in freier Form unbekannte $Ph-E=CH_2$ ($E=P, As$) konnte in der Koordinationssphäre von Rhodium erzeugt und durch η^2 -Koordination stabilisiert werden^[48d].



Clusterstabilisiertes $R-P=CH_2$ überbrückt bei 75 (Tabelle 4) die Fläche eines Fe-Dreiecks als μ_3,η^2 -Ligand; es kann zum μ_3,η^2 -Phosphinoliganden $RPCH_3$ 76 reduziert werden^[49]. 75 ist ein Beispiel für Typ E.



Die Kupplung eines Phosphandiyl- und eines Carben-Liganden zu koordiniertem μ -PhP=C(OEt)Ph wird bei der komplex ablaufenden Umsetzung von 77 zu 78 (Tabelle 4) beobachtet^[50].

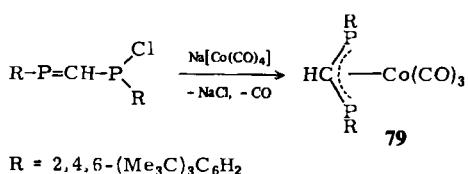


Das erste Phosphor-Analogon 79 (Tabelle 4) eines (η^3 -Allyl)tricarbonylcobalt-Komplexes entsteht aus einem Chlorphosphino-substituierten Methylenphosphan^[51].

Tabelle 4. $^{31}P[1H]$ -NMR-Daten (δ -Werte, J in Hz) und einige Kristallstrukturdaten von Komplexen mit acyclischen und cyclischen Phospha-alken(yl)-Liganden. $Cp=\eta^5-C_5H_5$, $Cp^*=\eta^5-C_5Me_5$, PC-Vergleichsabstand in MesitylP=CPh₂ 1.692(3) Å [42d].

Verbindung	$^{31}P[1H]$	CPC [°] (andere Winkel)	P=C [Å]	Lit.
Terminale P-Koordination				
55a $[Ph_2C=P(\text{mesityl})\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}]$	237.3 (s)	109.8(2)	1.679(4)	[40a]
55b <i>cis</i> - $[(Ph_2C=P(\text{mesityl}))_2\{\text{Pt}(\text{Cl}_2)(\text{PEt}_3)\}]$	149.0 (s), $^1J(\text{PtP=C})$ 4294	112.5(5)	1.660(9)	[40j]
56 $[\text{Ph}_2C=P(\text{mesityl})]\{\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\}$	[41]	108.5(5)	1.65(1)	[41a]
55c $[(Me_3Si)_2\text{C}=\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5(\text{CMe}_3))_2]\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}$	285.5 (s)	[a]	1.670(4)	[40e, f]
55d $[(Me_3Si)_2\text{C}=\text{P}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}]$	311.4 (s)	(115.2(8) (CPN))	1.657(5)	[40g]
Metall-C-Substitution				
60a $[\text{Cp}^*\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{Me}_3\text{SiO})\text{C}=\text{PCMe}_3]$	271.7 (s)	[a]	1.662(12)	[44a]
60a' $[\text{Cp}\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{Me}_3\text{SiO})\text{C}=\text{PCMe}_3]$	250.1 (s)	109.1(2)	1.689(4)	[44b]
Metall-P-Substitution				
61 $[\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{P}=\text{C}(\text{OSiMe}_3)(\text{CMe}_3)]$	215.2 (s)	(113.8(2) (FePC))	1.701(4)	[44c]
62 $[(\text{OC})_2\text{Fe}(\mu-\text{P}=\text{CR}_2)_2]$ R = SiMe ₃ [b]	452.6 (s)	(142.5(1) (FePC))	1.650(4)	[44d]
63 $[\text{CpMo}(\text{CO})_2\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2]$ [c]	497.0 (s)	(178.3(2) (MoPC))	1.649(4)	[44e]
η^2-Koordination				
68 $[(2,6\text{-dimethylphenyl})\text{P}=\text{CPh}_2]\{\text{Ni}(\text{bpy})\}$	-16.1 (s)	102.6 (3)	1.832(6)	[40h]
71 $[(2,4,6-(\text{Me}_3)_2\text{C}_6\text{H}_2\text{P}=\text{CH}_2)_2]\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}_2$	6.5 (s)	102.5 (3)	1.737(6)	[48b]
72 $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHP}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2]\{\text{Ni}(\text{PMe}_3)_2\}$	23.4 [d]	110.3(4)	1.773(8)	[48c]
73 $[(\text{H}_2\text{C}(\text{Me})\text{C}=\text{Me})\text{C}=\text{P}](\text{W}(\text{CO})_5)_2$	-31.9 (s)	93.2(8)	1.78(1)	[47]
75 $[p\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{P}=\text{CH}_2]\{\text{Fe}_3(\text{CO})_9\}$	[a]	[a]	1.76(1)	[49]
78 $[(\text{PhP}=\text{CPh}(\text{OEt}))(\mu_3\text{-PPPh})]\{\text{Fe}_3(\text{CO})_9\}$	163.7 (d), 142.7 (d), $^2J(\text{PP})$ 28/23 [e]	[a]	1.800(6)	[50]
79 $[(\text{RPCPh})(\text{Co}(\text{CO})_3)]$ $R = 2,4,6-(\text{Me}_3)_2\text{C}_6\text{H}_2$	34.4 (d), $^2J(\text{PH})$ 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 μ -P=(C).



Eine besonders starke Tieffeldverschiebung des $^{31}P(^1H)$ -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^2 -Koordination bewirkt dagegen eine starke Hochfeldverschiebung (z. B. ^[41]). 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^2 -Koordination beobachtet man eine Abstandsverlängerung bis auf 1.823(6) Å (68) (Tabelle 4).

