

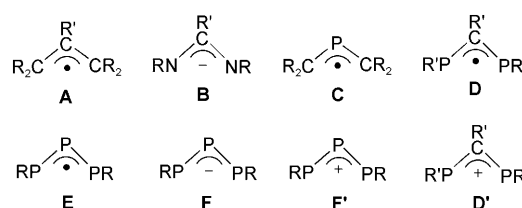
Eine Familie mit komplexiertem Triphosphaallyl-Radikal, -Kation und -Anion**

Manfred Scheer,* Christian Kuntz, Markus Stubenhofer, Michael Linseis, Rainer F. Winter und Marek Sierka

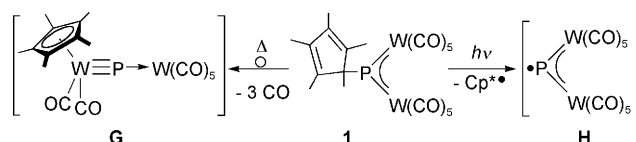
Professor Joachim Sauer zum 60. Geburtstag gewidmet

Das Allylradikal **A** ist von grundlegender Bedeutung für die experimentelle und theoretische organische Chemie.^[1–4] Über Strukturen von Allylradikal-Verbindungen, die durch sperrige Substituenten stabilisiert werden, haben die Gruppen von Streitwieser^[3] und Azuma^[4] berichtet. Das Allylanion und der Amidinato-Ligand **B** – letzterer wird gebildet, indem die CR₂-Gruppe durch NR-Einheiten isolobal ersetzt wird – repräsentieren wichtige Liganden in der Koordinationschemie. Amidinato-Liganden **B** mit sperrigen Substituenten an den N-Atomen werden zur Stabilisierung von Molekülen in ungewöhnlichen Bindungsverhältnissen genutzt.^[5–10] Der isolobale Ersatz der CR'-Gruppe im Allylradikal **A** durch ein P-Atom führt zum 2-Phosphaallylradikal **C**. Verbindungen des Typs **C** wurden lediglich in situ durch elektrochemische Reduktion des 2-Phosphaallylkations^[11] synthetisiert, und ihre Strukturparameter wurden durch quantenchemische Rechnungen ermittelt.^[12] Die Stabilität solcher Systeme nimmt durch die Einbindung des Radikals in einen 1,3-Diphosphacyclobutenyl-Vierling zu.^[13,14] Der isolobale Ersatz der terminalen CR₂-Gruppen in **A** durch PR'-Fragmente ergibt das 1,3-Diphosphaallylradikal **D**,^[15] das, wie auch das kationische Derivat **D'** (R' = NR₂),^[16] von der Gruppe von Bertrand hergestellt wurde. Für diese Verbindungen existieren jedoch bislang keine kristallographischen Belege. Der vollständige isolobale Ersatz der CR-Einheiten im Allylradikal **A** durch P-Atome führt zum bisher unbekannten Triphosphaallylradikal **E**. Wir berichten hier über die einfache Synthese des neuartigen luftstabilen komplexierten Triphosphaallylradikals **E** durch

Photolyse eines Cp* enthaltenden Phosphinidenkomplexes mit einem Diphosphen und die Überführung von **E** in die entsprechenden anionischen (**F**) und kationischen (**F'**) Derivate.^[17] Interessanterweise haben Jutzi et al. über spektroskopische Hinweise auf das Anion **F** und das 2-Arsa-Analogon berichtet.^[18]



Wir haben gezeigt, dass der Phosphinidenkomplex [Cp*P{W(CO)₅}]₂ (**1**)^[19] eine exzellente Ausgangsverbindung für die In-situ-Erzeugung des Intermediats **G**^[20] mit einer Wolfram-Phosphor-Dreifachbindung ist (Schema 1). Dieses



Schema 1. Unterschiedliche Umwandlungswege in der Photolyse und Thermolyse von **1**.

