

# Die Bildung von *cyclo*-E<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Einheiten (E<sub>4</sub> = P<sub>4</sub>, As<sub>4</sub>, AsP<sub>3</sub>) durch einen Komplex mit Chrom-Chrom-Fünffachbindung\*\*

Christoph Schwarzmaier, Awal Noor, Germund Glatz, Manfred Zabel, Alexey Y. Timoshkin, Brandi M. Cossairt, Christopher C. Cummins, Rhett Kempe\* und Manfred Scheer\*

In memoriam Kurt Dehnicke

Dimetallspezies mit formalen Bindungsordnungen höher als vier sind als chemische Kuriositäten seit Jahrzehnten bekannt.<sup>[1]</sup> Moleküle wie Cr<sub>2</sub> wurden in inerte Matrix bei tiefen Temperaturen stabilisiert<sup>[2]</sup> oder in der Gasphase als kurzlebige Zwischenstufen durch Puls-Photolyse von Chromhexacarbonyl<sup>[3]</sup> oder durch Metallverdampfung erzeugt.<sup>[4]</sup> Allerdings beschränkt die Stabilität des mehrfach gebundenen Dimers unter extremen Bedingungen ihre Nutzung in chemischen Reaktionen. Unlängst synthetisierten Power und Mitarbeiter das erste stabile Molekül mit einer formalen Bindungsordnung von fünf (stabilisiert durch Arylliganden),<sup>[5]</sup> und die Gruppen um Theopold,<sup>[6]</sup> Tsai<sup>[7]</sup> und Kempe<sup>[8]</sup> synthetisierten N-Ligand-stabilisierte Koordinationsverbindungen mit derart hohen Bindungsordnungen und sehr kurzen Metall-Metall-Bindungen. Stimuliert durch diese Entdeckungen wurden immense Anstrengungen unternommen, um die sehr hohen (formalen) Bindungsordnungen zu verstehen.<sup>[9]</sup> Die neue Qualität besteht darin, Reaktivitätsstudien der Fünffachbindung zu ermöglichen und damit den Nutzen dieser Dimetallkomplexe zur Aktivierung kleiner Moleküle in der Katalyse usw. zu veranschaulichen.<sup>[10]</sup> Bisher wurden nur vereinzelt Reaktivitätsstudien für Fünffachbindungen durchgeführt.<sup>[11]</sup>

Die Aktivierung von weißem Phosphor durch Hauptgruppenelemente<sup>[12]</sup> und Übergangsmetalle<sup>[13]</sup> ist ein aktuelles

Forschungsgebiet, eine Aktivierung durch zwei Übergangsmetallzentren ist jedoch sehr selten. Üblicherweise verläuft eine Addition in einer schrittweisen Sequenz an einer und danach an einer anderen Ecke von P<sub>4</sub>, um einen Dimetallkomplex mit einem intakten P<sub>4</sub>-Tetraeder zu ergeben.<sup>[14]</sup> Weiterhin ist bekannt, dass in einer Coethermolyse oder Photolyse [(Cp<sup>R</sup>Fe(CO)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] (Cp<sup>R</sup> = η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>2</sub>tBu<sub>3</sub>, η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>tBu<sub>2</sub>) mit P<sub>4</sub> unter Öffnen einer P-P-Bindung reagiert; dies führt zu einer schmetterlingsartigen P<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Einheit, die an zwei Cp<sup>R</sup>Fe(CO)<sub>2</sub>-Fragmente koordiniert ist.<sup>[15]</sup> Durch ein unterschiedliches Herangehen unter reduktiven Bedingungen konnten Fryzuk et al. die Bildung einer *cyclo*-P<sub>4</sub><sup>4-</sup>-Einheit mit fast identischen P-P-Bindungslängen von 2.241(1) Å beobachten, die durch zwei Zr-Komplexfragmente doppelt überdacht wird.<sup>[16]</sup> Weiterhin ist in der Literatur über einen U-Komplex mit ähnlicher Struktur berichtet worden.<sup>[13a]</sup> Vergleichbare Beispiele für gelbes tetraedrisches As<sub>4</sub> existieren nicht. Diese P<sub>4</sub>-Quadrate erinnern an die dianionischen aromatischen Zintl-Phasen P<sub>4</sub><sup>2-</sup>,<sup>[17]</sup> wofür auch die Arsenspezies bekannt ist.<sup>[18]</sup> In der Übergangsmetallchemie sind für beide Typen nur einkernige Nb- und Ta-Komplexe bekannt, in welchen die E<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Einheit eine drachenförmige Verzerrung aufweist.<sup>[19]</sup> Erste Untersuchungen an dem AsP<sub>3</sub>-Molekül<sup>[20a]</sup> belegen die Ähnlichkeiten mit P<sub>4</sub>. Es kann entweder als intakter Tetraeder koordiniert oder durch Übergangsmetall- und Hauptgruppenverbindungen<sup>[20]</sup> aktiviert werden. Dabei entstehen Produkte, die eine AsP<sub>3</sub><sup>2-</sup>-Schmetterlingseinheit enthalten. Komplexe mit *cyclo*-AsP<sub>3</sub><sup>2-</sup>-Liganden sind bislang unbekannt. Hier berichten wir über eine neuartige Aktivierung von P<sub>4</sub> an einem Dimetallzentrum, die erstmalig auch für AsP<sub>3</sub> und As<sub>4</sub> angewendet werden konnte. Als Produkte entstehen Dimetallkomplexe mit terminal gebundenen, näherungsweise planaren *cyclo*-E<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Liganden.

