

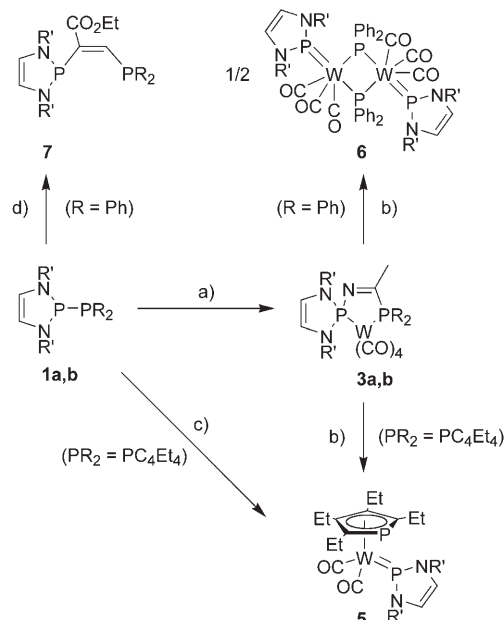
Metallunterstützte reversible Phosphanylphosphanierung der C-N-Dreifachbindung eines Nitrils

Sebastian Burck, Dietrich Gudat* und Martin Nieger

Zweizählige Liganden werden seit langem in der metallorganischen Chemie, Koordinationschemie und Katalyse angewendet. Für ihre Synthese haben in neuerer Zeit Additionen an Alkene Beachtung gefunden, bei denen simultan zwei Donorgruppen in ein organisches Gerüst eingeführt werden. Die größten Fortschritte wurden bei O,O- und N,N-Liganden erzielt, die durch stereo- und sogar enantioselective Dihydroxylierung^[1] bzw. Diaminierung von Olefinen^[2] erhältlich sind. Gangbare Wege zu P,P-Donorliganden, die ebenfalls große Bedeutung haben, wurden in der doppelten Substitution 1,2-disubstituierter Olefine^[3] oder der Addition der P-P-Bindungen von Diphosphanen an Alkene^[4] oder Alkine^[5,6] gefunden.

Wir haben unlängst die N-heterocyclischen Phosphane **1**^[4] (Schema 1) beschrieben, die sich durch außerordentlich reaktive P-P-Bindungen auszeichnen und mit Alkenen unter Phosphanylphosphanierungen zu Hybrid-Bisphosphanen reagieren, die zwei Donorzentren mit unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften aufweisen. Verbindungen dieses Typs stießen auf reges Interesse als Liganden in der Katalyse.^[7] Wir haben nun eine neuartige metallunterstützte Addition von **1** an die Dreifachbindung eines Nitrils entdeckt, die einen überraschend einfachen Zugang zu Komplexen von Hybrid-1,2-bisphosphanen eröffnet. Interessanterweise ist diese Addition reversibel, sodass die gebildeten Komplexe gezielt in Spezies umgewandelt werden können, die formal durch Insertion eines Metallatoms in die P-P-Bindung von **1** entstehen.

Im Zuge der Untersuchung von Komplexbildungsreaktionen setzten wir eine Lösung des Diphosphans **1a** in Acetonitril mit dem Wolframkomplex **2** um. Eine Farbänderung von Orange nach Grün zeigte die Bildung eines Reaktionsproduktes an, das durch Kristallisation isoliert und anhand des AX-Aufspaltungsmusters mit ¹⁸³W-Satelliten für beide Signale im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum als Bisphosphan-Komplex identifiziert wurde (siehe *Experimentelles*). Die na-



Scheme 1. PR₂ = 2,3,4,5-Tetraethylphosphoryl, R' = Mes (**1a**, **3a**, **5**); R = Ph, R' = 2,6-Me₂C₆H₃ (**1b**, **3b**, **6**, **7**). Reagentien und Bedingungen: a) 1 Äquiv. [W(CO)₄(cod)] (**2**), MeCN, 20 °C (**1a**) oder 50 °C (**1b**); b) 185 °C; c) 1 Äquiv. [W(CO)₃(MeCN)₃] (**4**), 20 °C, Toluol; d) 1 Äquiv. Ethylpropylat, Toluol, 0–20 °C. cod = Cycloocta-1,5-dien, Mes = 2,4,6-Me₃C₆H₂.

