

Direkte Umwandlung eines terminalen Borylen- in einen terminalen Phosphinidenkomplex

Holger Braunschweig,* J. Oscar C. Jimenez-Halla, Krzysztof Radacki und Rong Shang

Abstract: Der erste Manganphosphinidenkomplex wurde quantitativ aus einem terminalen Alkylborylenkomplex erhalten. Dessen Struktur, Bindungssituation sowie der zugrundeliegende Reaktionsmechanismus wurden durch eine Kombination experimenteller und theoretischer Studien untersucht.

Phosphinidenen wird im Allgemeinen eine Schlüsselrolle als $[PR]$ -Äquivalent in der organischen Synthese zugeschrieben.^[1] Aufgrund der hohen Reaktivität freier Phosphinidene hat die Entwicklung von Übergangsmetallphosphinidenkomplexen einen besonderen Stellenwert.^[2] Das erste strukturell belegte Beispiel eines Phosphinidenkomplexes wurde 1987 von der Gruppe um Lappert beschrieben.^[3] Seitdem ist die Anzahl stabiler terminaler Übergangsmetallphosphinidenkomplexe mit Metall-Phosphor-Mehrachbindungen und zweifach koordinierten Phosphoratomen stetig angewachsen. Analog zur Chemie der Alkylidenkomplexe, können terminale Übergangsmetallphosphinidenkomplexe ($M=P-R$) durch zwei extreme Bindungssituationen beschrieben werden: 1) nukleophile Komplexe mit Zentralmetall in hohen Oxidationsstufen (vgl. Schrock-Carbene) und 2) elektrophile Phosphinidene mit Zentralmetall in niedrigen Oxidationsstufen (vgl. Fischer-Carbene).^[4] Hierbei erwies sich die Realisierung von Phosphinidenkomplexen in niedrigen Oxidationsstufen zunächst als experimentell deutlich anspruchsvoller. So steht beispielsweise auch die strukturelle Charakterisierung der prototypischen Carbonyl-basierten Spezies $[(OC)_nM=PR]$ bislang noch aus. Heute sind terminale Phosphinidenkomplexe auf unterschiedliche Art und Weise zugänglich, z. B. durch 1) Umsetzung von Lithiumphosphiden mit Metallhalogeniden,^[5] 2) Salzmetathese zwischen Metall-anionen und Phosphor-halogeniden,^[3,6] 3) Halogenid/Hydridabstraktion^[7] bzw.-wanderung,^[8] 4) Addition von Phosphiden an Alkylidenkomplexe und Wanderung eines Wasserstoffatoms,^[9] 5) Dehydrohalogenierung,^[5b,10] 6) $P=C$ -Bin-

dungsspaltung in Phosphaketenen^[11] oder 7) Oxidation/De-protonierung.^[12]

Obwohl für fast alle d-Block-Metalle terminale Phosphinidenkomplexe vom Typ $[L_nM=P-R]$ strukturell charakterisiert werden konnten, sind nur wenige Beispiele für Gruppe-7-Phosphinidene bekannt.^[13] So berichteten Carty und Mitarbeiter erst im Jahr 2005 über die Isolierung des ersten kationischen Rheniumkomplexes mit terminalen Phosphinidenliganden, $[(OC)_5Re=PNiPr_2][AlCl_4]$.^[14] Uns gelang nun die Synthese des ersten neutralen Gruppe-7- bzw. des ersten terminalen Manganphosphinidenkomplexes **2** durch quantitative Umsetzung eines terminalen Borylenkomplexes (**1**) unter milden Bedingungen.

Terminale Übergangsmetallborylenkomplexe weisen wie die isolobalen Alkyliden- und Phosphinidenkomplexe $M=B$ -Mehrachbindungsanteile auf (Abbildung 1),^[15] wobei die

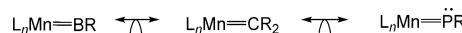
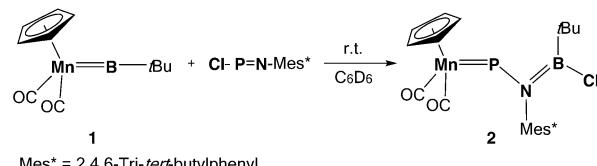


Abbildung 1. Isolobalbeziehung zwischen Borylen-, Phosphiniden- und Alkylidenkomplexen.