Intermediat kann durch metallorganische Verbindungen mit Metall-Metall-Mehrfachbindungen,^[21] Alkine^[22] und Phosphaalkine abgefangen werden, wobei neue Cluster, Metallheterocyclen oder Käfigverbindungen entstehen. In letzterer Reaktion wurde zusätzlich eine ungewöhnliche Öffnung des Cp*-Liganden unter Bildung des bisher unbekannten 1,2-Diphosphacyclooctatetraen-Liganden beobachtet.^[23] **G** wird durch eine Cp*-Wanderung vom Phosphor- zum Wolframatom gebildet, die mit einem Wechsel des Koordinationsmodus von η¹ nach η⁵ einhergeht (Schema 1). Diese Reaktion verläuft vorwiegend unter thermischen Bedingungen, während die Photolyse von **1** zusätzlich unter Eliminierung von Cp* zum radikalischen Intermediat **H** führt.^[24] Die elektronische Struktur von **H** wurde unlängst mithilfe von DFT-Methoden berechnet.^[21] Wir fanden nunmehr, dass dieses Intermediat als ein P-Radikal-Übertragungsreagens fungiert

[*] Prof. Dr. M. Scheer, Dr. C. Kuntz, M. Stubenhofer, M. Linseis, Prof. Dr. R. F. Winter
Institut für Anorganische Chemie der Universität Regensburg
93040 Regensburg (Deutschland)
Fax: (+49) 941-943-4439
E-Mail: manfred.scheer@chemie.uni-regensburg.de

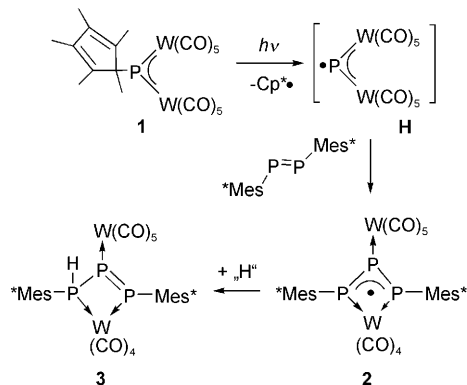
Dr. M. Sierka
Institut für Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin
Unter den Linden 6, 10099 Berlin (Deutschland)

[**] Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und den Fonds der Chemischen Industrie gefördert. M. Sierka dankt Prof. Joachim Sauer und der Humboldt-Universität zu Berlin für die Nutzung von Computerausrüstung und Rechenzeit.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag (komplette Synthesevorschriften und spektroskopischen Daten für **2–5**, vollständige Details und Literaturangaben zu den DFT-Rechnungen sowie die Ergebnisse der spektroelektrochemischen Untersuchungen) sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200805892> zu finden.

und bei der Reaktion von **1** mit einem Diphosphen erstmals einen Komplex vom Typ **E** ergibt.

Die Photolyse von **1** in Gegenwart von Mes*P=P Mes* (Mes* = 2,4,6-tri-*tert*-Butylphenyl) in Toluol bei 15 °C führte über einen Zeitraum von 5 h zu einem Farbwechsel von Tiefblau nach Grün-Braun, der die Vollständigkeit der Reaktion anzeigt (Schema 2). Die dünnschichtchromatographi-



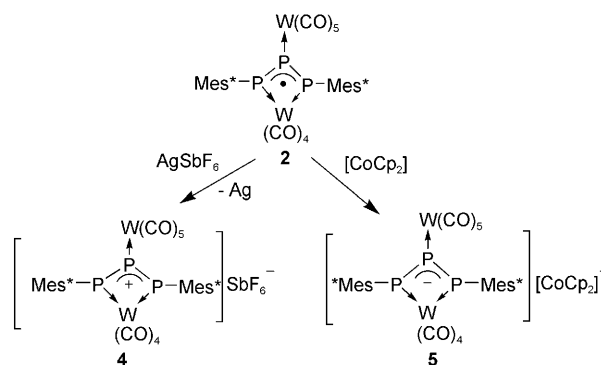
Schema 2. Synthese des komplexierten Triphosphaallylradikals.

sche Aufarbeitung ergab eine schwarz-grüne Fraktion, aus der das Radikal **2** als schwarze kristalline Verbindung in 22 % Ausbeute erhalten wurde. Aus der zweiten, blauen Fraktion konnte **3** als dunkelgrüne kristalline Verbindung in 35 % Ausbeute isoliert werden. Das ³¹P-NMR-Spektrum der Reaktionslösung gab keine Hinweise auf die Anwesenheit von **3**, sodass sich **3** während der chromatographischen Aufarbeitung als ein Folgeprodukt von **2** zu bilden scheint. Eine spezielle Trocknung der Dünnschichtplatten verhinderte weitgehend die Wasserstoffabstraktion, sodass die Ausbeute an isolierter Verbindung **2** auf 40 % anstieg, wobei nur Spuren an **3** enthalten waren. Da zwischen den beiden Ausgangsstoffen keine thermische Reaktion abläuft, kann ein nucleophiler Angriff des Diphosphens auf das elektrophile Phosphiniden-Phosphoratom ausgeschlossen werden. Der Komplex **2** wird daher wahrscheinlich durch Addition des photochemisch erzeugten Radikals **H** an die P-P-Doppelbindung des Diphosphens gebildet, worauf eine Umlagerung erfolgt.

