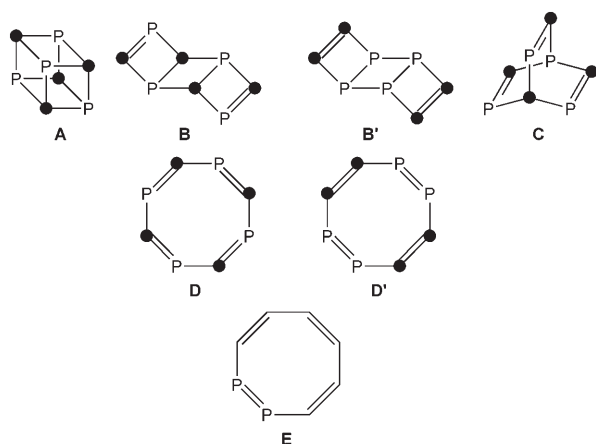


Ringerweiterung einer Cp*-Einheit – Bildung eines 1,2-Diphosphacyclooctatetraen-Liganden**

Manfred Scheer,* Daniel Himmel, Brian P. Johnson, Christian Kuntz und Michael Schiffer

Professor Ulrich Zenneck zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Phosphaalkine wurden über Jahre hinweg intensiv hinsichtlich ihrer Organophosphor-^[1] und Koordinationschemie^[2] erforscht. Die Oligomerisierung der Phosphaalkine ist eines der anspruchvollsten Ziele auf diesem Gebiet.^[3] Während die Dimerisierung ausschließlich in der Koordinationssphäre von Übergangsmetallen stattfindet,^[4] gelang die Cyclooligomerisierung zur Bildung von Käfigverbindungen^[5] sowohl im Fall des cyclotrimeren Triphosphabenzols^[6] als auch im Fall anderer Oligomere bis hin zu einer hexameren Käfigverbindung.^[7] Beim Blick auf die früher beschriebenen Tetramerisierungen stellt man fest, dass das Tetraphosphacuban **A** (●: *t*BuC-Gruppen) isoliert wurde^[8] und



seine Isomere **B** und **B'**^[9] als Dimerisierungsprodukte von 1,2-Diphospheten nach dem Ablösen von einem Übergangsmetallkomplex erhalten wurden. Auch das Tetraphosphabarre-

len **C**^[10] wurde über eine metallkontrollierte Reaktion synthetisiert. Dagegen ist die Synthese cyclischer Isomere der Tetraphosphacyclooctatetraene **D** und **D'** noch immer eine Herausforderung, da bisher keine Bindungsöffnungen von **B** oder **B'** erzielt worden sind. Die entsprechenden Dianionen sind interessante aromatische Systeme mit großem Potenzial als Liganden in der Koordinationschemie.

Unter den Diphosphaderivaten, die die erste Stufe in Richtung P-reicher Cyclooctatetraene darstellen, ist unseren MP2-Rechnungen zufolge das 1,2-Isomer **E** mit C_s -Symmetrie das stabilste, gefolgt vom C_2 -symmetrischen Isomer (Abbildung 1, siehe Hintergrundinformationen). Alle anderen Isomere vom Typ **E** sind weniger stabil.^[11]

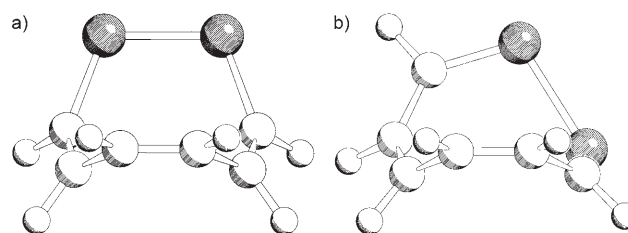


Abbildung 1. Energieminimierte Konformationen des 1,2-Diphosphacyclooctatetraens; a) C_s , b) C_2 -Isomer (● P, ○ C, ○ H).

Eine unserer Strategien zur Synthese reaktiver Verbindungen mit einer Übergangsmetall-Phosphor-Dreifachbindung^[12–14] basiert auf der Umwandlung des Phosphinidenkomplexes $[\text{Cp}^*\text{P}(\text{W}(\text{CO})_5)_2]$ (**1**; $\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$).^[15] Die thermisch induzierte Umlagerung des σ -gebundenen Cp^* -Substituenten führt zu einer η^5 -Koordination am Übergangsmetall und damit zur Bildung des Zwischenproduktes $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{W} \equiv \text{P} \rightarrow \text{W}(\text{CO})_5]$ (**2**) mit W-P-Dreifachbindung. In Abwesenheit eines reaktiven Substrates stabilisiert sich das Zwischenprodukt selbst, indem es unter Bildung des Tetraederkomplexes $[(\text{Cp}^*\text{W}(\text{CO})_2)_2\{\mu, \eta^2\text{-P}_2\text{W}(\text{CO})_5\}]$ (**3**) dimerisiert. Als Nebenprodukt der Thermolyse wird der CH-aktivierte Komplex $[\text{CO}_3\text{W}(\mu, \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2)\text{P}(\text{H})\text{W}(\text{CO})_5]$ (**4**) gebildet.^[15]