Der Cr-Komplex **1**<sup>[11a]</sup> reagiert mit weißem Phosphor, AsP<sub>3</sub> oder gelbem Arsen bereits bei Raumtemperatur in THF innerhalb von 16 Stunden selektiv und in hohen Ausbeuten zu **2a–c** (**2a**: 97%; **2b**: 68%; **2c**: 69%; Schema 1). Kristallstrukturanalysen der isostrukturellen Komplexe **2a** und **2b** zeigen annähernd quadratisch-planare P<sub>4</sub>- und As<sub>4</sub>-Einheiten mit η<sup>1</sup>- oder η<sup>2</sup>-koordinierten P- und As-Atomen (Abbildung 1).<sup>[23]</sup> Die Bindungen P1–P4 2.176(1), P1–P2 2.179(2), P2–P3 2.168(1) und P3–P4 2.183(2) Å in **2a** sind kürzer als P–P-Einfachbindungen,<sup>[21]</sup> und die Bindungen zwischen den verbrückenden P-Atomen und Cr (Mittelwert: 2.6826 bzw. 2.6820 Å) sind länger als die terminalen P–Cr-Bindungen (P2–Cr2 2.379(1) und P4–Cr1 2.362(1) Å).

[\*] Dipl. Chem. C. Schwarzmaier,<sup>[†]</sup> M. Zabel, Prof. Dr. M. Scheer  
Institut für Anorganische Chemie der Universität Regensburg  
93040 Regensburg (Deutschland)  
E-Mail: manfred.scheer@chemie.uni-regensburg.de

Dr. A. Noor,<sup>[†]</sup> Dr. G. Glatz, Prof. Dr. R. Kempe  
Anorganische Chemie II der Universität Bayreuth  
95440 Bayreuth (Deutschland)  
E-Mail: kempe@uni-bayreuth.de

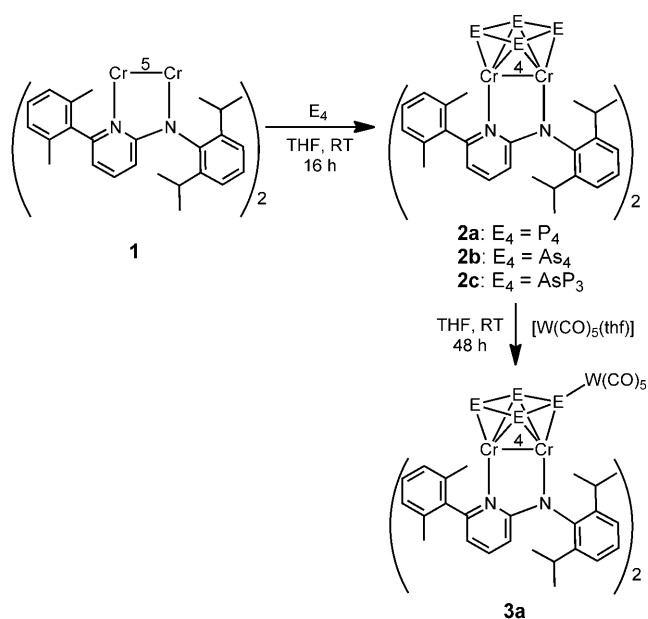
Dr. A. Y. Timoshkin  
Department of Chemistry, St. Petersburg State University  
198504 Old Peterhoff, St. Petersburg (Russland)

