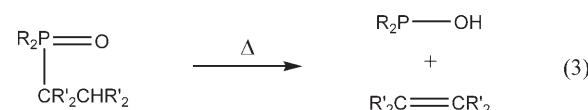
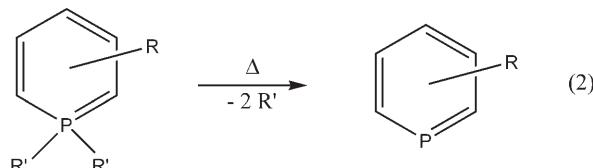
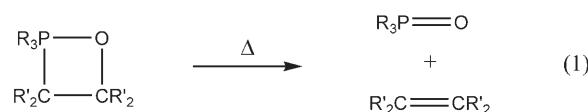


Dehydroiodierung von Iod- und Diiodomethan durch einen transienten Phosphinidenkomplex**

Aysel Özbolat, Arif Ali Khan, Gerd von Frantzius, Martin Nieger und Rainer Streubel*

Professor Ulrich Zenneck zum 60. Geburtstag gewidmet

Der phosphororganischen Molekülchemie steht heute eine große Auswahl von Reaktionen zur P-C-Bindungsknüpfung zur Verfügung – aber nur wenige Methoden sind bekannt, die zum P-C-Bindungsbruch ohne zusätzliche Reagentien^[1] oder ohne Valenzisomerisierung führen.^[2] Die Kenntnis unkonventioneller Zerfallsreaktionen kann aber von entscheidender Wichtigkeit für den Entwurf stabiler Phosphan-Katalysatoren sein. Wichtige Aspekte thermisch induzierter P-C-Bindungsbruchreaktionen seien anhand dreier Beispiele illustriert: 1) Wittig-Reaktionen verlaufen unter Bruch der endocyclischen P-C-Bindung eines intermediär gebildeten $1\sigma^5,2\lambda^5$ -Oxaphosphetans [Schema 1, Gl. (1)];^[3] die Bereitschaft von $1\sigma^3,2\lambda^3$ -Oxaphosphetan zu dieser Art der Ring-spaltung ist dagegen wesentlich geringer ausgeprägt. 2) Unter thermischer Belastung können σ^4,λ^3 -Phosphinine mit zwei Alkylresten am Phosphoratom zu ihren stärker aromatischen Verwandten, den σ^2,λ^3 -Phosphininen, umgesetzt werden [Schema 1, Gl. (2)].^[4] 3) Verzweigte Triorganylphosphanoxyde zerfallen bei höheren Temperaturen durch einen β -H-Transfer von Kohlenstoff zu Sauerstoff [Schema 1, Gl. (3)]; Trimethyl- oder Triphenylderivate sind dagegen bis ca. 700°C stabil.^[5] Wir berichten hier über experimentelle und theoretische Untersuchungen acyclischer Halogeno(diorganyl)-phosphan-Wolframkomplexe, die auf bisher unbekannte Weise unter P-C-Bindungsbruch reagieren und damit neue Beispiele für Dehydroiodierungen „einfacher“ Alkyliodide liefern.



Schema 1. Beispiele thermischer P-C-Bindungsbruchreaktionen.

Kürzlich untersuchten wir Reaktionen des thermisch generierten elektrophilen terminalen Phosphinidenkomplexes $[(CO)_5WPCH(SiMe_3)]$ (**2**) mit Alkylchloriden und -bromiden. Überraschenderweise beobachteten wir bei der Reaktion von **2** mit Kohlenstofftetrachlorid^[6] die Bildung des entsprechenden Dichloro(organyl)phosphankomplexes (ein Beleg für die reduzierenden Eigenschaften von **2**) sowie die Insertion in die C-Br-Bindung des Benzylbromids, die einen unter diesen Bedingungen stabilen Benzyl(bromo)organyl-phosphankomplex liefert.^[7] Um derartige Reduktionen und Insertionen besser zu verstehen, starteten wir kürzlich eine Studie zu Reaktionen von **2** mit C_1 - und C_2 -Alkylhalogeniden. Hier berichten wir über erste Ergebnisse der Reaktionen mit Iod- und Diiodomethan.