Amino-substituierten Vertreter ähnlich wie die Phosphinidene ($[PR]$ -Transferreagenten) zur Übertragung des $[BR]$ -Fragments auf andere Metallzentren oder organische Substrate eingesetzt werden können.^[16] Dagegen ist der terminale Alkylborylenkomplex $[(\eta^5-C_5H_5)(OC)_2Mn=BtBu]$ (**1**) zur Aktivierung ungesättigter polarer Moleküle befähigt, was 1) Metathesen mit Ketonen unter Bildung von terminalen Alkylidenkomplexen,^[17] 2) Lewis-Basen-induzierte intramolekulare Ligandkupplungen^[18] oder 3) C-H-Aktivierungen ermöglichte.^[19] Die hier vorgestellten Ergebnisse zeigen einen weiteren, bislang beispiellosen Reaktionspfad von **1** auf. So führt die Umsetzung von **1** mit $[CIPNMes^*]$ ($Mes^* = 2,4,6$ -Tri-*tert*-butylphenyl) zu dem ersten stabilen terminalen Manganphosphinidenkomplex $[(\eta^5-C_5H_5)(OC)_2Mn=PN-(Mes^*)(BtBuCl)]$ (**2**; Schema 1).^[20] Mithilfe experimenteller und theoretischer Methoden wurden dessen Struktur und Bindungssituation sowie der zugrundeliegende Reaktionsmechanismus detailliert untersucht.



Schema 1. Synthese von **2** durch Umsetzung des Borylenkomplexes **1** mit $[CIPNMes^*]$. r.t. = Raumtemperatur.

[*] Prof. Dr. H. Braunschweig, Dr. K. Radacki, Dr. R. Shang

Institut für Anorganische Chemie
Julius-Maximilians-Universität Würzburg
Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)
E-Mail: h.braunschweig@uni-wuerzburg.de

Prof. Dr. H. Braunschweig, Dr. K. Radacki
Institut für nachhaltige Chemie & Katalyse mit Bor
Julius-Maximilians-Universität Würzburg
Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)

Dr. J. O. C. Jimenez-Halla
Department of Chemistry, Division of Natural and Exact Sciences,
University of Guanajuato
campus Gto, Noria Alta s/n 36050 Guanajuato (Mexiko)

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind unter:
<http://dx.doi.org/10.1002/ange.201603548> zu finden.

Vor kurzem konnten wir zeigen, dass **1** mit Ketonen Fischer-Carbenkomplexe durch [2+2]-Cycloaddition/Cycloreversion bildet.^[17a] Wir haben nun versucht, diese Metathese-reaktivität auf andere ungesättigte polare Substrate zu übertragen, weshalb **1** mit einem Äquivalent *P*-(Chlor)mesyl-iminophosphoran [CIPNMes*] versetzt wurde. Die Reaktion war hierbei mit der umgehenden Bildung einer tiefbraunen Lösung verbunden, aus der sich innerhalb von zwei Stunden bei Raumtemperatur quantitativ braune Kristalle bildeten. Einer Röntgenstrukturanalyse zufolge handelt es sich beim Produkt um den Manganphosphinidenkomplex **2** (Abbildung 2). Somit ist die Umsetzung von **1** mit [CIPNMes*] mit der Aktivierung der P-Cl- und nicht der ungesättigten P=N-Bindung verbunden. Hierbei insertiert das [PN(Mes*)]-Fragment in die Mn=B-Bindung, während das Halogen auf das Borzentrum übertragen wird.

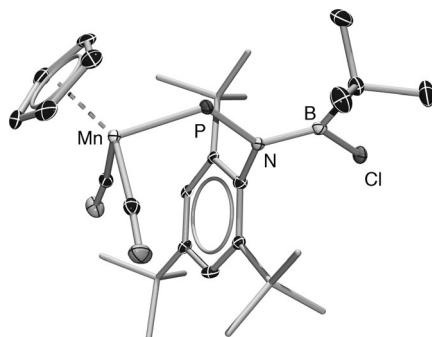


Abbildung 2. Molekülstruktur von **2** im Festkörper. Die Ellipsoide der *tert*-Butyl-Gruppen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Mn-P 2.1222(8), P-N 1.727(2), N-B 1.428(3); Mn-P-N 124.3(1), P-N-B 119.0(2); Mn-P-N-B 166.6(2), P-N-B-Cl 166.1(2).