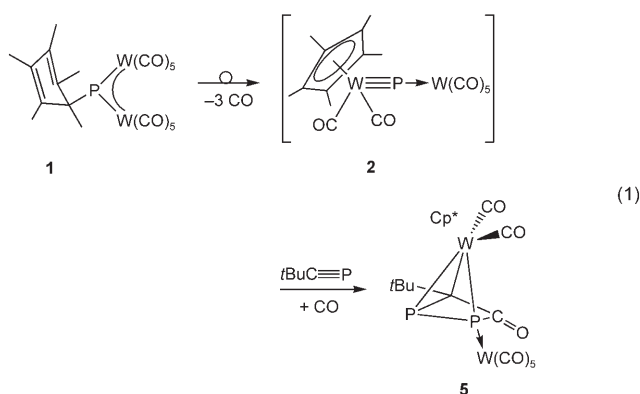
Wir untersuchten die Reaktivität des intermediären Phosphidokomplexes **2** mit Alkinen,^[16] wobei wir verschiedene Käfigverbindungen erhielten. Mit dem Phosphaalkin *t*BuC≡P^[15] wurde der Diphosphacyclobutenonyl-Komplex **5** [Gl. (1)] in hohen Ausbeuten gebildet. Mit $\text{MesC} \equiv \text{P}$ ($\text{Mes} = 2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$) bildet sich dagegen ein neues Folgeprodukt **7** des Intermediates **2** mit zwei Molekülen des Phosphaalkins.

[*] Prof. Dr. M. Scheer, Dr. B. P. Johnson, C. Kuntz, Dr. M. Schiffer
Institut für Anorganische Chemie
Universität Regensburg
93040 Regensburg (Deutschland)
Fax: (+49) 941-943-4439
E-Mail: manfred.scheer@chemie.uni-regensburg.de

Dr. D. Himmel
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
Albert-Ludwigs-Universität Freiburg
79104 Freiburg (Deutschland)

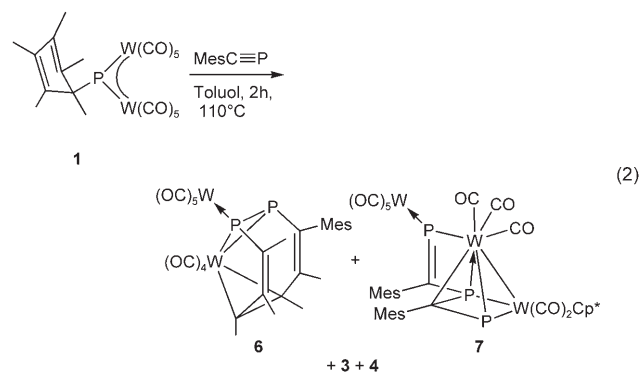
[**] Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und den Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Prof. J. F. Nixon für hilfreiche Diskussionen. $\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$.

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



Allerdings wird als Hauptprodukt unter den neuen Verbindungen der Komplex **6** mit einem bisher beispiellosen 1,2-Diphosphacyclooctatetraen-Liganden gebildet, was auf eine ungewöhnliche Insertion des Phosphiniden-P- und des Phosphaalkin-P-Atoms in den Cp*-Ring schließen lässt. Diese Aufweitung des Cp*-Liganden liefert neue Einblicke in die „Inertheit“ dieses Liganden,^[17] über die wir im Folgenden berichten.

Nach der Thermolyse von $[\text{Cp}^*\text{P}(\text{W}(\text{CO})_5)_2]$ in Gegenwart von $\text{MesC}\equiv\text{P}$ zeigt das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches zahlreiche Peaks, was darauf hindeutet, dass bei der Reaktion mehrere Reaktionswege beschritten werden. Die stärksten Signale können den Komplexen **3** und **4** zugeordnet werden, die ohne Abfangreagens auch die Hauptprodukte der Thermolyse sind.^[15] Die chromatographische Aufarbeitung ergab außer **3** und **4** die beiden neuen Produkte **6** und **7**. Diese sind gelbe bzw. rote kristalline Verbindungen, die in Hexan schlecht, in Toluol und CH_2Cl_2 jedoch gut löslich sind [Gl. (2)].



Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Spektrum von **6** zeigt zwei Dubletts bei 15.6 und -9.9 ppm mit einer $^1J(\text{P,P})$ -Kopplungskonstante von 518 Hz. Das erste Dublett weist zwei Paare von Wolframsatelliten mit $^1J(\text{P,W})$ -Kopplungskonstanten von 240 und 36 Hz auf. Die große Kopplungskonstante wird der Kopplung mit der $\{\text{W}(\text{CO})_5\}$ -Einheit zugeordnet. In Übereinstimmung damit zeigt das andere Dublett Wolframsatelliten mit einer Kopplungskonstante von 18 Hz.