Die Reaktion des $2H$ -Azaphosphirenkomplexes **1**^[8] mit einem Überschuss Iodmethan in Toluol bei 75°C lieferte drei Hauptprodukte: Komplex **3** durch Insertion des terminalen Phosphinidenkomplexes **2** in die C-I-Bindung des Iodmethans, Iodo(organyl)phosphankomplex **4** durch formale „Eliminierung“ von CH_2 ^[9] und $[(Bis(trimethylsilyl)methyl)trimethylphosphonium]triod(tetracarbonyl)wolframat$ **5** (Schema 2). Während die Bildung von Komplex **3** den Erwartungen entsprach,^[7] war die Entstehung des Komplexes **4** und die des Phosphoniumsalzes **5** eine große Überraschung. Komplex **5** entsteht durch einen Oxidationsprozess, verursacht durch Methyliodid, wobei eine oxidative Addition des Methyliodids an das Wolframzentrum der erste Schritt sein könnte. Die Reaktion wurde mit ^{31}P -NMR-Spektroskopie verfolgt; demnach nimmt der Gehalt an **3** (und **4**) in den ersten 55 Minuten konstant zu, dann nimmt **3** aber zugunsten

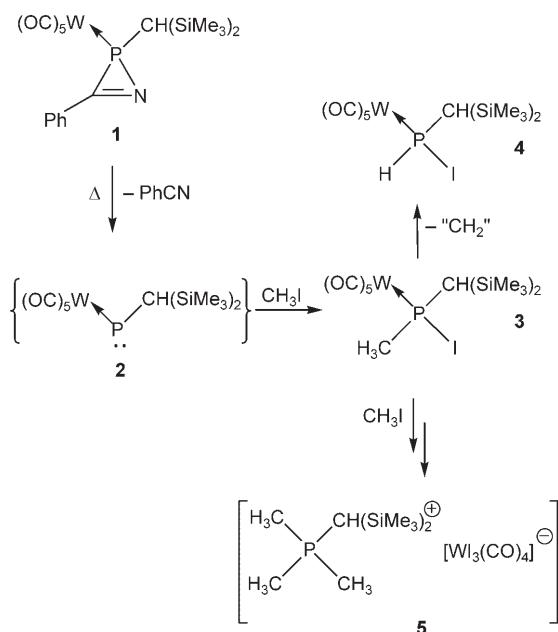
[*] Dipl.-Chem. A. Özbolat, Mag.-Chem. G. von Frantzius, Prof. Dr. R. Streubel

Institut für Anorganische Chemie
Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn
Gerhard-Domagk-Straße 1, 53121 Bonn (Deutschland)
Fax: (+49) 228-739-616
E-Mail: r.streubel@uni-bonn.de
Homepage: <http://www.ak-streubel.uni-bonn.de>

Dr. A. A. Khan
University School of Basic & Applied Sciences
G.G.S. Indraprastha University
Kashmere Gate, Delhi-110006 (Indien)

Dr. M. Nieger
Laboratory of Inorganic Chemistry
Department of Chemistry
University of Helsinki
P.O. Box 55, 00014 Helsinki (Finnland)

[**] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem niedersächsischen Kultus- und Erziehungsministerium (Postdoktoratsstipendium für A. A. Khan) für finanzielle Unterstützung; weiterhin danken wir dem John von Neumann-Institut für Computing (NIC, Jülich) für Rechenzeit.



Schema 2. Reaktion von Komplex **1** mit überschüssigem CH₃I.

von **5** ab, während **4** annähernd konstant bleibt. In weiteren Untersuchungen konnten wir durch Verwendung deuterierter Toluols belegen, dass Toluol nicht die Protonenquelle für die Bildung von Komplex **4** ist – wir erhielten erneut Komplex **4** und nicht das D-Isotopologe.