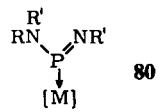
3.3. Iminophosphane

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

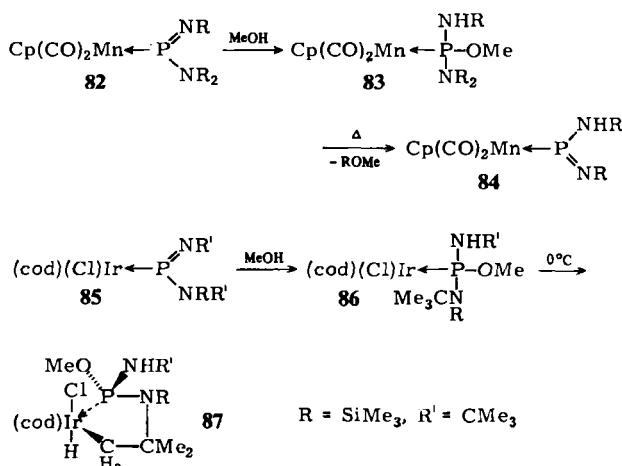
η^1 -P-Koordination: Die terminale Koordination 80 ist bevorzugt; sie wurde für acyclische Liganden an den Metallen Cr^[52a,54], Mn^[52b], Ir^[52c], Ni^[56] und Pt^[52a–g] realisiert. Die kristallstrukturanalytisch charakterisierten Verbindungen dieses Typs sind in Tabelle 5 zusammengestellt. N- und/oder P-Koordination wird bei Di- und Triazaphosphol-Komplexen von Au^[40k], Pd^[53], Pt^[40i,53] und Cr, W^[40c] 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^[52d] und erfolgreich auf 82 und 85 übertragen.

trans- [$\{P(=NR')(NRR')\}_2PtCl_2$] 81

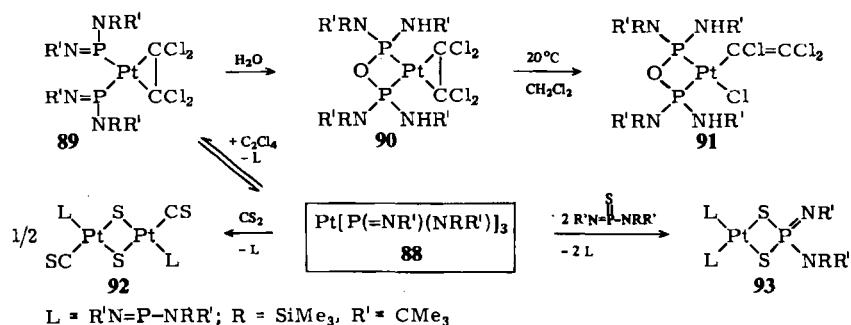


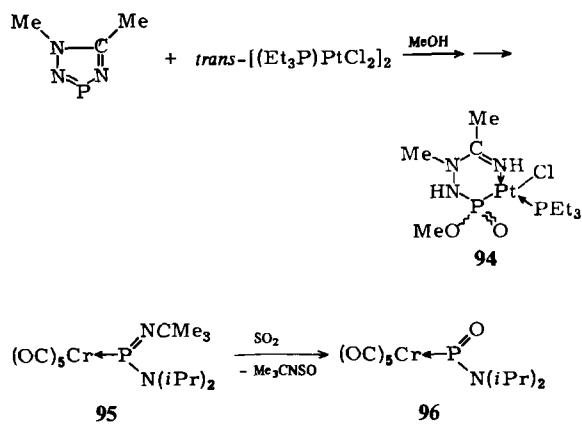
Während 83 bei 60°C unter Me_3SiOMe -Eliminierung 84 mit dem in freier Form nicht stabilen Liganden ergibt^[52b] (vgl. dazu auch ^[52a] sowie 80b, Tabelle 5), beobachtet man bei 86 bereits bei 0°C diastereoselektive intramolekulare oxidative C–H-Addition einer *tert*-Butylmethylgruppe unter Bildung des röntgenstrukturanalytisch charakterisierten Iridium(III)-Heterocyclus 87^[52c].

Zusätzlich zu den bei $Pt(PPh_3)_3$ bestens bekannten Umsetzungen mit Alkenen und Alkinen fand man beim analogen Phosphazen-Komplex 88 einige interessante Ligandenreaktionen^[52g].

Sorgt man dafür, daß – wie bei 89 – die Phosphazen-Liganden räumlich nahe benachbart sind, dann wird ein Wassermoleköl in der Weise addiert, daß der Platin-Vierring-Komplex 90 mit einem P–O–P-Chelatliganden entsteht. 90 lagert sich in CH_2Cl_2 innerhalb einiger Stunden quantitativ in den durch Röntgen-Strukturanalyse charakterisierten Vinylkomplex 91 um^[52g]. Eine Spaltung von CS_2 in CS und S beobachtet man bei der Umsetzung von 88 mit CS_2 zu 92^[52g]. Komplex 93 bildet sich aus 88 formal dadurch, daß Platin(0) zu Platin(1) oxidiert und ein Moleköl des Doppelylids durch Schwefelübertragung von der Oxidationsstufe fünf nach drei (σ^2 -Phosphazen) reduziert wird^[52g]. Es sei auch auf 94 verwiesen, das in einer Mehrstuifenreaktion entsteht^[53].

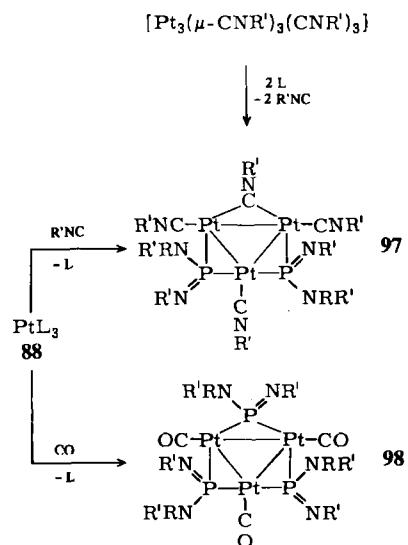
Die komplexchemische Stabilisierung eines Amino-oxophosphans gelingt durch Umsetzung von 95 mit SO_2 zu 96^[54].





μ -P-Koordination: Die kantenüberbrückende μ -P-Koordination des Phosphazens-Liganden lässt sich bei den Platin-Dreikernclustern **97** und **98** verwirklichen^[52f, 55].