Phosphiniden **2** ist isoelektronisch zu Cartys thermisch stabilen, jedoch hochreaktiven kationischen Gruppe-8-Phosphinidenkomplexen $[\text{Cp}^*(\text{OC})_2\text{Fe}=\text{PNiPr}_2][\text{AlCl}_4]$.^[7c] Der Mn-P-Abstand in **2** (2.1221(9) Å) liegt zwischen denen für verbrückte Manganphosphinidenkomplexe (2.105–2.123 Å)^[13c,20] und terminale d-Block-Phosphinidenkomplexe (2.110–2.320 Å; z. B. $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}=\text{PNiPr}_2][\text{AlCl}_4]$: 2.151 Å).^[21] Die P-N-Bindung (1.727(2) Å) weist hingegen einen für P-N-Einfachbindungen erwarteten Wert auf,^[22] ist jedoch deutlich länger als in bereits bekannten neutralen und kationischen Spezies der Form $[\text{L}_n\text{M}=\text{P}-\text{NR}_2]$ (1.63–1.65 Å).^[7b–e,23] Die trigonal-planare Geometrie um das Stickstoffatom sowie der N-B-Abstand (1.428(3) Å) bestätigen das Vorliegen einer typischen $\text{R}_2\text{N}=\text{BR}_2$ -Einheit (N-B 1.40–1.44 Å).^[24] Die P-N-B-Cl- und Mn-P-N-B-Fragmente sind, wie aus Torsionswinkeln von 166.1(1)° bzw. 166.6(2)° hervorgeht, nahezu coplanar angeordnet, was eine Delokalisierung der π -Elektronen entlang des Mn-P-N-B-Rückgrats andeutet (Abbildung 3).

Eine eindeutige Charakterisierung von **2** in Lösung gelingt durch NMR-spektroskopische Studien. So zeigt das ^{11}B -NMR-Spektrum von **2** ein für dreifach koordinierte Borzentren typisches, breites Singulett-Signal bei 49.8 ppm. Das ^{31}P -{ ^1H }-NMR-Spektrum weist hingegen eine stark entschirmte Resonanz bei 1283 ppm auf – eine chemische Verschiebung,

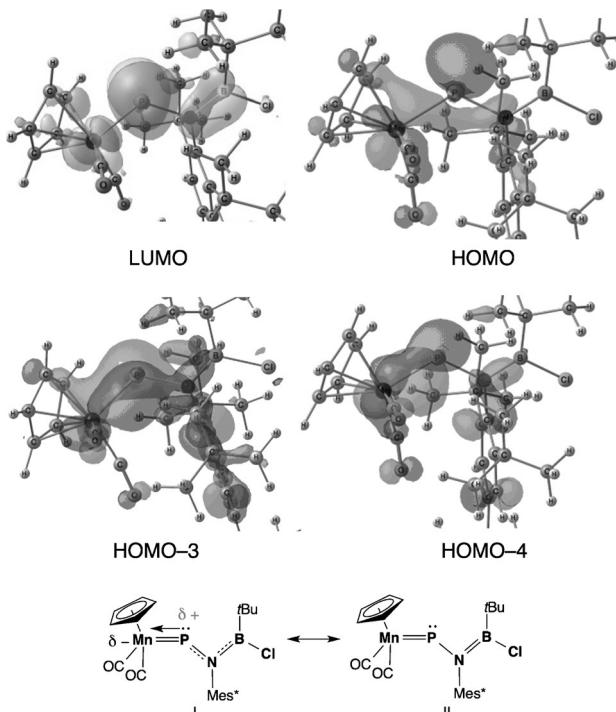


Abbildung 3. Relevante Molekülorbitale von **2** (M06-L/[6-31G(d), P:6-31G(2d), mod-LANL2DZ]).

die bislang noch für keinen elektrophilen terminalen Phosphinidenkomplex beschrieben wurde (vgl. $[\text{Cp}^*(\text{OC})_2\text{Fe}=\text{PNiPr}_2][\text{AlCl}_4]$: $\delta(^{31}\text{P})$ 965 ppm; $[\text{Cp}(\text{OC})\text{Co}=\text{PMes}^*]$: $\delta(^{31}\text{P})$ 1047 ppm).^[25] Einer NCS-Analyse („natural chemical shielding“)^[26] dieser ^{31}P -NMR-Resonanz zufolge gehen 94 % der Abschirmung des Phosphorkerns von den Kernorbitalen aus, die jedoch durch die starken Entschirmungseffekte hauptsächlich der P-Mn-Bindung (61 %) und des freien Elektronenpaares am Phosphoratom (17 %) überkompensiert werden. Dichtefunktionalrechnungen haben überdies gezeigt, dass die stärkere Entschirmung in **2** im Vergleich zu Cartys kationischen Eisenkomplex $[\text{Cp}^*(\text{OC})_2\text{Fe}=\text{PNiPr}_2]^+$ auf folgenden Unterschieden beruht: 1) Gegenwart von Mn^I anstelle von Fe^{II}, 2) Ersatz von Cp* durch Cp und 3) starker Einfluss des Borliganden auf die P-N-Wechselwirkung.^[27]