heliegende Annahme eines Chelatkomplexes von **1a** erwies sich jedoch als nicht haltbar, da die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren Signale eines CH₃C-Fragmentes zeigten, das in der postulierten Struktur fehlt. Die Konstitution wurde schließlich durch eine Einkristallröntgenstrukturanalyse zweifelsfrei ermittelt,^[8] deren Resultat das Vorliegen eines Chelatkomplexes **3a** mit einem Hybrid-1,2-Bisphosphanliganden belegt, der durch Addition der P-P-Bindung von **1a** an die Dreifachbindung von Acetonitril entstanden ist (Schema 1).

Die Kristalle von **3a** (Abbildung 1) enthalten isolierte Komplexe mit einer verzerrt oktaedrischen Koordinationsgeometrie am Wolframatom, die hauptsächlich auf den kleinen Bisswinkel des Chelatliganden (P2-W1-P1 79.33(4)°) zurückgeführt werden kann. Die Bindungslängen in den Diazaphospholen- und Phospholringen weichen um weniger als 0.02 Å von denen in freiem **1a**^[4] ab. Der Chelatring ist nahezu planar (Abweichungen von der Ausgleichsebene < 0.07 Å). Die Bindungen W1-P2 (2.450(1) Å) und W1-P1 (2.459(1) Å) sind ungeachtet der unterschiedlichen Donoratome (N₃- bzw. C₃-Substitutionsmuster) sehr ähnlich und kürzer als die Abstände in anderen Bisphosphan-W(CO)₄-Komplexen ((2.50 ± 0.02) Å^[9]). Die Bindungen N1-P1 (1.766(4) Å) und C1-P2

[*] Dr. S. Burck, Prof. Dr. D. Gudat
Institut für Anorganische Chemie
Universität Stuttgart
Pfaffenwaldring 55, 70550 Stuttgart (Deutschland)
Fax: (+ 49) 711-685-64241
E-Mail: gudat@iac.uni-stuttgart.de
Homepage: <http://www.iac.uni-stuttgart.de/akgudat>
Dr. M. Nieger
Laboratory of Inorganic Chemistry
University of Helsinki
P.O. Box 55, 00014 University of Helsinki (Finnland)

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

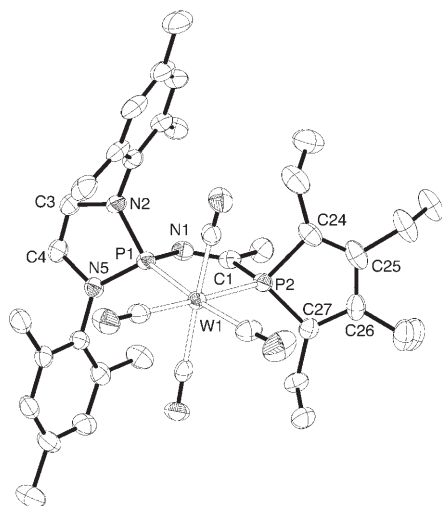


Abbildung 1. Molekülstruktur von **3a** im Kristall (H-Atome weggelassen; Thermalellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: W1-P2 2.450(1), W1-P1 2.459(1), N1-C1 1.270(6), N1-P1 1.766(4), C1-P2 1.888(5), P1-N5 1.688(4), P1-N2 1.692(4), N2-C3 1.418(6), C3-C4 1.327(7), C4-N5 1.417(6), P2-C24 1.803(5), P2-C27 1.807(5), C24-C25 1.354(7), C25-C26 1.466(7), C26-C27 1.365(6); P2-W1-P1 79.33(4).