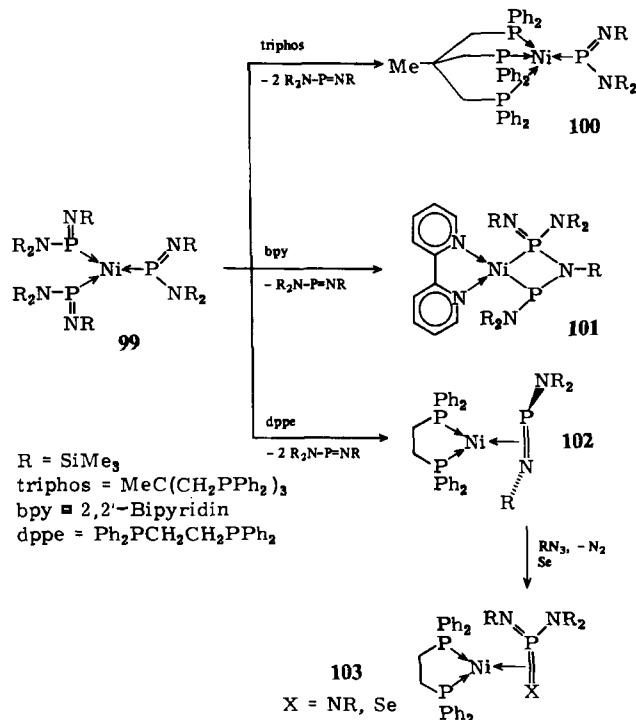
Bei **97** und **98** wird bei Raumtemperatur in Lösung ein intramolekularer 1,3-Platzwechsel der Me_3Si -Gruppen R beobachtet. ^1H -, ^{13}C { ^1H }-, ^{31}P { ^1H }- und ^{195}Pt { ^1H }-NMR- sowie Röntgen-Struktur-Studien (Tabelle 5) sichern die Zusammensetzung^[52f, 55].



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

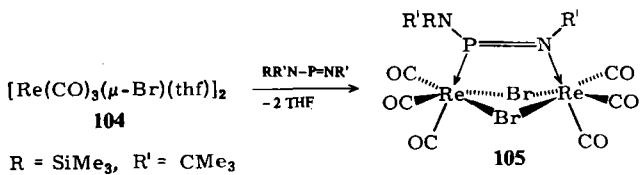
η^2 -Koordination: Der aus $\text{Ni}(\text{cod})_2$ und $\text{R}_2\text{N}-\text{P}=\text{NR}$, $\text{R}=\text{SiMe}_3$, herstellbare Komplex **99** ist ein vielseitiger Synthesebaustein^[56].

Während bei der Umsetzung von **99** mit einem tripod-Liganden zu **100** die η^1 -P-Koordination des Phosphazens erhalten bleibt, wird das Phosphazens in Gegenwart von 2,2'-Bipyridin in das Nickelaazadiphosphhetidin **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 η^1 - η^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. Me_3SiN_3 oder Selen führt zu **103**, $\text{X}=\text{NSiMe}_3$ bzw. Se, mit side-on-koordiniertem $\text{P}=\text{X}$ -Teil eines $\sigma^3\lambda^5$ -Phosphazens^[56].

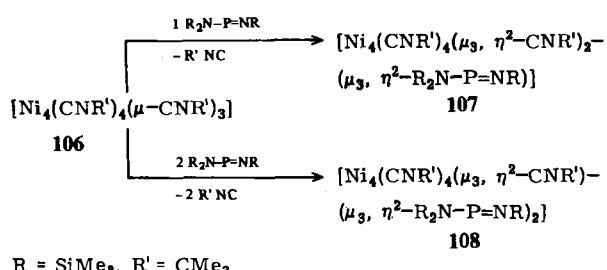


3.3.2. 4e-Donor-Ligandentyp

μ, η^1, η^1 -N=P-Koordination: Dieser Koordinationstyp (vgl. F) wird durch den Rhenium-Zweikernkomplex **105** repräsentiert^[57]. 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 $\text{trans} \rightarrow \text{cis}$ -Isomerisierung^[57].

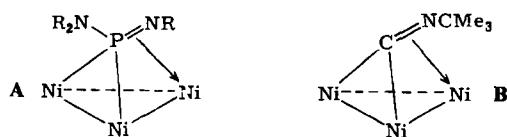


μ_3, η^2 -N=P-Koordination: Verdrängt man bei **106** verbrückende Isocyanid- durch Amino(imino)phosphan-Liganden, dann bilden sich die Ni₄-Cluster **107** und **108**^[58].

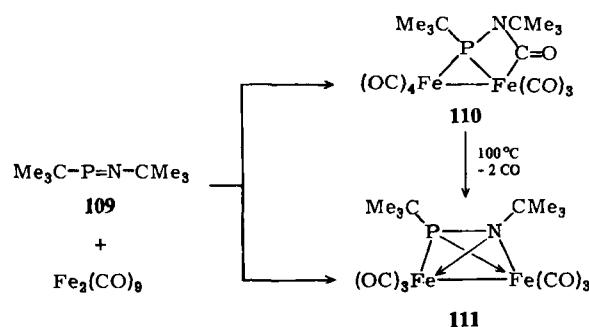


Die Kristallstrukturanalyse (Tabelle 5) zeigt, daß bei der gestauchten trigonalen Ni₄-Pyramide von **108** drei Dreiecksflächen durch zwei μ_3, η^2 -R₂N-P=NR- und einem

$\mu_3\eta^2$ -C≡N-CMe₃-Liganden wie in A bzw. B überbrückt sind (R = SiMe₃).



3.3.3. 6e-Donor-Ligandentyp



Die Umsetzung von 109 mit Fe₂(CO)₉ führt zu 110 und 111^[59]. 110 entsteht möglicherweise aus [(OC)₈Fe₂| μ -P(=NCMe₃)CMe₃] durch nucleophilen, intramolekularen Angriff des Iminostickstoffatoms an einem CO-Liganden. Laut Röntgen-Strukturanalyse (Tabelle 5) hat 111 (vgl. G) die für diesen Koordinationstyp zufordernde PN-Einfachbindungsänge^[59] (siehe dagegen PP beim isoelektronischen 125, Tabelle 6^[67a]).

