

Beiträge zum Reaktionsverhalten von Phosphaalkinen gegenüber Übergangsmetallkomplexen – Synthese und Kristallstrukturanalyse von $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\eta^2\text{-PCMes})]$, $[\text{M}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-P}_2\text{C}_2\text{Mes}_2)]$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$), $[\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})\text{Cl}(\eta^4\text{-P}_2\text{C}_2^t\text{Bu}_2)]$ und $[\text{K}(\text{tol})_2]_2[\text{Mn}(\text{CO})_4\{\text{Mn}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-P}_2\text{C}_2^t\text{Bu}_2)\}_2]_2$

Daniel Himmel, Markus Seitz und Manfred Scheer*

Karlsruhe, Institut für Anorganische Chemie der Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 11. März 2004.

Professor Reinhard Schmutzler zum 70. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht. Die Reaktion von $\text{MesC}\equiv\text{P}$ ($\text{Mes} = 2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$) mit $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ führt zu $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\eta^2\text{-PCMes})]$ (**1**) während mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ bzw. $[\text{Ru}(\text{CO})_4(\text{C}_2\text{H}_4)]$ die 1,3-Diphosphetkomplexe $[\text{M}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-P}_2\text{C}_2\text{Mes}_2)]$ ($\text{M} = \text{Fe}$ (**2**), Ru (**3**)) und $[\text{Ru}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-}\eta^1\text{-P}_2\text{C}_2\text{Mes}_2)\{\text{Ru}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-P}_2\text{C}_2\text{Mes}_2)\}]$ (**4**) gebildet werden. Weiterhin wurde das Reaktionsverhalten von

$t\text{-BuC}\equiv\text{P}$ untersucht, wobei mit $[\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cl}]$ der Komplex $[\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})\text{Cl}(\eta^4\text{-P}_2\text{C}_2^t\text{Bu}_2)]$ (**6**) erhalten wurde und mit $\text{K}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$, $[\text{K}(\text{tol})_2]_2[\text{Mn}(\text{CO})_4\{\text{Mn}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-P}_2\text{C}_2^t\text{Bu}_2)\}_2]_2$ (**7**) ($\text{tol} = \text{Toluol}$) isoliert werden konnte. Die Reaktionsprodukte wurden durch Röntgenstrukturanalyse (außer **4**) sowie mit spektroskopischen Methoden umfassend charakterisiert.

Contributions to the Reactivity of Phosphaalkynes with Transition Metal Complexes – Synthesis and Crystal Structures of $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\eta^2\text{-PCMes})]$, $[\text{M}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-P}_2\text{C}_2\text{Mes}_2)]$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$), $[\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})\text{Cl}(\eta^4\text{-P}_2\text{C}_2^t\text{Bu}_2)]$ and $[\text{K}(\text{tol})_2]_2[\text{Mn}(\text{CO})_4\{\text{Mn}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-P}_2\text{C}_2^t\text{Bu}_2)\}_2]_2$

Abstract. The reaction of $\text{MesC}\equiv\text{P}$ ($\text{Mes} = 2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$) with $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ leads to $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\eta^2\text{-PCMes})]$ (**1**) whereas with $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ and $[\text{Ru}(\text{CO})_4(\text{C}_2\text{H}_4)]$ the 1,3-diphosphete complexes $[\text{M}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-P}_2\text{C}_2\text{Mes}_2)]$ ($\text{M} = \text{Fe}$ (**2**), Ru (**3**)) and $[\text{Ru}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-}\eta^1\text{-P}_2\text{C}_2\text{Mes}_2)\{\text{Ru}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-P}_2\text{C}_2\text{Mes}_2)\}]$ (**4**), respectively, are formed. Furthermore, the reaction behaviour of $t\text{-BuC}\equiv\text{P}$ has been studied with $[\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cl}]$ leading to $[\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})\text{Cl}$

$(\eta^4\text{-P}_2\text{C}_2^t\text{Bu}_2)]$ (**6**), and with $\text{K}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$, which results in $[\text{K}(\text{tol})_2]_2[\text{Mn}(\text{CO})_4\{\text{Mn}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-P}_2\text{C}_2^t\text{Bu}_2)\}_2]_2$ (**7**) ($\text{tol} = \text{toluene}$). The products have been comprehensively characterised by X-ray crystallography (except for **4**) as well as by spectroscopic methods.