Die Molekülstruktur von **5**^[18] (Abbildung 2) enthält einen neuartigen viergliedrigen Diphosphacyclobutenonyl-Ligan-

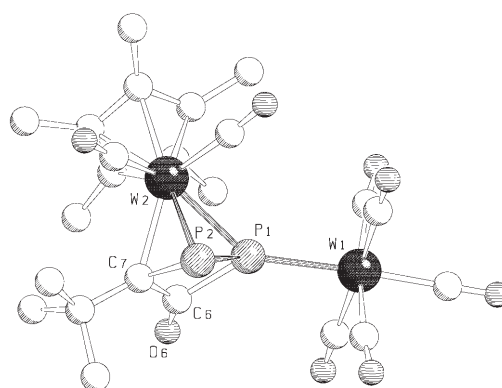


Abbildung 2. Molekülstruktur von **5** im Kristall (H-Atome zur besseren Übersicht entfernt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1-P2 2.175(2), W1-P1 2.511(16), W2-P1 2.515(16), W2-P2 2.508(18), W2-C7 2.317(6), W2-C6 2.810(9), C6-P1 1.900(6), C7-P2 1.854(6), C6-C7 1.467(9), C6-O6 1.194(8); C6-P1-P2 77.9(2), C7-P2-P1 77.1(2), C7-C6-P1 96.2(4), C6-C7-P2 100.8(4), W2-P1-W1 143.54(7).

den (Beispiele größerer CO enthaltender P-Ringe siehe unten), der in η^3 -Weise an eine $\{\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{W}\}$ -Einheit koordiniert ist. Der aus P1, P2, C7 und C6 gebildete Vierring ist entlang der P1-C7-Achse um $29.8(5)^\circ$ gefaltet. Alle Bindungen innerhalb dieses Liganden sind Einfachbindungen, mit Ausnahme der kürzeren P1-P2-Bindung (2.175(2) Å). Der C6-O6-Abstand (1.194(8) Å) liegt im Bereich verbrückender Carbonylgruppen (vergleiche $d(\text{C-O}) = 1.233(9)$ Å in $[\text{WF}(\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{Ph})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)(\text{CO})\{\eta^4\text{-PCrBu}(\text{CO})\text{-CrBuP}\}]$,^[19a] $d(\text{C-O}) = 1.250(3)$ Å in $[\text{Cp}^*_2\text{Rh}_2\text{CO}\{\text{PCRC}(\text{O})\text{-CRP}\}]$ (R = Adamantyl),^[19b,c] $d(\text{C-O}) = 1.247(5)$ Å in $[\text{Mo}(\text{CrBu})\{\eta^4\text{-P}_2(\text{CrBu})_2(\text{CO})\}\{\eta^5\text{-P}_3(\text{CrBu})_3\}]$ ^[20]).

Komplex **6** (Abbildung 3) enthält einen 1,2-Diphosphacyclooctatetraen-Liganden, der an eine $\{\text{W}(\text{CO})_4\}$ -Einheit η^4 -gebunden und zusätzlich mit einem P-Atom an eine $\{\text{W}(\text{CO})_5\}$ -Einheit koordiniert ist. Dies ist das erste Beispiel für einen Übergangsmetall-stabilisierten ungesättigten Achtring mit zwei Phosphoratomen. Die nichtplanare

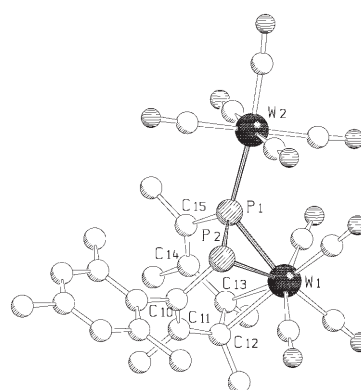


Abbildung 3. Molekülstruktur von **6** im Kristall (H-Atome zur besseren Übersicht entfernt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1-P2 2.169(5), P1-W2 2.524(4), P2-W1 2.612(4), P1-W1 2.542(4), P1-C15 1.84(1), P2-C10 1.82(2), C10-C11 1.34(2), C11-C12 1.52(2), C12-C13 1.43(2), C13-C14 1.51(2), C14-C15 1.33(2); P1-W1-P2 49.8(1), C12-W1-C13 33.2(4), C15-P1-P2 110.6(5), P1-P2-C10 106.9(4).

Struktur des Achtringes wird durch isolierte Einfach- (C11–C12 1.52(2) Å, C13–C14 1.51(2) Å, P–C 1.84(1) und 1.82(2) Å) und Doppelbindungen (C10–C11 1.34(2) Å, C14–C15 1.33(2) Å) angezeigt. Wegen der Koordination an das W1-Atom sind sowohl die C12–C13-Doppelbindung (1.43(2) Å) als auch die P1–P2-Bindung (2.169(5) Å) deutlich verlängert [vergleiche unkoordinierte P–P-Doppelbindungen in (*E*)-(Me₃Si)₃CP=PC(SiMe₃)₃ (2.003(3) Å)^[21] und (*E*)-MesP=PNiPr₂ 2.049(1) Å^[22]], während Einfachbindungen 2.21 Å^[23] betragen.