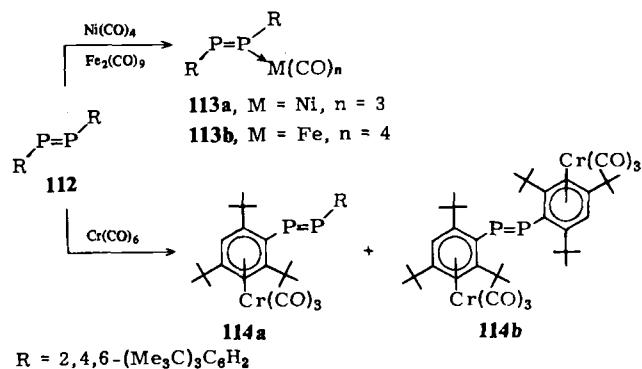
Auch bei Iminophosphan-Liganden sind die ³¹P{¹H}-NMR-Daten ein hilfreiches Zuordnungskriterium für den jeweiligen Koordinationstyp. So beobachtet man beim Übergang von der terminalen P- oder NP- zur P=N-side-on-Koordination eine signifikante Hochfeldverschiebung. Parallel dazu wird die P=N-Bindung wie 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^[60] war der Weg für die Synthese weiterer, durch sterisch anspruchsvolle Liganden stabilisierte Diphosphene (Literaturüberblick bei^[30,p1]) aufgezeigt.

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



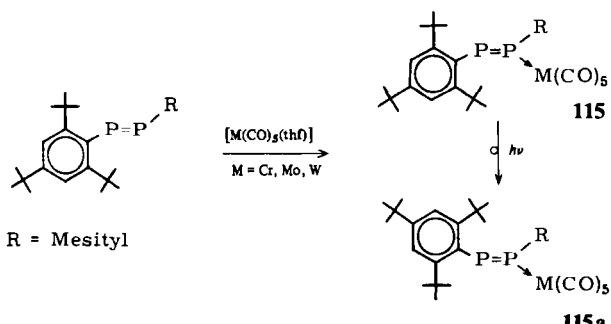
Ersetzt man bei 112 eine Tri(tert-butyl)phenyl- durch eine sterisch weniger aufwendige Mesityl-Gruppe, dann lässt sich am Komplex die E→Z-Photoisomerisierung 115→115a realisieren^[62a].

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. ³¹P{¹H}-NMR-Daten (δ -Werte, J in Hz) und einige Kristallstrukturdaten von Komplexen mit acyclischen und cyclischen Iminophosphan-Liganden. (Me₃Si)₂N-P=NSiMe₃; NPN 108.4(1)^o, P-N 1.674(1), P=N 1.545(2) Å; (Me₃Si)(Me₃C)N-P=NCMe₃; NPN 104.9(2)^o, P-N 1.658(4), P=N 1.544(4) Å (S. Pohl, Chem. Ber. 112 (1979) 3159).

Verbindung	³¹ P{ ¹ H}	NPN [^o]	P-N [Å]	P=N [Å]	Lit.
η^1-P-Koordination					
80a [((Me ₃ Si) ₂ N(Me ₃ CN=)P][Cr(CO) ₅]]	[a]		119.6(2)	1.671(4)	1.519(4) [52a]
80b [(Me ₃ C)HN(Me ₃ SiN=)P][Cr(CO) ₅]]	[a]		112.3(2)	1.640(4)	1.505(4) [52a]
80c [NN(Me)C(Me)C(H)PCr(CO) ₅] [b]	237.8 (s)			1.637(7)	[40c]
80d/88 [(Me ₃ Si)(Me ₃ C)N(Me ₃ CN=)P]Pt [c]	276.8 (s), ¹ J(PtP) 5379	103.7	1.68	1.556	[52e]
80e [NN(Me)C(Me)NPPt(PPh ₃) ₃]	234.4 (q), ¹ J(PtP) 3580	96.5(7)	1.63(1)	1.64(1)	[40f]
μ-P-Koordination					
97 [Pt ₃ [μ -P(=NCMe ₃)N(CMe ₃)(SiMe ₃) ₂ (μ -CNCMe ₃)(CNCMe ₃)] [c]	286.7, ¹ J(PtP) 1417, 1752	96.6	1.678	1.545	[52f, 55]
98 [Pt ₃ [μ -P(=NCMe ₃)N(CMe ₃)(SiMe ₃) ₃ (CO) ₃] [c]	237.3, ¹ J(PtP) ± 1345	101.9	1.674	1.555	[55]
μ, η^1, η^1-N=P-Koordination					
105 [(Re ₂ (CO) ₆ (μ -Br) _{2]P(=NCMe₃)N(CMe₃)(SiMe₃)]}	303.4 (s)		122.6(9)	1.66(2)	1.56(2) [57]
η^2-Koordination					
102 [(dppe)NiP(=NSiMe ₃)N(SiMe ₃) ₂]	65.8 [d]		109.1(1)	1.737(2)	1.646(2) [56]
μ, η^2-N=P-Koordination					
108 [Ni ₄ (CNCMe ₃) ₄ (μ_3 , η^2 -CNCMe ₃) ₂ (μ_3 , η^2 -R ₂ N=P=NR) ₂] R = SiMe ₃ [c]	170.6 (d), 173.8 (d), ² J(PP) 40.6	106.0	1.720	1.603	[58]
μ, η^2-N=P-Koordination					
111 [(OC) ₆ Fe ₂ PN(CMe ₃) ₂] [e]	81.0 (s)			1.687(7)	[59]

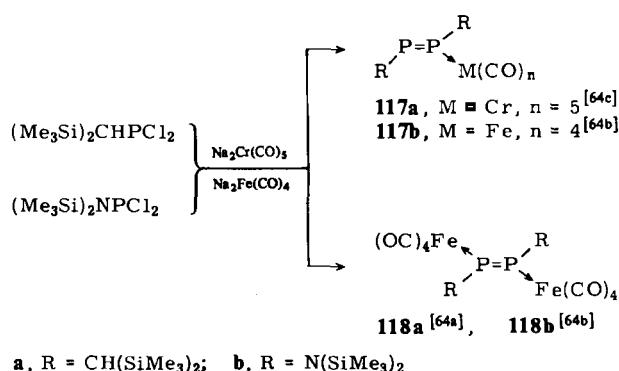
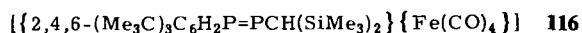
[a] Nicht angegeben. [b] NPC: 95.2(4)^o; PC: 1.729(10) Å. [c] Winkel und Bindungslängen: Mittelwerte. [d] ABC-Spinsystem. [e] NPC: 130.4(4)^o.



die Rotationsbarriere sowohl sterisch als auch elektronisch erniedrigt werden^[62a] (vgl. dazu auch ^[42f-i]).