Dr. B. M. Cossairt, Prof. C. C. Cummins  
Department of Chemistry, MIT, Cambridge, MA 02139 (USA)

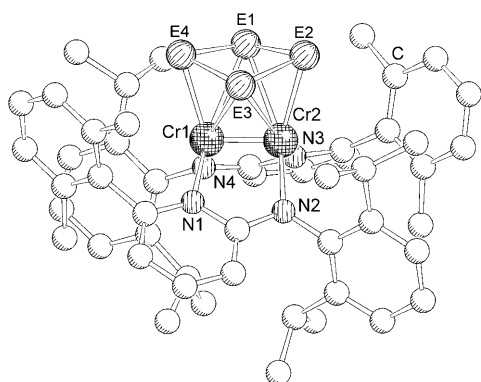
[†] Die Autoren haben zu gleichen Teilen zu dieser Arbeit beigetragen.

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch die DFG (KE 756/20-1) und die COST-Aktion CM0802 PhoSciNet finanziell unterstützt. C.S. bedankt sich für ein Doktorandenstipendium des Fonds der Chemischen Industrie. C.C.C. dankt der Alexander von Humboldt-Stiftung für die generelle Unterstützung. Alexandra Velian wird für die Unterstützung bei der Synthese von AsP<sub>3</sub> gedankt.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201102361> zu finden.



**Scheme 1.** Synthese der Komplexe **2** und **3**. Die Zahlen auf der Cr-Cr-Bindung geben die Bindungsordnung an.

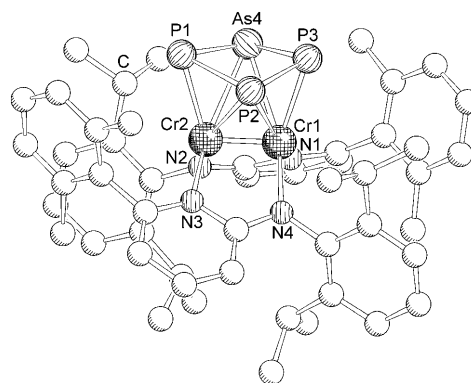


**Abbildung 1.** Molekülstruktur der isostrukturellen Komplexe **2a** und **2b** (ohne H-Atome). **2a** ( $E = P$ ): Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N1–Cr1 2.029(3), N2–Cr2 2.037(3), N3–Cr2 2.029(3), N4–Cr1 2.036(3), P1–P4 2.176(1), P1–P2 2.179(2), P1–Cr1 2.679(1), P1–Cr2 2.687(1), P2–P3 2.168(1), P2–Cr2 2.379(1), P3–P4 2.183(2), P3–Cr2 2.678(1), P3–Cr1 2.682(1), P4–Cr1 2.362(1), Cr1–Cr2 1.8664(8); P4–P1–P2 91.55(5), P3–P2–P1 86.85(5), P2–P3–P4 91.67(5), P1–P4–P3 86.53(5). **2b** ( $E = As$ ): Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N1–Cr1 2.031(6), N2–Cr2 2.049(6), N3–Cr2 2.036(5), N4–Cr1 2.045(5), Cr1–Cr2 1.863(2), Cr1–As4 2.505(1), Cr1–As3 2.769(1), Cr1–As1 2.786(1), Cr2–As2 2.490(1), Cr2–As3 2.769(1), Cr2–As1 2.779(1), As1–As2 2.398(1), As1–As4 2.405(1), As2–As3 2.406(1), As3–As4 2.388(1); As2–As1–As4 92.10(4), As1–As2–As3 85.59(4), As4–As3–As2 92.32(4), As3–As4–As1 85.81(4).