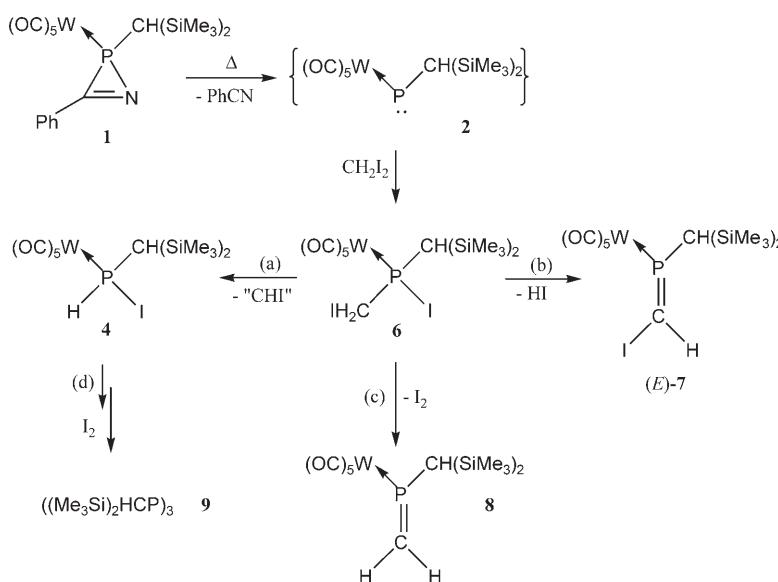
Wurde Iodmethan durch Diiodmethan ersetzt (Schema 3), so bildete sich Komplex **4** deutlich schneller (10 statt 40 Minuten), aber gleichzeitig entstanden weitere Produkte (insgesamt ca. 85%). Da eine Trennung nicht gelang, konnten die ³¹P-NMR-spektroskopischen Daten nur versuchsweise zugeordnet werden. Eine ³¹P-NMR-Reaktionsverfolgung bei höherer Temperatur zeigte eindeutig, wie zunächst das Produkt der C-I-Insertion, Komplex **6** ($\delta =$

41.3 ppm, $^1J(W,P) = 265.8$, $^2J(P,H) = 12.7$ Hz), entsteht. Weiterhin wurde sowohl die Bildung des Komplexes **4** – durch Zerfall und formalen Verlust von CHI (Schema 3, Route a) aus **6** – als auch des Komplexes (*E*)-**7** ($\delta = 242.6$ ppm, $^1J(W,P) = 288.6$, $^2J(P,H) = 19.1$ Hz) – durch Verlust von HI (Schema 3, Route b) – beobachtet. Die Daten von **7** sind in guter Übereinstimmung mit (*E*)-Mes^{*}P=C(H)I ($\delta = 290.2$ ppm, $^2J(P,H) = 26.0$ Hz), aber nicht mit (*Z*)-Mes^{*}P=C(H)I, dessen Resonanz tieffeldverschoben ist und eine größere P,H-Kopplungskonstante aufweist ($\delta = 308.0$ ppm, $^2J(P,H) = 39.9$ Hz).^[10] Weitergehende Datenvergleiche waren leider nicht möglich, da Komplexe dieser Phosphaalkene unbekannt sind. Im Fall der Route a vermuten wir eine α -Eliminierung unter H-Transfer von Kohlenstoff zum Phosphor (vgl. Lit. [11]), während im Fall b eine formale HI-Eliminierung stattfindet. Ein weiterer Reaktionskanal für Komplex **6** scheint die Eliminierung von I₂ zu sein (Route c), wodurch Komplex **8** ($\delta = 250.5$ ppm, $^1J(W,P) = 255.6$, $^2J(P,H) = 24.2$, $^2J(P,H) = 11.4$, $^2J(P,H) = 6.5$ Hz) entsteht. Diese Zuordnung wird gestützt durch ³¹P- und ¹H-NMR-Vergleichsdaten und Kopplungskonstanten des Eisenkomplexes [Fe(CO)₄(Mes^{*}P=CH₂)] ($\delta = 277.1$ ppm, $^2J(P,H) = 25.8$, $^2J(P,H) = 9.6$ Hz).^[12]

Cyclotriphosphoran **9**^[13] ($\delta = -129.4/-155.8$ ppm, $^1J(P,P) = 204.3$ Hz), das erst nach langer Reaktionszeit beobachtet wurde, könnte aus der Reaktion des Komplexes **4**, z. B. mit I₂, und anschließender Cyclokondensation stammen (Schema 3, Route d). Bei weiterer thermischer Belastung der Reaktionsmischung wurde ein anderes, bisher nicht identifiziertes Produkt mit einer ³¹P-Resonanz bei $\delta = 113.1$ ppm ohne Phosphor-Wolfram-Kopplungskonstante beobachtet.