Die Analyse relevanter Molekülorbitale von **2** (Abbildung 3; M06-L/[6-31G(d), P:6-31G(2d), mod-LANL2DZ]) zeigt, dass eine Phase des HOMO am Phosphor zentriert, die andere Phase hingegen über das Cp-Mn-P-N-B-Fragment delokalisiert ist, was eine teilweise Delokalisierung des freien Elektronenpaares des Phosphoratoms über die Mn-P-N-Einheit vermuten lässt. Sowohl HOMO-3 als auch HOMO-4 haben π -artigen Charakter, wobei sich das HOMO-3 über das gesamte Cp-Mn-P-N-B-Rückgrat und den Mes*-Substituenten erstreckt. Dagegen ist das HOMO-4 hauptsächlich an den Mn-P- und N-B-Bindungen lokalisiert, was somit auf zwei mögliche unterschiedliche Resonanzstrukturen von **2** hindeutet (Abbildung 3). Demzufolge liegt in **2** ein über das gesamte Molekül delokalisiertes π -Elektronensystem vor, was vermutlich auf die nahezu planare Geometrie des Mn-P-

N-B-Rückgrats zurückzuführen ist. Die ausgeprägten Mn-P- π -Wechselwirkungen in diesen drei Orbitalen sind zudem im Einklang mit der experimentell beobachteten kurzen Mn-P-Bindung.

Der Mechanismus der unerwarteten Umwandlung von **1** in **2** wurde durch theoretische Studien beleuchtet. Demnach reagiert das Iminophosphoran [CIPN^{*}Me₂] mit dem Manganborylenkomplex **1** durch nukleophilen Angriff des freien Phosphorelektronenpaares an das Metallzentrum. Aufgrund der resultierenden sterischen Überfrachtung um das Manganzentrum wird die Boryleneinheit auf das Phosphoratom übertragen. Gleichzeitig findet eine Wanderung des Chloratoms zum Borzentrum über den konzertierten, Chlor-verbrückten Übergangszustand **TS1** statt. Die Aktivierungsenergie für diesen geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Umwandlung von **1** in **2** beträgt 22.6 kcal mol⁻¹. Der nächste Reaktionsschritt beinhaltet die Wanderung des Boranfragments in **Int1** vom Phosphor- zum Stickstoffzentrum über den thermisch relativ einfach erreichbaren Übergangszustand **TS2** (Barriere: 11.13 kcal mol⁻¹) und Bildung des Manganphosphinidens **2** (Abbildung 4). Beide Teilschritte erweisen

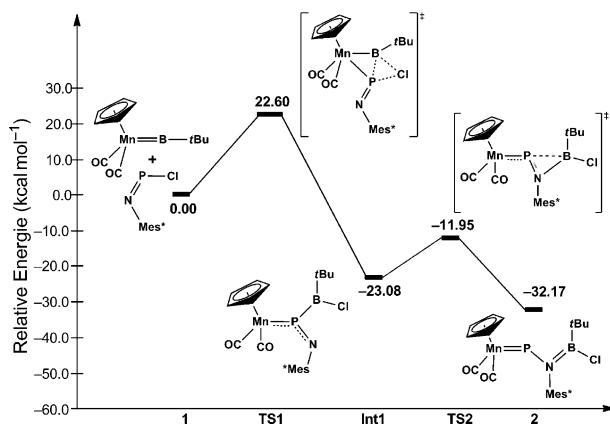


Abbildung 4. Energieprofil der Reaktion von **1** mit [CIPN^{*}Me₂] unter Bildung von **2** (PCM(M06-L/[6-311+G(2d), LANL2TZ+f]).

sich somit als deutlich exergonisch, wobei die Bildung und Stabilität des Reaktionsprodukts **2** auf die beiden folgenden Faktoren zurückgeführt werden kann: 1) Die Affinität des Manganzentrums zum Phosphinidenliganden ist aufgrund dessen höherer Elektronendichte größer als zum Borylenliganden, und 2) die Bildung einer B-N-Bindung, verbunden mit einer Erhöhung der Koordinationszahl des Boratoms, ist energetisch stark begünstigt.