Die Molekülstruktur von **7** (Abbildung 4) enthält eine verzerrte tetragonale Pyramide mit P1, W1, P2 und C21 als basalen Atomen sowie W2 als apikalem Atom. Die basale Ebene ist entlang der P1...P2-Achse mit einem Winkel von 6.84(3)° leicht gefaltet. An W2 und P1 ist eine [MesCP]-Einheit side on an die Pyramide gebunden, die zusätzlich mit dem freien Elektronenpaar von P3 an ein {W(CO)₅}-Fragment koordiniert. P1, C21 und P2 bilden ein allylähnliches Vierelektronen-Dreizentren- π -System und fungieren als Vierelektronendonator für das W2-Atom. Das delokalisierte π -System wird durch ähnliche Bindungslängen sowohl zwischen C21 und P1 (1.763(4) Å) als auch zwischen C21 und P2 (1.801(4) Å) angezeigt. Die Abstände der Phosphoratome P1 und P2 zu W2 betragen 2.477(1) bzw. 2.544(1) Å und sind mit den W–P-Abständen im Diphosphet-Komplex [W(CO)₄{ η^4 -(PCMe)₂}] (*d*(P–W) = 2.527(1) Å) vergleichbar.^[24] C31 ist durch eine Einfachbindung mit P1 und durch eine Doppelbindung mit P3 verbunden, wie die P–C-Abstände von 1.813(4) Å bzw. 1.685(4) Å verdeutlichen.

Als Intermediat bei der Synthese von **5** und **7** durch die Reaktionen (1) und (2) wird zunächst der Komplex **2** mit einer Dreifachbindung gebildet, der anschließend mit dem Phosphaalkin eine formale [2+2]-Cycloaddition eingeht. Im Fall von Reaktion (1) geschieht dies in Gegenwart von CO und führt so zur Bildung von **5**. In Reaktion (2) wird hingegen die gebildete Vierringverbindung **F** (Schema 1) umgeordnet

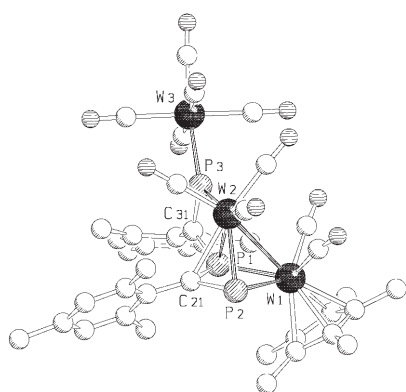
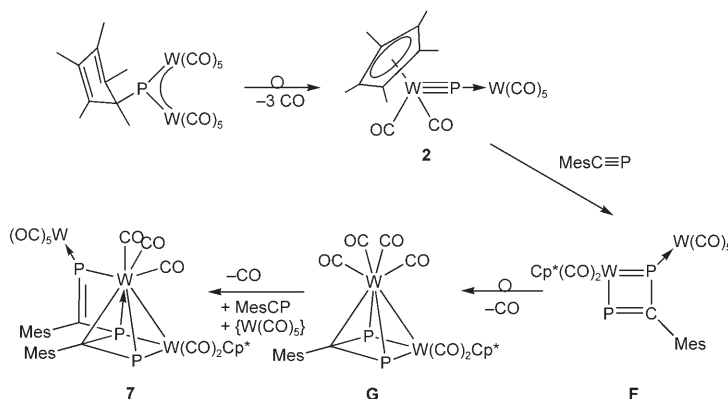


Abbildung 4. Molekülstruktur von **7** im Kristall (H-Atome zur besseren Übersicht entfernt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: W1–P1 2.439(1), W1–P2 2.515(1), W1–W2 3.068(1), W2–P1 2.477(1), W2–P2 2.544(1), W2–P3 2.515(1), W2–C21 2.494(4), W3–P3 2.479(1), P1–C21 1.763(4), P1–C31 1.813(4), P2–C21 1.801(4), P3–C31 1.685(4); P1–W1–P2 65.08(4), W1–P1–C21 100.7(1), P1–C21–P2 96.8(2), W1–P2–C21 96.9(1), W1–P1–C31 135.5(1).

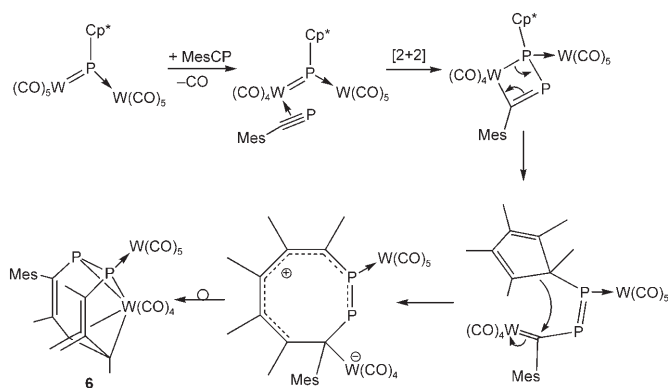
und durch eine η^4 -Koordination an ein Wolframcarbonylfragment (**G**) stabilisiert. Die Eliminierung von CO in Gegenwart eines weiteren Äquivalents MesC≡P und einer {W(CO)₅}-Einheit führt zu **7**.



