

Nucleophile Phosphinidenkomplexe: Synthese und Anwendungen

Halil Aktaş, J. Chris Slootweg und Koop Lammertsma*

Carben-Homologe · Phosphinidene · Phosphor ·
Syntheseplanung · Übergangsmetalle

Dieser Kurzaufsatz gibt einen Überblick über die Synthese, Eigenschaften und Reaktivitäten nucleophiler Phosphinidenkomplexe, $[L_nM=P-R]$. Ein Schwerpunkt liegt auf Methoden zur Feinabstimmung der elektronischen Eigenschaften dieser neuen Klasse von Phosphorreagentien mithilfe verschiedener Hilfsliganden und koordinativ ungesättigter Übergangsmetallfragmente. Zudem richten wir unser Augenmerk auf die charakteristischen Unterschiede in der Anwendbarkeit der stabilen 18-Elektronen-Phosphinidene und der kurzlebigen 16-Elektronen-Phosphinidene.

1. Einführung

Phosphinidene^[1] (Phosphanylidene,^[2] $R-P$, **A**; Schema 1) sind die Phosphoranaloga der Carbene (R_2C)^[3] und Nitrene ($R-N$).^[4] Sie sind außerordentlich reaktiv und wurden bisher nur in der Gasphase (durch Massenspektrometrie) und in glasartigen und kryogenen Matrices (durch EPR-, IR- und UV-Spektroskopie) nachgewiesen.^[5] Ihre Chemie ist noch nicht vollständig aufgeklärt,^[6] ganz im Unterschied zu den Carbenen, die ausführlich erforscht worden sind. Die terminalen Übergangsmetall-Phosphinidenkomplexe ($[L_nM=P-R]$, **B**; Schema 1) – die Phosphoranaloga der wohlbekannten Carbenkomplexe – sind jedoch interessante Synthesebausteine, für die sich zunehmende Einsatzmöglichkeiten finden.^[7–10]

Schema 1. Freies (A) und η^1 -komplexiertes Phosphiniden (B).

Bahnbrechende Entdeckungen auf diesem Gebiet waren die kurzlebigen elektrophilen Spezies $[(OC)_5W=P-Ph]$ durch die Arbeitsgruppe von Mathey^[11] und der isolierbare nucleophile Phosphinidenkomplex $[Cp_2W=P-Mes^*]$ ($Cp = C_5H_5$, $Mes^* = 2,4,6-tBuC_6H_2$) durch Lappert und Mitarbeiter in den 1980er Jahren.^[12] Die jeweils aktuellen Fortschritte auf dem Gebiet wurden in zwei Übersichten von Cowley in den Jahren 1988 („The Quest for Terminal Phosphinidene Complexes“)^[13a]

und 1997 („Terminal Phosphinidene and Heavier Congeneric Complexes. The Quest is Over“)^[13b] dokumentiert. Seither hat sich viel ereignet, wie wir in diesem Kurzaufsatz zeigen. Unser

Schwerpunkt liegt auf neutralen nucleophilen η^1 -Phosphinidenkomplexen, von denen man lange angenommen hat, dass sie, anders als ihre elektrophilen Gegenstücke, nur begrenzt anwendbar sind,^[1,8] deren Potenzial sich aber als weitaus größer herausstellt als gedacht.

2. Ligation von Übergangsmetallen

Wir wollen zunächst betrachten, welchen Einfluss eine Übergangsmetallgruppe auf ein Phosphiniden $R-P$ ausübt. Terminal komplexierte Phosphinidene sind am Phosphoratom entweder nucleophil (Schrock-Typ)^[14] oder elektrophil (Fischer-Typ).^[15] Eine umfangreiche Dichtefunktionalstudie^[16] an Komplexen des Typs $[L_nM=PH]$ ($M = Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir$; $L = CO, PH_3, Cp$) zeigte, dass die Nucleophilie/Elektrophilie und chemische Reaktivität des Phosphinidenkomplexes in erster Linie vom „Zuschauerliganden“ L des Metallatoms beeinflusst wird. Liganden mit starkem σ -Donor-Vermögen erhöhen die Elektronendichte am Phosphoratom und damit dessen Nucleophilie. Umgekehrt verringern Liganden mit starkem π -Akzeptor-Vermögen die Elektronendichte am Phosphoratom und führen so zu elektrophilem Verhalten. Ein anschauliches Beispiel sind die Komplexe $[(OC)_4Fe=PH]$ (elektrophil) und $[Cp_2Cr=PH]$ (nucleophil), deren unterschiedliches Verhalten aus dem unterschiedlichen Ausmaß der Ladungsübertragung von den Grenzorbitale der Übergangsmetallfragmente auf das Phosphoratom folgt.

Tatsächlich sind alle bekannten Phosphinidenkomplexe, die ausschließlich CO-Liganden tragen, wie etwa $[(OC)_nM=P-R]$ ($M = W, Mo, Cr, n=5$; $M = Fe, n=4$), kurzlebige Elektrophile, die in situ aus geeigneten Vorstufen erzeugt

[*] Dr. H. Aktaş, Dr. J. C. Slootweg, Prof. Dr. K. Lammertsma
Department of Chemistry and Pharmaceutical Sciences
VU University Amsterdam
De Boelelaan 1083, 1081 HV Amsterdam (Niederlande)
Fax: (+31) 20-598-7488
E-Mail: k.lammertsma@few.vu.nl

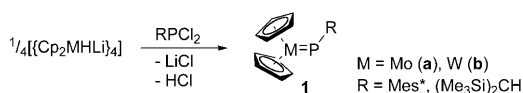
werden. Ihre Insertion in σ -Bindungen, Addition an π -Bindungen und Koordination an freie Elektronenpaare ist ausführlich untersucht und diskutiert worden.^[1,8] Eine etwas größere Vielfalt von Hilfsliganden ist für kationische Komplexe $[L_nM=P-R]^+$ verfügbar,^[17e,f,18] von denen auch einige stabilere Vertreter bekannt sind.^[17] Die weitaus größte Diversität an Liganden und Übergangsmetallen findet sich bei den nucleophilen Phosphinidenkomplexen, die Gegenstand dieses Kurzaufsatzes sind. Schon hier soll angemerkt werden, dass die M=P-Bindungen aller $[L_nM=P-R]$ -Komplexe nach DFT-Analysen einen eindeutigen Doppelbindungscharakter haben.^[16] Die Stärke der M=P-Wechselwirkung steigt beim Übergang von Übergangsmetallen der ersten über die zweite zur dritten Reihe. Frühere Übersichten befassten sich hauptsächlich mit den Struktureigenschaften der nucleophilen Phosphinidene, wie z. B. dem M=P-R-Winkel. Wir richten hier unser Augenmerk zunächst auf die verfügbaren Methoden zur Synthese dieser Komplexe und betrachten anschließend ihr Reaktionsverhalten.

3. Synthese nucleophiler Phosphinidenkomplexe

3.1. Salzmetathese und Eliminierung

Der einfachste Zugang zu nucleophilen Phosphinidenkomplexen ist die Umsetzung eines Metallkomplexes mit einer halogenierten Spezies unter Abspaltung von M^+X^- . Hierfür gibt es zwei allgemeine Methoden: 1) Umsetzung eines Li^+ -Metallocenhydrids mit einem Chlorphosphan und 2) Umsetzung eines Übergangsmetall-Halogenid-Komplexes mit einem Lithiumphosphid.

Die ersten stabilen 18-Elektronen-Phosphinidenkomplexe wurden von Lappert und Mitarbeitern synthetisiert,^[12] die Lithiummetallocenhydrid $[(Cp_2MHLi)_4]$ mit Dichlorphosphan $RPCL_2$ ($R = Mes^*$, $(Me_3Si)_2CH$) behandelten und $[Cp_2M=PR]$ (**1a,b**, $M = Mo, W$) in Form von stabilen, roten Kristallen erhielten (Schema 2).^[12] Die beobachteten Ver-



Schema 2. Salzmetathese mit Dichlorphosphanen.

schiebungen in den ^{31}P -NMR-Spektren ($R = Mes^*$; Mo (**1a**): 799.5 ppm, W (**1b**): 661.1 ppm) erwiesen sich als charakteristisch für terminale Phosphinidenkomplexe.^[12] In den Röntgenkristallstrukturen wurden M=P-Doppelbindungen mit 2.370(2) Å im Molybdänkomplex^[12] und 2.349(5) Å im Wolframkomplex^[12] sowie abgewinkelte M-P-Mes^{*}-Einheiten mit Winkeln von 115.8(2)° bzw. 114.8(5)° gefunden.

Stephan und Mitarbeiter synthetisierten den ersten Phosphinidenkomplex eines frühen Übergangsmetalls, das Zirconiumphosphiniden $[Cp_2(Me_3P)Zr=P-Mes^*]$ (**4**), durch Salzmetathese von Zirconocendichlorid und Lithiumsupermesitylphosphid^[19] oder aus dem Zirconiumphosphid $[Cp_2(Cl)ZrP(H)Mes^*]$ mit einer Alkalimetall-Base,^[20] beide



Halil Aktaş wurde 1976 im Bezirk Karşıyaka der Provinz İzmir (Türkei) geboren. Er erhielt 2003 seinen M.Sc. in organischer Chemie an der VU University Amsterdam und promovierte dort 2009 bei Koop Lammertsma mit einer Arbeit über nucleophile Phosphinidene. Gegenwärtig arbeitet er bei der Firma Tate & Lyle an erneuerbaren Substanzen.



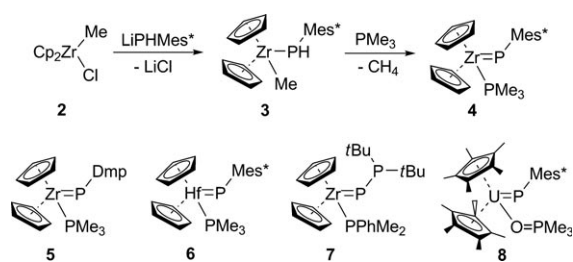
Chris Slootweg wurde 1978 in Haarlem (Niederlande) geboren und studierte an der VU University Amsterdam. Er erwarb seinen M.Sc.-Grad mit Arbeiten bei M. F. Lappert an der University of Sussex (Siliciumchemie) und bei P. van Leeuwen an der Universität Amsterdam (homogene Katalyse). Nach seiner Promotion 2005 absolvierte er ein Postdoktorat bei P. Chen an der ETH Zürich mit Forschungen zur C-H-Aktivierung. 2006 kehrte er als Assistenzprofessor an die VU University Amsterdam zurück, wo er sich mit Themen der Hauptgruppenchemie und metallorganischen Chemie befasst.



Koop Lammertsma wurde in Makkum (Niederlande) geboren und studierte an den Universitäten von Groningen (M.Sc. 1974) und Amsterdam (Ph.D. 1979). Er war Postdoc bei F. Sondheim (London), P. von R. Schleyer (Erlangen-Nürnberg) und G. A. Olah (USC) mit Arbeiten zur physikalisch-organischen Chemie und Computerchemie. 1983 wechselte er an die University of Alabama in Birmingham, wo er 1992 zum Full Professor ernannt wurde. 1996 wechselte er an die VU University Amsterdam, wo er seither über präparative und theoretische Aspekte niedervalenter Organophosphorverbindungen forscht.