Ähnliche Strukturparameter können für **2b** beobachtet werden mit Bindungslängen von As1–As2 2.398(1), As1–As4 2.405(1), As2–As3 2.406(1) und As3–As4 2.388(1) Å, die kürzer sind als eine As–As-Einfachbindung (2.435 Å bestimmt durch Elektronenbeugung<sup>[22a]</sup> und 2.4372 Å spezifiziert durch DFT-Rechnungen<sup>[22b]</sup>). Somit kann man die koordinierten  $P_4$ - und  $As_4$ -Einheiten in **2a** bzw. **2b** als Beispiele für die kaum bekannten  $cyclo-P_4^{2-}$ - und  $cyclo-As_4^{2-}$ -Ligan-

den<sup>[17,18]</sup> ansehen. Die kleinen Cr–Cr-Abstände von 1.8664(8) bzw. 1.863(2) Å in diesen Verbindungen zeigen das Vorliegen von Vierfachbindungen an. Das heißt, dass im Wesentlichen das Cr–Cr-Zentrum oxidiert wurde, und es somit zu einer Reduktion der  $P_4$ - bzw. der  $As_4$ -Einheit kam.

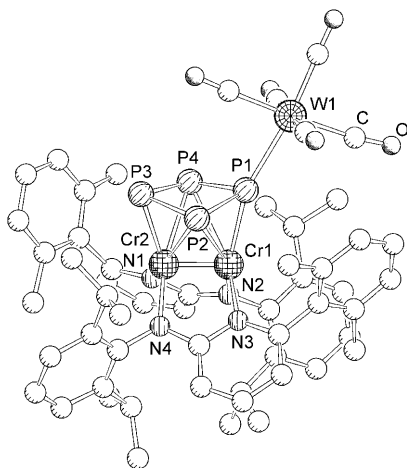
Das  $^{31}P$ -NMR-Spektrum von **2a** bei Raumtemperatur zeigt bei  $\delta = 243.9$  und 275.6 ppm zwei komplexe Multipletts eines AA'MM'-Spinsystems, für das die Kopplungskonstanten simuliert wurden.<sup>[23]</sup> Da die beiden Signale völlig symmetrisch sind, war eine Zuordnung der chemischen Verschiebungen zunächst nicht möglich. Um die  $^{31}P$ -NMR-chemischen Verschiebungen in **2a** zu ermitteln, wurde **1** mit  $AsP_3$  zu **2c** umgesetzt (Schema 1). Das  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum von **2c** zeigt drei scharfe Dupletts eines AMN-Spinsystems bei  $\delta = 255.6$ , 260.6 und 291.0 ppm im Intensitätsverhältnis 1:1:1.<sup>[23]</sup> Die Kristallstrukturanalyse von **2c** (Abbildung 2) dokumentiert, dass Arsen nur die verbrückenden Positionen besetzt. Daher können die hochfeldverschobenen Signale von **2a** und **2c** den terminalen und die tieffeldverschobenen Signale den verbrückenden Phosphoratomen zugeordnet werden.



**Abbildung 2.** Molekülstruktur von **2c** (ohne H-Atome). Aus Übersichtsgründen ist nur eine der beiden As-Positionen gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N1–Cr1 2.031(2), N2–Cr2 2.035(2), N3–Cr2 2.027(2), N4–Cr1 2.035(2), Cr1–Cr2 1.8735(5), Cr2–P4 2.3814(7), Cr2–P3 2.702(4), Cr1–P3 2.561(6), Cr1–P2 2.3926(7), Cr1–As1 2.75(1), Cr2–As1 2.76(1), P4–P3 2.390(1), P3–P2 2.303(2), P2–As1 2.258(9), As1–P4 2.29(1); P4–P3–P2 90.9(2), P3–P2–As1 91.7(3), P2–As1–P4 89.4(4), As1–P4–P3 83.6(3).