Schema 1. Vorgeschlagener Reaktionsweg zu **7**.

Bei der Bildung von **6**, das ausschließlich über die Reaktion (2) zugänglich ist, wird der grundlegende Unterschied in den Reaktionsmustern zwischen den beiden Phosphaalkinen deutlich. Nach unseren Ab-initio-Rechnungen auf dem MP2/TZVPP-Niveau wurden keine signifikanten Unterschiede im Dreifachbindungscharakter und in der Ladungsverteilung gefunden (siehe Hintergrundinformationen);^[25] allerdings erhöht sich in MesC≡P durch Konjugation mit dem aromatischen π -System die HOMO-Energie um 1.8 eV, und die LUMO-Energie sinkt um 1 eV ab, weshalb es sowohl bessere Donor- wie auch bessere Akzeptoreigenschaften als *t*BuC≡P aufweist. Eine End-on-Koordination des Phosphaalkins an das Phosphiniden-P-Atom bei der Bildung von **6** kann zwar nicht ausgeschlossen werden (Beispiele für eine End-on-Koordination eines Phosphaalkins^[26] und eines Nitrils^[27] an das zentrale P-Atom in **1** sind bekannt; ein alternativer Mechanismus zur Bildung von **6**, der mit diesem Koordinationstyp beginnt, findet sich in den Hintergrundinformationen) – wir postulieren aus den genannten Gründen jedoch im Anschluss an eine CO-Eliminierung eine Side-on-Koordination von MesC≡P an die Wolframcarbonyl-Einheit. In einer einleitenden Dötz-analogen Reaktion mit dem Phosphiniden findet zunächst eine Metathesereaktion statt.^[28] Nach der Öffnung des Cp*-Ringes wird der achtgliedrige Ring und schließlich der Diphosphacyclooctatetraen-Ligand in **6** gebildet (Schema 2).

*t*BuC≡P ist wie gezeigt ein effizientes Abfangreagens, das mit dem thermisch erzeugten Phosphidokomplex-Intermediat **2** Cycloadditionen eingeht. Wie die Bildung des Nebenproduktes **7** belegt, wird **2** auch mit MesC≡P chemisch abgefangen; in der gleichen Reaktion findet allerdings auch eine ungewöhnliche Öffnung des Cp*-Ringes statt, und unter Insertion eines Moleküls MesC≡P und des P-Atoms des Phosphinidenkomplexes wird **6** gebildet, eine Transformation, die zuvor noch nicht beobachtet wurde.^[17] Damit ist erstmals die Synthese und chemische Stabilisierung eines Diphosphacyclooctatetraens als Ligand gelungen. Anhand der berech-



Schema 2. Vorgeschlagener Reaktionsweg zu 6.

neten Strukturen der freien Diphosphacyclooctatetraene war vorhergesagt worden, dass das 1,2-Isomer energetisch bevorzugt ist – dies wurde nunmehr mit der Synthese von 6, in dem diese Einheit als Ligand vorliegt, experimentell bewiesen.

Experimentelles

Eine Lösung von $[\text{Cp}^*\text{P}(\text{W}(\text{CO})_5)_2]$ (1) (163 mg, 0.2 mmol) in Toluol (20 mL) wird mit $\text{MesC}\equiv\text{P}$ (54 mg, 0.33 mmol) in Toluol (10 mL) versetzt. Das Gemisch wird 1.5 h zum Sieden erhitzt, wobei sich die Farbe von tiefem Blau nach Braun ändert. Nach Entfernung aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum wird der Rückstand mit Dichlormethan extrahiert und über Kieselgel filtriert. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand in einem Handschuhkasten durch Dünnschichtchromatographie (Hexan/Dichlormethan 3:1) getrennt. Dabei wurden 3 (gelbe Fraktion, 40 %), 4 (orangefarbene Fraktion, 25 %), 6 (gelbe Fraktion, 10 %) und 7 (rote Fraktion, 6 %) erhalten. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden bei -20°C aus *n*-Hexan/Toluol (2:1) gewonnen.

6: IR (KBr): $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 2073$ (m), 2049 (m), 2017 (m), 1992 (s), 1954 (s), 1942 (vs), 1933 (vs), 1918 cm^{-1} (m); $^1\text{H-NMR}$ (250.13 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 6.92$ (1 H, arom. H), 6.82 (1 H, arom. H), 2.26 (3 H, Me), 2.24 (3 H, Me), 2.23 (3 H, Me), 2.21 (3 H, Me), 2.14 (3 H, Me), 2.13 (3 H, Me), 1.79 (3 H, Me), 1.75 ppm (3 H, Me). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101.3 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 15.6$ (d, $^1J(\text{P,P}) = 518\text{ Hz}$, $^1J(\text{P,W}) = 36$ und 240 Hz), -9.9 ppm (d, $^1J(\text{P,P}) = 518\text{ Hz}$, $^1J(\text{P,W}) = 18\text{ Hz}$). MS (EI, 180°C): m/z (%) = 948 (2.4) $[\text{M}]^+$, 920 (1.8), 892 (1.3) $[\text{M}-\text{CO}]^+$, 864 (4.2) $[\text{M}-2\text{CO}]^+$, 836 (1.9) $[\text{M}-4\text{CO}]^+$, 808 (2.5) $[\text{M}-5\text{CO}]^+$, 780 (2.4) $[\text{M}-6\text{CO}]^+$.