Male in Gegenwart von PMe_3 .^[19,20] In der Kristallstruktur wurden eine kurze $Zr=P$ -Bindung von 2.505(4) Å mit einem $Zr-P-Mes^*$ -Winkel von 101.4(1)° sowie eine lange $Zr-PMe_3$ -Bindung von 2.741(5) Å gefunden, die auf eine schwache Bindung des Hilfsliganden hinweist. Im ^{31}P -NMR-Spektrum liegt die chemische Verschiebung des Phosphinidens bei $\delta = 792.7$ ppm. Ein besserer Weg mit beinahe quantitativer Ausbeute verläuft über die Umsetzung von Chlorbis(η^5 -cyclopentadienyl)methylzirconium (**2**) mit Lithiumsupermesitylphosphid mit anschließender Abspaltung von Methan vom entstehenden **3** in Gegenwart von PMe_3 (Schema 3).^[19b]

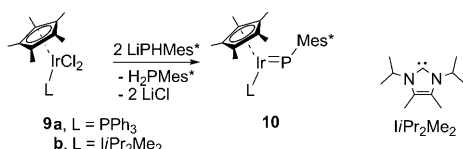
Mit einer ähnlichen Methode gelangten Protasiewicz und Mitarbeiter zum verwandten Phosphinidenkomplex $[Cp_2-(Me_3P)Zr=P-Dmp]$ (**5**, $Dmp = 2,6-Mes_2C_6H_3$, $Mes = 2,4,6-Me_3C_6H_2$) (Schema 3).^[21] Durch Salzmetathese und Stabilisierung durch eine Lewis-Base konnten auch das Hafniumphosphiniden $[Cp_2(Me_3P)Hf=P-Mes^*]$ (**6**),^[22] der terminal gebundene Phosphanylphosphinidenkomplex $[Cp_2-(PhMe_2P)Zr=P-PrBu_2]$ (**7**)^[23] und der Urankomplex $[Cp^*_2-(Me_3PO)U=P-Mes^*]$ (**8**, $Cp^* = C_5Me_5$) (Schema 3)^[24] hergestellt werden. Bei allen diesen Verbindungen wurden im ^{31}P -



Scheme 3. Metallkomplexierte Phosphinidene, synthetisiert durch Salzmetathese und Stabilisierung durch Lewis-Basen.

NMR-Spektrum (**6**: $\delta = 671$, **7**: 728, **8**: 71 ppm) für abgewinkelte M=P–R-Einheiten charakteristische chemische Verschiebungen gefunden, die in den Festkörperstrukturen bestätigt wurden (M–P–C/P **7**: 115.53(16), **8**: 143.7(3)°).

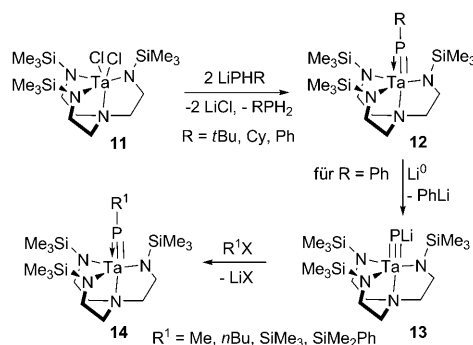
Lammertsma und Mitarbeiter zeigten, dass die Salzmetathese auch auf das späte Übergangsmetall Iridium angewendet werden kann, wobei verschiedene Hilfsliganden wie PPh₃ und das N-heterocyclische Carben (NHC) *i*Pr₂Me₂ neben dem Cp*-Liganden toleriert werden.^[25] Die Reaktion des Iridiumdichloridkomplexes **9** (**9a**: L = PPh₃, **9b**: L = *i*Pr₂Me₂) mit LiPHMes* lieferte die Komplexe **10** (Schema 4).^[25] Röntgenstrukturanalysen ergaben sehr ähnliche



Scheme 4. Mit Phosphan (**10a**) und N-heterocyclischem Carben (**10b**) funktionalisierte Iridiumphosphinidene.

Strukturen des NHC-Komplexes **10b** und des Phosphan-komplexes **10a**. Beide zeigten die für einen Phosphinidenkomplex erwartete Abwinkelung (Ir–P–Mes* **10a**: 113.73(7)°, **10b**: 110.76(6)°) und eine typische M–P–Doppelbindung (Ir=P **10a**: 2.2121(5), **10b**: 2.1959(5) Å).^[25] Die Unterschiede in den ³¹P–NMR–Spektren (**10a**: $\delta = 686.6$, **10b**: 560.0 ppm) werden durch das starke σ -Donor- und moderate π -Akzeptor-Vermögen des NHC-Liganden verursacht, und nicht etwa durch Unterschiede in der Geometrie.^[25]

Schrock und Mitarbeiter synthetisierten eine Reihe von Tantalphosphinidenen $[[N_3N]Ta=P-R]$ (**12**, $[N_3N] = (Me_3SiNCH_2CH_2)_3N$; R = *t*Bu, Cy, Ph; Cy = Cyclohexyl) durch Kondensationsreaktion des Tantalidichloridkomplexes **11** mit Lithiumphosphiden (Schema 5).^[26] Der große vierzählige Triamidoamin-Ligand $[N_3N]$ sorgt einerseits für eine wirkungsvolle Stabilisierung der nucleophilen Phosphiniden-Einheit, engt aber andererseits den Raum ein, der für das Phosphiniden zur Verfügung steht. Als Folge hiervon ist die Ta–P–R-Anordnung fast linear (Cy: 170.9°) mit einer Ta=P–Pseudo-Dreifachbindung (Cy: 2.145(7) Å) und einem hochfeldverschobenen ³¹P–NMR–Signal des Phosphinidens ($\delta = 175.1$ –227.3 ppm). Der Bildungsmechanismus des Phosphinidenkomplexes ist unklar. Die Ta=P–Mehrfachbindung könnte durch Dehydrohalogenierung mit einem zweiten, als

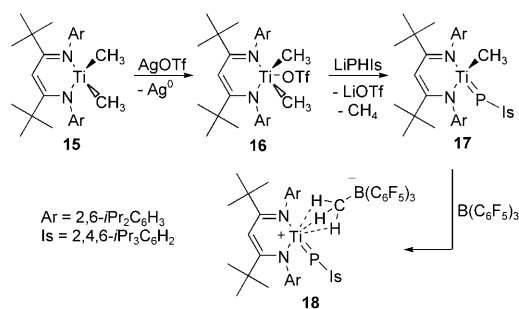


Scheme 5. Lineare Tantalphosphinidene, erhalten durch Metathese und Spaltung der P–C-Bindung.

Base wirkenden Phosphid gebildet werden, es wurde aber auch ein anderer Reaktionsweg vorgeschlagen, der eine Abspaltung der α -Protonen vom Tantalbisphosphid einschließt.

Interessanterweise ist der Phosphinidensubstituent P–R von **12** austauschbar. Die Reaktion des Phenylderivats mit Lithium lieferte den terminalen Phosphidokomplex $[[N_3N]Ta=P-R]$ (**13**, Schema 5),^[27] der im ³¹P–NMR–Spektrum eine Tieffeldresonanz bei $\delta = 575$ ppm zeigt, zusammen mit einem Phosphidkomplex. Die anschließende Umsetzung mit Hauptgruppenhalogeniden bei –35 °C führte zur Bildung von Tantalphosphinidenkomplexen $[[N_3N]Ta=P-R^1]$ (**14**; R¹ = Me, *n*Bu, SiMe₃, SiMe₂Ph).

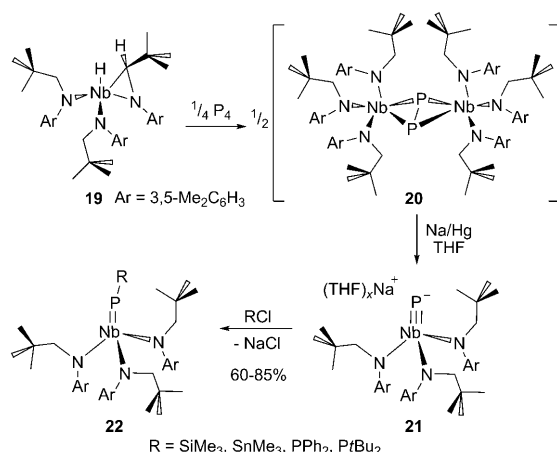
Mindiola und Mitarbeiter setzten einen Titanialkylkomplex des sterisch gehinderten β -Diketiminat-Liganden mit einem Lithiumphosphid um.^[28] Die Reaktion beginnt mit der Einelektronenoxidation von **15** mit AgOTf, gefolgt von der Umsetzung von **16** mit LiPHIs (Is = 2,4,6-*i*Pr₃C₆H₂), die das mutmaßliche Titanphosphid $[(^tBu_nacnac)Ti(Me)_2-PHIs]$ und nach Abspaltung von Methan den Phosphinidenkomplex $[(^tBu_nacnac)(Me)Ti=P-Is]$ (**17**, ^{*t*Bu}*nacnac* = ArNC(*t*Bu)CHC–(*t*Bu)NAr) ergibt (Schema 6). Die chemische Verschiebung von $\delta = 231.5$ ppm im ³¹P–NMR–Spektrum, der weite Ti–P–Is-Winkel von 159.95(7)° und die kurze Ti=P-Bindung von 2.1644(7) Å entsprechen einem pseudolinearen Titanphosphinidenkomplex. Die Umsetzung mit Tris(pentafluorphenyl)boran führte zur Methid-Abstraktion unter Bildung des terminalen Phosphiniden-Zwitterions $[(^tBu_nacnac)Ti=P-Is\{H_3CB(C_6F_5)_3\}]$ (**18**), dessen Röntgenkristallstruktur eine kurze Ti=P-Bindung (2.1512(4) Å), eine lineare Ti–P–Is-Ein-



Scheme 6. Titanphosphiniden, erhalten durch Salzmetathese mit nachfolgender α -Wasserstoff-Abstraktion und Methid-Eliminierung.

heit (176.03(5)°) und eine weitgehend abgetrennte Methidgruppe (Ti–CH₃ 2.405(3) Å) erkennen lässt.

Eine weitere Methode, die ebenfalls ein Übergangsmetallkoordiniertes Phosphid verwendet, wurde durch Cummins und Figueroa entwickelt. Die Aktivierung von weißem Phosphor (P₄) durch den Niobaziridinhydridkomplex [Nb(H)(η²-*t*Bu(H)C=NAr)(NNpAr)₂] (**19**, Np = Neopentyl, Ar = 3,5-Me₂C₆H₃)^[29a] ergab den verbrückten Diphosphidkomplex [(μ²:η²,η²-P₂){Nb(NNpAr)₃}₂] (**20**), der bei Behandlung mit Natriumamalgam das monomere terminale Phosphid **21** lieferte (Schema 7). Die Verbindung zeigt im ³¹P-

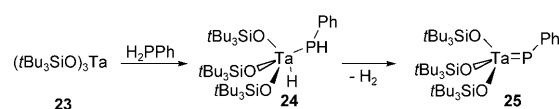


Schema 7. Niobophosphinidene, erhalten durch P₄-Aktivierung.