Die Konstitutionen der Komplexe **3–5** wurden eindeutig durch NMR- und MS-Messungen bestimmt, sollen hier jedoch nicht weiter diskutiert werden.^[14] Die Molekülstruktur von **5** konnte durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden (Abbildung 1).^[15] Die Elementarzelle enthält zwei unabhängige, aber ähnliche Ionenpaare, von denen wir hier eines diskutieren. Das Anion besteht aus einem oktaedrisch koordinierten Wolframzentrum, wobei der Oktaeder durch einen Carbonylliganden (C1a, O1a) überdacht ist. Zwei Iodatome (I1a, I1c) und zwei Carbonylliganden (C1c, O1c und C1d, O1d) besetzen die äquatoriale Ebene, während ein Iodatom (I1b) und ein Carbonylligand (C1b, O1b) die beiden leicht verzerrten axialen Ecken füllen. Wie erwartet,

wurde eine – wahrscheinlich sterisch bedingte – Dehnung der äquatorialen Wolfram-Iod-Bindungen festgestellt. Der geringe Unterschied zwischen äquatorialer und axialer W-I-Bindung (1.5–1.7 pm) belegt die Abwesenheit weiterer Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen. Im Unterschied dazu wurden durch Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen verursachte Verlängerungen von Wolfram-Iod-Bindungen in [(*tert*-C₄H₉)₃PI][W(CO)₄I₃] beobachtet.^[16] Die Phosphoniumeinheit von **5** wurde bereits an anderer Stelle anhand ihrer NMR- und IR-Daten als Kation des Salzes $[(CH_3)_3PCH(SiMe_3)_2][W(CO)_3\eta^5-$



Schema 3. Thermische Reaktion von Komplex **1** mit CH₂I₂.

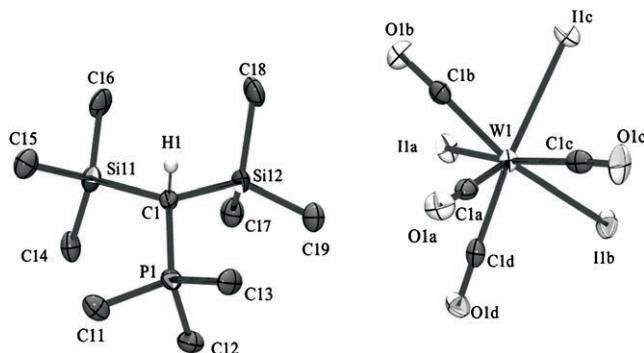


Abbildung 1. Schwingungsellipsoide eines unabhängigen Ionenpaares des Komplexes 5 (Darstellung: Aufenthalts wahrscheinlichkeit von 50%; Wasserstoffatome bis auf H1 wurden weggelassen). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1-C1 1.779(5), P1-C11 1.787(5), P1-C12 1.781(5), P1-C13 1.783(5), W1-C1a 1.953(6), W1-C1b 2.022(6), W1-C1c 2.041(6), W1-C1d 2.009(5), W1-I1a 2.8752(4), W1-I1b 2.8575(4), W1-I1c 2.8717(4), C1a-O1a 1.167(6), C1b-O1b 1.135(6), C1c-O1c 1.127(6), C1d-O1d 1.149(5); C1a-W1-C1c 74.2(2), C1a-W1-I1a 124.29(16), C1c-W1-I1a 161.52(14), I1b-W1-I1c 90.48(1), C1b-W1-I1c 74.87(14), C1b-W1-C1d 114.0(2), C1d-W1-I1b 76.44(14), C1c-W1-I1b 76.93(14).

$C_5H_5]$ beschrieben;^[17] eine Röntgenkristallstruktur wurde jedoch nicht erhalten.

Um weitere Einblicke in diese Reaktionen zu erhalten, die unter P-C-Bindungsbruch verlaufen, haben wir DFT-Rechnungen durchgeführt.^[18] Ein Vergleich ausgewählter geometrischer und weiterer Daten der Komplexe **3**, **4**, **6** und **8** kann Tabelle 1 entnommen werden; die auf DFT-Niveau berechnete Struktur von **6** findet sich in Abbildung 2.