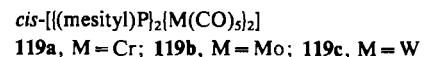
Fenske-Hall-MO-Rechnungen^[62b] an $[\text{H}_2\text{P}_2\text{Cr}(\text{CO})_5]$ (Koordinationstyp 113, 115, 117) zeigen, daß die end-on-Koordination nicht durch eine reine σ -Donor-Bindung beschrieben werden kann, sondern daß delokalisierte σ - und π -Wechselwirkungen eine wichtige Rolle spielen.

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



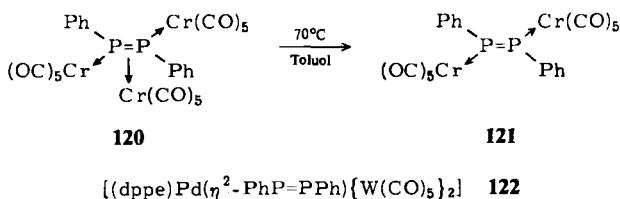
Bei der Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHPCl}_2$ mit $\text{Na}_2[\text{M}_2(\text{CO})_{10}]$, M=Cr, W, entstehen nach anfänglicher Bildung tieffarbiger Phosphandiyyl-Komplexe isolierbare Verbindungen des Typs 118a, in denen $\text{Fe}(\text{CO})_4$ durch $\text{Cr}(\text{CO})_5$ oder $\text{W}(\text{CO})_5$ ersetzt ist. Diese Verbindungen ergeben beim Erwärmen auf 60°C (Toluol) 117a bzw. dessen Wolfram-Analogon 117a' ^[65b]. Röntgenographisch charakterisiert (Tabelle 6) wurde das Molybdän-Analogon 117a' ^[65b].

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



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

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

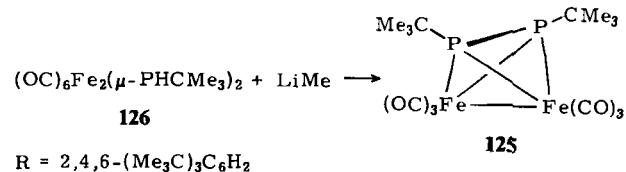
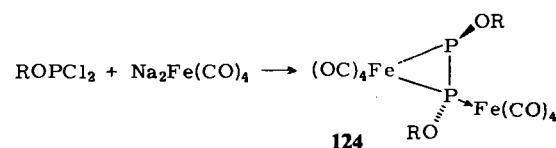


$\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$ und $[(\text{OC})_5\text{Cr}(\text{PPhCl}_2)]^{[65]}$ vergleichbare Pd-Komplex 122^[66d] läßt sich glatt aus der η^2 -Vorstufe und $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{thf})]$ aufbauen. Die klassische side-on-Koordination wie in 123 repräsentiert den am längsten bekannten Koordinationstyp der Diphosphene. Die Diphosphene-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	($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) ₂	H	[66a]
b	Pt	(PPh_3) ₂	C ₆ F ₅	[66b]
c	Ni	(PEt_3) ₂	SiMe ₃	[66c]
d	Pd	dppe	C ₆ H ₅	[66d]
e	Ni	[a]	C ₆ H ₅	[66e]

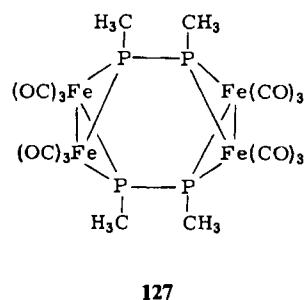
[a] 3,4-Bis(diphenylphosphino)-1-methyl-2,5-bis(trimethylsiloxy)pyrrol.

Die Thermolyse von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{MoH}_2]$ und $\text{P}_4^{[66a]}$ bzw. $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3$ und $(\text{PC}_6\text{F}_5)_4^{[66b]}$ ergibt 123a bzw. 123b. Auf dem gleichen Weg sind auch Pd- sowie As-Analoga von 123b erhältlich. $[\text{PdCl}_2(\text{dppe})]$ reagiert mit $\text{Li}_2(\text{PhP}-\text{PPh})$ zu 123d; die Verbindungen mit M=Pt, L_n=dppe, (PPh_3)₂ sind ebenfalls bekannt^[66d]. $[(\text{Et}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2]$ bildet mit $\text{LiP}(\text{SiMe}_3)_2$ unter anderem den Komplex 123c; analog sind die Me₃P- und nBu₃P-Verbindungen hergestellt worden^[66c] (vgl. dazu auch ^[11]). Ausgehend vom NiCl₂-Komplex von 2,3-Bis(diphenylphosphino)-N-methylmaleinimid und $\text{PhE}(\text{SiMe}_3)_2$, E=P, As, erhält man 123e sowie dessen Arsen-Analogon 134d^[66e].

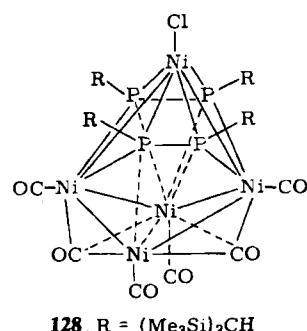


Die 4e- sowie 6e-Donor-Koordinationsvariante 124^[64c] bzw. 125^[67a] eines Diphosphene-Liganden läßt sich am Metallzentrum aufbauen. Ersetzt man bei 126 die CMe₃- durch Me-Gruppe, dann bildet sich nicht das Methyl-

Derivat von **125**, sondern **127**, ein Ferra-phospha-Analogon von Octabisvalen, dessen P-P-Bindungslänge von 2.226(4) Å gegen das Vorliegen von Diphosphen-Einheiten spricht^[67b].