7: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161.9 MHz, C_6D_6 , $\text{P1} = \text{P}_\text{M}$, $\text{P2} = \text{P}_\text{X}$, $\text{P3} = \text{P}_\text{A}$): $\delta(\text{P}_\text{A}) = 210.3$ (d, $^2J(\text{P}_\text{A}, \text{P}_\text{M}) = 45.0\text{ Hz}$), $\delta(\text{P}_\text{M}) = 201.2$ (dd, $^1J(\text{P}_\text{A}, \text{P}_\text{M}) = 45.0\text{ Hz}$, $^2J(\text{P}_\text{M}, \text{P}_\text{X}) = 56.5\text{ Hz}$), $\delta(\text{P}_\text{X}) = 147.0$ ppm (d, $^2J(\text{P}_\text{M}, \text{P}_\text{X}) = 56.5\text{ Hz}$). Raman (fest): $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 2077$ (m), 2062 (m), 1994 (w), 1951 (w), 1929 (w), 1907 cm^{-1} (w). MS (EI, 180°C): m/z (%) = 262 (100) $[\text{Mes}_2\text{C}_2]^+$, 247 (55) $[\text{Mes}_2\text{C}_2-\text{Me}]^+$, 232 (46) $[\text{Mes}_2\text{C}_2-2\text{Me}]^+$.

Synthese und spektroskopische Charakterisierung von 5 siehe Lit. [15].

Die quantenchemischen Rechnungen wurden auf dem (RI)-MP2[29]/TZVPP[30]-Niveau mit dem Programmpaket Turbomole durchgeführt.[31] Die Energien wurden um Nullpunktsschwingungsenergien korrigiert und mit DFT-Methoden auf dem (RI)-BP86[32,33]/SV(P)[34]-Niveau berechnet.

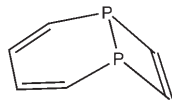
Eingegangen am 21. Dezember 2006

Stichwörter: Dichtefunktionalrechnungen · Phosphaalkine · Phosphinidenkomplexe · Phosphor · Wolfram

- [1] a) M. Regitz, P. Binger, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1541–1565; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1484–1508; b) M. Regitz, P. Binger in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, Stuttgart, **1990**, S. 58–111; c) M. Regitz, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 191–213; d) A. Mack, M. Regitz, *Chem. Ber./Recl.* **1997**, *130*, 823–834; e) M. Regitz, A. Mack in *Jahrbuch 1996 der Deutschen Akademie der Naturforscher Leopoldina*, LEOPOLDINA **1997**, *42*, 407; f) T. W. Mackewitz, M. Regitz, *Synthesis* **1998**, 125–138; g) F. Mathey, *Phosphorus-Carbon Heterocyclic Chemistry: The Rise of a New Domain*, Pergamon, Oxford, **2001**, zit. Lit.
- [2] a) J. F. Nixon, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1327–1362; b) P. Binger in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, Stuttgart, **1990**, S. 90–107; c) J. F. Nixon, *Chem. Ind.* **1993**, 404; d) J. F. Nixon, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *145*, 201–258; e) J. F. Nixon, *Chem. Soc. Rev.* **1995**, *24*, 319–328.
- [3] a) K. B. Dillon, F. Mathey, J. F. Nixon in *Phosphorus: the Carbon Copy*, Wiley, Chichester, **1998**, zit. Lit.; b) M. M. Al-Ktaifani, W. Bauer, U. Bergsträßer, B. Breit, M. D. Francis, F. W. Heinemann, P. B. Hitchcock, A. Mack, J. F. Nixon, H. Pritzkow, M. Regitz, M. Zeller, U. Zenneck, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 2622–2633; c) M. M. Al-Ktaifani, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *356*, 103–108; d) A. Elvers, F. W. Heinemann, B. Wrackmeyer, U. Zenneck, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 3143–3153.
- [4] a) P. Binger, R. Milczarek, R. Mynott, M. Regitz, W. Rösch, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 645–546; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 644–645; b) P. Binger, R. Milczarek, R. Mynott, C. Krüger, H. Tsay, E. Raabe, M. Regitz, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 637–645; c) P. B. Hitchcock, M. J. Maah, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 737–738; d) P. Binger, B. Biedenbach, R. Schneider, M. Regitz, *Synthesis* **1989**, 960–961; e) P. Binger, S. Leininger, J. Stannek, B. Gabor, R. Mynott, J. Bruckmann, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2411–2414; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2227–2230; f) P. Binger, G. Glaser, S. Albus, C. Krüger, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 1261–1265; g) F. W. Heinemann, S. Kummer, U. Seiss-Brandl, U. Zenneck, *Organometallics* **1999**, *18*, 2021–2029; h) C. Jones, C. Schulten, A. Stasch, *Dalton Trans.* **2006**, 3733–3735.
- [5] Übersicht: R. Streubel, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 478–480; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 436–438; aktuelle Artikel: C. Fish, M. Green, J. C. Jeffery, R. J. Kilby, J. M. Lynam, J. E. McGrady, D. A. Pantazis, C. A. Russell, C. E. Willans, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 6837–6841; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6685–6689; J. M. Lynam, M. C. Copsey, M. Green, J. C. Jeffery, J. E. McGrady, C. A. Russell, J. M. Slattery, A. C. Swain, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2884–2888; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2778–2782.
- [6] a) P. Binger, S. Leininger, J. Stannek, B. Gabor, R. Mynott, J. Bruckmann, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2411–2414; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2227–2230; b) F. Tabetlion, A. Nachbauer, S. Leininger, C. Peters, F. Preuss, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1318–1321; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1233–1235.
- [7] V. Caliman, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, M. Hofmann, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2284–2286; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2221–2223.
- [8] T. Wettling, J. Schneider, O. Wagner, C. Kreiter, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1035–1037; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1013–1014.
- [9] B. Geißler, S. Barth, U. Bergsträßer, M. Slany, J. Durkin, P. B. Hitchcock, M. Hofmann, P. Binger, J. F. Nixon, P. von R.