(1.888(5) Å) sind merklich länger als die P-N- und P-C-Bindungen in den Diazaphospholen- bzw. Phospholringen. Alle Merkmale deuten auf eine Stärkung der W-P-Bindungen durch signifikante Metall-Ligand-Rückbindungsanteile hin, die auf Kosten einer Schwächung der Bindungen N1-P1 und C1-P2 durch Hyperkonjugation erfolgt.

Festes **3a** ist lediglich stabil gegenüber Luft und Feuchtigkeit und schmilzt oberhalb von 185 °C unter spezifischer Umwandlung in den dunkelroten Phospheniumkomplex **5**. Dasselbe Produkt wurde alternativ durch Umsetzung von **1a** mit einer verdünnten Lösung von $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{MeCN})_3]$ (**4**) erhalten und durch analytische und spektroskopische Daten sowie eine Einkristallröntgenstrukturanalyse^[8] identifiziert (Abbildung 2). Der η^5 -gebundene Phospholylligand in diesem Halbsandwichkomplex weist zwischen Metall und Ligand sowie innerhalb des Liganden ähnliche Bindungslängen auf wie die einzige bekannte Vergleichsverbindung $[\eta^5\text{-(Me}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{P)W(CO)}_3\text{I}]$.^[10] Die planare Umgebung am P1-Atom (Summe der Bindungswinkel 359.7(3)°) und die sehr kurze P1-W1-Bindung sind typisch für Phospheniumkomplexe; letztere liegt im Bereich der kürzesten bekannten Abstände für Wolfram-Phospheniumkomplexe (2.18–2.34 Å^[11]), was auf beträchtliche Phosphor-Metall- π -Bindungsanteile hinweist.

In Analogie zur Reaktion von **1a** lieferte die Umsetzung des Diphosphans **1b** mit **2** in Acetonitril bei 50 °C den spektroskopisch nachgewiesenen Komplex **3b** neben geringen Mengen an Hydrolyseprodukten von **1b**.^[4] Die Thermolyse der Produktmischung verlief wie vorher unter Eliminierung von Acetonitril aus **3b** und Bildung des Phosphido-Phospheniumkomplexes **6**, der durch Kristallisation isoliert werden konnte. Das Vorliegen eines Zweikernkomplexes wurde aus der für ein AA'XX'-Spinsystem typischen Aufspaltung der ³¹P-NMR-Signale abgeleitet und durch eine

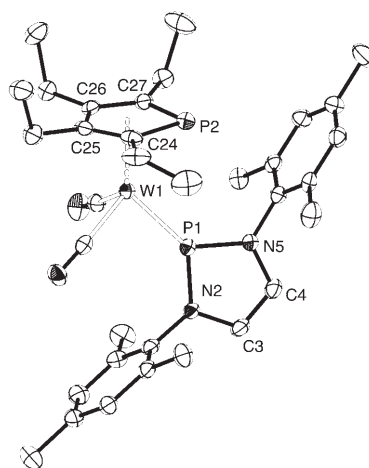


Abbildung 2. Molekülstruktur von **5** im Kristall (H-Atome weggelassen; Thermalellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: W1-P1 2.218(1), W1-C25 2.362(4), W1-C26 2.371(3), W1-C24 2.381(4), W1-C27 2.398(3), W1-P2 2.560(1), W1-Zentroid(C₄P) 2.014(2), P1-N5 1.681(3), P1-N2 1.684(3), N2-C3 1.405(4), C3-C4 1.333(4), C4-N5 1.391(4); N5-P1-N2 88.7(1), N5-P1-W1 134.0(1), N2-P1-W1 137.0(1).