2 und **3** sind gut in *n*-Hexan und CH₂Cl₂ löslich und lieferten die erwarteten IR-spektroskopischen und massenspektrometrischen Daten. Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum von **3** zeigt drei Dubletts von Dubletts eines AMX-Spinsystems, die jeweils Paare von Wolframsatelliten aufweisen. Dabei ist das Signal für das H-tragende P-Atom ($\delta = -62.4$ ppm) im Vergleich zu den Signalen für die P-Atome der P-P-Doppelbindung ($\delta = 382.4$ und 450.6 ppm, $^1J_{PP} = 271$ Hz) nach hohem Feld verschoben. Interessanterweise zeigen alle drei Signale im ³¹P-NMR-Spektrum von **3** infolge der P-H-Kopplungen eine Aufspaltung in acht Linien.^[25] Wegen der Linienverbreiterung für paramagnetische Substanzen wird für das Radikal **2** kein NMR-Signal beobachtet. Das EPR-Spektrum einer Lösung von **2** in Hexan bei Raumtemperatur zeigt ein Signal aus sechs Linien, das als ein Dublett eines Triplets mit einem *g*-Wert von 2.0176 interpretiert werden kann. Die ³¹P-Hyperfeinkopplungskonstanten werden mit 8.91 mT (termi-

nale P-Atome) und 2.11 mT (zentrales P-Atom) bestimmt.^[25] Interessanterweise sind die gefundenen Kopplungskonstanten größer als die experimentellen Werte für das vorgeschlagene Derivat vom Typ **D**,^[15] obwohl entsprechend den angegebenen Rechnungen die Spindichte wie auch in **2** bei den terminalen P-Atomen lokalisiert sein sollte.

Das elektrochemische Verhalten von **2** wurde mit Cyclovoltammetrie bestimmt.^[25] Das Voltammogramm von **2** zeigt eine reversible Einelektronenoxidation bei 0.17 V zum entsprechenden Kation und eine reversible Einelektronenreduktion bei -0.81 V zum entsprechenden Anion. Spektroelektrochemische Untersuchungen belegen, dass die Reduktion von **2** zu einer Verschiebung der Carbonylbanden zu niedrigeren Wellenzahlen führt. Die Werte der elektrochemischen Potentiale implizieren, dass AgSbF₆ und [CoCp₂] geeignete Reagentien zur Oxidation bzw. Reduktion von **2** sind.^[26] Die Reaktion von **2** mit einem Äquivalent AgSbF₆ in CH₂Cl₂ ($E^0 = +0.65$ V^[26]) führt bei -78 °C zum Oxidationsprodukt **4** (Schema 3). Diese Reaktion wird von einem



Schema 3. Oxidations- und Reduktionsreaktionen des komplexierten Triphosphaallylradikals.

schnellen Farbwechsel von Schwarz-Grün nach Tiefviolett begleitet, wobei sich ein Silberspiegel bildet. Das ³¹P-NMR-Spektrum der violetten Lösung zeigt ein AM₂-Spinsystem mit Signalen bei $\delta = 586.5$ ppm ($^1J_{PP} = 250$ Hz, $^1J_{PW} = 272$ Hz) und 344.5 ppm ($^1J_{PP} = 250$ Hz, $^1J_{PW} = 267$ Hz). Es belegt die Bildung des Kations, in dem die beiden terminalen P-Atome der P₃-Einheit symmetrieäquivalent sind. Das ESI-Massenspektrum der Reaktionslösung von **4** zeigt das SbF₆⁻-Ion bei *m/z* 235 und den Molekülionenpeak des Kations bei *m/z* 1203. Infolge der raschen Zersetzung innerhalb von 30 Minuten bei Raumtemperatur waren wir nicht in der Lage, **4** rein aus der Reaktionslösung zu isolieren.