Verglichen mit dem üblichen Wertebereich von P-C-Einfachbindungslängen^[20] erweisen sich die berechneten P-C-Bindungen der Komplexe **3**, **4** und **6** als gedehnt, was auf sterische Überfrachtung dieser Komplexe hinweist (Tabelle 1). Eine strukturbasierte Vorhersage möglicher Zerfalls-

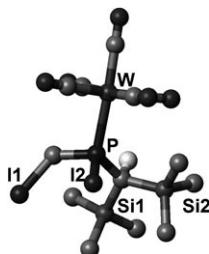


Abbildung 2. Mit DFT-Methoden berechnete Struktur von Komplex 6.

Tabelle 1: Bindungslängen [Å] und Compliance-Konstanten (COCO in $\text{Å} \text{mdyn}^{-1}$)^[19] der Komplexe **3**, **4**, **6** und **8**.^[a]

Verb.	R ¹	R ²	P-CH(SiMe ₃) ₂	[(OC) ₅ WP(CH(SiMe ₃) ₂)R ¹ R ²] _{COCO}	P-R ¹	[(OC) ₅ WP(CH(SiMe ₃) ₂)R ¹ R ²] _{COCO}	P-R ²	[(OC) ₅ WP(CH(SiMe ₃) ₂)R ¹ R ²] _{COCO}	P-W
3	Me	I	1.863	0.443	1.851	0.380	2.558	0.876	2.573
4	H	I	1.853	0.426	1.412	0.298	2.548	0.860	2.539
6	CH ₂ I	I	1.863	0.457	1.877	0.458	2.532	0.809	2.600
8	=CH ₂	-	1.838	0.392	1.659	0.169	-	-	2.529

[a] Berechnet auf dem Niveau B3LYP/6-311g(d,p); LanL2DZ an W.^[18]

wege konnten wir daraus jedoch nicht ableiten. Andererseits zeigt sich im Gang der Compliance-Konstanten für P-C-R¹ ein klarer Trend der Bindungsstärken, der von einer P-C-Doppelbindung in Komplex **8** bis zu einer schwachen Einfachbindung im Komplex **6** reicht. Verglichen mit Komplex **6** geht die stärkere P-Me-Bindung in Komplex **3** mit einer schwächeren P-I-Bindung einher. Der Iod-Iod-Abstand in Komplex **6** liegt mit 3.940 Å weit außerhalb der Summe kovalenter Radien (2.66 Å) und eher im Bereich der Summe der Van-der-Waals-Radien von 3.96 Å (im Festkörper); er ist jedoch deutlich kleiner als die Summe der gaskinetisch bestimmten Van-der-Waals-Radien (5.10 Å).^[21]

Da sich für das Verständnis möglicher Zerfallskanäle keine weiteren Schlussfolgerungen ergaben, betrachteten wir die Thermochemie einiger ausgewählter Reaktionen (Tabelle 2). Vom Standpunkt der berechneten freien Reaktions-

Tabelle 2: Mit DFT-Methoden berechnete freie Reaktionsenthalpien einiger ausgewählter Reaktionen.

Reaktanten	Produkte	ΔG [kJ mol ⁻¹]
1	\rightarrow 2 + PhCN	-8
2 + MeI	\rightarrow 3	-107
1 + MeI	\rightarrow 3 + PhCN	-115
1 + MeI + PhMe	\rightarrow 4 + PhCN + PhEt	-117
1 + 2 × MeI	\rightarrow 4 + EtI + PhCN	-129
2 × 2 + 2 × MeI	\rightarrow 2 × 4 + 2 × PhCN + H ₂ C=CH ₂	-214
3 + MeI	\rightarrow 4 + EtI	-14
2 × 3	\rightarrow 2 × 4 + H ₂ C=CH ₂	16
2 × 3	\rightarrow 4 + [(OC) ₅ WP(CH(SiMe ₃) ₂)(Et)]I	23
3 + MePh	\rightarrow 4 + EtPh	-2

enthalpien ist die Bildung der Komplexe **3** und **4** aus dem 2H-Azaphosphirenkomplex **1** (oder aus dem freien Phosphinidenkomplex **2**, Schema 2) gleich wahrscheinlich, während für die Bildung von Komplex **4** aus **3** unter formaler Übertragung einer Carbeneinheit (CH_2) auf entweder MeI oder das Lösungsmittel (Toluol) ein weitaus geringerer Energiegewinn zu erwarten ist. Alle Versuche, Übergangszustände einer intra- oder intermolekularen Übertragung der Carbeneinheit zu lokalisieren, führten bisher zu keinem Ergebnis.