Keywords: Phosphaalkyne; 1,3-Diphosphete ligands; Cyclisations; Reactivity; Transition metal complexes

Einleitung

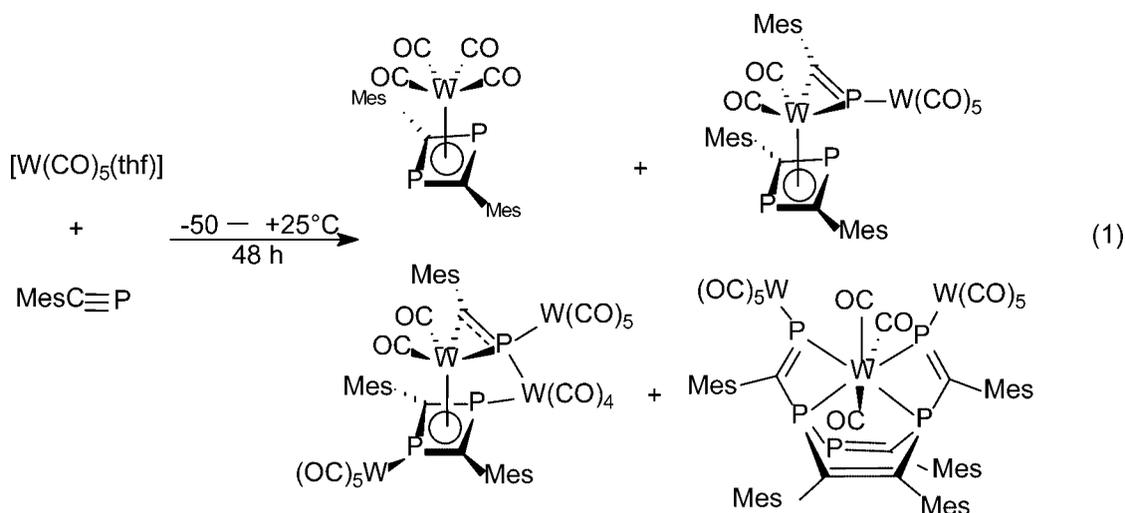
Vor über 20 Jahren gelang *G. Becker* und Mitarbeitern erstmals die Synthese von *tert*-Butylphosphaalkin [1], die in der Folgezeit durch diesen Arbeitskreis und den von *Regitz* so verfeinert wurde [2], dass diese Verbindung mit einer $\text{P}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung in präparativ handhabbaren Mengen zugänglich wurde. Seither wird das Reaktionsverhalten dieser Verbindungsklasse intensiv erforscht, wobei gleichermaßen Aspekte der elementorganischen Chemie [3] und der Koordinationschemie [4] bearbeitet werden. Zumeist beschränkten sich diese Untersuchungen auf *tert*-Butylphosphaalkin, das bei Raumtemperatur kinetisch stabil ist. Zum Reaktionsverhalten von Mesitylphosphaalkin, dessen präparativ

nutzbare Synthese 1998 von *Regitz* und Mitarbeitern beschrieben wurde [5], wurden bisher nur wenige Untersuchungen durchgeführt. Aufgrund der Elektronenakzeptoreigenschaften des aromatischen Ringes ist bei diesem Phosphaalkin teilweise ein anderes Reaktionsverhalten zu erwarten als für das *tert*-Butyl-substituierte Derivat.

Vor einiger Zeit studierten wir das Reaktionsverhalten von $\text{MesC}\equiv\text{P}$ ($\text{Mes} = 2,4,6\text{-Trimethylphenyl}$) gegenüber $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{thf})]$, wobei mehrere Produkte erhalten wurden (Gl. (1)) [6], unter denen erstmals ein Übergangsmetall-stabilisiertes Pentamerisierungsprodukt eines Phosphaalkins isoliert werden konnte [7]. In Weiterführung dieser Studien war das Reaktionsverhalten von Mesitylphosphaalkin bei Raumtemperatur gegenüber anderen Substraten bzw. die Untersuchung der Koordinationschemie von *tert*-Butylphosphaalkin gegenüber speziellen Übergangsmetallkomplexen von Interesse.

In der vorliegenden Arbeit beschreiben wir die Synthese und Strukturuntersuchung eines Platinkomplexes mit 'side-on' gebundenem Mesitylphosphaalkin sowie zweier 1,3-Di-

* Prof. Dr. Manfred Scheer
Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe
D-76128 Karlsruhe
Fax: +49(0)721-6087021
E-mail: mascheer@chemie.uni-karlsruhe.de



phosphetkomplexe des Eisens und Rutheniums, die durch [2+2]-Cycloaddition von MesC≡P in der Koordinationssphäre des Übergangsmetalls entstanden sind. Weiterhin berichten wir über die strukturelle Charakterisierung des Diphosphetkomplexes [Cp*Mo(CO)Cl(η⁴-P₂C₂Bu₂)] und dem Reaktionsverhalten von *t*-BuC≡P gegenüber Übergangsmetallcarbonylmetallaten.