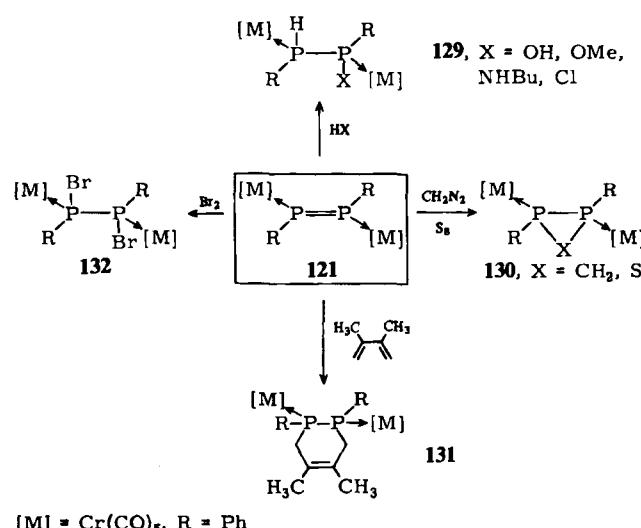


RPPR-Liganden als Bausteine eines Ni₅-Clusters findet man bei **128**, das aus (Me₃Si)₂CHPCl₂ und Na₂[Ni₆(CO)₁₂] herstellbar ist^[68].



Temperaturabhängige ³¹P/[¹H]-NMR-Studien an den Systemen RP=PR/Ag[SO₃CF₃] bzw. [Et₃PAu][PF₆] geben Hinweise auf die Bildung der kationischen Komplexe [R(Ag)P=P(Ag)R]²⁺, [RP=P(Ag)R]⁺ und [RP=P(Au-PEt₃)R]⁰, R = 2,4,6-(Me₃C)₃C₆H₂^[69].

Die bei **121** durchgeführten Additions- und Cycloadditionsreaktionen^[70] beleuchten eindrucksvoll das vielseitige Reaktionsverhalten von Diphosphen-Liganden.

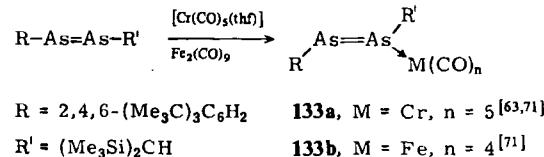


Während **129** und **130** stereoselektiv gebildet werden, liegt **132** als Gemisch aus Racemat und *meso*-Form vor. Die [4+2]-Cycloaddition von **121** mit Cyclopentadien verläuft analog zur Bildung von **131** (jeweils ein Isomer). **129**,

X = OH, NHBu, **130**, X = CH₂, und **131** wurden zusätzlich durch Röntgen-Strukturanalyse charakterisiert^[70].

3.4.2. Diarsene (R-As=As-R) und Distibene (R-Sb=Sb-R)

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-Koordinationstyp **133**^[63, 71].



Die η^2 -Koordination wie in **134** und **135** lässt sich in der Koordinationssphäre eines Übergangsmetalls aufbauen.

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

[a] Siehe **123e**.

	135	M	M'	E	L _n	Lit.
a	Cr	Cr	As	(CO) ₅	[74a]	
b	Cr	Cr	As	(CO) ₅ [P(OMe) ₃] 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]	

[a] Me₃CSb=SbCMe₃ statt PhE=EPh.

134a, b bzw. **134d** werden in Analogie zu den Diphosphen-Derivaten **123b** bzw. **123e** dargestellt. Die Metathesereaktion von Na₂[Fe(CO)₄] mit C₆H₅AsCl₂^[72] bzw. (Me₃Si)₂CHSbCl₂^[73] führt zu **134c** bzw. **134e**; die Reaktion von C₆H₅AsCl₂ und Na₂[Cr₂(CO)₁₀] oder von [(OC)₅Cr(AsPhLi₂)] mit [(Cl₂PhAs)Cr(CO)₅]^[74a] bzw. von C₆H₅SbCl₂ und Na₂[W₂(CO)₁₀]^[75] ergibt **135a** bzw. **135e**, das seinerseits mit Phosphanen unter Bildung von Addukten des Stibandiyl-Komplexes [PhSb|W(CO)₅]₂ reagiert^[75b]. Setzt man Me₃CSbCl₂ mit Na₂[Cr₂(CO)₁₀] in CH₂Cl₂ um, dann erhält man neben dem Stibandiyl-Komplex [Me₃CSb|Cr(CO)₅]₂ den röntgenstrukturanalytisch belegten (Tabelle 6) Distiben-Komplex **135f**^[75b]. Edukt für die Synthese von **135b-d** ist [(OC)₅CrAs(Ph)(H)]₂, das, umgesetzt mit Pd/C/2L oder Pt/C/L, unter H₂-Eliminierung und wahrscheinlicher Bildung der Zwischenstufe **136** in die Produkte übergeführt wird^[74b].

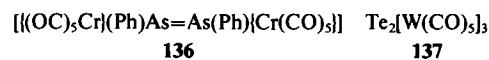
Beim Übergang von der terminalen zur η^2 -Koordination zeigen die Kristallstrukturdaten (Tabelle 6) in den meisten Fällen (z. B. **113b/124** sowie **133a/135a**) die zu erwartende PP- bzw. AsAs-Abstandsverlängerung in Richtung Einfachbindung. Eine Ausnahme bildet **125**^[67a], dessen kurzer PP-Bindung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

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

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

[a] AB-Spinsystem.

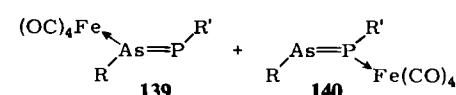
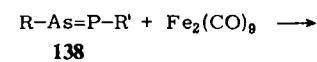
Die $\eta^1\text{-P}$ - bzw. $\eta^1\text{-As}$ -Koordination bei 113b sowie 133a vergrößert in beiden Fällen gegenüber den ebenfalls *trans*-konfigurierten freien Liganden (Abstände: Tabelle 6) den P=P- bzw. As=As-Abstand um ca. 0.02 \AA .