Versetzt man **2** mit einer stöchiometrischen Menge an [CoCp₂] in CH₂Cl₂ ($E^0 = -1.33$ V^[26]) bei -78 °C, wird das diamagnetische Reduktionsprodukt **5** (Schema 3) als grüner Feststoff gebildet, der in einer Ausbeute von 57 % isoliert werden konnte. Im Vergleich zu **4** sind alle Signale des A₂M-Spinsystems des ³¹P{¹H}-NMR-Spektrums von **5** nach hohem Feld verschoben (P_A-Atom **4**: $\delta = 586.5$ ppm, **5**: $\delta = 468.5$ ppm; P_M-Atom **4**: $\delta = 344.5$ ppm, **5**: 108.3 ppm). Die $^1J_{PP}$ -Kopplungskonstanten nehmen auf 378 Hz im Vergleich mit 250 Hz in **4** zu. Beide Signale zeigen $^1J_{PW}$ -Kopplungen von 157 bzw. 207 Hz.^[25] Die IR-Absorptionen der CO-Liganden

von **5** stimmen gut mit den Werten überein, die bei der spektroelektrochemischen Reduktion von **2** bei -0.90 V in situ erhalten wurden.^[25] Die stärkere Verschiebung der $W(CO)_4$ -Banden im Vergleich mit denen der $W(CO)_5$ -Einheit lässt vermuten, dass durch die Reduktion die terminalen P1-Atome stärker beeinflusst werden als das zentrale P2-Atom.

Einkristalle von **2** wurden aus CH_2Cl_2 bei $-25^\circ C$ erhalten. In kristalliner Form neigt das Radikal **2** nicht zur Zersetzung, auch wenn es bei Raumtemperatur einige Tage der Luft ausgesetzt ist. Die Molekülstruktur von **2**^[27] (Abbildung 1)

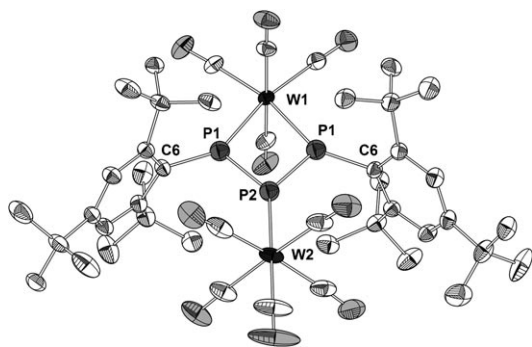


Abbildung 1. Molekülstruktur von **2** im Kristall (ORTEP-Darstellung ohne Wasserstoffatome; Ellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

zeigt ein Mes*-substituiertes Phosphaallylsystem, das über P1 und P1' im η^2 -Modus an eine $\{W(CO)_4\}$ -Gruppe gebunden ist. Das zentrale Atom P2 der dreigliedrigen Phosphorkette ist im η^1 -Modus an eine $\{W(CO)_5\}$ -Einheit koordiniert. Das Molekül ist C_2 -symmetrisch, und die zentrale Einheit, bestehend aus den sieben Atomen C6, C6', P1, P1', P2, W1 und W2, bildet eine Ebene. Die Länge der P1/P1'-P2-Bindung ($2.112(2)$ Å) liegt zwischen den Werten für eine P-P-Einfachbindung ($\beta\text{-P}_4$: 2.20 Å^[28]) und eine P-P-Doppelbindung (die berechnete Bindungslänge für $H\text{-P}=\text{P}\text{-H}$ beträgt 2.004 Å^[29]). Dies legt eine Bindungsordnung von 1.5 nahe, die normalerweise in Allylsystemen gefunden wird. Im Vergleich zu einem organischen Allylsystem ist der Winkel P1-P2-P1' ($83.7(1)^\circ$) verkleinert. Die Mes*-Gruppen sind gegenüber der Ebene P1-P1'-P2-W1-W2 mit einem Diederwinkel von $85.7(1)^\circ$ verdreht, was eine Konjugation zwischen dem W_2P_3 -System und den Phenylringen verhindert.

Die Molekülstruktur von **3** (Abbildung 2)^[27] zeigt, dass die Protonierung von **2** am P1-Atom die Coplanarität der P- und W-Atome stört. Die P1-P2-Bindungslänge ($2.187(3)$ Å) entspricht einer Einfachbindung, die P2-P3-Bindungslänge ($2.075(3)$ Å) einer Doppelbindung.

Das Cobaltocenium-Salz **5** kristallisiert aus CH_2Cl_2 . Die röntgenographisch bestimmte Struktur von **5** (Abbildung 3)^[27] weicht nur wenig von der C_2 -symmetrischen ab (vergleiche die DFT-Rechnungen). Diese Abweichungen werden wahrscheinlich durch Packungseffekte in Gegenwart des Gegenions im Kristallgitter verursacht. Das gleiche Verhalten wurde für $2\cdot CH_2Cl_2$ gefunden.^[25,27] Im Vergleich zum Radikal **2** sind die P-P-Bindungen im Anion von **5** kürzer (P1-