Ergebnisse und Diskussion

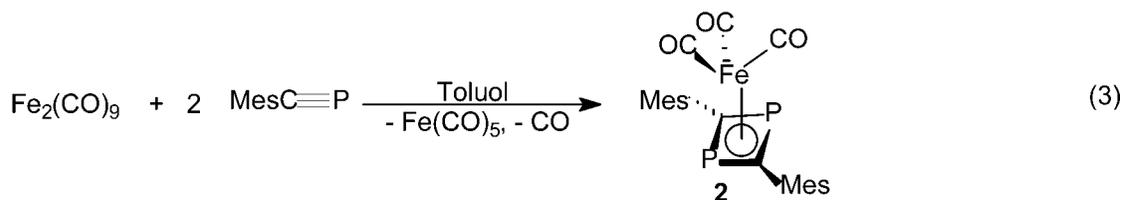
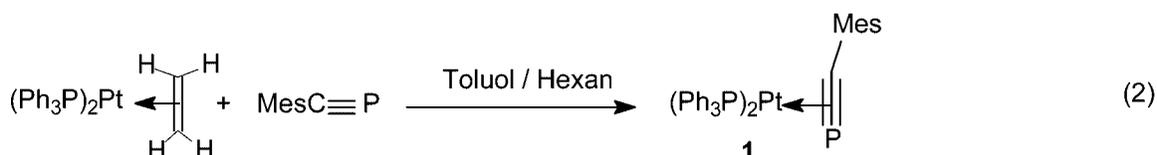
Die Reaktion von MesC≡P mit Übergangsmetallkomplexen, die labile Liganden enthalten, wie [(Ph₃P)₂Pt(η²-C₂H₄)], führt bei Raumtemperatur zur Bildung von [(Ph₃P)₂Pt(η²-PCMes)] (1) (Gl. (2)) als gelbe kristalline Verbindung, während mit Fe₂(CO)₉ der 1,3-Diphosphetkomplex [Fe(CO)₃(η⁴-P₂C₂Mes₂)] (2) in Form gelber Platten isoliert wird (Gl. (3)). Entsprechend den ³¹P-NMR-Spektren der Reaktionslösungen sind beide Verbindungen die allein nachweisbaren Phosphor-haltigen Produkte. Damit werden in beiden Reaktionen Produkte erhalten, die strukturell denen entsprechender *t*-Bu-substituierter Derivate ähneln. So gelang es Nixon et al. ebenfalls bei Raumtemperatur in einer der Reaktion (2) entsprechenden Umsetzung

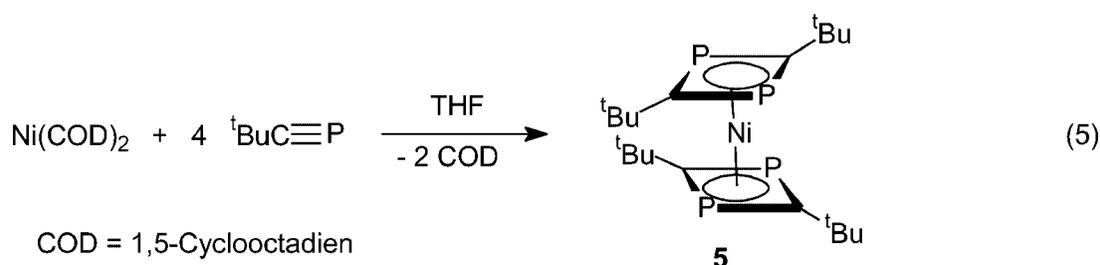
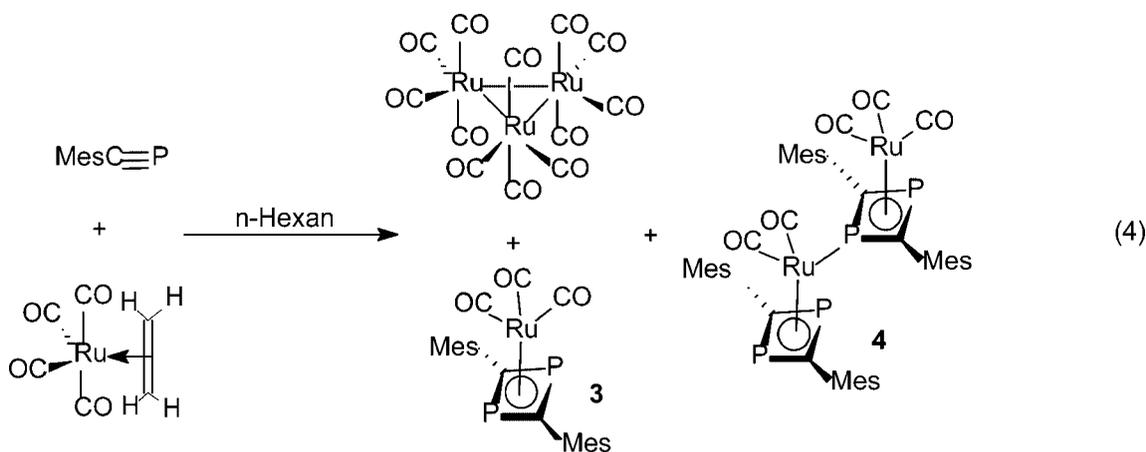
[(Ph₃P)₂Pt(η²-PCBu^t)] darzustellen und strukturell zu charakterisieren [8]. Binger erhielt [Fe(CO)₃(η⁴-P₂C₂Bu^t₂)] durch Thermolyse von *t*-BuC≡P mit Fe₂(CO)₉ [9] während Zenneck et al. diese Verbindung photochemisch aus Fe(CO)₅ und *t*-BuC≡P bei Raumtemperatur synthetisierten [10]. Letztere Verbindung konnte bislang nur spektroskopisch charakterisiert werden.