Schleyer, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 485–488; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 484–487.

- [10] P. Binger, G. Blaser, B. Gabor, R. Mynott, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 114–116; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 81–83.
- [11] Für das C_s -symmetrische 1,4-Isomer wurde auf dem MP2/TZVPP-Niveau kein Minimum gefunden. Während der Optimierung kollabierte die Struktur zum 1,6-Diphosphabicyclooctatrien:



- [12] Neue Übersichtsartikel: a) B. P. Johnson, G. Balázs, M. Scheer, *Top. Curr. Chem.* **2004**, *232*, 1–23; b) B. P. Johnson, G. Balázs, M. Scheer, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 1178–1195.
- [13] a) P. Kramkowski, G. Baum, U. Radius, M. Kaupp, M. Scheer, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2890–2898; b) M. Scheer, P. Kramkowski, K. Schuster, *Organometallics* **1999**, *18*, 2874–2883.
- [14] M. Scheer, J. Müller, M. Häser, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2637–2641; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2492–2496.
- [15] M. Scheer, E. Leiner, P. Kramkowski, M. Schiffer, G. Baum, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1917–1923.
- [16] M. Schiffer, M. Scheer, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 1855–1861; M. Schiffer, M. Scheer, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 2493–2494.
- [17] Metallvermittelte Cyclisierungen von Cyclopentadienen in einer Diels-Alder-Reaktion: a) Z. Xi, K. Sato, Y. Gao, J. Lu, T. Takahashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9568–9569; b) A. Tillack, W. Baumann, O. Ohff, C. Lefebvre, A. Spannenberg, R. Kempe, U. Rosenthal, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *520*, 187–193.
- [18] Die Kristallstrukturanalysen wurden an einem STOE-IPDS-Diffraktometer für **5** und **6** mit $Mo_{K\alpha}$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) und für **7** mit $Ag_{K\alpha}$ -Strahlung ($\lambda = 0.56087 \text{ \AA}$) durchgeführt. Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden mit den Programmen SHELXS-97^[35a] und der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F^2 mit SHELXL-97^[35b] verfeinert, wobei alle Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert wurden. Für **6** und **7** wurden die C-Atome der Toluolmoleküle isotrop verfeinert. Einschränkungen waren notwendig, um die C-Atome der Methylgruppe des Lösungsmittels und die Ring-C-Atome auf passenden Positionen zu platzieren. Dies führte zu etwas erhöhten Restwerten. Die Wasserstoffatome wurden in idealisierten Positionen fixiert und als Reitermodell isotrop verfeinert. **5**: $C_{23}H_{24}O_8P_2W_2$, $M_r = 858.06$, Kristallabmessungen: $0.80 \times 0.20 \times 0.06 \text{ mm}^3$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14), $a = 11.310(2)$, $b = 17.402(4)$, $c = 13.924(3) \text{ \AA}$, $\beta = 103.84(3)^\circ$, $T = 200(1) \text{ K}$, $Z = 4$, $V = 2660.9(9) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.142 \text{ Mg m}^{-3}$, $\mu = 8.803 \text{ mm}^{-1}$, 16810 gemessene Reflexe, 5092 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.0943$, $2\theta_{\text{max}} = 52^\circ$), 324 Parameter, $R_1 = 0.0317$, $wR_2 = 0.0748$. – **6** $\times 0.5 C_7H_8$: siehe Hintergrundinformationen. – **6** $\times 0.5 C_7H_8$: $C_{32.5}H_{30}O_9P_2W_2$, $M_r = 994.21$, Kristallabmessungen: $0.20 \times 0.15 \times 0.02 \text{ mm}^3$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14), $a = 20.208(4)$, $b = 9.687(2)$, $c = 18.443(4) \text{ \AA}$, $\beta = 105.04(3)^\circ$, $T = 100(1) \text{ K}$, $Z = 4$, $V = 3486.6(12) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.894 \text{ Mg m}^{-3}$, $\mu = 6.735 \text{ mm}^{-1}$, 15177 gemessene Reflexe, 6020 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.1038$, $2\theta_{\text{max}} = 51^\circ$), 404 Parameter, $R_1 = 0.0538$, $wR_2 = 0.01297$. – **7** $\times 0.5 C_7H_8$: $C_{43.5}H_{41}O_{10}P_3W_3$, $M_r = 1368.22$, Kristallabmessungen $0.30 \times 0.30 \times 0.15 \text{ mm}^3$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14), $a = 12.707(3)$, $b = 13.777(3)$, $c = 28.331(6) \text{ \AA}$, $\beta = 99.93(3)^\circ$, $T = 200(2) \text{ K}$, $Z = 4$, $V = 4885.4(17) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.860 \text{ Mg m}^{-3}$, $\mu =$