Alle hier gezeigten Reaktionen an Phosphorzentren, die mit Knüpfung oder Bruch einer P-C-Bindung einhergehen, zeigen deutliche Parallelen zu etablierten Reaktionen koordinativ ungesättigter Übergangsmetallzentren, die ebenfalls zu Knüpfung oder Bruch einer M-C-Bindung führen, etwa oxidative Additionen von CH_3I ^[22] und CH_2I_2 .^[23] Die DFT-Rechnungen in Kombination mit der Methode der Compliance-Konstanten stützen die Schlussfolgerung, dass für Prozesse mit geminaler Bindungsaktivierung/gemalem Bindungsbruch eine Triebkraft darin besteht, dass sich im Produkt eine gestärkte P-C-Bindung bei gleichzeitiger sterischer Relaxierung einstellen kann.

Obwohl wir den Verbleib von Me-

thylen, seinen Derivaten und Folgeprodukten nicht nachweisen konnten, lässt sich als Besonderheit der Reaktion von Komplex **1** mit Diiodmethan festhalten, dass sie ausnahmslos unter Dehydroiodierung^[24] anstelle von Dediiodierung verläuft; bemerkenswerterweise verhält es sich bei metallinduzierten Reaktionen – man denke an das System Zn/CH₂I₂ – genau umgekehrt.^[23]

Experimentelles

Reaktionsverfolgung: **1** (0.031 g, 0.05 mmol) wurde im NMR-Rohr in 0.2 mL [D₈]Toluol gelöst. Diese Lösung wurde anschließend mit 4.0 mmol CH₃I (0.58 g, 0.25 mL) oder 4.0 mmol CH₂I₂ (1.07 g, 0.32 mL) versetzt und bei 75 °C erhitzt.

3 und **4**: **1** (0.617 g, 1 mmol) wurde in 3 mL Toluol gelöst und mit 0.5 mL Methyliodid versetzt. Die Lösung wurde anschließend 2 h bei 75 °C erhitzt. Das Lösungsmittel und überschüssiges Methyliodid wurden im Vakuum entfernt und die Produkte durch Tieftemperatur-Säulenchromatographie (SiO₂, -10 °C, Petrolether) voneinander getrennt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels aus Fraktion 1 und Umkristallisation aus *n*-Pantan bei -25 °C wurde **4** in Form blassgelber Kristalle erhalten. Ausbeute: 0.4 g (65 %); Schmp. 78–82 °C. Entfernen des Lösungsmittels der Fraktion 2 und Umkristallisation aus *n*-Pantan bei -25 °C ergab Komplex **3**, der leicht mit Komplex **4** verunreinigt war (<10 %).

5: **1** (0.031 g, 0.05 mmol) wurde in einem NMR-Rohr in 0.2 mL Toluol gelöst. Anschließend wurden 4.0 mmol Methyliodid (0.58 g, 0.25 mL) zugegeben und 10 h bei 75 °C erhitzt. Die entstandenen Kristalle wurden von der Lösung mithilfe einer Spritze getrennt, mit wenig Diethylether gewaschen und für die Röntgenstrukturanalyse aus Chloroform umkristallisiert. Ausbeute: 21.0 mg (46 %); Schmp. 121 °C (Zers.).

Eingegangen am 30. Juni 2006,
veränderte Fassung am 11. Dezember 2006
Online veröffentlicht am 7. Februar 2007

Stichwörter: Dehydroiodierungen · Eliminierungen · P-Liganden · Reaktionsmechanismen · Wolfram