Zur Darstellung eines zu 2 isostrukturellen Rutheniumkomplexes muss vom *in situ* erzeugten Ethenkomplex [Ru(CO)₄(η²-C₂H₄)] ausgegangen werden, der mit MesC≡P beginnend bei 0°C zur Reaktion gebracht wird. Die säulenchromatographische Aufarbeitung des Reaktionsrückstandes führt zur Isolierung von [Ru(CO)₃(η⁴-P₂C₂Mes₂)] (3), [Ru(CO)₃(η⁴:η¹-P₂C₂Mes₂){Ru(CO)₂(η⁴-P₂C₂Mes₂)} (4) sowie von [Ru₃(CO)₁₂] (Gl. (4)).

Während die Struktur von 3 mittels Röntgenstrukturanalyse geklärt werden konnte, gelang es trotz intensiver Bemühungen nicht, zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von 4 zu erhalten. Allerdings belegen die spektroskopischen Daten die vorgeschlagene Struktur.

Neben den Untersuchungen ausgehend von Mesitylphosphaalkin wurden auch Reaktionen mit *tert*-Butylphosphaalkin durchgeführt. Hierbei waren Reaktionspartner





von Interesse, die bisher nicht damit zur Reaktion gebracht wurden bzw. die prinzipiell neue koordinationschemische Reaktionswege eröffnen.

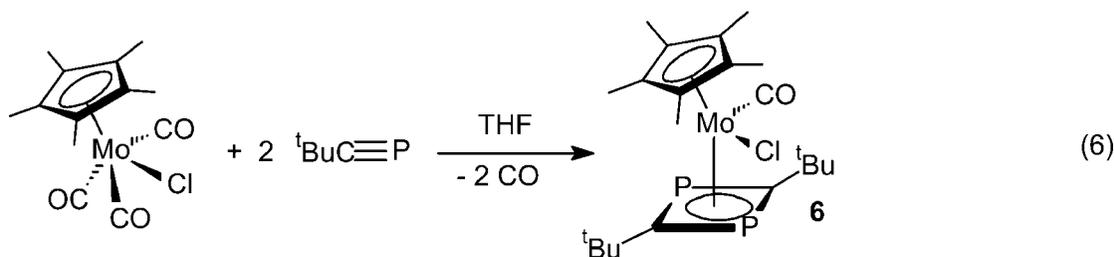
Bei der Reaktion von *t*-BuC≡P mit Bis-cyclooctadien-Nickel(0) konnte der Komplex [Ni(η⁴-P₂C₂^tBu₂)₂] (**5**) erhalten werden (Gl. (5)).

Dieser Komplex wurde bereits von *Regitz* und Mitarbeitern über die Reaktion von Nickelacetylacetonat mit *n*-Butyllithium und *tert*-Butylphosphaalkin dargestellt und kristallographisch charakterisiert [11]. Die spektroskopischen und strukturellen Daten von **5** stimmen mit denen der Literatur gut überein, weshalb die von uns erhaltenen Daten in dieser Arbeit nicht mehr diskutiert werden sollen.

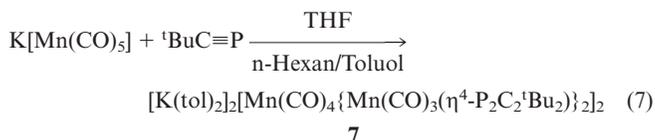
Des Weiteren wurde das nukleophil reagierende *t*-BuC≡P mit einem elektrophilen Chlorokomplex eines Übergangsmetalle zur Reaktion gebracht. Die Umsetzung mit [Cp*Mo(CO)₃Cl] führt in hohen Ausbeuten zu [Cp*Mo(CO)Cl(η⁴-P₂C₂^tBu₂)] (**6**) (Gl. (6)) und zeigt, dass infolge des Ersatzes von zwei CO-Liganden die fehlenden 4 Valenzelektronen durch einen durch Dimerisierung von Phosphaalkin

entstandenen 1,3-Diphosphetliganden kompensiert wird. Während unserer Untersuchungen wurde diese Verbindung mit ihren spektroskopischen Daten durch *Green* et al. publiziert [12]. Da diese Daten von **6** mit den beschriebenen gut übereinstimmen, werden in dieser Arbeit lediglich die strukturellen Charakteristika diskutiert.