3.887 mm^{-1} , 33560 gemessene Reflexe, 12402 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.0459$, $2\theta_{\text{max}} = 44.8^\circ$), 186 Parameter, $R_1 = 0.0320$, $wR_2 = 0.0912$. CCDC 629236 (**7**), 629237 (**6**), 629238 (**5**) und 629239 (**5** $\times 0.5 C_7H_8$) 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.

- [19] a) M. H. A. Benvenutti, P. B. Hitchcock, J. L. Kiplinger, J. F. Nixon, T. G. Richmond, *Chem. Commun.* **1997**, 1539–1540; b) P. B. Hitchcock, M. J. Maah, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 658–659; c) P. B. Hitchcock, M. J. Maah, J. F. Nixon, *Heteroat. Chem.* **1991**, *2*, 243–252.
- [20] M. Scheer, J. Krug, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 399–405.
- [21] a) A. H. Cowley, J. E. Kilduff, J. G. Lasch, S. K. Mehrotra, N. C. Norman, M. Pakulski, B. R. Whittlesey, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 2582–2593; b) J. Jaud, C. Couret, J. Escudié, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *249*, C25–C27.
- [22] L. N. Markowski, V. D. Romanenko, A. V. Ruban, *Chemistry of Acyclic Compounds of Two-Coordinated Phosphorus*, Naukova Dumka, Kiev, **1988**, S. 199.
- [23] K. F. Tebbe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, *468*, 202–212; A. Simon, H. Borrmann, J. Horak, *Chem. Ber./Recl.* **1997**, *130*, 1235–1240.
- [24] P. Kramkowski, M. Scheer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1869–1876.
- [25] $tBuC\equiv P$: M. Y. Antipin, A. N. Chernega, K. A. Lysenko, Y. T. Struchkov, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 505–506.
- [26] T. Groer, G. Baum, M. Scheer, *Organometallics* **1998**, *17*, 5916–5919.
- [27] M. Schiffer, M. Scheer, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3520–3523; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3413–3416.
- [28] [2+2]-Cycloaddition von Norbornadien mit einem Alkin mit anschließender Cope-Umlagerung zu polycyclischen Liganden für Titan: K. Mach, F. Turecek, H. Antropiusova, V. Hanus, *Organometallics* **1986**, *5*, 1215–1219; metallinduzierte Cyclisierung von Dienen mit Alkinen: a) A. M. Wilson, T. E. Waldman, A. L. Rheingold, R. D. Ernst, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6252–6254; b) R. Tomaszewski, I. Hyla-Kryspin, C. L. Mayne, A. M. Arif, R. Gleiter, R. D. Ernst, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2959–2960; c) X. Huang, Z. Lin, *Organometallics* **2003**, *22*, 5478–5484; d) B. G. Harvey, C. L. Mayne, A. M. Arif, R. D. Ernst, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16426–16435.
- [29] a) F. Weigend, M. Häser, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 331–340; b) F. Weigend, M. Häser, H. Patzelt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *294*, 143–152.
- [30] a) A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571–2577; b) A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829–5835; c) K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 119–124.
- [31] a) R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165–169; b) O. Treutler, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 346–354.
- [32] K. Eichkorn, O. Treutler, H. Oehm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *242*, 652–660.
- [33] a) A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100; b) S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200–1211; c) J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822–8824; Berichtigung: J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *34*, 7406.
- [34] K. Eichkorn, O. Treutler, H. Oehm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *242*, 652–660.
- [35] a) G. M. Sheldrick, *SHELXS-97*, Universität Göttingen, **1996**; b) G. M. Sheldrick, *SHELXL-97*, Universität Göttingen, **1997**.