NMR-Spektrum eine außergewöhnliche chemische Verschiebung von $\delta = 1010$ ppm, und ihr Vorliegen als Salz wurde röntgenkristallographisch bestätigt. Die Umsetzung mit organischen Halogeniden lieferte Niobophosphinidenkomplexe [(ArNpN)₃Nb=P–R] (**22**; R = SiMe₃, SnMe₃, PPh₂, PrBu₂)^[29b]. Die Röntgenkristallstruktur des SnMe₃-Derivats offenbart eine gestreckte Nb=P-Bindung (2.2731(8) Å) und eine P–Sn-Einfachbindung, deren Bindungslänge (2.4778(8) Å) der Summe der Kovalenzradien von Phosphor und Zinn entspricht. Die Resonanzen im ³¹P-NMR-Spektrum ($\delta = 401.3$ –607.0 ppm) des Niobkomplexes **22** sind im Einklang mit einem abgewinkelten Phosphiniden. Kürzlich gelang Cummins und Cossairt die Synthese eines Dinioboctaphosphor-Komplexes mit einer reaktiven Phosphanylphosphiniden-Einheit, die zur Metathese der Nb=P-Bindung genutzt wurde.^[30]

3.2. Insertion und Eliminierung

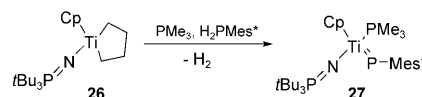
Bei einem anderen Zugang zu Phosphinidenkomplexen werden elektronenarme metallorganische Fragmente in eine P–H-Bindung eingefügt. Die oxidative Addition von sterisch ungehindertem Phenylphosphan an den elektronenarmen Tris(siloxy)tantal-Komplex **23** ergibt das intermediäre Phosphid **24**, das unter 1,2-H₂-Eliminierung den Tantalphosphinidenkomplex [(*t*Bu₃SiO)₃Ta=P–Ph] (**25**) liefert (Schema 8).^[31] Die großen Siloxygruppen sorgen für eine kinetische Stabilisierung des abgewinkelten Phosphinidens. In der Kristallstruktur werden eine kurze Ta=P-Bindung von



Schema 8. Tantalophosphiniden, erhalten durch Spaltung der P–H-Bindung und anschließende 1,2-H₂-Eliminierung.

2.317(4) Å und eine abgewinkelte Ta–P–Ph-Einheit (110.2(4)°) beobachtet. Es wurde vorgeschlagen, dass die bevorzugte Bildung des abgewinkelten gegenüber einem linearen Phosphinidenkomplex auf eine zusätzliche O(π)–Ta(dπ)-Donorwechselwirkung zurückzuführen ist, die eine ansonsten günstigere P(π)–Ta(dπ)-Wechselwirkung verhindert.

Eine weitere Syntheseroute für Phosphinidenkomplexe beruht auf der In-situ-Bildung einer kurzlebigen metallorganischen Vorstufe. Zum Beispiel geht die Verbindung **26** eine reduktive Eliminierung ein und setzt sich in Gegenwart eines dreifachen Überschusses von PMe₃ mit einem Äquivalent des primären Phosphins Mes*PH₂ zum isolierbaren Produkt **27** um (Schema 9).^[32] Eine kristallographische Bestätigung der



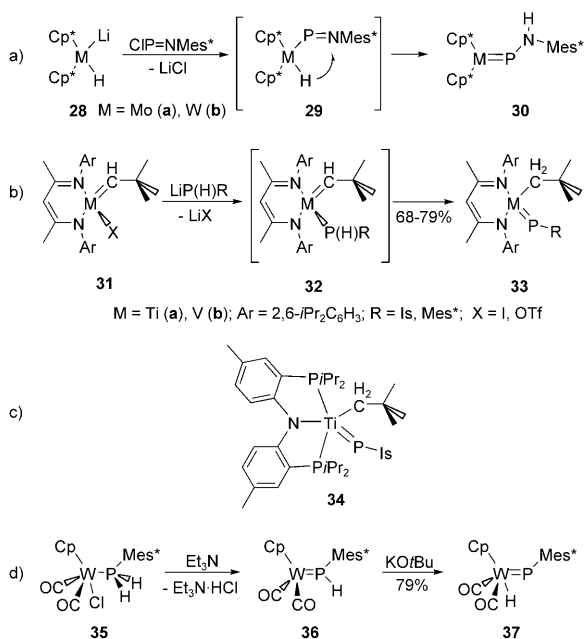
Schema 9. Titanphosphiniden, erhalten durch reduktive Eliminierung.

Struktur von **27** steht noch aus, die ³¹P-NMR-Resonanzen bei $\delta = 769.9$, 35.3 und –10.3 ppm weisen aber auf ein terminales Titanphosphiniden-Fragment, einen Phosphinimid-Liganden bzw. ein koordiniertes PMe₃ hin. Die ¹H- und ¹³C{¹H}-NMR-Spektren sind mit dieser Beschreibung in Einklang.

3.3. α-Wasserstoff-Wanderung

Eine weitere Route zu Phosphinidenkomplexen ist die α-Wasserstoff-Wanderung im Salzmetatheseprodukt. Der erste spektroskopische Nachweis für einen derartigen Prozess wurde von Niecke et al. am Beispiel des Amin-substituierten Komplexes [Cp*₂M=P–N(H)Mes*] (**30a,b**, M = Mo (**a**), W (**b**); Schema 10a) erbracht,^[33] der dem von Lappert und Mitarbeitern^[12] beschriebenen Komplex [Cp₂M=P–Mes*] (**1a,b**) ähnlich ist. Die Umsetzung des Metallhydrids **28a,b** mit dem Chloriminophosphan ClP=NMes* ergibt das Intermediat **29**, wie aus der Resonanz bei $\delta = 754$ ppm im ³¹P-NMR-Spektrum des Wolframkomplexes bei –40 °C geschlossen wurde. Oberhalb dieser Temperatur erfährt das Metallhydrid vermutlich eine 1,3-Wasserstoff-Verschiebung unter Bildung des Phosphinidenkomplexes **30**, der durch ³¹P-NMR-Spektroskopie charakterisiert (Mo: $\delta = 770$, W: 663 ppm), aber nicht isoliert werden konnte.

Mindiola und Mitarbeiter nutzten die 1,3-Verschiebung eines α-Wasserstoffatoms zur Synthese der Titan- und Vanadiumphosphinidenkomplexe [(nacnac)(CH₂*t*Bu)M=P–R] (**33a,b**, M = Ti (**a**), V (**b**), nacnac = ArNC(Me)CHC(Me)N–



Scheme 10. Phosphinidenkomplexe, erhalten durch α -Wasserstoff-Wanderung.

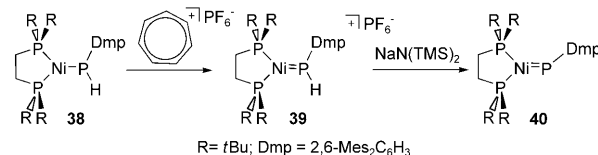
Ar) (Schema 10b). Salzmetathese des Titanalkylids **31a** mit LiP(H)R ($\text{R} = \text{Cy}, \text{Is}, \text{Mes}^*$) bei tiefer Temperatur ergab das Neopentylidenphosphid **32a**, das durch α -Wasserstoff-Wanderung zum Phosphiniden $[(\text{nacnac})(\text{CH}_2\text{tBu})\text{Ti}=\text{P-R}]$ (**33a**) umlagerte (Schema 10b).^[34a] Das Mes^* -Derivat zeigt eine kurze $\text{Ti}=\text{P}$ -Pseudo-Dreifachbindung (2.1831(4) Å) und eine pseudolineare Ti-P-Mes^* -Einheit (164.44(5)°),^[34b] in Lösung werden zwei ^{31}P -NMR-Resonanzen beobachtet ($\delta = 242$ und 216 ppm), die auf das Vorliegen von zwei Konformeren hinweisen.^[34a] Auf analoge Weise wurden auch paramagnetische Vanadiumkomplexe $[(\text{nacnac})(\text{CH}_2\text{tBu})\text{V}=\text{P-R}]$ (**33b**, $\text{R} = \text{Is}, \text{Mes}^*$) synthetisiert (Schema 10b).^[34c] Die Kristallstrukturen von **33b** zeigen eine verzerrt tetraedrische Geometrie am Vanadiumatom, eine wesentlich kürzere $\text{V}=\text{PR}$ -Bindung ($\text{Is } 2.174(4) \text{ Å}, \text{Mes}^* 2.1602(6) \text{ Å}$) als in vierfach koordinierten Vanadiumphosphiden und einen $\text{V-P-C}_{\text{ipso}}$ -Winkel, der vom Substituenten am Phosphoratom abhängt ($\text{Is } 136.6(5)^\circ, \text{Mes}^* 153.28(6)^\circ$). Dass die α -Wasserstoff-Wanderung eine allgemeine Reaktionsweise solcher Verbindungen ist,^[28] wurde auch durch die Synthese des Titan(IV)-phosphinidens **34** (Schema 10c) mit dem PNP-Pinza-Liganden $\text{N}[2\text{-P}(\text{CHMe}_2)_2\text{-4-Methylphenyl}]_2^-$ belegt; mit dem gleichen Ansatz können auch Imid- und Alkylidenfunktionalitäten erhalten werden.^[34d]

Malish et al. lieferten den spektroskopischen Nachweis einer baseninduzierten 1,2-Wasserstoff-Verschiebung unter Bildung eines Phosphinidenkomplexes (Schema 10d).^[35] Eine Dehydrohalogenierung des Phosphankomplexes **35** mit Triethylamin ergab den Phosphidkomplex **36**, der in Gegenwart von KOtBu eine 1,2-H-Verschiebung – vermutlich über eine Abfolge von De- und Reprotonierung – zum Phosphinidenkomplex $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{HW}=\text{P-Mes}^*]$ (**37**) durchlief. Dieses Produkt konnte zwar nicht isoliert, aber durch seine chemische Verschiebung im ^{31}P -NMR-Spektrum bei $\delta = 819.9 \text{ ppm}$

($^1J_{\text{PW}} = 123 \text{ Hz}$) und ein Hydrid-Signal im ^1H -NMR-Spektrum bei $\delta = -10.03 \text{ ppm}$ charakterisiert werden.

3.4. Oxidation und Deprotonierung

Hillhouse et al. synthetisierten den kationischen Komplex **39** durch Einelektronenoxidation des paramagnetischen Nickel(I)-phosphidokomplexes **38** mit Tropyliumhexafluorophosphat. Der Komplex **39** kann dann mit einer starken Base zum Nickel(II)-phosphinidenkomplex $[(\text{dtbpe})\text{Ni}=\text{P-Dmp}]$ (**40**, $\text{dtbpe} = 1,2\text{-Bis}(\text{di-tert-butyl-phosphanyl})\text{ethan}$; Schema 11) deprotoniert werden.^[36] Die Struktur enthält eine

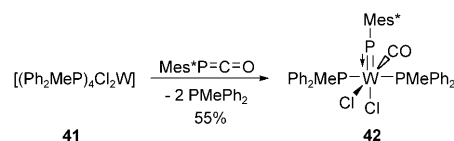


Scheme 11. Nickelphosphinidenkomplex, erhalten durch eine Abfolge von Oxidation und Deprotonierung. $\text{TMS} = \text{Me}_3\text{Si}$.

kurze $\text{Ni}=\text{P}$ -Bindung von 2.0772(9) Å und eine abgewinkelte Ni-P-C -Einheit mit einem Winkel von 130.78°, der sich auch in der Resonanz bei $\delta = 970 \text{ ppm}$ ($^2J_{\text{PP}} = 134 \text{ Hz}$) im ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt.