Die Reaktivität und Stabilität terminaler Phosphinidenkomplexe wird stark von deren elektrophilem/nukleophilem Charakter geprägt, der durch die weitere Ligandensphäre beeinflusst wird und in der relativen Ladung des Phosphoratoms zum Ausdruck kommt. Verschiedene unabhängige experimentelle und theoretische Studien^[4a, 10c] haben ergeben, dass CO-Liganden die Elektrophilie der Phosphinidene erhöhen, wohingegen Cyclopentadienyl- (C₅H₅⁻ oder C₅Me₅⁻) oder Phosphanliganden deren Nukleophilie verstärken.^[28] Terminale Phosphinidenkomplexe vom Typ [Cp^x(OC)_nM=

PR]^{m+} (Cp^x = Cp oder Cp^{*}; n = 1–3, m = 0, 1) werden hierbei bislang im Allgemeinen als elektrophil eingestuft.

Um dem Manganphosphinidenkomplex **2** einen elektrophilen bzw. nukleophilen Charakter zuordnen zu können, haben wir relevante Orbitalwechselwirkungen mithilfe des NBO-Ansatzes („natural bond orbital“) analysiert. Demnach schiebt das freie Elektronenpaar am Phosphoratom Elektronendichte in ein leeres Orbital am Manganzentrum (Abbildung 5a; Wechselwirkungsenergie: 22.08 kcal mol⁻¹), wo-

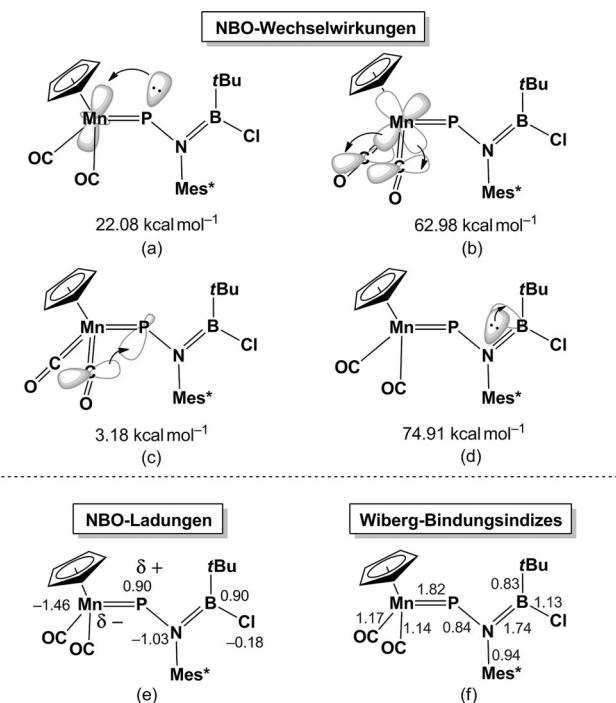


Abbildung 5. Relevante Orbitalwechselwirkungen in **2** (NBO-Analyse). Die Energien der stabilisierenden Orbitalwechselwirkungen resultieren hierbei aus der Anwendung der Störungstheorie zweiter Ordnung. NBO-Ladungen und Wiberg-Bindungsindizes sind in grau dargestellt.

durch dieses freie Elektronenpaar weniger stark verfügbar für andere Wechselwirkungen wird. Gleichzeitig verschiebt das Manganzentrum Ladungsdichte in die unbesetzten π^* -Orbitale der Carbonylliganden (Abbildung 5b; 62.98 kcal mol⁻¹), was vermutlich auch für die relativ kleinen Werte der CO-Streckschwingungen verantwortlich ist ($\tilde{\nu}_{CO}$: 1974, 1918 cm⁻¹). Die Carbonyle ihrerseits geben zu einem geringen Grad Elektronendichte an das Phosphoratom ab (Abbildung 5c; der berechnete Mn-C=O-Winkel beträgt 175°, und das Kohlenstoffatom ist in Richtung des Phosphozentrums geneigt), wobei diese Wechselwirkung nur leicht stabilisierend wirkt (3.18 kcal mol⁻¹). Die stark ausgeprägte π -Donor-Fähigkeit der Aminogruppe, welche normalerweise in einer Erhöhung der Nukleophilie der Phosphinidene resultieren sollte,^[23] ist in diesem Fall durch die starke Wechselwirkung mit dem freien p_z -Orbital am Bor maßgeblich blockiert (Abbildung 5d; 74.91 kcal mol⁻¹), was durch die relativ

lange P-N-Bindung in **2** im Vergleich zu dessen Dialkylaminophosphiniden-Analogon veranschaulicht wird.