Die Struktur von **2c** zeigt eine gemischte 1:1-Besetzung von Phosphor und Arsen nur auf den Positionen E1 und E3.<sup>[23]</sup> In beiden Fällen liegt eine annähernd quadratisch-planare Anordnung der  $AsP_3^{2-}$ -Einheit vor. Die E–E-Bindungslängen von 2.258(9) bis 2.390(1) Å sind mit einer Verzerrung der  $cyclo-E_4$ -Einheit infolge der Größenunterschiede von Phosphor und Arsen vereinbar. Der Cr1–Cr2-Abstand von 1.8735(5) Å ist ein wenig größer als in **2a** und **2b**.

Um die Fähigkeit zur Koordination über die freien Elektronenpaare der  $P_4^{2-}$ -Einheit zu prüfen, wurde **2a** mit einem Überschuss an  $[W(CO)_5(thf)]$  umgesetzt, wobei ausschließlich das monosubstituierte Derivat **3a** erhalten wurde (Schema 1). Die Kristallstrukturanalyse von **3a** (Abbildung 3) zeigt P–P-Abstände, die vergleichbar mit denen im nichtkoordinierten **2a** sind, allerdings wird eine Vergröße-



**Abbildung 3.** Molekülstruktur von **3a** (ohne H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: W1–P1 2.5646(6), Cr1–Cr2 1.9038(6), Cr1–P1 2.3741(7), Cr1–P2 2.7365(9), Cr1–P4 2.7630(9), Cr1–N2 2.023(2), Cr1–N3 2.011(2), Cr2–P2 2.6944(8), Cr2–P3 2.3382(9), Cr2–P4 2.6411(8), Cr2–N1 2.011(2), Cr2–N4 1.998(2), P1–P2 2.1804(11), P1–P4 2.1869(11), P2–P3 2.1797(11), P3–P4 2.1708(11); W1–P1–Cr1 159.37(4), W1–P1–P2 124.67(4), W1–P1–P4 112.28(3), Cr1–P1–P2 73.72(3), P2–P1–P4 88.27(4), P1–P2–P3 89.97(4), P2–P3–P4 88.70(4), P1–P4–P3 90.03(4).

rung des Cr–Cr-Abstands auf 1.9038(6) Å beobachtet. Die Koordination weiterer Wolframpentacarbonyl-Fragmente könnte durch die sterische Überfrachtung des Moleküls verhindert sein.

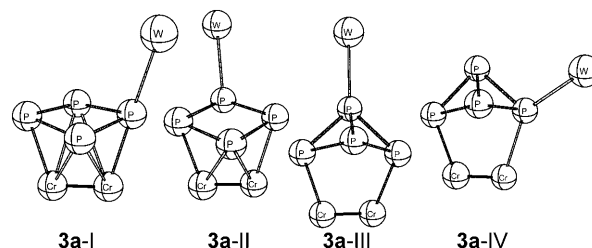
Bei Raumtemperatur zeigt das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von **3a** ein breites Pseudotriplett bei  $\delta = 250$  ppm für die nichtkoordinierten P-Atome und ein sehr breites Signal zwischen  $\delta = 210$  und 230 ppm für die P-Atome, die an Wolframfragmente koordinieren<sup>[23]</sup> und einen Austausch der Wolframcarbonyleinheit anzeigen. Verglichen mit dem  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von **2a** zeigt die chemische Verschiebung bei  $\delta = 250$  ppm, dass die verbrückenden Atome P2/P4 in Lösung an das  $[\text{W}(\text{CO})_5]$ -Fragment koordinieren, was vom Ergebnis der Kristallstrukturanalyse abweicht (Abbildung 3). Bei 183 K verlangsamt sich dieser dynamische Prozess, und anstelle der breiten Signale werden gut aufgelöste Signalgruppen bei 269, 254, 251 und 133 ppm beobachtet. Das hochfeldverschobene Signal bei 133 ppm zeigt die Koordination zum W-Atom an.<sup>[24]</sup> Leider waren infolge der begrenzten Löslichkeit und der Linienbreite auch bei tiefen Temperaturen keine  $^{183}\text{W}$ -Satelliten zu detektieren. Die Signale für die nichtkoordinierenden P-Atome zeigen ungefähr die gleichen chemischen Verschiebungen wie die entsprechenden Atome in **2a**. Die Simulation der experimentellen Daten belegt das vorgeschlagene AMNX-Spinsystem mit chemisch, aber nicht magnetisch äquivalenten P1/P3-Atomen und ermöglicht die Bestimmung der Kopplungskonstanten.<sup>[23]</sup>