3.5. Phosphiniden-Transfer

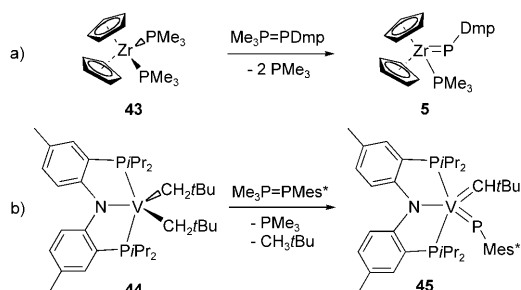
Phosphinidenkomplexe können auch durch Transfer von RP -Gruppen unter Verwendung von $\text{RP}=\text{X}$ -Reagentien ($\text{X} = \text{CO}, \text{CNPh}, \text{PMe}_3$) hergestellt werden. Zum Beispiel synthetisierten Cowley et al.^[37] das Wolframphosphiniden $[(\text{MePh}_2\text{P})_2\text{Cl}_2\text{W}(\text{CO})=\text{P-Mes}^*]$ (**42**) durch Umsetzung des 16-Elektronen-Tetraphosphankomplexes $[(\text{MePh}_2\text{P})_4\text{Cl}_2\text{W}]$ (**41**) mit dem Phosphaketen $\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}=\text{O}$ unter Abspaltung von zwei Äquivalenten Phosphan (Schema 12). Im Phosphi-



Scheme 12. Wolframphosphiniden **42**, erhalten durch Phosphiniden-Transfer.

nidenprodukt sind die RP - und CO -Einheiten des Ketens in einer *syn*-Konfiguration angeordnet, allerdings ist der Bildungsmechanismus des Komplexes unklar. Der kleine $\text{W}=\text{P}$ -Abstand von 2.169(1) Å weist auf eine Dreifachbindung hin, und der weite W-P-Mes^* -Winkel von 168.2(2)° spiegelt sich in einem hochfeldverschobenen ^{31}P -NMR-Signal bei $\delta = 193.0 \text{ ppm}$ wider. Die analoge Umsetzung mit $\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}=\text{N-Ph}$ ergibt den thermisch instabilen Komplex $[(\text{MePh}_2\text{P})_2\text{Cl}_2\text{W}(\text{C}=\text{N-Ph})=\text{P-Mes}^*]$.

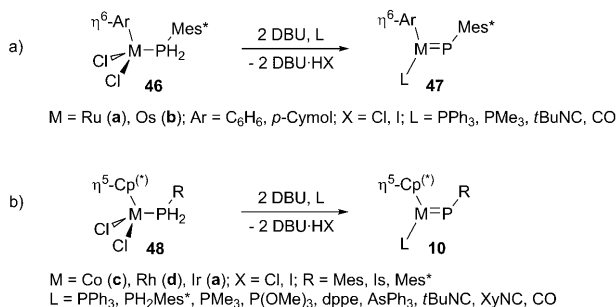
Mindiola, Protasiewicz und Mitarbeiter konnten zeigen, dass mit Phospha-Wittig-Reagentien vom Typ $\text{Me}_3\text{P}=\text{PAr}$ ein effizienter PAr-Transfer gelingt, der zur Synthese stabiler Phosphinidenkomplexe führt.^[38] Die Phosphanyliden- σ^4 -phosphorane $\text{Me}_3\text{P}=\text{PAr}$ ($\text{Ar} = \text{Mes}^*$, Dmp) übertragen PAr-Fragmente an die niedervalenten Komplexe **43** und **44** unter oxidativer Bildung der terminalen Zr^{IV} - bzw. V^{V} -Phosphinidene **5** und **45** (Schema 13).



Schema 13. Phosphiniden-Transfer mit Phospha-Wittig-Reagentien.

3.6. Dehydrohalogenierung und Ligation

Lammertsma und Mitarbeiter beschrieben die Eintopf-synthese verschiedener Phosphinidenkomplexe von Übergangsmetallen der Gruppe 8 und 9 durch baseninduzierte zweifache Dehydrohalogenierung (Schema 14a,b). Ein Bei-



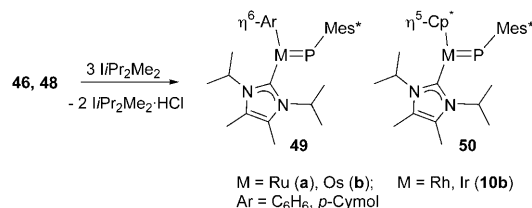
Schema 14. Dehydrohalogenierung/Ligation bei a) Gruppe-8- und b) Gruppe-9-Übergangsmetall-Phosphinidenkomplexen. c) Synthese des Phosphinidenkomplexes **10a** über $[\text{Cp}^*\text{Ir}=\text{P}=\text{Mes}^*]$ aus der Iridiumvorstufe **48a**. dppe = 1,2-Bis(diphenylphosphanyl)ethan, Xy = Xylyl.

spiel ist die Synthese des Iridiumphosphinidenkomplexes $[\text{Cp}^*(\text{Ph}_3\text{P})\text{Ir}=\text{P}=\text{Mes}^*]$ (**10a**) durch Dehydrohalogenierung des Phosphankomplexes **48a** durch zwei Äquivalente 1,8-Biazabicyclo-[5.4.0]-undec-7-en (DBU) und Stabilisierung des vermuteten 16-Elektronen-Komplexes $[\text{Cp}^*\text{Ir}=\text{P}=\text{Mes}^*]$ durch den Donorliganden PPh_3 (Schema 14c).^[25a] Viele andere Donorliganden L (PH_2Mes^* , PMe_3 , P(OMe)_3 , dppe, AsPh_3 , *t*BuNC, XyNC, CO; Schema 14b) konnten ähnlich gut

verwendet werden.^[25a] Die Kristallstruktur des CO-Komplexes $[\text{Cp}^*(\text{CO})\text{Ir}=\text{P}=\text{Mes}^*]$ ($\text{Ir}=\text{P}$ 2.1783(8) Å, $\text{Ir}-\text{P}-\text{Mes}^*$ 113.77(10)°) lässt eine *Z*-Konformation der Doppelbindung erkennen, die der geringen Größe des CO-Liganden zugeschrieben wird; der PPh_3 -Komplex weist hingegen *E*-Konformation auf, bei sonst ähnlichen Strukturmerkmalen. Die im Vergleich zum PPh_3 -Komplex ($\delta = 687$ ppm) entschirmte Resonanz im ^{31}P -NMR-Spektrum des CO-Komplexes ($\delta = 805$ ppm) wurde eher dem π -Akzeptor-Vermögen von CO als geometrischen Unterschieden zugeschrieben.^[25] In der Kristallstruktur des einzigen isolierbaren Cobaltphosphinidenkomplexes, $[\text{Cp}(\text{Ph}_3\text{P})\text{Co}=\text{P}=\text{Mes}^*]$ (**10c**), wird eine Klavierstuhl-Geometrie mit Bindungscharakteristika ($\text{Co}=\text{P}$ 2.1102(8) Å, $\text{Co}-\text{P}-\text{Mes}^*$ 109.00(9)°) beobachtet, die denen des Iridiumkomplexes **10a** sehr ähnlich sind.^[39] Der CO-Cobaltkomplex $[\text{Cp}(\text{CO})\text{Co}=\text{P}=\text{Mes}^*]$ wurde anhand seiner charakteristischen tieffeldverschobenen ^{31}P -NMR-Resonanz bei $\delta = 1047$ ppm identifiziert.

Typische Vertreter von Phosphinidenen der Gruppe 8 sind die Rutheniumkomplexe $[\eta^6\text{-Ar(L)Ru}=\text{P}=\text{Mes}^*]$ (**47a**, Ar = Benzol, *p*-Cymol; L = PPh_3 , PMe_3 , *t*BuNC) (Schema 14a) mit ^{31}P -NMR-Resonanzen im Bereich $\delta = 801$ –846 ppm; der nicht isolierbare CO-Komplex $[\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6(\text{CO})\text{Ru}=\text{P}=\text{Mes}^*]$ weist im Vergleich ein Signal bei tieferem Feld auf ($\delta = 897$ ppm).^[40] Die Rutheniumphosphinidene $[\eta^6\text{-pCym(R}_3\text{P)Ru}=\text{P}=\text{Mes}^*]$ **47a** (R = Ph, Cy) sind auch über $[\eta^6\text{-pCymRuCl}_2(\text{PR}_3)]$ durch Umsetzung mit DBU und PH_2Mes^* zugänglich.^[41] Die schwereren Osmiumphosphinidenkomplexe $[\eta^6\text{-Ar(L)Os}=\text{P}=\text{Mes}^*]$ (**47b**, Ar = Benzol, *p*-Cymol; L = PPh_3 , PMe_3 , CO) wurden ähnlich leicht durch Dehydrohalogenierung und Stabilisierung des primär komplexierten Phosphans $[\eta^6\text{-ArOsX}_2(\text{PH}_2\text{Mes}^*)]$ (**46b**) hergestellt.^[40] Der CO-Osmiumkomplex $[\eta^6\text{-Ar(CO)Os}=\text{P}=\text{Mes}^*]$ (**47b**) konnte analog zum Iridiumkomplex isoliert werden. Es zeigte sich, dass bei Komplexen mit großen PR-Substituenten (z.B. Mes*) und sperrigen Liganden (z.B. PPh_3) die *E*-Isomere bevorzugt sind. Mit dem kleineren Liganden CO ist dagegen das *Z*-Isomer bevorzugt, und bei Liganden mittlerer Größe, z.B. PMe_3 und P(OMe)_3 , entsteht ein *E/Z*-Produktgemisch.^[25,39]

Durch Dehydrohalogenierung und Ligation können auch N-heterocyclische Carbenliganden wie LiPr_2Me_2 in Phosphinidenkomplexe eingeführt werden.^[42] So wurden bei einer Eintopfreaktion aus den Ruthenium- und Osmiumvorstufen **46a,b** und den Rhodium- und Iridiumvorstufen **48a,b** mit drei Äquivalenten LiPr_2Me_2 die entsprechenden NHC-Phosphinidenkomplexe **49,10b** bzw. **50a,b** erhalten (Schema 15).^[43,44] Da NHC die stärkere Base ist ($\text{p}K_{\text{S}} = 24.0$ für LiPr_2Me_2 in



Schema 15. Dehydrohalogenierung und Ligation unter Verwendung von NHCs.