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

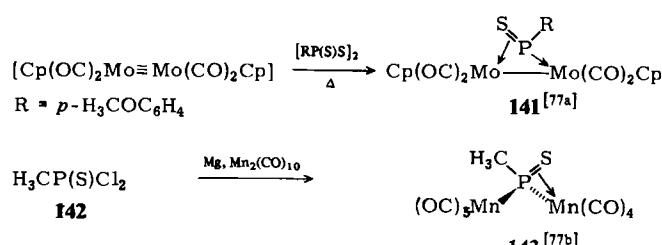
3.4.3. Phosphaarsaethene ($R-P=As-R'$)

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



3.4.4. Thioxophosphane ($R-P=S$)

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



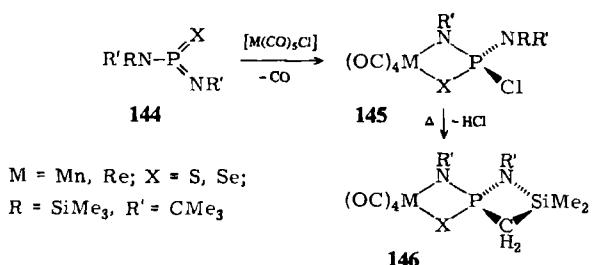
In beiden Fällen (141 und 143) ist der R-P=S-Ligand side-on an ein Metallatom gebunden; die PS-Bindungslängen (141: 2.022(1) \AA ^[77a], 143: 2.033(2) \AA ^[77b]) sind nahezu gleich. Das nichtbindende P-Elektronenpaar des RPS-Liganden ist bei 141 formal als 2e-Donor zu einem Mo-Atom, bei 143 als jeweils 1e-Donor zu beiden Mn-Atomen aufzufassen. Setzt man in einem Vergleichsexperiment 142 mit $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^+$ 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^[77b].

Die terminale P-Koordination eines Amino(oxo)phosphans ist durch das Beispiel von 96 kristallstrukturanalytisch bewiesen^[54].

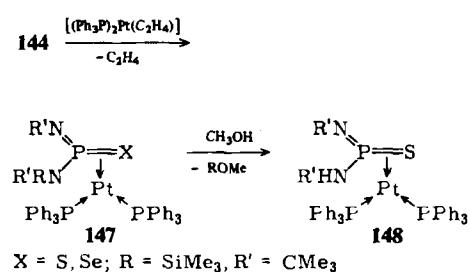
4. Mehrfachbindungssysteme mit der Koordinationszahl drei des Liganden

4.1. Amino(imino)thioxo- oder -selenoxophosphorane

Das isolierbare Ligandensystem **144**, eine fünfbindige 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^[78]. **146** entsteht auch direkt aus z.B. $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}]$ und **144**^[78].



Die η^2 -Koordination der P=S- oder P=Se-Einheit von **144** gelingt bei den Platinkomplexen **147**^[79].



Durch Methanolysen der Si-N-Bindung von **147** entsteht **148**, in dem das in freier Form unbekannte Amineo(imino)thioxophosphoran $\text{Me}_3\text{CNH}-\text{P}(\text{S})=\text{NCMe}_3$ am Metallzentrum stabilisiert ist^[79]. 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^[79].

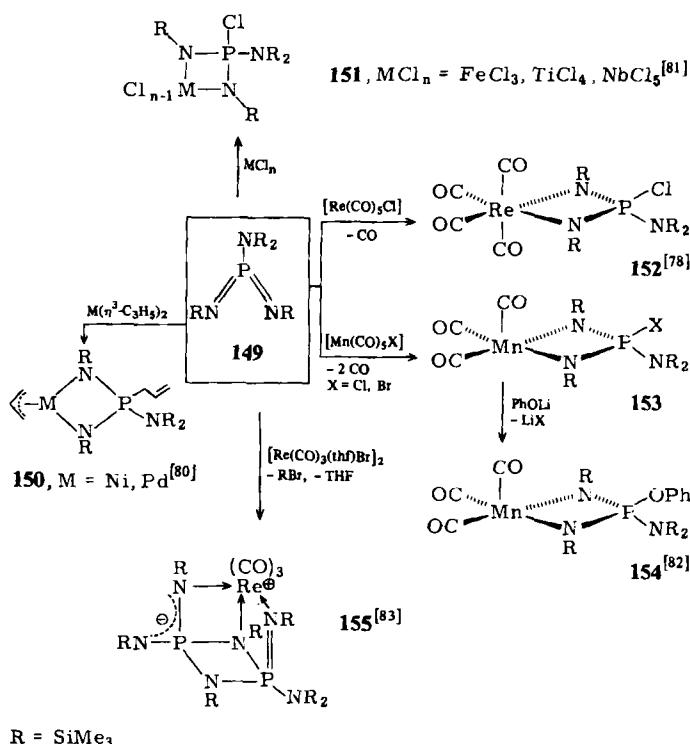
Der Koordinationstyp **147** kann bei Nickel (siehe Verbindung **103**) am Metallzentrum durch Oxidation eines $\eta^2\text{-R}_2\text{N}-\text{P}=\text{NR}$ -Liganden aufgebaut werden^[56].

4.2. Aminobis(imino)phosphorane

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

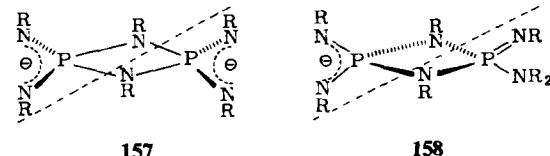
Die Umsetzung von **149** mit Bis(η^3 -allyl)nickel oder -palladium führt über eine Allylumlagerung zum Vierringgerüst **150**^[80]. Bei der Addition von Übergangsmetall-halogeniden^[81] oder -carbonylhalogeniden^[78,82] entstehen die Chelatkomplexe **151**–**153**. Bemerkenswert ist dabei die Bildung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

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

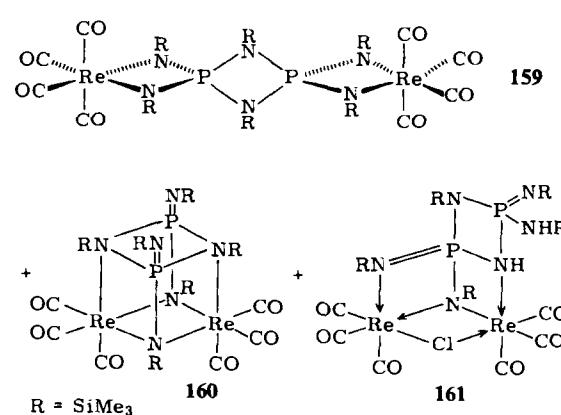
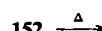


sich selbst oder mit **149** in einer [2 + 2]-Cycloaddition die mehrzähnigen Komplexliganden **157** bzw. **158** ergeben könnte. Diese Liganden eignen sich ihrerseits – wie **155** und die Beispiele **159**–**161** zeigen – als Synthesebausteine für Ein- und Zweikern-Rheniumkomplexe.