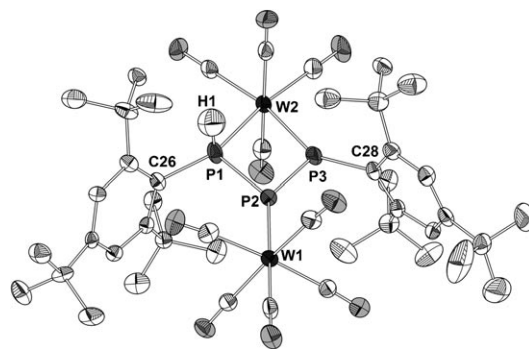


Abbildung 2. Molekülstruktur von **3** im Kristall (ORTEP-Darstellung ohne Wasserstoffatome; Ellipsoide bei 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

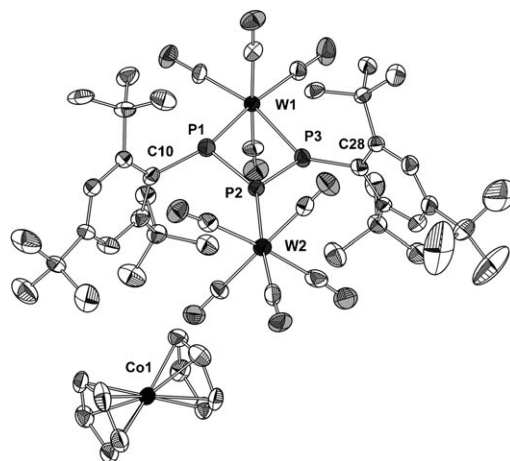


Abbildung 3. Molekülstruktur von **5** im Kristall (ORTEP-Darstellung ohne Wasserstoffatome; Ellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

P2 $2.070(3)$ Å, P2-P3 $2.065(3)$ Å) und die W-P-Bindungen länger (W1-P1 $2.568(2)$ Å, W1-P3 $2.552(2)$ Å, W2-P2 $2.492(2)$ Å). Zusätzlich ist die coplanare Anordnung der Atome C6, C6', P1, P1', P2, W1 und W2 gestört, die in **2** vorhanden ist.

DFT-Rechnungen ergaben C_2 -symmetrische Strukturen als Energiminima für **2**, **4** und **5**, die um 4.1, 4.5 bzw. 16.3 kJ mol⁻¹ günstiger waren als die entsprechenden C_{2v} -symmetrischen Strukturen. In Tabelle 1 sind ausgewählte berechnete und experimentelle Strukturparameter der zentralen $W_2-(\eta^1)P_3(\eta^2)-W_1$ -Einheit in **2**, **4** und **5** miteinander verglichen. Für das Radikal **2** und das Anion von **5** ist die Übereinstimmung zwischen experimentellen und berechneten Werten gut, eine Ausnahme bilden die etwas zu großen P-W-Bindungslängen. Als allgemeine Tendenz kann festgestellt werden, dass die zunehmende Elektronenzahl in **4**, **2** und **5** eine signifikante Verlängerung der P-W- (in den Rechnungen um ca. 0.15 Å zwischen **4** und **5**) und eine Verkürzung der P-P-Bindungen verursacht. In **2** und **4** bleibt die zentrale Diwolfram-Triphosphaallyl-Einheit mit C6 und C6' coplanar. Der Unterschied zwischen den C_2 - und C_{2v} -symmetrischen Strukturen besteht nur in einer Rotation der *tert*-Butyl-

Tabelle 1: Vergleich ausgewählter berechneter und experimenteller Strukturparameter [\AA , $^\circ$] von **4**, **2** und **5**.

	4		2		5 ^[a]	
	ber.	ber.	exp.	ber.	exp.	
P1-W1 (P1'-W1)	2.468	2.531	2.468(1)	2.615	2.568	(2.552)
P2-W2	2.472	2.535	2.471(2)	2.590	2.492	
P1-P2 (P1'-P2)	2.159	2.134	2.112(2)	2.110	2.070	(2.065)
P1-C6 (P1'-C6')	1.831	1.844	1.835(3)	1.870	1.855	(1.833)
P1-P2-P1'	81.9	84.6	83.7(1)	88.99	88.70	(10)
P1-P2-P1'-C6'	180.0	180.0	180.0	156.7	156.4	(2) ^[b]

[a] In **5** entsprechen die Atome P1', C6 bzw. C6' den Atomen P3, C28 bzw. C10 in Abbildung 3. [b] Für die Winkel P3-P2-P1-C10 und $160.3(2)^\circ$ für die Winkel P1-P2-P3-C28; vgl. Abbildung 3.