[D₆]DMSO),^[45] kann DBU (pK_s = 11.3)^[46] nicht zur Dehydrohalogenierung verwendet werden,^[25a,39,40,47] sodass zwei Äquivalente NHC als Base und eines als stabilisierender Ligand verwendet werden müssen. Das Carben kann durch Deprotonierung des ausgefallenen Imidazoliumsalzes LiPr₂Me₂HCl zurückgewonnen werden.^[48] Die NHC-funktionalisierten Phosphinidenkomplexe wurden in Form farbiger, luft- und feuchtigkeitsempfindlicher, wärmostabiler Feststoffe erhalten, deren charakteristische Resonanzen im ³¹P-NMR-Spektrum (Ir: δ = 560.0 (**10b**), Ru: 751.7 (**49a**), Os: 557.6 (**49b**), Rh: 745.9 ppm (**50**)) die elektronische Abschirmung durch das σ-Donor-Vermögen des NHC-Liganden widerspiegeln. In der Röntgenkristallstruktur des Rhodiumkomplexes [η⁵-Cp*(IrPr₂Me₂)Rh=P-Mes*] (**50**) werden eine Rh=P-Bindung von 2.1827(7) Å und ein Rh-P-Mes*-Winkel von 107.65(4)° beobachtet, die den Größen im Iridiumkomplex **10b** und im Rutheniumkomplex [(η⁶-C₆H₆)-(IrPr₂Me₂)Ru=P-Mes*] (**49a**, Ru=P 2.2222(8) Å, Ru-P-Mes* 105.82(10)°) ähneln. Für beide Phosphinidenkomplexe werden eindeutige M-C-Einfachbindungen mit Bindungslängen von 2.036(2) (Rh) bzw. 2.091(3) Å (Ru) gefunden, die in den typischen Bereich für M-NHC-Komplexe fallen.^[49]

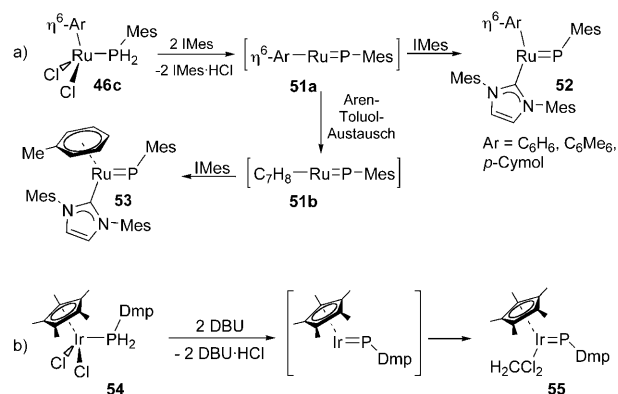
4. Reaktivität nucleophiler Phosphinidenkomplexe

Wenn man die Reaktivitäten der nucleophilen 18-Elektronen-Phosphinidenkomplexe betrachten will, so muss eine mögliche Beteiligung der 16-Elektronen-Spezies [LM=P-R] in Betracht gezogen werden. Obwohl die Beteiligung solcher Spezies oft nicht abgesichert werden kann, werden sie zunehmend als reaktive Spezies erkannt und hier deshalb eigens diskutiert.

4.1. Reaktive 16-Elektronen-Intermediate

Für die Existenz reaktiver 16-Elektronen-Intermediate [LM=P-Mes*] (L = η⁵-Cp*, η⁶-Ar) wurden überzeugende spektroskopische Belege präsentiert. Vermutlich entstehen sie in situ bei der Dehydrohalogenierung primärer Phosphankomplexe wie **46** und **48** und werden anschließend von einem Liganden abgefangen, um die stabilen 18-Elektronen-Phosphinidenkomplexe zu bilden. Die Ligation konnte durch Verwendung des sperrigen Carbens IMes (1,3-Dimesitylimidazol-2-yliden)^[43,44] als Base und Ligand bei der Umsetzung mit [η⁶-pCymRuCl₂(PH₂Mes)] (**46c**) verlangsamt werden, wobei neben dem erwarteten Phosphinidenkomplex **52** das Isomer **53** entstand, in dem die p-Cymolgruppe durch ein [D₃]Toluol-Lösungsmittelmolekül ersetzt ist. Die Bildung von **53** deutet darauf hin, dass eine Umwandlung des 16-Elektronen-Intermediats [η⁶-pCymRu=P-Mes] (**51a**) zu [η⁶-TolRu=P-Mes] (**51b**) stattgefunden hat (Schema 16a).

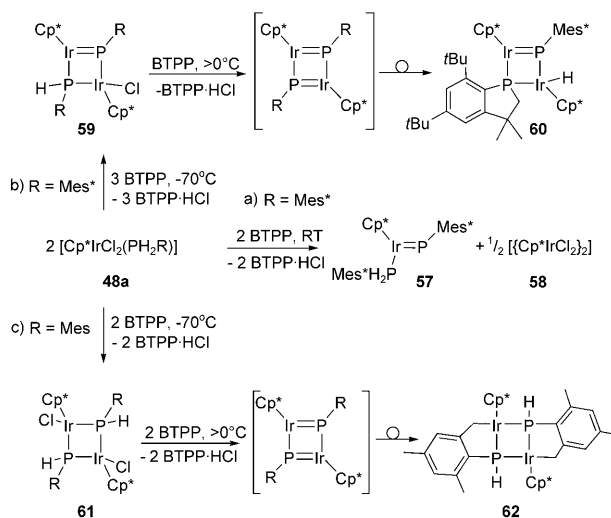
Für einen 16-Elektronen-Iridiumkomplex mit dem sperrigen Phosphorsubstituenten 2,6-Dimesitylphenyl (Dmp) wurde ebenfalls eine Stabilisierung durch Lösungsmittelmoleküle gezeigt. Im ³¹P-NMR-Spektrum der Reaktion von **54** mit DBU in Dichlormethan trat eine charakteristische Tieffeldresonanz bei δ = 672 ppm auf, die mit dem berechneten



Schema 16. Lösungsmittelstabilisierte Phosphinidenkomplexe.

Wert (BP86/TZP) von δ = 684 ppm für das Dichlormethanol-solvatisierte Phosphiniden **55** in Einklang ist (Schema 16b).^[50] Hey-Hawkins und Mitarbeiter konnten durch Dehydrohalogenierung des Tantal-komplexierten primären Phosphans [Cp*(Cl₄)Ta(PH₂-Is)] ohne stabilisierenden Donorliganden den 14-Elektronen-Phosphinidenkomplex [Cp*(Cl₂)Ta=P-Is] (**56**, δ(³¹P) = 488.0 ppm) isolieren; Zwischenprodukte wurden nicht erwähnt.^[51]

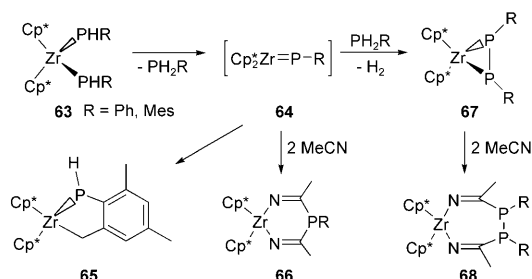
Lammertsma und Mitarbeiter berichteten, dass bei der Dehydrohalogenierung des primären Phosphankomplexes **48a** mit der starken Phosphazen-Base *tert*-Butyliminotri(pyrrolidino)phosphoran (BTTP, pK_b ≈ 26) in Abwesenheit eines Liganden der 18-Elektronen-Komplex **57** und das Dimer 1/2 [(Cp*IrCl₂)₂] (**58**, Schema 17a) entstehen.^[52] Es wurde angenommen, dass das Phosphiniden **57** aus der Vorstufe [Cp*Ir=P-Mes*] durch Abspaltung von PH₂Mes* entsteht. Die Umsetzung bei tiefer Temperatur lieferte unter [2+2]-Cycloaddition von [Cp*Ir=P-Mes*] und [Cp*(Cl)Ir=P(H)Mes*] das Zwischenprodukt **59** (Schema 17b), das durch sein ³¹P-NMR-Spektrum (δ = 366 und -126 ppm) nachgewiesen wurde. Dies weist darauf hin, dass die erste Dehydrohalogenierung schneller als die zweite verläuft. Die Umsetzung scheint ganz entscheidend von der Größe des Sub-



Schema 17. Dehydrohalogenierung ohne stabilisierenden Liganden.

stituenten am Phosphor abzuhängen, da mit der kleineren Mes-Gruppe eine Dimerisierung von $[\text{Cp}^*(\text{Cl})\text{Ir}=\text{P}(\text{H})\text{Mes}]$ zum Dimetallacyclus **61** stattfand, aus dem dann durch Dehydrohalogenierung das Dimer **62** resultierte (Schema 17c).

Stephan und Mitarbeiter beschrieben die Herstellung und Reaktivität des kurzlebigen 16-Elektronen-Phosphinidens $[\text{Cp}^*_2\text{Zr}=\text{P}-\text{R}]$ (**64**),^[19] das durch Abspalten von Phosphan, H_2PR , aus dem primären Phosphidkomplex **63** entsteht (Schema 18). Versuche, das Produkt **64** zu isolieren, blieben

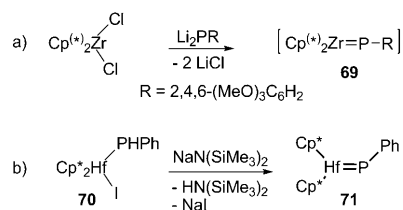


Schema 18. Bildung und Reaktivität von $[\text{Cp}^*_2\text{Zr}=\text{P}-\text{R}]$.

allerdings ohne Erfolg. Allerdings konnte es nach Umsetzung von $[\text{Cp}^*_2\text{ZrCl}_2]$ mit LiPHMes in Dimethoxyethan (DME) durch ^{31}P -NMR-Spektroskopie bei $\delta = 537$ ppm als instabiles $[\text{Cp}^*_2\text{Zr}=\text{P}-\text{Mes}]\cdot\text{LiCl}$ -Addukt nachgewiesen werden.^[19a,b] In situ hergestelltes **64** ($\text{R} = \text{Mes}$) ist hochreaktiv und wandelt sich durch intramolekulare C-H-Insertion in **65** um oder reagiert mit Acetonitril zum Metallacyclus **66** (Schema 18).^[19] Es besteht auch die Möglichkeit, das Phosphan H_2PR wieder in die $\text{Zr}=\text{P}$ -Bindung von **64** zu inserieren, wobei unter Abspaltung von H_2 irreversibel der Komplex **67** (bzw. **68** bei Umsetzung mit MeCN) erhalten wird (Schema 18).^[19]

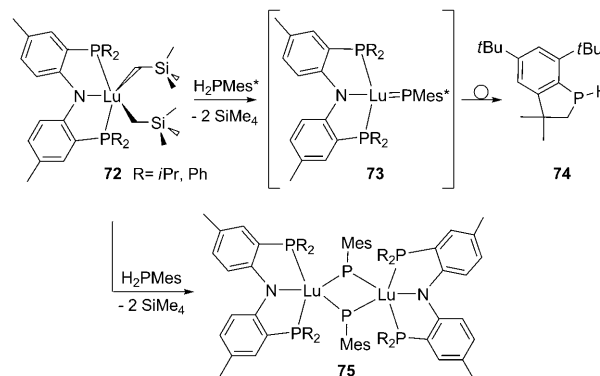
Stephan und Mitarbeiter beschrieben weitere Beispiele von kurzlebigen 16-Elektronen-Spezies $[\text{Cp}^*(*)_2\text{Zr}=\text{P}-\text{R}]$ ($\text{R} = \text{SiPh}_3$: $\delta = 263$, Mes^* : 478, Cy : 499, Mes : 526, Ph : 579 ppm), die alle durch ihre ^{31}P -NMR-Spektren charakterisiert wurden.^[19,20]

Majoral und Mitarbeiter untersuchten die ^{31}P -NMR-Spektren der Komplexe $[\text{Cp}^*(*)_2\text{Zr}=\text{P}-(2,4,6-(\text{MeO})_3\text{C}_6\text{H}_2)]$ (**69a,b**, Cp^* : $\delta = 465$, Cp^* : 438 ppm), die durch Salzmetathese hergestellt wurden (Schema 19a), konnten aber Dimer- und Polymerformen nicht ausschließen.^[53] Wie aus einer ^{31}P -Resonanz bei $\delta = 376$ ppm gefolgert wurde (Schema 19b), ergab die Umsetzung der Vorstufe **70** mit $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ als Base den Hafnium-Komplex $[\text{Cp}^*_2\text{Hf}=\text{P}-\text{Ph}]$ (**71**), der aber weder isoliert noch abgefangen wurde.^[54] Versuche, den kurzlebigen, aus **72** erzeugten Lanthanoidphosphiniden-Komplex **73** mit



Schema 19. Bildung von kurzlebigen Zr- und Hf-Phosphinidenen.