Einkristallstrukturanalyse^[8] bestätigt, die das Vorliegen eines zentrosymmetrischen Dimers mit einer *mer*-Anordnung der CO- und einer *trans*-Stellung der μ_2 -Phosphido- und Phospheniumliganden am selben Metallatom belegt (Abbildung 3). Die Abweichung von der regelmäßigen oktaedrischen Koordination ist in erster Linie auf Winkelverzerrungen im W_2P_2 -Ring (P2-W1-P2' 76.9(2), P1-W1-P2 107.3(2)°) zurückzuführen, die vermutlich durch sterische Wechselwirkungen zwischen den Phosphido- und Phospheniumliganden verursacht werden. Die terminale P1-W1-Bindung (2.251 Å)

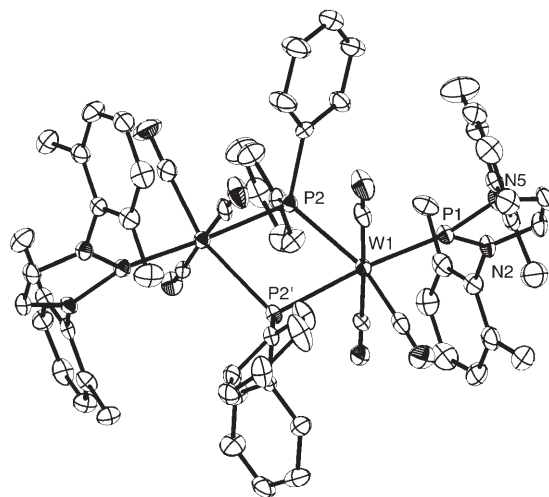


Abbildung 3. Molekülstruktur von **6** im Kristall (H-Atome weggelassen; Thermalellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: W1-P1 2.251(2), W1-P2' 2.577(2), W1-P2 2.596(2), P1-N2 1.684(5), P1-N5 1.692(5), N2-C3 1.386(7), C3-C4 1.327(9), C4-N5 1.392(7); P2'-W1-P2 76.9(1), N2-P1-N5 88.5(2), N2-P1-W1 134.4(2), N5-P1-W1 135.7(2), W1'-P2-W1 101.7(1).

ist länger als diejenigen in **3b**, aber immer noch vergleichbar mit den Bindungen in anderen Wolfram-Phospheniumkomplexen (2.18–2.34 Å^[11]). Die verbrückenden W1-P2/2'-Bindungen (2.596(2)/2.577(2) Å) sind ähnlich lang wie in $[\{\text{Ph}_2\text{PW}(\text{CO})_4\}_2]^{2-}$,^[12] und die großen Unterschiede zwischen den Abständen zu terminalen und verbrückenden Phosphoratom sind vereinbar mit dem Vorliegen formaler Doppel- bzw. Einfachbindungen.

Auch wenn Präzedenzfälle für einfach und doppelt gebundene R₂P-Liganden am gleichen Metallatom existieren,^[13] ist der Unterschied in den Bindungslängen zu beiden Arten von Liganden in **6** unübertroffen. Man sollte daher von einer speziellen Bindungssituation ausgehen, die im Licht unterschiedlicher Ligandeneigenschaften der R₂P-Gruppen diskutiert werden kann: In bisher bekannten Komplexen sind sowohl die doppelt als auch die einfach gebundenen Liganden elektronenreiche Phosphido-Einheiten, die entweder als reine σ -Donor- oder als σ/π -Donorliganden an ein Metallzentrum in einer hohen Oxidationsstufe binden. In **6** spielen nur die verbrückenden R₂P-Fragmente die Rolle von reinen σ -Donoren, während die terminalen Phospheniumeinheiten als σ -Donor/ π -Akzeptorliganden gegenüber einem Metall in einer niedrigen Oxidationsstufe fungieren, sodass eine ähnliche Bindungssituation wie in einem Fischer-Carbenkomplex entsteht.