Um mehr Licht in die Wechselwirkung der Cr–Cr-Fünffachbindung mit  $\text{P}_4$  zu bringen, wurden Rechnungen durchgeführt.<sup>[23]</sup> Die Reaktion von **1** mit  $\text{P}_4$  unter Bildung von **2a** ist in der Gasphase um 24 kJ mol $^{-1}$  exotherm. Berücksichtigt man, dass die Planarisierung des tetraedrischen  $\text{P}_4$  335 kJ mol $^{-1}$  benötigt, so wird dieser Energieaufwand durch die Wechselwirkung des planaren  $\text{P}_4$  mit **1** völlig kompensiert.

Die Wechselwirkung wird von der erwarteten Verlängerung der Cr–Cr-Bindung um 0.098 Å begleitet (die experimentellen Cr–Cr-Bindungslängen vergrößern sich von **1** zu **2a** um 0.117 Å) und der Abnahme des Wiberg-Bindungsindex für die Cr–Cr-Bindung von 4.39 in **1** nach 2.91 in **2a**, welche mit der Oxidation des Cr–Cr-Zentrums durch  $\text{P}_4$  einhergeht.

Die anschließende Reaktion von **2a** mit  $[\text{W}(\text{CO})_5]$ , die zu **3a** führt, ist um 93 kJ mol $^{-1}$  exotherm. Diese Wechselwirkung beeinflusst nur marginal die Cr–Cr-Bindung: Der Cr–Cr-Abstand wächst um 0.008 Å (die experimentelle Bindungsverlängerung von **2a** nach **3a** beträgt 0.037 Å). Entsprechend ist der Wiberg-Bindungsindex von 2.86 für **3a** nur geringfügig geringer als für **2a**.

Um die Abweichung zwischen der Struktur von **3a** im Festkörper und in Lösung weiter zu untersuchen, wurden vier Isomere auf der Potentialfläche lokalisiert: zwei mit  $[\text{W}(\text{CO})_5]$ -Fragmenten, die entweder an den verbrückenden (P2/P4) oder den terminalen Atomen (P1/P3) koordiniert sind, und die anderen zwei Isomere, die eine schmetterlingsartige  $\text{P}_4$ -Einheit mit direkter P2–P4-Bindung und Koordination von  $[\text{W}(\text{CO})_5]$  an ein terminales oder verbrückendes P-Atom aufweisen (Abbildung 4).



**Abbildung 4.** Theoretisch betrachtete Isomere von **3a**. Carbonylgruppen und organische Liganden wurden aus Gründen der Übersicht weggelassen.

Die Isomere **3a-II**, **3a-III** und **3a-IV** haben gemäß Rechnungen auf dem B3LYP<sup>[25]</sup>/def2-TZVP<sup>[26]</sup>-Niveau um 12, 53 bzw. 82 kJ mol $^{-1}$  höhere Energien als **3a-I**. Aber mit einem kleineren def2-SVP-Basissatz wird für das Isomer **3a-II** eine um 2 kJ mol $^{-1}$  geringere Energie als für **3a-I** vorhergesagt. Da die Energiedifferenz zwischen **3a-I** und **3a-II** sehr gering ist, wird erwartet, dass beide Isomere gemeinsam in Lösung vorliegen.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass Fünffachbindungssysteme genutzt werden können, um weißen Phosphor, gelbes Arsen und  $\text{AsP}_3$  bei Raumtemperatur zu aktivieren. Damit werden neue Komplexe zugänglich, die  $\text{cyclo-P}_4^{2-}$ -,  $\text{cyclo-As}_4^{2-}$ - und  $\text{cyclo-AsP}_3^{2-}$ -Einheiten enthalten. Zum ersten Mal wurden diese Moleküle in einem Schritt an einem Dimetallzentrum aktiviert, und die resultierenden Produkte zeigen eine neue Koordinationsform eines näherungsweise planaren terminalen  $\text{E}_4$ -Liganden über zwei Metallzentren. Weiterhin führt die Folgereaktion der  $\text{cyclo-P}_4$ -Spezies mit einem Überschuss an  $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{thf})]$  zur Koordination einer einzelnen  $\text{W}(\text{CO})_5$ -Einheit.