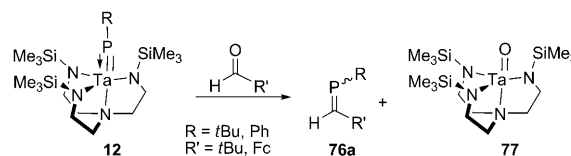
dem sperrigen Phosphan H_2PMes^* kinetisch zu stabilisieren, resultierten in einer C-H-Aktivierung und Bildung des Phosphaindols **74** (Schema 20). Mit dem sterisch weniger gehinderten H_2PMes wurde das isolierbare Lutetium-Dimer **75** erhalten, vermutlich durch Dimerisierung des monomeren Komplexes.^[55]



Schema 20. Postuliertes Lanthanoidphosphiniden **73** und isolierbares Lutetium-Dimer **75**.

4.2. R-P-Transfer

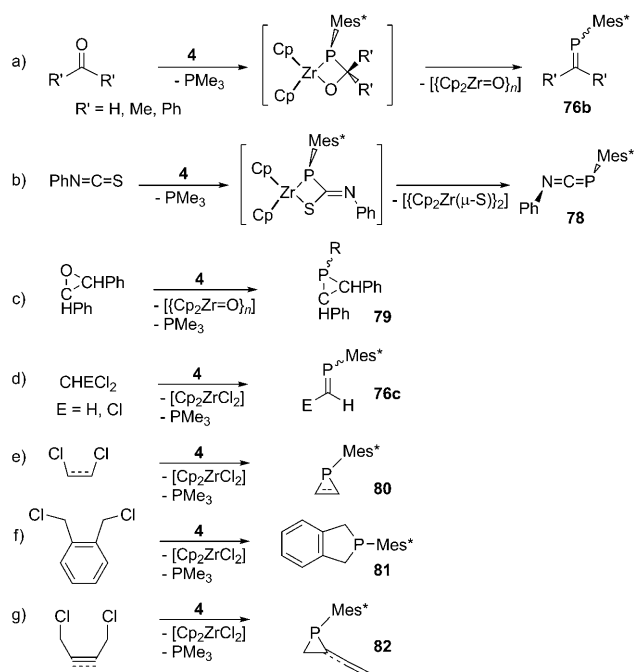
Die Phospha-Wittig-Reaktion nucleophiler Phosphinide wurde erstmals von Schrock und Mitarbeitern beschrieben, die den Tantalkomplex **12** mit Carbonylverbindungen zum Phosphaalken **76a** und dem $\text{Ta}=\text{O}$ -Komplex **77** umsetzten (Schema 21).^[26] Bereits früher war gezeigt worden,^[56] dass



Schema 21. Phosphiniden-Transfer im Tantalkomplex **12**. Fc = Ferrocenyl.

Ta-Alkyldiene und Carbonylverbindungen Alkene und $\text{Ta}=\text{O}$ -Spezies ergeben, sodass eine P/C-Analogie zwischen Phosphiniden- und Carbenkomplexen vorliegt.

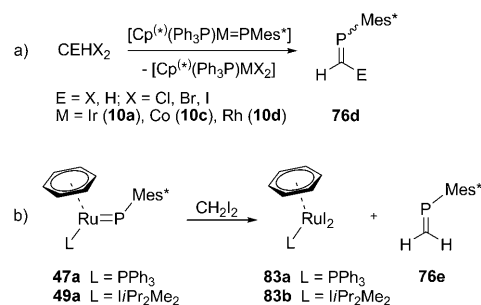
Das von Stephan beschriebene Zr-Phosphiniden **4** ist der am besten untersuchte 18-Elektronen-Phosphinidenkomplex, für den auch vielfältige Phosphiniden-Transferreaktionen entwickelt wurden.^[7] Die Phospha-Wittig-Reaktion zum Transfer einer PR -Gruppe ist die am häufigsten verwendete Reaktion nucleophiler Phosphinidenkomplexe von oxophilen oder halogenophilen Übergangsmetallen wie Zr (Schema 22). Stephan und Mitarbeiter beschrieben die Umsetzung von **4** mit Ketonen und Aldehyden zu Phosphaalkenen **76b** und dem unlöslichen Zirconocenoxid $[(\text{Cp}_2\text{ZrO})_n]$, das vom Produkt leicht abzutrennen ist, zusammen mit nicht-kordiniertem PMe_3 (Schema 22a).^[20b]



Schema 22. Phosphiniden-Transfer im Phosphiniden 4.

Es wird angenommen, dass diese Metathesereaktion mit der Abspaltung von PMe_3 unter Bildung der aktiven 16-Elektronen-Spezies $[\text{Cp}_2\text{Zr}=\text{P}=\text{Mes}^*]$ beginnt. Die anschließende Koordination der Carbonylspezies an Zr, gefolgt vom intramolekularen Angriff des nucleophilen Phosphoratoms ergibt ein Zwischenprodukt mit viergliedrigem Ring (Schema 22a), das durch Retrocyclisierung die $\text{P}=\text{C}$ - und $\text{Zr}=\text{O}$ -Produkte liefert. Das Phosphiniden 4 durchläuft mit Phenylisothiocyanat eine Metathesereaktion zum Heteroallen $E\text{-PhN}=\text{C}=\text{P}(\text{Mes}^*)$ (**78**) und dem unlöslichen Zirconocensulfid-Dimer $[(\text{Cp}_2\text{Zr}(\mu\text{-S}))_2]$ (Schema 22b).^[20b] Auch Epoxide können durch P/O-Austausch in die Phosphirane **79** mit dreigliedrigem Ring umgewandelt werden (Schema 22c),^[20b] während 4 in Gegenwart von geminalen Dihalogeniden und CHCl_3 das Phosphaalken **76c** ergibt (Schema 22d).^[20b] Dieser Ansatz wurde erfolgreich auf die Synthese des Phosphirens **80**, des Phospholans **81** und des substituierten Phosphirans **82** erweitert (Schema 22e–g).^[20b] Der Bildungsmechanismus des Phosphirans **80** aus dem Zr-Phosphiniden 4 und 1,2-Dichloroethan unter Beteiligung des 16-Elektronen-Komplexes $[\text{Cp}_2\text{Zr}=\text{P}=\text{Mes}^*]$ wurde auch in theoretischen Studien untersucht.^[57]

Lammertsma und Mitarbeiter konnten nachweisen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit für die Umsetzung der Phosphinidene **10** ($\text{M} = \text{Co}$ (**10c**), Rh (**10d**), Ir (**10a**)) mit Dihalogenmethanderivaten zum Phosphaalken **76d** (Schema 23a) vom Halogenatom des Substrats, der Oxo- und Halogenophilie des Übergangsmetalls und den elektronischen Eigenschaften des Hilfsliganden abhängt.^[25a,39,43,44] Der Einfluss des stabilisierenden Liganden wurde dadurch nachgewiesen, dass ein Ersatz des Phosphandonors im Komplex **47a** ($\text{L} = \text{PPh}_3$) durch einen NHC-Carbenliganden in **49a** ($\text{L} = \text{I}(\text{Pr}_2\text{Me}_2)$) zu einer 40-fach beschleunigten Bildung von $\text{H}_2\text{C}=\text{P}(\text{Mes}^*)$ (**76e**) führte (Schema 23b).^[43] Dabei zeigte sich, dass das relative σ -Do-

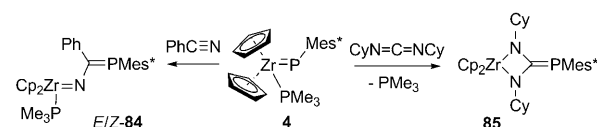


Schema 23. Phosphiniden-Transfer in Übergangsmetallphosphiniden.

nor-/ π -Akzeptor-Vermögen der NHC-Liganden von **49a** leicht durch eine einfache substituentenkontrollierte Konformationsänderung beeinflusst werden kann.^[43]

4.3. Insertion in die $\text{M}=\text{P}$ -Bindung

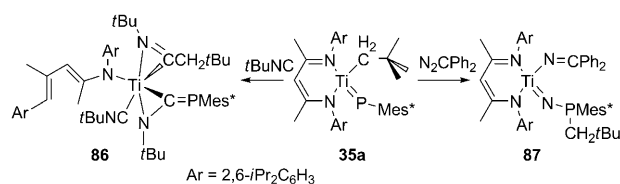
Die Insertion von Substratmolekülen in die $\text{M}=\text{P}$ -Bindung wurde durch die Arbeitsgruppen von Stephan und Mindiola beschrieben. So ergab die Umsetzung des Zr-Komplexes 4 mit PhCN den E/Z -Imidokomplex **84** im Verhältnis 1:1 (Schema 24),^[20b] während mit Dicyclohexylcarbo-



Schema 24. Insertion in die $\text{Zr}=\text{P}$ -Bindung.

diimid eine Insertion in die $\text{Zr}=\text{P}(\text{Mes}^*)$ -Bindung unter Bildung des Phosphaguanidinokomplexes **85** stattfand, der röntgenkristallographisch charakterisiert wurde (Schema 24).^[20b]

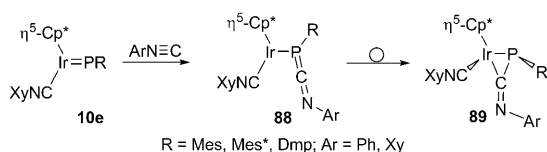
Der koordinativ ungesättigte Titanphosphinidenkomplex **35a** setzt sich mit $t\text{BuNC}$ zu dem ungewöhnlichen $\eta^2\text{-(N,C)}$ -Phosphaazaallenkomplex **86** um (Schema 25).^[34b] Die beiden Resonanzen bei $\delta = -8.5$ und -17.6 ppm im ^{31}P -NMR-Spektrum von **86** weisen darauf hin, dass in Lösung zwei Isomere vorhanden sind. Umsetzung von **35a** mit N_2CPh_2 ergab den Komplex **87** mit einem ungewöhnlichen Phosphinylimid-Liganden.^[34b] Beide Komplexe, **86** und **87**, sind äußerst reaktiv und zersetzen sich leicht in Lösung und im Festkörper.



Schema 25. Insertion in die $\text{Ti}=\text{P}$ -Bindung.