Untersuchungen zum Mechanismus der Bildung von **3a** zeigten, dass weder zwischen **1a** und Acetonitril in Abwesenheit von Komplex **2** noch zwischen **1a** und **2** in inerten Lösungsmitteln in Abwesenheit von Acetonitril eine Reaktion eintritt. Diese Befunde veranlassten uns zu dem Schluss, dass die Bildung von **3a** durch die Substitution des Diolefins in **2** durch Nitrile eingeleitet wird. Da die Metallkoordination eines Nitrils die Addition von Nucleophilen erleichtert,^[14] erfolgt im nächsten Schritt vermutlich die Bildung einer Phosphor-Kohlenstoff-Bindung zwischen der R₂P-Einheit von **1a** und dem Nitril-Kohlenstoffatom. Als Abschluss der Reaktion müssen dann die Wanderung der Phospheniumeinheit zum Stickstoffatom unter P-P-Bindungsspaltung und die Bildung zweier neuer Phosphor-Metall-Bindungen folgen; diese Sequenz wird offensichtlich durch die ausgeprägtere Schwächung der P-P-Bindung in **1a** erleichtert. Die Bildung von **5** aus **1a** und **4** kann entweder über **3a** als Zwischenstufe oder unter direkter „nichtoxidativer Addition“ der P-P-Bindung an das Metall verlaufen; analoge Insertionen in P-C-Bindungen sind von Phosphenium-Carben-Addukten bekannt.^[15]

Angesichts der Reaktivität von **1a,b** ist zu erwarten, dass diese Verbindungen auch Phosphanylphosphanierungen elektronenarmer Alkine eingehen sollten.^[6] Wie wir fanden, trifft das für **1b** zu, das mit Ethylpropiolat bei Raumtemperatur selbst ohne ein aktivierendes Metall unter regio- und Z-stereoselektiver Addition das Bisphosphan **7** liefert (siehe die Hintergrundinformationen). Überraschenderweise wurde für **1a** keine entsprechende Reaktion beobachtet, und es ist noch unklar, ob dies auf die niedrigere Nucleophilie des Phosphohyl- gegenüber dem Ph₂P-Substituenten oder auf eine stärkere sterische Hinderung zurückzuführen ist.

Zusammenfassend haben wir die erste übergangsmetall-unterstützte Addition von Diphosphanen an ein Nitril de-

monstriert, die einen direkten Zugang zu Komplexen von Hybrid-1,2-bisphosphanen ermöglicht. Die Retroaddition bei hoher Temperatur oder die „nichtoxidative Addition“ eines Diphosphans an ein Metallzentrum führen zu Komplexen, die Phospholid-Donorliganden sowie Phosphenium-Akzeptorliganden enthalten und interessante Perspektiven für weitere Reaktionen eröffnen. Die Übertragung dieser Chemie auf die Synthese von Komplexen anderer Metalle und von neuen Liganden für Anwendungen in der Katalyse wird gegenwärtig untersucht.

Experimentelles

3a: Eine Lösung von **2** (0.81 g, 2 mmol) in MeCN (30 mL) wurde tropfenweise zu einer Lösung von **1a** (1.36 g, 2 mmol) in MeCN (30 mL) gegeben. Nach 4 h Rühren wurden flüchtige Bestandteile im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in Hexan (20 mL) gelöst und die Lösung filtriert. Eine Kristallisation bei –20 °C lieferte grüne Kristalle von **3a**, die durch Filtration isoliert und im Vakuum getrocknet wurden. Ausbeute 1.23 g (63 %), Schmp. 186 °C. ³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆, 303 K, 101.2 MHz): δ = 149.5 (d, ²J_{PP} = 32.5 Hz, ¹J_{PW} = 315 Hz), 93.6 ppm (d, ²J_{PP} = 32.5 Hz, ¹J_{PW} = 240 Hz).