- [1] a) V. Plack, J. Goerlich, R. Schmutzler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 1940–1942, zit. Lit.; b) R. Quesada, J. Ruiz, V. Riera, S. Garcia-Granda, M. R. Diaz, *Chem. Commun.* **2003**, 1942–1943; c) M. E. Garcia, V. Riera, M. A. Ruiz, D. Sáez, H. Hamidov, J. C. Jeffery, T. Riis-Johannessen, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13044–13045; d) K. Knabel, T. M. Klapötke, H. Nöth, R. T. Paine, I. Schwab, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 1099–1108.
- [2] H. Trauner, E. de la Cuesta, A. Marinetti, F. Mathey, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1995**, *132*, 384–393.
- [3] I. Kolodiazni, *Phosphorus Ylides*, Wiley-VCH, Weinheim, **1999**.
- [4] „1*λ*⁵-Phosphinines“: R. Streubel in *Science of Synthesis*, Vol. 15, Thieme, New York, **2005**, S. 1157–1179.
- [5] D. E. C. Corbridge, *Phosphorus*, 4. Aufl., Elsevier, Amsterdam, **1990**, S. 320.
- [6] A. A. Khan, C. Wismach, P. G. Jones, R. Streubel, *Dalton Trans.* **2003**, 2483–2487.
- [7] A. A. Khan, C. Wismach, P. G. Jones, R. Streubel, *Chem. Commun.* **2003**, 2892–2893.
- [8] R. Streubel, A. Ostrowski, S. Priemer, U. Rohde, J. Jeske, P. G. Jones, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 257–261.
- [9] Ein Beispiel eines überraschenden „Verlustes“ einer CH₂-Einheit aus einem P-Liganden durch dessen Koordination an ein Wolframzentrum findet sich in: E. Bannwart, H. Jacobsen, R.

Hübener, H. W. Schmalle, H. Berke, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *622*, 97–111.