Weiterhin war das Reaktionsverhalten von *t*-BuC≡P mit Übergangsmetallcarbonylarten von Interesse, eine Reaktionsweise, die bislang nicht in der Literatur beschrieben wurde [4]. Allerdings mussten wir feststellen, dass diese Nucleophile mit den ebenfalls nucleophil reagierenden Phosphaalkinen selbst unter thermischen Bedingungen schwer zur Reaktion gebracht werden können. Unter diesem Gesichtspunkt ist es verständlich, dass mit [Mn(CO)₅]⁻ bei Anwendung voluminöser Gegenionen keine Reaktion erfolgt. Lediglich im Falle des Kaliumsalzes K[Mn(CO)₅] wurde in THF bereits bei Raumtemperatur eine vollständige Umsetzung des *t*-BuC≡P beobachtet (³¹P-NMR-Kontrolle), wobei die neuartigen polynuklearen Mn-Verbindungen [K(tol)₂]₂[Mn(CO)₄{Mn(CO)₃(η⁴-P₂C₂^tBu₂)}]₂ (**7a,b**)



als *cis*- bzw. *trans*-verbrückende Komplexe isoliert werden konnten. Auch hier ist eine Dimerisierung unter Bildung von 1,3-Diphosphetliganden erfolgt.



Spektroskopische Eigenschaften

Die synthetisierten Produkte sind bei Raumtemperatur unter Intergas gut handhabbar und bis auf **7** auch kurzzeitig an der Luft stabil. In den IR-Spektren werden Banden für terminale CO-Gruppen beobachtet. Die Massenspektren der neutralen Produkte zeigen entsprechende Molekülionenpeaks und charakteristische Fragmentationen.

Das ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **1** zeigt drei Signalgruppen eines AX₂Y-Spinsystems ($P_A = P_1$, $P_X = P_2$, $P_Y = P_3$, vgl. Abb.1) bei $\delta = 89.4$, 31.6 und 27.2, die durch ${}^2J_{\text{P,P}}$ -Kopplungen jeweils in Dubletts von Dubletts aufgespalten sind. Zudem hat jedes Signal Platinsatelliten. Das Signal bei 89.4 ppm ist durch ${}^{31}\text{P}$ - ${}^{31}\text{P}$ -Kopplungskonstanten von 23 bzw. 11 Hz aufgespalten. Die größere der beiden Konstanten wird ebenfalls in der Signalgruppe bei 31.6 ppm gefunden, die deshalb dem in *trans*-Position zu P_1 stehenden Phosphoratom P_2 zugeordnet werden kann. Die kleinere Kopplungskonstante erscheint bei der Signalgruppe des in *cis*-Position zu P_1 stehenden Atoms P_3 . Die Phosphoratom der beiden Phosphanliganden koppeln untereinander mit einer ${}^2J_{\text{P,P}}$ -Kopplungskonstanten von 24 Hz. Die ${}^1J_{\text{P,Pt}}$ -Kopplungen betragen für die Phosphoratom P_2 und P_3 der Phosphanliganden 3702 bzw. 3429 Hz, für P_1 aufgrund des niedrigeren σ -Charakters der P–Pt-Bindung (π -Koordination des Phosphaalkins) nur 155 Hz. Die ${}^{31}\text{P}$ - ${}^{195}\text{Pt}$ -Kopplungskonstanten korrelieren gut mit den beobachteten Werten im homologen, mit *tert*-Butylphosphaalkin koordinierten, Komplex $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\eta^2\text{-PCBu})]$ (${}^1J_{\text{P,Pt}} = 3587$, 3206 und 62 Hz) [8].

Die Verbindungen **2** und **3** zeigen im ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum Singulets bei sehr ähnlichen Verschiebungen von 81.1 bzw. 79.7 ppm. Der von *Binger* et al. synthetisierte *t*-Bu-substituierte Komplex $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-P}_2\text{C}_2\text{Bu}_2)]$ weist mit $\delta = 56.8$ eine ähnliche ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebung auf [9].

Im ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **4** ist ein AM_2X -Spinsystem erkennbar. Die äquivalenten Phosphoratom des isolierten Diphosphetringes (P_M) liegen mit $\delta = 81.6$ in der Nähe der Resonanz von Verbindung **3** und werden durch das verbrückende Phosphoratom (P_A) zu einem Dublett (${}^2J_{\text{P,P}} = 17$ Hz) aufgespalten. Durch die Koordination des freien Elektronenpaars des verbrückenden Phosphoratoms P_A an das Ru-Atom wird dieses Signal nach tiefem Feld verschoben ($\delta = 161.6$), während die Elektronendichte am anderen Phosphoratom P_X desselben Ringes durch die π -Rückbindung über das aromatische System erhöht wird, was zu einer Hochfeldverschiebung der Resonanz auf 11.3 ppm führt. Eine ähnliche Verschiebung der

Resonanzen zeigen 1,3-Diphosphetkomplexe des Eisens [9, 10] und Cobalts [13], die über ein freies Elektronenpaar am Phosphoratom an ein weiteres Übergangsmetallatom koordinieren. Die Kerne P_A und P_X von **4** koppeln mit einer $J_{\text{P,P}}$ von 11 Hz, wodurch das Atom P_X zu einem Dublett und P_A zu einem Dublett von Triplets aufgespalten wird.