Gruppen an den *para*-Positionen der Mes*-Substituenten. Dagegen sind in **5** die beiden P-C-Bindungen ca. 23° gegen die Ebene der W2-(η^1)P₃(η^2)-W1-Einheit geneigt.

Die Analyse der Molekülorbitale der zentralen W2-(η^1)P₃(η^2)-W1-Einheit in **2**, **4** und **5** gibt Einblicke in die Bindungssituation. Abbildung 4 zeigt die Isoflächen des π -

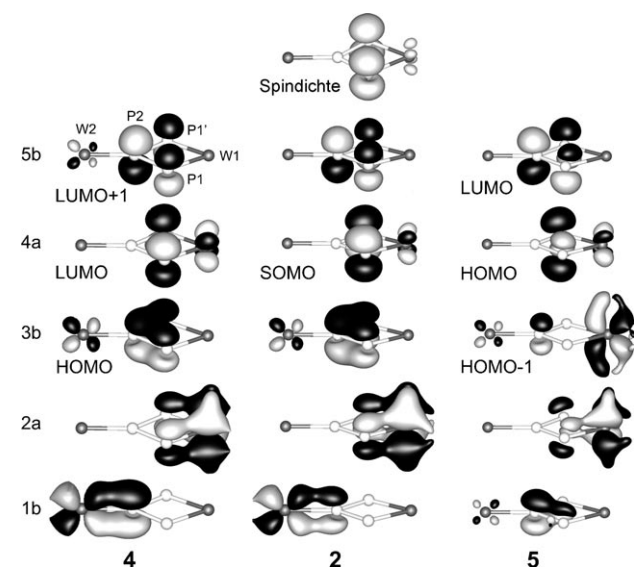


Abbildung 4. Die Isoflächen für das π -Orbitalsystem der Diwolfram-Triphosphaallyl-Einheit in Kation **4**, Radikal **2** (natürliche Orbitale und Spindichte) und Anion **5**. Die Orbitale sind nach ihrer Reihenfolge und Symmetrie bezeichnet.

Orbitalsystems der Diwolfram-Triphosphaallyl-Einheit in allen drei Verbindungen. In **2** und **4** ähneln die Orbitale 3b, 4a und 5b jeweils dem klassischen π -System des C₃-Allylanions, -radikals und -kations. Die Form des 4a-Orbitals in **2** erklärt die hohen Spindichten an den terminalen P-Atomen und ist konform mit den experimentellen EPR-Daten. Zusätzlich deutet das Orbitalbild auf eine Resonanzstabilisierung der P₃-Allyleinheit durch die Beimischung von d-Orbitalen der beiden W-Atome hin. Das in Abbildung 4 gezeigte 1b-Orbital ist eine π -bindende p(P2)-d(W2)-Kombination in **4** und **2**. Die Orbitale 2a und 4a sind jeweils bindende und antibindende Kombinationen von p(P1/1')- und d(W1)-Orbitalen in allen

drei Verbindungen. Die Erhöhung der Besetzung des antibindenden p(P1/1')-d(W1)-Orbitals 4a vom Kation in **4** hin zum Anion in **5** destabilisiert das p(P)-d(W)-Orbitalsystem und führt zur Aufweitung der P-W-Bindungen. Als Folge der vollständigen Besetzung des antibindenden Orbitals 4a unterscheiden sich die Verhältnisse in **5** von denen in **4** und **2**. Das HOMO ist jetzt ein doppelt besetztes antibindendes p(P1/1')-d(W1)-Orbital, und das HOMO-1 stellt eine nicht-bindende Kombination von p(P2)- und d(W1/2)-Orbitalen dar. Die π -bindende Kombination von p-Orbitalen der P₃-Gruppe wird deutlich (2.2 eV) unter das HOMO-Niveau verschoben (1b in Abbildung 4; siehe Lit.^[25] für Orbitalenergien). Dies erklärt die erhöhte P-P-Bindungsstärke und die Verkürzung der P-P-Bindungen vom Radikal **2** hin zum Anion in **5**.