Eingegangen am 5. April 2011

Online veröffentlicht am 22. Juni 2011

- [1] M. Morse, *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 1049–1109.
- [2] a) E. P. Kündig, M. Moskovits, G. A. Ozin, *Nature* **1975**, *254*, 503–504; b) W. Klotzbücher, G. A. Ozin, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 984–987.
- [3] Yu. M. Efremov, A. N. Samoilova, L. V. Gurvich, *Opt. Spektrosk.* **1974**, *36*, 654–657.
- [4] V. E. Bondybey, J. H. English, *Chem. Phys. Lett.* **1983**, *94*, 443–447.
- [5] a) T. Nguyen, A. D. Sutton, M. Brynda, J. C. Fetting, G. J. Long, P. P. Power, *Science* **2005**, *310*, 844–847; b) R. Wolf, C. Ni, T. Nguyen, M. Brynda, G. J. Long, A. D. Sutton, R. C. Fischer, J. C. Fetting, M. Hellman, L. Pu, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 11277–11290; c) E. Rivard, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 10047–10064.
- [6] K. A. Kreisel, G. P. A. Yap, O. Dmitrenko, C. R. Landis, K. H. Theopold, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14162–14163.
- [7] a) Y.-C. Tsai, C.-W. Hsu, J.-S. K. Yu, G.-H. Lee, Y. Wang, T.-S. Kuo, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7360–7363; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7250–7253; b) C.-W. Hsu, J.-S. K. Yu, C.-H. Yen, G.-H. Lee, Y. Wang, Y.-C. Tsai, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 10081–10084; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9933–9936; c) Y.-C. Tsai, H.-Z. Chen, C.-C. Chang, J.-S. K. Yu, G.-H. Lee, Y. Wang, T.-S. Kuo, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 12534–12535.
- [8] a) A. Noor, F. R. Wagner, R. Kempe, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7356–7359; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7246–7249; b) A. Noor, G. Glatz, R. Müller, M. Kaupp, S. Demeshko, R. Kempe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 1149–1152.
- [9] a) L. Gagliardi, B. O. Roos, *Nature* **2005**, *433*, 848–851; b) G. Frenking, R. Tonner, *Nature* **2007**, *446*, 276–277; c) G. Merino, K. J. Donald, J. S. D'Acchioli, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15295–15302; d) U. Radius, F. Breher, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3072–3077; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3006–3010; e) G. Frenking, *Science* **2005**, *310*, 796–397; f) M. Brynda, L. Gagliardi, P. O. Widmark, P. P. Power, B. O. Roos, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3888–3891; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3804–3807; g) G. La Macchia, M. Brynda, L. Gagliardi, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 6356–6359; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6210–6213; h) J. Huang, Q. Li, H. Ren, H. Su, J. Yang, *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 184713; i) B. O. Roos, P. A. Malmqvist, L. Gagliardi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 17000–17006; j) F. Weinhold, C. R. Landis, *Science* **2007**, *316*, 61–63; k) G. La Macchia, L. Gagliardi, P. P. Power, M. Brynda, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5104–5114; l) G. La Macchia, F. Aquilante, V. Veryazov, B. O. Ross, L. Gagliardi, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 11455–11457; m) B. Xu, Q.-S. Li, Y. Xie, H. F. Shaefer III, *J. Chem. Theory Comput.* **2010**, *6*, 735–746; n) M. Brynda, L. Gagliardi, B. O. Roos, *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *471*, 1–10; o) R. Ponc, F. Feixas, *J. Chem. Phys. A* **2009**, *113*, 8394–8400; p) D. B. Donald, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 1559–1563; q) G. La Macchia, G. Li Manni, T. K. Todorova, F. Aquilante, B. O. Roos, L. Gagliardi, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 5216–5222.
- [10] F. Wagner, A. Noor, R. Kempe, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 529–536.
- [11] a) A. Noor, G. Glatz, R. Müller, M. Kaupp, S. Demeshko, R. Kempe, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 322–325; b) C. Ni, B. D. Ellis, G. J. Long, P. P. Power, *Chem. Commun.* **2009**, 2332–2334; c) A. Noor, E. S. Tamne, S. Qayyum, T. Bauer, R. Kempe, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 6900–6903.