$[\text{P}(\text{NR})_3]^{\ominus}$ **156**, R = SiMe₃

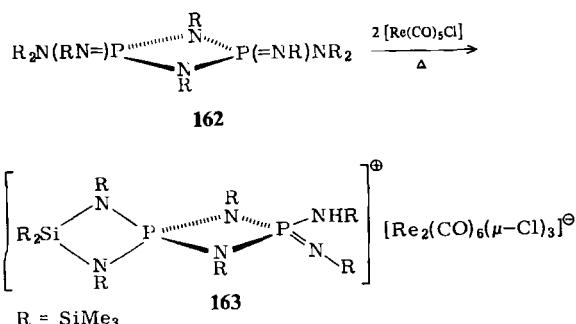


Im Tricyclus **155** fungiert das Anion **158** als 6e-Donor-Ligand, und in **159** und **160** wirkt das Dianion **157** als 8e- bzw. 12e-Donor-Ligand gegenüber Re⁺. Edukt für den Aufbau des vielzähligen Ligandensystems **157** ist der Chelatkomplex **152**, dessen Thermolyse zu den polycyclischen Phosphor-Stickstoff-Rheniumverbindungen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

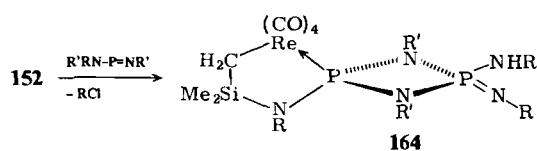


In der zentrosymmetrischen Dispiro-Verbindung **159** (einem durch Koordination stabilisierten Derivat eines dimeren Metaphosphat-Ions) sind die beiden PN_2Re -Vierringe an der $\text{N}\cdots\text{N}$ -Achse schwach geknickt^[84]. **161** (kristallstrukturanalytisch gesichert) bildet sich wahrscheinlich 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 Me_3SiCl -Eliminierung^[84].

Versucht man, **159** durch Umsetzung von **162** (dem Dimer von **149**)^[85] 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**^[84].



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



R = R' = SiMe_3 ; R = SiMe_3 , R' = CMe_3

Von strukturellem Interesse ist beim Spirocyclus **164** die neue Verknüpfungsvariante der P—N—Re-Bausteine sowie die wahrscheinlich durch oxidative Addition einer SiMe_3 -Methylgruppe gebildete Re—C-Bindung (vgl. dazu den Iridiumkomplex **87**^[52c]). Bei **163** und **164** wird röntgenographisch eine nahezu lineare (173 bzw. 168°)^[84] Anordnung der $\text{P}=\text{N}-\text{R}$ -Einheit gefunden.

Me_3SiN_3 oxidiert **102** zu **103**, X = NSiMe_3 , einem Komplex, der das Aminobis(imino)phosphoran **149** über eine seiner Phosphor-Stickstoff-Doppelbindungen side-on an das Metall gebunden enthält^[56].

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 PN, E₂ (E = P, As, Sb, Bi), P₆ und As₅ die folgenden Spezies erzeugt und stabilisiert wer-

den: die Stammverbindung HP=PH der Diphosphene, PhAs=AsPh, RSb=SbR, die substituierte Diphosphhaallylgruppe RPCHPR, sterisch ungenügend abgeschirmte dreibindige Phosphor- und Arsenverbindungen der Koordinationszahl 1 (E≡) und 2 (—E=), fünfbindige Phosphorverbindungen der Koordinationszahl 3 (—P=) sowie Übergangsmetall-Phosphor-Bausteine des Typs L_nM—P= oder L_nM≡P=.

Für die Zukunft ist zu erwarten, daß neue Ligandenstems 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 Literaturzitaten 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. Jutz, *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 [3j], S. 15, 28; G. Märkl in [3j], S. 72; M. Regitz in [3j], 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. Scheidsteiger, 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. Seyforth, J. S. Merola, R. S. Henderson, *Organometallics* 1 (1982) 859.
- [23] G. Becker, W. A. Herrmann, W. Kalcher, G. W. Kriechbaum, 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) H. 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. Benn, 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. Immenkappel, 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-Guilouzo, 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. Yoshifiji, 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-Guilouzo, J. Escudé, C. Courte, 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. Yoshifiji, 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. Isseib, H. Schmidt, H. Meyer, *J. Organomet. Chem.* 160 (1978) 47.
- [46] F. Mercier, F. Mathey, *J. Organomet. Chem.* 263 (1984) 55.
- [47] S. Holland, 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; d) 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. Wasiliczonek, 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. Schuhm, 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. Yoshifiji, 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. Yoshifiji, N. Inamoto, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 4855.
- [62] a) M. Yoshifiji, 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. Yoshifiji, 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. Dehncke, 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 Triplet- bis Hexadecker-Sandwichkomplexen nutzen. Bei Bis(2,3-dihydro-1,3-diborol)nickel-Komplexen wird eine spontane Stapelung unter Tricarbahexaboranylbildung zu Oligodekkektenkomplexen mit 2,3-Dihydro-1,3-diborolyl-nickel-Stockwerken beobachtet. Schließlich gelang die Herstellung des ersten Polydecker-Sandwichkomplexes, der durch Vakuumthermolyse eines Tris(allyl)(μ-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^[1]. 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