Wir konnten zeigen, dass die Photolyse von **1** mit einem Diphosphen zur Bildung des bisher unbekannten luftstabilen Triphosphaallylradikals **2** führt. Die Oxidation von **2** ergibt in **4** ein Triphosphaallylkation, das nur bei tiefen Temperaturen in Lösung stabil ist, während durch Reduktion in **5** ein stabiles Triphosphaallylanion gebildet wird. Die Verbindungen **2**, **4** und **5** repräsentieren die zuvor nicht zugänglichen Redox-verwandten des Triphosphaallylsystems. Ihre Grenzorbitale sind charakteristisch für π -Allylsysteme, die teilweise durch die d-Orbitale der beiden Wolframatom resonanzstabilisiert werden. Die SOMOs und die entsprechende Spindichteverteilung des Radikals **2** zeigen, dass das ungepaarte Elektron gleichmäßig über beide terminale P-Atome verteilt ist, was durch EPR-Spektroskopie bestätigt wurde. Das photochemisch erzeugte Phosphinidenradikal **H** stellt ein sehr gutes Phosphorradikal-Transferreagens dar und wird somit sehr wertvoll für zukünftige Untersuchungen zur Erzeugung von offenschaligen Systemen sein.

Eingegangen am 3. Dezember 2008

Online veröffentlicht am 26. Februar 2009

Stichwörter: Allylliganden · Dichtefunktionalrechnungen · Phosphinidene · Phosphor · Radikale

- [1] M. J. Plater, S. Kemp, E. Lattmann, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **2000**, 971–979.
- [2] B. Giese, W. Damm, R. Batra, *Chemtracts: Org. Chem.* **1994**, 7, 355–370.
- [3] S. G. DiMaggio, K. C. Waterman, D. V. Speer, A. Streitwieser, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 4679–4681.
- [4] N. Azuma, T. Ozawa, J. Yamauchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1994**, 67, 31–38.
- [5] F. T. Edelmann, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, 137, 403–481, zit. Lit.
- [6] J. Barker, M. Kilner, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, 133, 219–300, zit. Lit.
- [7] E. A. C. Brussee, A. Meetsma, B. Hessen, J. H. Teuben, *Organometallics* **1998**, 17, 4090–4095.
- [8] a) M. P. Coles, *Dalton Trans.* **2006**, 985–1001; b) P. J. Stewart, A. J. Blake, P. J. Mountford, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 1982–1986.
- [9] a) N. Thirupathi, G. P. A. Yap, D. S. Richeson, *Organometallics* **2000**, 19, 2573–2579; b) K. Albahily, E. Koc, D. Al-Baldawi, D. Savard, S. Gambarotta, T. J. Burchell, R. Duchateau, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 5900–5903; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 5816–5819; c) S. P. Green, C. Jones, A. Stasch, *Science* **2007**, 318, 1754–1757.