5: a) Zur Herstellung von Milligramm-Mengen wurde **3a** eine Minute auf 186 °C erhitzt. b) Eine Lösung von **4** (0.76 g, 2 mmol) in Toluol (70 mL) wurde tropfenweise zu einer Lösung von **1a** (1.36 g, 2 mmol) in Toluol (30 mL) gegeben. Nach 4 h Rühren wurden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in Hexan (20 mL) gelöst und die Lösung filtriert. Eine Kristallisation bei –20 °C lieferte orangefarbene Kristalle von **5**, die durch Filtration isoliert und im Vakuum getrocknet wurden. Ausbeute 1.15 g (76 %), Schmp. 143 °C. ³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆, 303 K, 101.2 MHz): δ = 182.9 (d, ²J_{PP} = 11.4 Hz, ¹J_{PW} = 728 Hz), –17.8 ppm (d, ²J_{PP} = 11.4 Hz, ¹J_{PW} = 7.6 Hz).

6: Eine Lösung von **1b** (0.48 g, 1 mmol) und **2** (0.41 g, 1 mmol) in MeCN (25 mL) wurde 6 h bei 50 °C gerührt. Flüchtige Bestandteile wurden im Vakuum entfernt. ³¹P-NMR-Messungen belegten die Bildung von **3b** (δ = 151.2 (d, ²J_{PP} = 42.5 Hz, ¹J_{PW} = 312 Hz), 86.4 ppm (d, ²J_{PP} = 42.5 Hz, ¹J_{PW} = 256 Hz)) neben Hydrolyseprodukten von **1b**. Ein Teil des Rohproduktes (409 mg) wurde im Vakuum aufgeschmolzen, bis die Gasentwicklung beendet war. Der verbliebene Feststoff wurde nach Abkühlen mit Hexan (5 mL) extrahiert. Die Umkristallisation des Rückstands bei 4 °C aus THF/Toluol lieferte rote Kristalle von **6**, die durch Filtration isoliert und im Vakuum getrocknet wurden. Ausbeute 295 mg (88 %), Schmp. 348 °C. ³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆, 303 K, 101.2 MHz): δ = 166.3, –98.6 ppm (AA'XX'-Spinsystem, J_{AA'} = 80 Hz, J_{XX'} = 15 Hz, J_{AX} = 100 Hz, J_{AX'} = –19 Hz).

Umfassende analytische und spektroskopische Daten von **3a** und **5–7** sind als Hintergrundinformationen erhältlich.

Eingegangen am 13. November 2006

Online veröffentlicht am 14. März 2007

Stichwörter: Chelatliganden · Insertionen · Nucleophile Additionen · Phosphanliganden · Phospheniumliganden

[1] H. C. Kolb, M. S. VanNieuwenhze, K. B. Sharpless, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 2483; K. B. Sharpless, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 2126; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 2024.

[2] K. Muniz, *New J. Chem.* **2005**, 29, 1371.

[3] J. Holz, A. Monsees, H. Jiao, J. You, I. V. Komarov, C. Fischer, K. Drauz, A. Börner, *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 1701; J. Holz, O. Zayas, H. Jiao, W. Baumann, A. Spannenberg, A. Monsees, T. H. Riermeier, J. Almena, R. Kadyrov, A. Börner, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 5001.