4.4. Cycloaddition an die M=P-Bindung

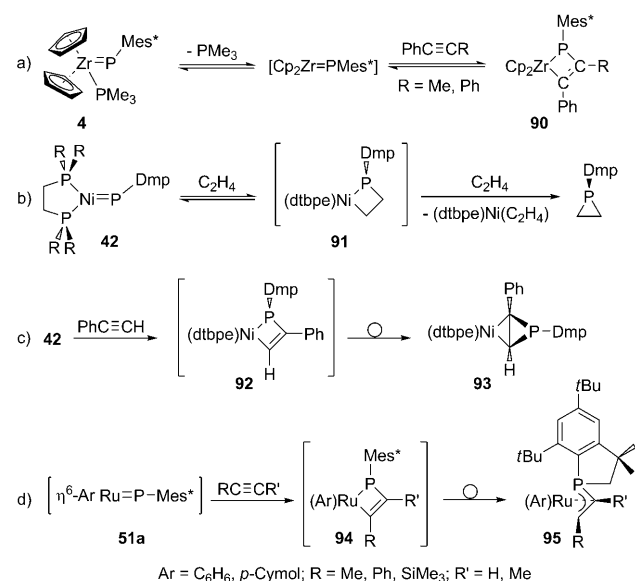
[1+2]- und [2+2]-(Retro)cycloadditionen sind wichtige bindungsbildende und -spaltende Reaktionen, die bei Metallalkylenen gut etabliert sind,^[58] für nucleophile Phosphinidenkomplexe aber wenig erforscht wurden. Nur wenige Beispiele wurden beschrieben, darunter die schrittweise Addition von Isocyaniden. Der in situ erzeugte 16-Elektronen-Komplex $[\text{Cp}^*\text{Ir}=\text{P}-\text{R}]$ ($\text{R} = \text{Mes}, \text{Mes}^*, \text{Dmp}$) reagierte mit einem Isocyanid zum 18-Elektronen-Phosphinidenkomplex $[\text{Cp}^*(\text{XyNC})\text{Ir}=\text{P}-\text{R}]$ (**10e**), der anschließend mit ArNC ($\text{Ar} = \text{Ph}, \text{Xy}$) den Komplex **89** lieferte (Schema 26). Laut DFT-Rechnungen verläuft die Reaktion über die Zwischenstufe **88**.^[50]



Schema 26. [1+2]-Cycloaddition von Phosphiniden und Isocyanid.

Stephan und Breen beschrieben ein Beispiel einer [2+2]-Cycloaddition von C=C- und C≡C-Mehrfachbindungen an Metallphosphinide. Der Zirkoniumkomplex **4** bindet reversibel an Acetylene, um den Phosphametallacyclus **90** mit einer charakteristischen Resonanz bei $\delta = 55$ ppm im ^{31}P -NMR-Spektrum zu ergeben (Schema 27a).^[59] Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei dieser Reaktion ist die Abspaltung von PMe_3 aus **4**. Eine schnellere Variante dieser Reaktion beginnt mit der spontanen Abspaltung von Methan aus $[\text{Cp}_2(\text{Me})\text{ZrPH}-\text{Mes}^*]$.^[59]

Hillhouse und Waterman beschrieben die stereoselektive Umsetzung des Nickelphosphinids **42** mit Olefinen zum Phosphiran *cyclo*- $\text{C}_2\text{H}_4\text{PDmp}$ über die intermediäre Bildung

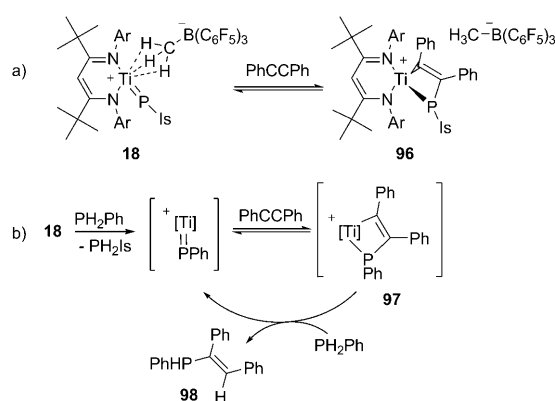


Schema 27. [2+2]-Cycloaddition.

des Metallacyclobutans **91** (Schema 27b).^[60] Mit Alkinen reagiert **42** zum [2+2]-Addukt, dem Phosphametallacyclobuten **92**, das anschließend zum stabileren Metallaphosphabicyclobutan **93** umlagert (Schema 27c).^[61]

Lammertsma und Mitarbeiter fanden,^[40] dass in situ erzeugte Rutheniumphosphinide **51a** mit Alkinen zu den stabilen Phosphaalkylen **95** reagieren (Schema 27d). Es wurde argumentiert, dass zunächst das [2+2]-Cycloaddukt **94** entsteht, das dann unter C-H-Aktivierung das Endprodukt ergibt. Menye-Biyogo et al. beschrieben die analoge Bildung der Phosphinide **51a** durch Wechselwirkung des Phosphinidenkomplexes $[\eta^6\text{-pCym}(\text{Cy}_3\text{P})\text{Ru}=\text{P}-\text{Mes}^*]$ mit Alkinen unter Abspaltung des Phosphanliganden.^[62]

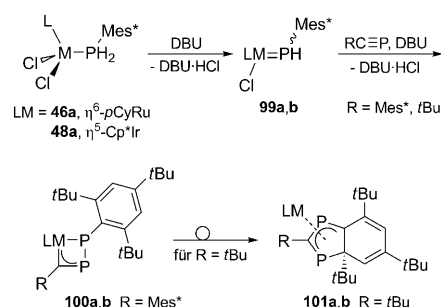
Das zwitterionische Titanphosphinid **18** mit seiner labilen Boratgruppe geht mit Diphenylacetylen eine [2+2]-Cycloaddition ein und liefert das Phosphatitanocyclobuten **96** (Schema 28a),^[28] das über seine charakteristischen chemi-



Schema 28. a) [2+2]-Cycloaddition und b) katalytischer PAr-Transfer bei der Hydrophosphanierung des Ti-Phosphinids **18**. In (b) wurden der β -Diketiminatligand und das $\text{BCH}_3(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -Anion zur besseren Übersicht weggelassen.

schen Verschiebungen im ^{31}P -NMR- ($\delta = 160.7$ ppm) und ^{13}C -NMR-Spektrum ($\delta = 253.5$ ppm) nachgewiesen wurde. Es wurde gezeigt, dass der Komplex **18** als Präkatalysator für die katalytische Hydrophosphanierung von PhCCPh mit PhPH_2 dient. Der vorgeschlagene Mechanismus (Schema 28b) beginnt mit dem PAr-Transfer des primären Phosphans, gefolgt von der [2+2]-Cycloaddition von Diphenylacetylen zu **97**, das mit Phenylphosphan das Produkt $\text{PhHP}(\text{Ph})\text{C}=\text{CHPh}$ (**98**) ergibt.^[28]

Lammertsma et al. beschrieben ein Diphosphor-Analogon des aus der Carbenchemie geläufigen Dötz-Intermediats. Der η^3 -Diphosphavinylcarben-Komplex **100** wurde durch DBU-induzierte Umsetzung der Ru- und Ir-komplexierten primären Phosphane **46a** und **48a** mit dem Phosphaalkin $\text{Mes}^*\text{C}=\text{P}$ erhalten (Schema 29).^[63] Das mit dem weniger sperrigen $t\text{BuC}=\text{P}$ erhaltene Produkt wurde in den 1,3-Diphospha-3*H*-inden-Komplex **101** umgewandelt, der dem Zwischenprodukt der Dötz-Benzanellierungsreaktion ähnlich ist (Schema 29).^[63] Die Reversibilität der Phosphaalkin-Addition wurde demonstriert, indem $\text{Mes}^*\text{C}=\text{P}$ in **100b** durch PPh_3 und $t\text{BuC}=\text{P}$ ersetzt wurde, um so die Phosphinidenkomplexe **47a** bzw. **101b** zu erhalten.^[63]



Schema 29. Synthese und Umlagerung des η^3 -Diphosphavinylcarbens 100.

5. Schlussfolgerungen

Eine zunehmende Zahl von Anwendungen nucleophiler Phosphinidenkomplexe treibt derzeit die Suche nach neuen Reagentien und neuen Reaktionen innerhalb dieser Verbindungsklasse an. Während das Hauptaugenmerk anfangs auf den stabilen 18-Elektronen-Komplexen lag, hat sich nun gezeigt, dass in situ erzeugte 16-Elektronen-Komplexe ebenfalls sehr nützlich sein können. Wenngleich noch viel Arbeit zu leisten ist, zeigt sich mittlerweile doch klar, dass das breite Spektrum an Reaktionen, wie es für Übergangsmetallkomplexierte Carbene längst bekannt und etabliert ist, ebenso auch den Phosphinidenen offensteht. Beispiele hierfür sind [2+2]-Cycloadditionen an C-C-Mehrfachbindungen, Insertionen in Einzelbindungen und Phospha-Wittig-Reaktionen. Außerdem bietet die Querbeziehung zwischen Phosphor und Kohlenstoff exzellente Möglichkeiten für ein gezieltes Nachahmen von Carbenkomplexen; ein Beispiel ist das Diphospha-Dötz-Intermediat. Mit der zunehmenden Bedeutung des Elements Phosphor für organische Umwandlungen, Liganden und Katalysatoren und mit den Fortschritten der metallvermittelten Organophosphorchemie kann noch viel von diesem Gebiet erwartet werden.

Diese Arbeit wurde vom Council for Chemical Sciences of the Netherlands Organization for Scientific Research (NWO/CW) unterstützt. Wir danken Corniel Nobel für die Gestaltung des Innentiteltbildes.

Eingegangen am 9. Oktober 2009

Online veröffentlicht am 15. Februar 2010

Übersetzt von Dr. Thomas Steiner, Neu-Ulm

- [1] a) K. Lammertsma, *Top. Curr. Chem.* **2003**, 237, 95–119; b) J. C. Slootweg, K. Lammertsma in *Science of Synthesis*, Band 42 (Hrsg.: B. M. Trost, F. Mathey), Thieme, Stuttgart, **2009**, S. 15–36.
- [2] G. P. Moss, P. A. S. Smith, D. Travenier, *Pure Appl. Chem.* **1995**, 67, 1307–1375.
- [3] Isolierung des ersten Carbenkomplexes: a) E. O. Fischer, A. Maasböl, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 645–645; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, 3, 580–581; Isolierung des ersten freien Carbens, das als „Push-Push“-Carben eingestuft werden kann: b) A. J. Arduengo III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 361–363; zu „Push-Pull“-Carbenen: c) A. Igau, H. Grützmacher, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110,