Wie aus der Analyse der NBO-Ladungen von **2** hervorgeht, trägt das Manganzentrum eine negative Ladung (−1.46), während das Phosphoratom eine positive Ladung aufweist (0.90). Dieser Befund ist einzigartig und belegt zudem den signifikanten Ladungstransfer vom Phosphor- auf das Manganzentrum, der bereits durch die NBO-Orbitalwechselwirkungen (Abbildung 5 a) und die auf Grundlage der Kohn-Sham-Orbitale formulierte Resonanzstruktur **I** (Abbildung 3) angedeutet wurde. Die Ladungstrennung in **2** steht hierbei gänzlich im Gegensatz zu allen anderen bisher bekannten terminalen Phosphinidenkomplexen, in denen das Phosphoratom meist der M-P-Bindungspartner mit der höheren negativen Ladung ist. Lammertsma und Mitarbeiter haben gezeigt, dass die Ladungsdichte an den Phosphortzentren in der Reihe der d-Block-Phosphinidenkomplexe $L_nM=PH$ ($M = Ti, Cr, V, Co, Fe$) abnimmt, je elektrophiler diese sind.^[4a] Rechnungen an den Gruppe-9-Systemen $Cp^*M(L)(=PH)$ ($M = Co, Rh, Ir; L = CO, PH_3$) haben ergeben, dass in den Cobaltkomplexen das Phosphoratom eine geringfügig positivere Ladung trägt als das Metallzentrum und dass die Ladungsdifferenz zwischen dem Phosphor- und Cobaltatom vernachlässigbar klein ist ($< 0.02\text{ e}^-$). Die größte Ladungstrennung wurde hingegen bei den Rhodiumkomplexen beobachtet, in denen die Phosphoratome jedoch eine negativere Ladung aufweisen als Rhodium. Dieser Befund wurde auch als Ursache für die höhere Reaktivität der Rhodiumspezies gegenüber organischen Halogeniden herangezogen.^[10c] Sowohl experimentelle wie auch theoretische Studien von Ehlers und Mitarbeitern belegen zudem, dass elektrophile Phosphinidenkomplexe energetisch tiefliegende Akzeptororbitale besitzen.^[4a] Unseren Berechnungen zufolge verfügt **2** über ein besetztes Donororbital niedriger Energie sowie, was noch wichtiger ist, über ein energetisch tiefliegendes LUMO (HOMO: -0.1860 a.u. ; LUMO: -0.1153 a.u.). Deshalb gehen wir davon aus, dass der Manganphosphinidenkomplex **2** elektrophiler Natur ist. Die hohe Reaktivität von **2** kann zudem auf die ausgeprägte Ladungstrennung und die umgekehrte Polarität der Mn-P-Bindung zurückgeführt werden.

Wir haben somit gezeigt, dass der terminale Phosphinidenkomplex **2** durch Umsetzung des terminalen Borylenkomplexes **1** mit CIPNMes* zugänglich ist. Diese Reaktivität war hierbei sowohl unerwartet, als bislang auch unbekannt in der Chemie der Borylenkomplexe. Theoretischen Studien zufolge verläuft diese Umwandlung über eine Sequenz mehrerer Umlagerungsprozesse, welche die Aktivierung der P-Cl-Bindung sowie die Wanderung des Borylfragments $[-B(rBu)Cl]$ vom Phosphor- zum Stickstoffatom beinhaltet. Während eine theoretische Analyse der Bindungssituation auf einen elektrophilen Charakter des Phosphinidens **2** schließen lässt, ist eine experimentelle Bestätigung Gegenstand aktueller Forschung.

Danksagung

H.B. dankt dem Europäischen Forschungsrat (ERC, European Research Council) für die finanzielle Unterstützung

(ERC Advanced Grant – Projektnummer: 267155). J.O.C.J.-H. dankt dem Supercomputer Center der Universität Guanajuato und CONACyT für die Unterstützung (Projekte #123732 und CB2014-241803). Wir danken Dr. Thomas Kupfer für die deutsche Übersetzung dieses Manuskripts.

Stichwörter: Borane · Borylenkomplexe · Iminophosphane · Mangankomplexe · Phosphinidenkomplexe

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 12673–12677
Angew. Chem. **2016**, *128*, 12864–12868