- [4] S. Burck, D. Gudat, M. Nieger, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4905; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4801.
- [5] W. R. Cullen, D. S. Dawson, *Can. J. Chem.* **1967**, *45*, 2887; A. Sato, H. Yorimitsu, K. Oshima, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1722; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1694.
- [6] Während der Abfassung des Manuskripts wurde über die Addition von Diphosphanen an elektronenarme Alkene berichtet: D. L. Dodds, M. F. Haddow, A. G. Orpen, P. G. Pringle, G. Woodward, *Organometallics* **2006**, *25*, 5937.
- [7] Ausgewählte Beiträge: N. Sakai, S. Mano, K. Nozaki, H. Takaya, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7033; K. Nozaki, N. Sakai, T. Nanno, T. Higashijima, S. Mano, T. Horiuchi, H. Takaya, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4413; Y. Yan, X. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7198.
- [8] Kristallstrukturen: Nonius-Kappa-CCD-Diffraktometer, $T = 123(2)$ K, $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung, SHELX-97^[16] zur Strukturlösung (Patterson-Methoden (**3a**) und Direkte Methoden (**5**, **6**)) und -verfeinerung (volle Matrix, kleinste Fehlerquadrate, verfeinert gegen F^2). Die Lagen der Wasserstoffatome wurden mit einem Reitermodell verfeinert. Empirische Absorptionskorrekturen wurden vorgenommen. **3a**: $\text{C}_{38}\text{H}_{47}\text{N}_3\text{O}_4\text{P}_2\text{W}$, $M = 855.6$; Kristallgröße $0.50 \times 0.20 \times 0.15 \text{ mm}^3$; orthorhombisch, Raumgruppe $Pbca$ (No. 61), $a = 14.5762(1)$, $b = 20.5667(2)$, $c = 25.2197(3) \text{ \AA}$, $V = 7560.5(1) \text{ \AA}^3$, $Z = 8$, $\mu = 3.18 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 3456$, $\theta_{\text{max}} = 25^\circ$; 99751 Reflexe/6662 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.068$), $R_1 = 0.031$ (für $I > 2\sigma(I)$), $wR_2 = 0.082$ (alle Daten). **5**: $\text{C}_{34}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{W} \cdot \text{C}_6\text{H}_6$, $M = 836.6$; Kristallgröße $0.15 \times 0.10 \times 0.05 \text{ mm}^3$; monoklin, Raumgruppe $C2/c$ (No. 15); $a = 29.3068(5)$, $b = 15.0260(3)$, $c = 18.9921(4) \text{ \AA}$, $\beta = 113.689(2)^\circ$, $V = 7658.7(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 8$, $\mu = 3.14 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 3392$, $\theta_{\text{max}} = 27.5^\circ$; 34046 Reflexe/8605 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.056$); $R_1 = 0.030$ (für $I > 2\sigma(I)$), $wR_2 = 0.069$ (alle Daten). **6**: $\text{C}_{66}\text{H}_{60}\text{N}_4\text{O}_6\text{P}_4\text{W}_2 \cdot 3 \text{ C}_7\text{H}_8$, $M = 1773.2$; Kristallgröße $0.32 \times 0.16 \times 0.08 \text{ mm}^3$; monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$ (No. 14); $a = 20.5351(5)$, $b = 16.0361(4)$, $c = 24.9648(4) \text{ \AA}$, $\beta = 110.389(2)^\circ$, $V = 7705.9(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\mu = 3.12 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 3560$, $\theta_{\text{max}} = 25^\circ$; 44022 Reflexe/13557 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.074$); $R_1 = 0.043$ (für $I > 2\sigma(I)$), $wR_2 = 0.091$ (alle Daten). CCDC-632090 (**3a**), -632091 (**5**) und -632092 (**6**) enthalten 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.
- [9] Ergebnis einer Recherche in der CSD-Datenbank nach (Bisphosphan)W(CO)₄.
- [10] S. Holand, F. Mathey, J. Fischer, *Polyhedron* **1986**, *5*, 1413.
- [11] Ergebnis einer Recherche in der CSD-Datenbank nach [$\text{L}_n\text{M} = \text{PR}_2$].
- [12] S.-G. Shyu, M. Calligaris, G. Nardin, A. Wojcicki, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3617.
- [13] R. T. Baker, P. J. Krusic, T. H. Tulip, J. C. Calabrese, S. S. Wreford, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6763; R. T. Baker, J. F. Whitney, S. S. Wreford, *Organometallics* **1983**, *2*, 1049; R. T. Baker, J. C. Calabrese, T. E. Glassman, *Organometallics* **1988**, *7*, 1889.
- [14] V. Y. Kukushkin, A. J. L. Pombeiro, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1771.
- [15] N. J. Hardman, M. B. Abrams, M. A. Pribisko, T. M. Gilbert, R. L. Martin, G. J. Kubas, R. T. Baker, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1989; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1955.
- [16] G. M. Sheldrick, SHELX-97, Program for the Solution and Refinement of Crystal Structures, Universität Göttingen, **1998**.