Für **7** wird in THF lediglich ein Singulett bei $\delta = 21.4$ beobachtet, welches sich auch bei tiefen Temperaturen nicht aufspaltet. Offensichtlich verlaufen schnelle Umlagerungen, die mit einem Äquilibrieren der P-Atome einhergehen. Beim Auskristallisieren wird dann entsprechend der Löslichkeit ein Gemisch aus *cis*- und *trans*-verbrückenden Verbindungen erhalten.

Kristallstrukturanalysen

Verbindung **1** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{c}$ mit zwei halben, über Inversionszentren fehlgeordneten Molekülen Toluol pro Formeleinheit. Die Molekülstruktur von **1** ist in Abbildung 1 dargestellt, ausgewählte Bindungslängen und -winkel in Tabelle 1. In der Molekülstruktur von **1** ist $\text{MesC}\equiv\text{P}$ 'side-on' an das zentrale Platinatom koordiniert, welches zusätzlich von zwei PPh_3 -Gruppen umgeben ist.

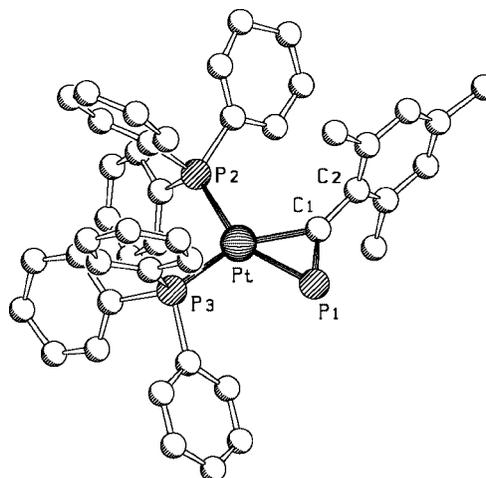


Abbildung 1 Die Molekülstruktur von $[(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\eta^2\text{-PCMes})]$ im Kristall

Tabelle 1 Ausgewählte Bindungslängen /pm und –winkel /° von **1**

Pt–P1	236.1(2)	Pt–P2	229.4(2)
Pt–P3	229.6(2)	Pt–C1	206.5(7)
P1–C1	165.4(6)	P1–Pt–P3	106.7(1)
P2–Pt–P3	102.7(1)	P2–Pt–C1	107.2(2)
P1–Pt–C1	43.2(2)	P1–C1–C2	140.7(6)

Die Koordinationssphäre um das Platinatom ist annähernd planar, wie die Summe der vier Bindungswinkel um das Atom von $359.8(2)^\circ$ zeigt. Die Pt–P-Abstände zu den beiden PPh_3 -Liganden sind nahezu gleich ($d(\text{Pt}–\text{P}_2) = 229.4(2)$ pm, $d(\text{Pt}–\text{P}_3) = 229.6(2)$ pm). Der Bindungsab-

stand des Platinatoms zum Phosphor des Phosphaalkins ist im Vergleich dazu mit 236.1(2) pm nur geringfügig länger. Der Pt–C-Bindungslänge von 206.5(7) pm ist deutlich länger als im homologen *t*-BuC≡P-Komplex ($d(\text{Pt}-\text{C}) = 197.3(21)$ pm) [8]. Der Phosphor-Kohlenstoff-Abstand im 'side-on'-koordinierenden Phosphaalkin von **1** ist mit 164.8(12) pm im Vergleich mit experimentellen Daten für HC≡P (154.04 pm über Mikrowellenspektroskopie) [14] und *t*-BuC≡P (154.8(1) pm über Röntgenstrukturanalyse) [15] verlängert, was durch Besetzung des antibindenden π^* -Orbitals der P–C-Bindung zu erklären ist. Auch im *t*-Bu substituierten Komplex $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\eta^2\text{-PC}^t\text{Bu})]$ ist die P–C-Bindung mit 167(2) pm verlängert. In Folge der 'side-on' Koordination des Phosphaalkins in **1** sind die Atome P1, C1 und C2 nicht linear angeordnet, sondern bilden einen Winkel von 140.7(6)°.

Die Verbindungen **2** und **3** sind isotyp und kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle. Abbildung 2 zeigt exemplarisch die Struktur von $[\text{Ru}(\text{CO})_3\{\eta^4\text{-(PCMes)}_2\}]$ (**3**) im Kristall, wichtige Bindungsparameter von **2** und **3** sind in den Tabellen 2 und 3 wiedergegeben.