- [1] a) J. C. Slootweg, K. Lammertsma, *Sci. Synth.* **2009**, *42*, 15–36; b) L. Weber, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 4095–4117; c) A. D. Hopkins, J. A. Wood, D. S. Wright, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 216–217, 155–172; d) S. Shah, J. D. Protasiewicz, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *210*, 181–201.
- [2] 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; c) U. Schmidt, I. Boie, C. Osterroth, R. Schroer, H. F. Grützmacher, *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 1381–1397; d) A. Marinetti, F. Mathey, J. Fischer, A. Mitschler, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4484–4485.
- [3] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, W. P. Leung, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1282–1283.
- [4] a) H. Aktaş, J. C. Slootweg, K. Lammertsma, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2102–2113; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 2148–2159; b) A. W. Ehlers, E. J. Baerends, K. Lammertsma, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2831–2838; c) G. Frison, F. Mathey, A. Sevin, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *570*, 225–234.
- [5] a) A. Grundmann, M. B. Sarosi, P. Lönecke, R. Frank, E. Hey-Hawkins, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 3137–3140; b) M. A. Rankin, C. C. Cummins, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 9615–9618; c) D. S. J. Arney, R. C. Schnabel, B. C. Scott, C. J. Burns, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6780–6781; d) P. P. Power, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 850–851; *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 893–894; e) Z. Hou, T. L. Breen, D. W. Stephan, *Organometallics* **1993**, *12*, 3158–3167.
- [6] T. W. Graham, K. A. Udagin, M. Z. Zgierski, A. J. Carty, *Organometallics* **2011**, *30*, 1382–1388.
- [7] a) T. W. Graham, R. P. Y. Cariou, J. Sanchez-Nieves, A. E. Allen, K. A. Udagin, R. Regragui, A. J. Carty, *Organometallics* **2005**, *24*, 2023–2026; b) J. Sanchez-Nieves, B. T. Sterenberg, K. A. Udagin, A. J. Carty, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2404–2405; c) B. T. Sterenberg, K. A. Udagin, A. J. Carty, *Organometallics* **2003**, *22*, 3927–3932; d) B. T. Sterenberg, K. A. Udagin, A. J. Carty, *Organometallics* **2001**, *20*, 4463–4465; e) B. T. Sterenberg, K. A. Udagin, A. J. Carty, *Organometallics* **2001**, *20*, 2657–2659.
- [8] a) J. Wong, Y. Li, Y. Hao, R. Tian, F. Mathey, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 12891–12893; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 13083–13085; b) T. L. Breen, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11914–11921.
- [9] a) 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; b) F. Basuli, B. C. Bailey, J. C. Huffman, M.-H. Baik, D. J. Mindiola, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1924–1925; c) F. Basuli, J. Tomaszewski, J. C. Huffman, D. J. Mindiola, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10170–10171; d) K. Searles, P. J. Carroll, D. J. Mindiola, *Organometallics* **2015**, *34*, 4641.
- [10] a) H. Aktas, J. C. Slootweg, A. W. Ehlers, M. Lutz, A. L. Spek, K. Lammertsma, *Organometallics* **2009**, *28*, 5166–5172; b) A. T. Termaten, T. Nijbarker, M. Schakel, M. Lutz, A. L. Spek, K. Lammertsma, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 2200–2208; c) A. T. Termaten, H. Aktas, M. Schakel, A. W. Ehlers, M. Lutz, A. L. Spek, K. Lammertsma, *Organometallics* **2003**, *22*, 1827–1834; d) A. T.