- [10] S. J. Goede, F. Bickelhaupt, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2677–2684.
- [11] E. Ionescu, G. von Frantzius, P. G. Jones, R. Streubel, *Organometallics* **2005**, *24*, 2237–2240.
- [12] R. Appel, C. Casser, F. Knoch, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *293*, 213–217.
- [13] A. H. Cowley, J. E. Kilduff, S. K. Mehrotra, N. C. Norman, M. Pakulski, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 528–529.
- [14] Ausgewählte NMR- (CDCl₃, 25 °C; ext. TMS (¹H, ¹³C)) und MS-Daten der Komplexe **3–5**: **3**: ¹H-NMR (200.0 MHz): δ = 0.31 (s, 9H, SiCH₃), 0.34 (s, 9H, SiMe₃), 1.85 (d, ²J(P,H) = 3.6 Hz, 1H, CHSiMe₃), 3.02 ppm (d, ²J(P,H) = 3.5 Hz, 3H, PCH₃); ¹³C{¹H}-NMR (50.3 MHz): δ = 3.1 (d, ³J(P,C) = 3.7 Hz, SiCH₃), 3.6 (d, ³J(P,C) = 3.0 Hz, SiCH₃), 29.2 (d, ¹J(P,C) = 20.2 Hz, PCH₃), 36.1 (d, ¹J(P,C) = 14.5 Hz, PCH), 198.6 (d, ²J(P,C) = 7.8 Hz, *cis*-CO), 199.7 ppm (d, ²J(P,C) = 22.9 Hz, *trans*-CO); ³¹P{¹H}-NMR (81.0 MHz): δ = 29.7 ppm (s, ¹J(W,P) = 263.1 Hz); MS (70 eV, EI, ¹⁸⁴W, ¹²⁷I): *m/z* (%) = 656 (10) [M⁺]. **4**: ¹H-NMR (200.0 MHz): δ = 0.29 (s, 9H, SiMe₃), 0.30 (s, 9H, SiMe₃), 1.35 (d, ²J(P,H) = 5.0 Hz, 1H, PCH), 6.27 ppm (d, ¹J(P,H) = 337.0 Hz); ¹³C{¹H}-NMR (50.3 MHz): δ = 0.1 (d, ³J(P,C) = 2.8 Hz, SiCH₃), 1.3 (d, ³J(P,C) = 4.5 Hz, SiCH₃), 18.9 (d, ¹J(P,C) = 12.0 Hz, PCH), 197.1 (d, ²J(P,C) = 6.7 Hz, *cis*-CO), 198.3 ppm (d, ²J(P,C) = 22.1 Hz, *trans*-CO); ³¹P{¹H}-NMR (81.0 MHz): δ = -49.4 (dd_{sat}, ¹J(P,H) = 337.0 Hz; ¹J(W,P) = 254.0, ²J(P,H) = 4.2 Hz); MS (70 eV, EI, ¹⁸⁴W, ¹²⁷I): *m/z* (%) = 641 (4) [M⁺]. **5**: ¹H-NMR (300.1 MHz): δ = 0.42 (s, 18H, SiMe₃), 1.27 (d, 1H, PCH), 2.11 ppm (d, ²J(P,H) = 12.7 Hz, 9H, PCH₃); ¹³C-NMR{¹H} (75.5 MHz): δ = 2.1 (d, ³J(P,C) = 2.9 Hz, SiMe₃), 9.8 (d, ¹J(P,C) = 26.5 Hz, PCH), 14.2 ppm (d, ¹J(P,C) = 55.3 Hz, PMe₃); die CO-Resonanz konnte selbst bei -50 °C nicht gemessen werden; ³¹P{¹H}-NMR (121.5 MHz): δ = 26.0 (m, ²J(P,H) = 12.7 Hz).
- [15] Kristallstruktur für Komplex **5** (C₁₄H₂₈I₃O₄PSi₂W): orthorhomatisch, Raumgruppe *Pbca* (Nr. 61); *a* = 17.5907(2), *b* = 17.4856(2), *c* = 34.6938(4) Å, *V* = 10671.3(2) Å³; *Z* = 16; ρ = 2.271 Mg m⁻³, μ (Mo_{Kα}) = 7.966 mm⁻¹. Bei einer Temperatur von 123(2) K wurden insgesamt 47812 Reflexe mithilfe eines Nonius-KappaCCD-Diffraktometers und Mo_{Kα}-Strahlung (λ = 0.71073 Å) vermessen; hiervon waren 9412 Reflexe unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.0697$). Nach einer semiempirischen Absorptionskorrektur (min./max. Transmission = 0.21995/0.41737) wurde die Struktur durch Direkte Methoden gelöst und mit voller Matrix und dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate gegen F^2 verfeinert. Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, Wasserstoffatome wurden als starre Methylgruppe verfeinert (SHELXL-97, G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, **1997**). *R*-Werte [$I > 2\sigma(I)$]: $R_1 = 0.0263$, $wR_2 = 0.0432$. *R*-Werte für alle Daten: $R_1 = 0.0457$, $wR_2 = 0.0462$, max./min. $\Delta\rho$ 0.750–-0.918 e Å⁻³. CCDC 606431 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.
- [16] N. Kuhn, R. Jüschke, W.-W. du Mont, M. Bätcher, D. Bläser, R. Boese, *Z. Naturforsch. B* **1989**, *44*, 9–12.
- [17] W. Malisch, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 228; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, *12*, 235.
- [18] Gaussian03, Rev B.02, **2003**, Gaussian Inc.; B3LYP: A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648; Valence triple zeta + polarization-Basisatz 6-311g(d,p): R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650; A. D. McLean, G. S. Chandler, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 5639. Für Iod wurde der 6-311g(d,p)-Basisatz der EMSL-Gaussian-Bibliothek (www.emsl.pnl.gov/forms/basisform.html) verwendet. ECP LanL2DZ an W: P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 270.

- [19] Compliance-Konstanten (Diagonalelemente der inversen Hesse-Matrix) sind umgekehrt proportional zur Bindungsstärke: je kleiner ihr numerischer Wert, desto weniger nachgiebig („compliant“) ist die zugehörige Bindung. J. C. Decius, *J. Chem. Phys.* **1963**, *38*, 241; L. H. Jones, B. I. Swanson, *Acc. Chem. Res.* **1976**, *9*, 128.
- [20] F. A. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1987**, *S1*.
- [21] Y. V. Zefirov, *Russ. J. Inorg. Chem.* **2001**, *46*, 568–572.
- [22] a) J. G. Leipoldt, E. C. Steynberg, R. van Eldik, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 3068–3070; b) F. Morandini, G. Consiglio, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 676–677.
- [23] H. E. Simmons, R. D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 5323–5324.
- [24] Kürzlich wurde über die Synthese eines Alkylidinkomplexes aus einem Alkyldenkomplex durch Dehydrohalogenierung mit einem Germylenderivat berichtet: S. R. Caskey, M. H. Stewart, Y. J. Ahn, M. J. A. Johnson, J. W. Kampf, *Organometallics* **2005**, *24*, 6074–6076.
-