- [12] M. Scheer, G. Balázs, A. Seitz, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4236–4256.
- [13] a) B. M. Crossairt, N. A. Piro, C. C. Cummins, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4161–4177; b) M. Caporali, L. Gonsalvi, A. Rossin, M. Peruzzini, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4178–4235; c) M. Peruzzini, L. Gonsalvi, A. Romerosa, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 1038–1047.
- [14] a) M. Peruzzini, M. Marvelli, A. Romerosa, R. Rossi, F. Vizza, F. Zanobini, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 931–933; b) M. Di Vaira, P. Frediani, S. Seniori Costantini, M. Peruzzini, P. Stoppioni, *Acta Crystallogr. Sec. A* **2005**, *61*, c298; c) P. Barbaro, M. Di Vaira, M. Peruzzini, S. Seniori Costantini, P. Stoppioni, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 6682–6690; d) M. Caporali, M. Di Vaira, M. Peruzzini, S. Seniori Costantini, P. Stoppioni, F. Zanobini, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 152–158; e) D. Yakhvarov, P. Barbaro, L. Gonsalvi, S. M. Carpio, S. Midollini, A. Orlandini, M. Peruzzini, O. Sin-yashin, F. Zanobini, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4288–4291; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4182–4185.
- [15] a) O. J. Scherer, G. Schwarz, G. Wolmershäuser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 951–957; b) O. J. Scherer, T. Hilt, G. Wolmershäuser, *Organometallics* **1998**, *17*, 4110–4112.
- [16] W. W. Seidel, O. T. Summerscales, B. U. Patrick, M. D. Fryzuk, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 121–123; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 115–117.
- [17] a) F. Kraus, J. C. Aschenbrenner, N. Korber, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4162–4165; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4030–4033; b) F. Kraus, N. Korber, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 5945–5959.
- [18] a) N. Korber, M. Reil, *Chem. Commun.* **2002**, 84–85; b) F. Kraus, T. Hanauer, N. Korber, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 1117–1123.
- [19] a) O. J. Scherer, J. Vondung, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1395–1397; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1355–1357; b) O. J. Scherer, J. Vondung, G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *376*, C35–C38; c) O. J. Scherer, R. Winter, G. Wolmershäuser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 827–835.
- [20] a) B. M. Crossairt, C. C. Cummins, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15501–15511; b) B. M. Crossairt, C. C. Cummins, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 12603–12608.
- [21] L. R. Maxwell, S. B. Hendrichs, V. M. Mosley, *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 699; siehe auch Lit. [12].
- [22] a) Y. Morino, T. Ukaji, T. Ito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1966**, *39*, 64–71; b) H. A. Spinney, N. A. Piro, C. C. Cummins, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16233–16243.
- [23] Experimentelle Details einschließlich der Daten zu den Röntgenstrukturanalysen und der DFT-Rechnungen sind in den Hintergrundinformationen angegeben. CCDC-816510 (**2a**), -816511 (**2b**), -816512 (**2c**) und -816513 (**3a**) 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](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif) erhältlich.
- [24] Vergleiche die Hochfeldverschiebung eines terminalen P<sub>1</sub>-Ligandkomplexes nach Zugabe von [W(CO)<sub>5</sub>(thf)]: M. Scheer, J. Müller, M. Häser, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2637–2641; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2492–2496.
- [25] a) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648; b) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
- [26] a) F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297; b) D. Andrae, U. Haeussermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *Theor. Chim. Acta* **1990**, *77*, 123.