- Termaten, T. Nijbarker, M. Schakel, M. Lutz, A. L. Spek, K. Lammertsma, *Organometallics* **2002**, *21*, 3196–3202.
- [11] F. A. Ajulu, P. B. Hitchcock, F. Mathey, J. F. Nixon, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *444*, C60–C61.
- [12] R. Melenkivitz, D. J. Mindiola, G. L. Hillhouse, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 3846–3847.
- [13] a) H. Lang, L. Zsolnai, G. Huttner, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 976; *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 1017; b) H. Lang, M. Leise, C. Emmerich, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *418*, C9–C13; c) R. T. Baker, J. C. Calabrese, T. E. Glassman, *Organometallics* **1988**, *7*, 1889–1891; d) R. T. Baker, T. E. Glassman, D. W. Ovenall, J. C. Calabrese, *Isr. J. Chem.* **1991**, *31*, 33–53; e) O. J. Scherer, M. Ehses, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 507–510; *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 530–533.
- [14] Der erste stabile terminale Rheniumphosphinidenkomplex wurde von Carty et al. beschrieben (Lit. [7a]). Obwohl diese Arbeit zwei Bindungslängen angibt, beinhaltet weder das Manuskript, noch die Hintergrundinformationen kristallographische Einzelheiten (Lit. [18]). Zum Zeitpunkt der Manuskriteinreichung konnten wir keinen weiteren terminalen Gruppe-7-Phosphinidenkomplexe der Form $[L_nM=PR]$ in der Cambridge Crystal Data Base ausfindig machen.
- [15] a) H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, V. H. Gessner, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 3197–3208; b) H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, A. Schneider, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3924–3957; c) H. Braunschweig, D. Rais, *Heterat. Chem.* **2005**, *16*, 566–571; d) H. Braunschweig, *Adv. Organomet. Chem.* **2004**, *51*, 163–192.
- [16] a) C. E. Anderson, H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, *Organometallics* **2008**, *27*, 6381–6389; b) H. Braunschweig, T. Herbst, D. Rais, S. Ghosh, T. Kupfer, K. Radacki, A. G. Crawford, R. M. Ward, T. B. Marder, I. Fernandez, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8989–8999; c) H. Braunschweig, Q. Ye, K. Radacki, P. Brenner, G. Frenking, S. De, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 62–71.
- [17] a) J. Bauer, H. Braunschweig, A. Damme, J. O. C. Jimenez-Halla, T. Kramer, K. Radacki, R. Shang, E. Siedler, Q. Ye, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 8726–8734; b) S. De, G. A. Pierce, D. Vidovic, D. L. Kays, N. D. Coombs, E. D. Jemmis, S. Aldridge, *Organometallics* **2009**, *28*, 2961–2975; c) H. Braunschweig, M. Burzler, K. Radacki, F. Seeler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8071–8073; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8217–8219; d) D. L. Kays née Coombs, J. K. Day, L.-L. Ooi, S. Aldridge, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7457–7460; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7623–7626.
- [18] a) H. Braunschweig, T. Kramer, K. Radacki, R. Shang, E. Siedler, C. Werner, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 2271–2276; b) H. Braunschweig, K. Radacki, R. Shang, C. W. Tate, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 729–733; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 757–761; c) H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, C. Hörl, K. Radacki, C. W. Tate, A. Vargas, Q. Ye, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 10120–10123; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 10307–10310; d) H. Braunschweig, Q. Ye, A. Vargas, R. D. Dewhurst, K. Radacki, A. Damme, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 563–567; e) H. Braunschweig, Q. Ye, A. Vargas, K. Radacki, A. Damme, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 10657–10660; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 10851–10854; f) H. Braunschweig, R. Shang, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 3099–3106.
- [19] a) H. Braunschweig, Q. Ye, A. Damme, T. Kupfer, K. Radacki, J. Wolf, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 9462–9466; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 9634–9638; b) H. Braunschweig, J. O. C. Jimenez-Halla, K. Radacki, R. Shang, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 16569–16572.
- [20] a) O. J. Scherer, E. Franke, J. Kaub, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 96–97; *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 83–84; b) H. Lang, L. Zsolnai, G. Huttner, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 976–977; *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 1017.
- [21] Beispiele für Titan- (Lit. [9a] und [9c]), Vanadium- (Lit. [6]), Eisen- (Lit. [7c]) und Cobaltkomplexe (Lit. [7b] und [10c]).
- [22] a) A. Marchenko, G. Koidan, A. Hurieva, O. Kurpiieva, Y. Vlasenko, A. B. Rozhenko, A. Kostyuk, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 3259–3270; b) X. Peng, Y. Yuan, X. Chen, *Acta Crystallogr. Sect. E* **2011**, *67*, o2683.
- [23] B. T. Sterenberg, O. S. Senturk, K. A. Udachin, A. J. Carty, *Organometallics* **2007**, *26*, 925–937.
- [24] a) Z. M. Heiden, M. Schedler, D. W. Stephan, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 1470–1479; b) Y. Segawa, Y. Suzuki, M. Yamashita, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16069–16079; c) X. Xie, M. F. Haddow, S. M. Mansell, N. C. Norman, C. A. Russell, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 2140–2147.
- [25] Für Komplexe der allgemeinen Zusammensetzung $[L'-(OC)_nL_mM=PR]$ ($L = \text{Cp}$ oder Cp^* ; $n = 1\text{--}3$, $m = 0\text{--}1$), siehe Lit. [6, 7c–e, 10d] und [23].
- [26] a) J. A. Bohmann, F. Weinhold, T. C. Farrar, *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 1173–1184; b) E. D. Glendening, J. K. Badenhoop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales, C. R. Landis, F. Weinhold, Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, NBO v. 6.0, 2013.
- [27] Details zu den theoretischen Methoden der Bindungsanalyse und mechanistischen Studien sind in den Hintergrundinformationen gegeben.
- [28] Für weitere theoretische Arbeiten, siehe Lit. [4a, 7c] und [25].

Eingegangen am 12. April 2016,
veränderte Fassung am 8. Juli 2016
Online veröffentlicht am 13. September 2016