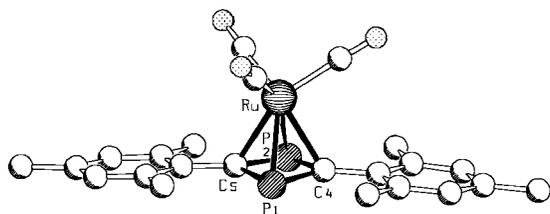


Abbildung 2 Molekülstruktur von **3** im Kristall

Tabelle 2 Ausgewählte Bindungsabstände /pm und –winkel /° von **2**

Fe–P1	232.9(1)	Fe–P2	232.2(1)
Fe–C4	218.1(3)	Fe–C5	216.6(3)
P1–C4	179.0(3)	P1–C5	179.0(3)
P2–C4	179.9(3)	P2–C5	180.0(3)
C4–P1–C5	83.5(1)	P1–C5–P2	96.5(1)
C5–P2–C4	82.9(1)	P2–C4–P1	96.6(1)

Tabelle 3 Ausgewählte Bindungsabstände /pm und –winkel /° von **3**

Ru–P1	245.2(2)	Ru–P2	243.6(2)
Ru–C4	229.9(6)	Ru–C5	227.4(6)
P1–C4	179.4(7)	P1–C5	181.0(7)
P2–C4	180.5(7)	P2–C5	181.2(7)
C4–P1–C5	83.4(3)	P1–C5–P2	96.1(3)
C5–P2–C4	83.0(3)	P2–C4–P1	96.9(3)

Zentrales Strukturelement von **2** und **3** ist jeweils ein 1,3-Diphosphetring, der von einer $\text{M}(\text{CO})_3$ -Einheit (**2**: M = Fe; **3**: M = Ru) überdacht wird. Der Vierring entsteht durch „Kopf-Schwanz“-Cyclodimerisierung zweier Moleküle $\text{MesC}\equiv\text{P}$ und ist entlang der P··P-Achse mit einem Diederwinkel von 8.0° (**2**) bzw. 8.8° (**3**) gefaltet, so dass die C-

Atome einen kürzeren Abstand zum Metall aufweisen als die entsprechenden P-Atome (vgl. Tab. 2 und 3). Die P–C-Bindungslängen im Diphosphetring liegen in **2** zwischen 179.0(3) pm und 180.0(3) pm, in **3** zwischen 179.4(7) pm und 181.2(7) pm und sind somit annähernd gleich. Diese Abstände liegen im Bereich zwischen einer Einfach- und einer Doppelbindung ($d(\text{P}-\text{C}) = 184$ pm, $d(\text{P}=\text{C}) = 169$ pm [16]). Daraus kann eine Delokalisierung der π -Elektronen im 1,3-Diphosphetring abgeleitet werden. Betrachtet man diesen als Hückel-Aromaten, so fungiert er als formal zweifach negativ geladener 6-Elektronendonator, während dem Fe- bzw. dem Ru-Atom die formale Oxidationsstufe +II zukommt. Die Mesitylreste sind coplanar mit dem 1,3-Diphosphetring, so dass deren p-Orbitale mit denen des Vierlings in π -Konjugation stehen.

Verbindung **6** kristallisiert aus n-Hexan in der orthorhombischen Raumgruppe $Pnma$ mit 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Der Chloro- und der Carbonylligand sind untereinander fehlgeordnet. Abbildung 3 zeigt die Molekülstruktur einer Formeleinheit im Festkörper, wichtige Bindungsparameter sind in Tabelle 4 wiedergegeben. Der durch reduktive Cyclodimerisierung zweier Phosphaalkinmoleküle entstandene 1,3-Diphosphetring wird von einem Molybdänatom überdacht, an das zusätzlich ein Chloro-, ein Carbonyl- und ein Cp^* -Ligand gebunden sind.

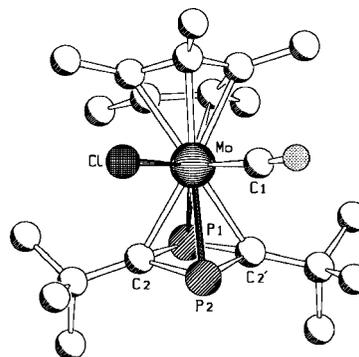


Abbildung 3 Molekülstruktur von Verbindung **6** im Kristall (CO- und Cl-Ligand sind in einer Splitposition gezeigt).

Tabelle 4 Ausgewählte Bindungslängen /pm und –winkel /° von **6**.