- 6463–6466; d) A. Igau, A. Baceiredo, G. Trinquier, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 617–618; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 621–622; Übersichten: e) G. Bertrand, *Carbene Chemistry*, Marcel Dekker, New York, **2002**; f) D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbaï, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 39–92; g) F. E. Hahn, M. C. Jahnke, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 3166–3216; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 3122–3172.
- [4] a) W. A. Nugent, B. L. Haymore, *Coord. Chem. Rev.* **1980**, 31, 123–175; b) J. K. Brask, T. Chivers, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 4082–4098; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 3960–3976; c) P. R. Sharp, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 2647–2657; d) D. E. Wigley, *Prog. Inorg. Chem.* **1994**, 42, 239–482; e) L. H. Gade, P. Mountford, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 216–217, 65–97.
- [5] a) X. Li, S. I. Weissman, T.-S. Lin, P. P. Gaspar, A. H. Cowley, A. I. Smirnov, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 7899–7900; b) G. Bucher, M. L. G. Borst, A. W. Ehlers, K. Lammertsma, S. Ceola, M. Huber, D. Grote, W. Sander, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 3353–3357; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 3289–3373; c) J. Glatthaar, G. Maier, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 1314–1317; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 1294–1296; d) J. J. Harrison, B. E. Williamson, *J. Phys. Chem. A* **2005**, 109, 1343–1347.
- [6] U. Schmidt, *Angew. Chem.* **1975**, 87, 535–540; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, 14, 523–528.
- [7] D. W. Stephan, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 322–338; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 314–329.
- [8] a) K. Lammertsma, M. J. M. Vlaar, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 1127–1138; b) F. Mathey, N. H. Tran Huy, A. Marinetti, *Helv. Chim. Acta* **2001**, 84, 2938–2957.
- [9] L. Weber, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 4095–4117.
- [10] F. Mathey, *Dalton Trans.* **2007**, 1861–1868.
- [11] a) A. Marinetti, F. Mathey, J. Fischer, A. Mitschler, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 4484–4485; b) A. Marinetti, F. Mathey, J. Fischer, A. Mitschler, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 667–668.
- [12] a) P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, W.-P. Leung, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1282–1283; b) R. Bohra, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, W.-P. Leung, *Polyhedron* **1989**, 8, 1884.
- [13] a) A. H. Cowley, A. R. Barron, *Acc. Chem. Res.* **1988**, 21, 81–87; b) A. H. Cowley, *Acc. Chem. Res.* **1997**, 30, 445–451.
- [14] Die ersten Schrock-Komplexe: a) R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 6796–6797; b) R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 3359–3370; ausgewählte Übersicht: c) R. R. Schrock, *Acc. Chem. Res.* **1979**, 12, 98–104.
- [15] Auswahl von Übersichten: a) E. O. Fischer, G. Kreis, C. G. Kreiter, J. Muller, G. Huttner, H. Lorenz, *Angew. Chem.* **1973**, 85, 618–620; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, 12, 564–565; b) *Transition Metal Carbene Complexes* (Hrsg.: K. H. Dötz, H. Fischer, P. Hoffmann, F. R. Kreissl, U. Schubert, K. Weiss), VCH, Weinheim, **1983**; c) K. H. Dötz, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 573–594; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 587–608; d) L. S. Hegedus in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Band 12 (Hrsg.: F. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon, Oxford, **1995**, S. 549; e) W. D. Wulff in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Band 12 (Hrsg.: F. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon, Oxford, **1995**, S. 469.
- [16] A. W. Ehlers, E. J. Baerends, K. Lammertsma, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 2831–2838.
- [17] a) B. T. Sterenberg, K. A. Udachin, A. J. Carty, *Organometallics* **2003**, 22, 3927–3932; b) B. T. Sterenberg, A. J. Carty, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 617–618, 696–701; c) B. T. Sterenberg, K. A. Udachin, A. J. Carty, *Organometallics* **2001**, 20, 2657–2659; d) B. T. Sterenberg, K. A. Udachin, A. J. Carty, *Organometallics* **2001**, 20, 4463–4465; e) J. Sánchez-Nieves, B. T. Sterenberg, K. A. Udachin, A. J. Carty, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 2404–2405; f) T. W. Graham, R. P.-Y. Cariou, J. Sánchez-Nieves, A. E. Allen, K. A. Udachin, R. Regragui, A. J. Carty, *Organometallics* **2005**, 24, 2023–2026.

- [18] a) T. W. Graham, K. A. Udachin, A. J. Carty, *Chem. Commun.* **2005**, 5890–5892; b) B. T. Sterenberg, O. S. Senturk, K. A. Udachin, A. J. Carty, *Organometallics* **2007**, *26*, 925–937.
- [19] a) Z. Hou, T. L. Breen, D. W. Stephan, *Organometallics* **1993**, *12*, 3158–3167; b) Z. Hou, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10088–10089; c) J. Ho, Z. Hou, J. Drake, D. W. Stephan, *Organometallics* **1993**, *12*, 3145–3157; d) J. Ho, D. W. Stephan, *Organometallics* **1991**, *10*, 3001–3003.
- [20] a) J. Ho, R. Rousseau, D. W. Stephan, *Organometallics* **1994**, *13*, 1918–1926; b) T. L. Breen, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11914–11921.
- [21] E. Urnezus, K.-C. Lam, A. L. Rheingold, J. D. Protasiewicz, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *630*, 193–197.
- [22] A. T. Termaten, Dissertation, Vrije Universiteit Amsterdam, Niederlande, **2004**.
- [23] J. Pikies, E. Baum, E. Matern, J. Chojnacki, R. Grubba, A. Robaszkiewicz, *Chem. Commun.* **2004**, 2478–2479.
- [24] D. S. J. Arney, R. C. Schnabel, B. C. Scott, C. J. Burns, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6780–6781.
- [25] a) A. T. Termaten, T. Nijbacker, M. Schakel, M. Lutz, A. L. Spek, K. Lammertsma, *Organometallics* **2002**, *21*, 3196–3202; b) A. T. Termaten, M. Schakel, A. W. Ehlers, M. Lutz, A. L. Spek, K. Lammertsma, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 3577–3582.
- [26] C. C. Cummins, R. R. Schrock, W. M. Davis, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 758–761; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 756–759.
- [27] J. S. Freundlich, R. R. Schrock, W. M. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3643–3655.
- [28] G. Zhao, F. Basuli, U. J. Kilgore, H. Fan, H. Aneetha, J. C. Huffman, G. Wu, D. J. Mindiola, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13575–13585.
- [29] a) J. S. Figueroa, C. C. Cummins, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4020–4021; b) J. S. Figueroa, C. C. Cummins, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1002–1006; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 984–988.
- [30] a) B. M. Cossairt, C. C. Cummins, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 175–178; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 169–172; b) B. M. Cossairt, C. C. Cummins, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 9363–9372; c) B. M. Cossairt, C. C. Cummins, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 8995–8998; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8863–8866.
- [31] J. B. Bonanno, P. T. Wolczanski, E. B. Lobkovsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11159–11160.
- [32] J. D. Masuda, A. J. Hoskin, T. W. Graham, C. Beddie, M. C. Fermin, N. Etkin, D. W. Stephan, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 8696–8707.
- [33] E. Niecke, J. Hein, M. Nieger, *Organometallics* **1989**, *8*, 2290–2291.
- [34] a) F. Basuli, J. Tomaszewski, J. C. Huffman, D. J. Mindiola, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10170–10171; b) F. Basuli, L. A. Watson, J. C. Huffman, D. J. Mindiola, *Dalton Trans.* **2003**, 4228–4229; c) F. Basuli, B. C. Bailey, J. C. Huffman, M.-H. Baik, D. J. Mindiola, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1924–1925; d) B. C. Bailey, J. C. Huffman, D. J. Mindiola, W. Weng, O. V. Ozerov, *Organometallics* **2005**, *24*, 1390–1393.
- [35] W. Malisch, U.-A. Hirth, K. Grün, M. Schmeusser, O. Fey, U. Weis, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2717–2719; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2500–2502.
- [36] R. Melenkivitz, D. J. Mindiola, G. L. Hillhouse, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 3846–3847.
- [37] A. H. Cowley, B. Pellerin, J. L. Atwood, S. G. Bott, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6734–6735.
- [38] U. J. Kilgore, H. Fan, M. Pink, E. Urnezus, J. D. Protasiewicz, D. J. Mindiola, *Chem. Commun.* **2009**, 4521–4523.
- [39] A. T. Termaten, H. Aktas, M. Schakel, A. W. Ehlers, M. Lutz, A. L. Spek, K. Lammertsma, *Organometallics* **2003**, *22*, 1827–1834.
- [40] A. T. Termaten, T. Nijbacker, M. Schakel, M. Lutz, A. L. Spek, K. Lammertsma, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 2200–2208.
- [41] R. Menye-Biyogo, F. Delpech, A. Castel, A. Castel, H. Gornitzka, P. Rivière, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5768–5770; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5610–5612.
- [42] N. Kuhn, T. Kratz, *Synthesis* **1993**, 561–562.
- [43] H. Aktas, J. C. Slootweg, M. Schakel, A. W. Ehlers, M. Lutz, A. L. Spek, K. Lammertsma, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6666–6667.
- [44] H. Aktas, J. C. Slootweg, A. W. Ehlers, M. Lutz, A. L. Spek, K. Lammertsma, *Organometallics* **2009**, *28*, 5166–5172.
- [45] R. W. Alder, P. R. Allen, S. J. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1267–1268.
- [46] pK_s-Wert von DBU = 11.3: G. Höfle, W. Steglich, H. Vorbruggen, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 602–615; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 569–583. pK_s-Wert von DBU = 12 (H₂O): H. Ripin, D. A. Evans, http://daecr1.harvard.edu/pdf/evans_p-Ka_table.pdf.
- [47] a) V. Nair, S. Bindu, V. Sreekumar, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5240–5245; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5130–5135; b) A. E. Mattson, A. R. Bharadwaj, A. M. Zuhl, K. A. Scheidt, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 5715–5724, zit. Lit.
- [48] A. J. Arduengo III, H. V. R. Dias, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5530–5534.
- [49] Rh: a) W. A. Herrmann, C. Köcher, L. J. Gooßen, G. R. J. Artus, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1627–1636; b) W. A. Herrmann, M. Ellison, J. Fischer, C. Köcher, G. R. J. Artus, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 772–780; c) N. M. Scott, R. Dorta, E. D. Stevens, A. Correa, L. Cavallo, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3516–3526; d) M. Viciano, E. Mas-Marza, M. Sanau, E. Peris, *Organometallics* **2006**, *25*, 3063–3069; Ru: e) J. Huang, H.-J. Schanz, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics* **1999**, *18*, 2370–2370; f) W. Baratta, E. Herdtweck, W. A. Herrmann, P. Rigo, J. Schwarz, *Organometallics* **2002**, *21*, 2101–2106.
- [50] H. Aktas, J. Mulder, J. C. Slootweg, M. Schakel, A. W. Ehlers, M. Lutz, A. L. Spek, K. Lammertsma, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 13531–13537.
- [51] U. Segerer, R. Felsberg, S. Blaurock, G. A. Hadi, E. Hey-Hawkins, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1999**, *146*, 477–480.
- [52] A. T. Termaten, T. Nijbacker, A. W. Ehlers, M. Schakel, M. Lutz, A. L. Spek, M. L. McKee, K. Lammertsma, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 4063–4072.
- [53] A. Mahieu, A. Igau, J.-P. Majoral, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1995**, *104*, 235–239.
- [54] G. A. Vaughan, G. L. Hillhouse, *Organometallics* **1989**, *8*, 1760–1765.
- [55] J. D. Masuda, K. C. Jantunen, O. V. Ozerov, K. J. T. Noonan, D. P. Gates, B. L. Scott, J. L. Kiplinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2408–2409.
- [56] R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 5399–5400.
- [57] T. P. M. Goumans, A. W. Ehlers, K. Lammertsma, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5517–5524.
- [58] R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3845–3850; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3760–3765.
- [59] T. L. Breen, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4204–4205.
- [60] R. Waterman, G. L. Hillhouse, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13350–13351.
- [61] R. Waterman, G. L. Hillhouse, *Organometallics* **2003**, *22*, 5182–5184.
- [62] R. Menye-Biyogo, F. Delpech, A. Castel, V. Pimienta, H. Gornitzka, P. Rivière, *Organometallics* **2007**, *26*, 5091–5101.
- [63] H. Aktas, J. C. Slootweg, A. W. Ehlers, M. Lutz, A. L. Spek, K. Lammertsma, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3154–3157; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3108–3111.