- [10] S. Nagendran, H. W. Roesky, *Organometallics* **2008**, 27, 457–492.
- [11] a) A. Schmidpeter, S. Lochschmidt, A. Willhalm, *Angew. Chem.* **1983**, 95, 561–562; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, 22, 545–546; b) A. Schmidpeter, A. Willhalm, J. Kroner, R. O. Day, J. M. Holmes, R. Holmes, *Phosphorus Sulfur* **1987**, 30, 495–498.
- [12] W. W. Schoeller, W. Haug, J. Strutwolf, T. Busch, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1996**, 92, 1751–1755.
- [13] S. Ito, M. Kikuchi, M. Yoshifuji, A. J. Arduengo, I. I. Tatyana, A. Konovalova, L. D. Kispert, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 4447–4451; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 4341–4345.
- [14] E. Niecke, A. Fuchs, F. Baumeister, M. Nieger, W. W. Schoeller, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 640–642; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 555–557.
- [15] Y. Canac, A. Baceiredo, W. W. Schöller, D. Gigmes, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 7579–7580.
- [16] M. Soleilhavoup, Y. Canac, A. M. Polozov, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 6149–6152.
- [17] Ab-initio-Rechnungen zu $[P(PH_2)_2]^+$: W. W. Schöller, T. Busch, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 971–973.
- [18] P. Jutzi, U. Meyer, *Phosphorus Sulfur* **1988**, 40, 275–277.
- [19] a) R. Kroos, Dissertation, Universität Bielefeld, **1989**; b) P. Jutzi, R. Kroos, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 390, 317–322.
- [20] M. Scheer, E. Leiner, P. Kramkowski, M. Schiffer, G. Baum, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 1917–1923.
- [21] M. Scheer, D. Himmel, C. Kuntz, S. Zhan, E. Leiner, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 9020–9029.
- [22] M. Schiffer, M. Scheer, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 1855–1861; M. Schiffer, M. Scheer, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 2493–2494; Übersichten: B. P. Johnson, G. Balázs, M. Scheer, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, 250, 1178–1195; G. Balázs, L. Gregoriades, M. Scheer, *Organometallics* **2007**, 26, 3058–3075.
- [23] M. Scheer, D. Himmel, B. P. Johnson, C. Kuntz, M. Schiffer, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 4045–4049; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 3971–3975.
- [24] M. Schiffer, E. Leiner, M. Scheer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1661–1663.
- [25] Siehe die Hintergrundinformationen.
- [26] N. G. Connelly, W. E. Geiger, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 877–910.
- [27] Die Kristallstrukturanalysen wurden an einem OXFORD Gemini R Ultra CCD-Diffraktometer für **2** und **2-CH₂Cl₂** mit MoK α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) und für **3** und **5-2.5CH₂Cl₂** mit CuK α -Strahlung ($\lambda = 1.54180 \text{ \AA}$) durchgeführt. Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden mit dem Programm SHELXS-97^[30a] gelöst und mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F^2 mit SHELXL-97^[30b] verfeinert, wobei alle Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert wurden. Die Wasserstoffatome wurden in idealisierten Positionen fixiert und mithilfe eines Reitermodells isotrop verfeinert. **2**: C₄₅H₅₈O₉P₃W₂, $M_r = 1203.50$, Kristallabmessungen: $0.26 \times 0.22 \times 0.13 \text{ mm}^3$, monoklin, Raumgruppe C2/c, $a = 15.233(1)$, $b = 20.720(1)$, $c = 15.969(1) \text{ \AA}$, $\beta = 95.350(11)^\circ$, $T = 123(1) \text{ K}$, $Z = 4$, $V = 5018.2(7) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.593 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 4.725 \text{ mm}^{-1}$, 27710 gemessene Reflexe, 5404 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.0272$, $2\theta_{\text{max}} = 53.80^\circ$), 269 Parameter, $R_1 = 0.0225$, $wR_2 = 0.0579$. **2-CH₂Cl₂**: C₄₆H₆₀O₉Cl₂P₃W₂, $M_r = 1288.43$, Kristallabmessungen: $0.45 \times 0.07 \times 0.03 \text{ mm}^3$, monoklin, Raumgruppe P2₁/c, $a = 16.9423(9)$, $b = 11.1893(3)$, $c = 28.2800(15) \text{ \AA}$, $\beta = 105.750(5)^\circ$, $T = 150(1) \text{ K}$, $Z = 4$, $V = 5159.8(4) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.659 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 4.701 \text{ mm}^{-1}$, 28905 gemessene Reflexe, 7804 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.0395$, $2\theta_{\text{max}} = 50.22^\circ$), 577 Parameter, $R_1 = 0.0408$, $wR_2 = 0.0875$. **3**: C₄₅H₅₉O₉P₃W₂, $M_r = 1204.52$, Kristallabmessungen: $0.129 \times 0.076 \times 0.042 \text{ mm}^3$, triklin, Raumgruppe P $\bar{1}$, $a = 9.765(5)$, $b = 10.916(5)$, $c = 24.443(5) \text{ \AA}$, $\alpha = 80.883(5)$, $\beta = 80.772(5)$, $\gamma = 77.931(5)^\circ$, $T = 150(1) \text{ K}$, $Z = 2$, $V = 2493.8(18) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.604 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 9.709 \text{ mm}^{-1}$, 49135 gemessene Reflexe, 5352 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.0492$, $2\theta_{\text{max}} = 102.48^\circ$), 553 Parameter, $R_1 = 0.0329$, $wR_2 = 0.0846$; **5-2.5CH₂Cl₂**: C_{57.5}H₇₃O₉P₃W₂CoCl₅, $M_r = 1604.95$, Kristallabmessungen: $0.35 \times 0.06 \times 0.03 \text{ mm}$, tetragonal, Raumgruppe P4₂/n, $a = 30.031(1)$, $b = 30.031(1)$, $c = 14.586(1) \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, $T = 123(1) \text{ K}$, $Z = 8$, $V = 13155.1(2) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.621 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 11.238 \text{ mm}^{-1}$, 28824 gemessene Reflexe, 9891 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.0388$, $2\theta_{\text{max}} = 124.20^\circ$), 723 Parameter, $R_1 = 0.0498$, $wR_2 = 0.1113$. CCDC-711409 (**2**) -711410 (**2-CH₂Cl₂**) -711411 (**3**) und -711412 (**5-2.5CH₂Cl₂**) 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.
- [28] A. Simon, H. Borrmann, J. Horakh, *Chem. Ber.* **1997**, 130, 1235–1240.
- [29] L. Weber, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 1839–1906.
- [30] a) G. M. Sheldrick, SHELXS-97, Universität Göttingen, **1997**; b) G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Universität Göttingen, **1997**.