Mo–P1	250.8(3)	Mo–P2	250.9(3)
Mo–C2	234.7(7)	Mo–Cl	253.9(9)
Mo–C1	195(4)	P1–C2	179.6(8)
P2–C2	180.4(8)		
C1–Mo–Cl	83.3(10)	C2–P1–C2'	83.7(5)
C2–P2–C2'	83.2(5)	P1–C2–P2	96.2(4)

Der Diphosphetring ist entlang der P··P-Achse mit einem Diederwinkel von 9.8° ähnlich stark gefaltet wie in den Verbindungen **2** und **3**, wobei ebenfalls die beiden Kohlenstoffatome näher zum Metallatom orientiert sind. Die P–C-Abstände im Vierring sind mit 179.6(8) pm bzw. 180.4(8) pm praktisch gleich. Die beiden *tert*-Butylgruppen

am Diphosphetring stehen bezüglich der Methylgruppen des Cp*-Liganden in ekliptischer Konformation.

Verbindung **7** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$, mit zwei unabhängigen Molekülen **7a** und **7b** in der asymmetrischen Einheit. Diese Moleküle unterscheiden sich in ihrer Struktur. Der anionische Teil der Verbindungen enthält jeweils zwei von $Mn(CO)_3$ überdachte 1,3-Diphosphet-Komplexe, die durch $Mn(CO)_4$ -Brücken *cis*- (**7a**) bzw. *trans*-verknüpft (**7b**) werden. Durch Toluol koordinierte Kalium-Ionen bilden den kationischen Teil der Struktur. Die Abbildungen 4–6 zeigen die Strukturen der Ionen im Kristall, in Tabelle 5 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel angegeben.

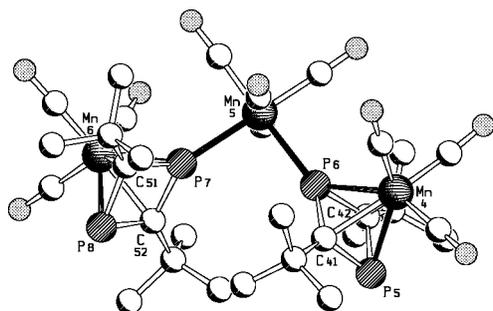


Abbildung 4 Cis-verknüpftes Anion von **7a**

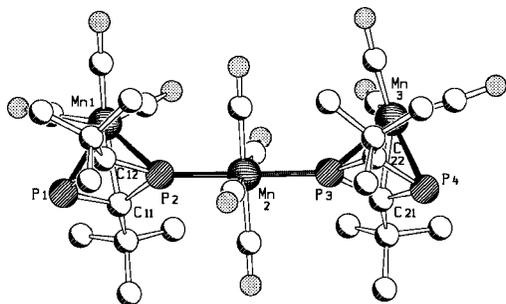


Abbildung 5 Trans-verknüpftes Anion von **7b**

Die Ionen sind im Kristall in Schichten angeordnet, die untereinander nur durch Van der Waals-Wechselwirkungen zusammengehalten werden, während innerhalb der Schichten die Kationen und Anionen zweidimensional über elektrostatische Wechselwirkungen verbunden sind.

Die 1,3-Diphosphetringe in **7a,b** sind entlang der P...P-Achsen mit Diederwinkeln von 7.8° bis 10.6° gefaltet und die P–C-Abstände befinden sich mit 177(1) bis 180(1) pm im Bereich zwischen Einfach- und Doppelbindungen ($d(P-C) = 184$ pm, $d(P=C) = 169$ pm [16]). Damit die überdachenden Mn-Atome die 18-Elektronenregel erfüllen, muss jeder $Mn(CO)_3(\eta^4-P_2C_2Bu^t_2)$ -Einheit eine zusätzliche negative Ladung zugerechnet werden. Betrachtet man den Diphosphetring als 2-fach negativ geladenen Hückel-Aromaten, so liegen die überdachenden Mn-Atome in der Oxidationsstufe +I vor. Jeweils zwei $Mn(CO)_3(\eta^4-P_2C_2Bu^t_2)$ -

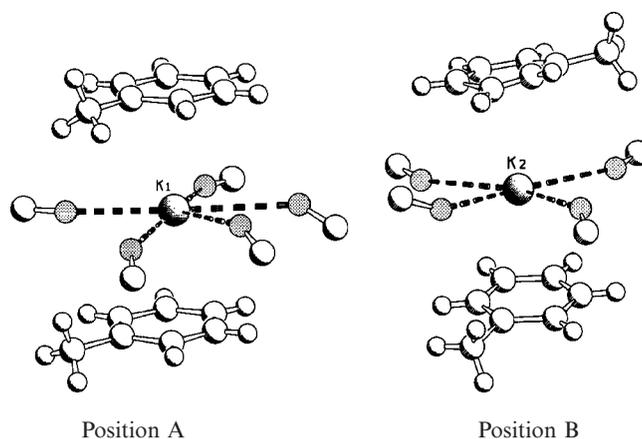


Abbildung 6 Koordinationssphäre der K^+ -Ionen in **7** (mit koordinierenden Carbonylgruppen, die anderen Atome und Gruppen sind der besseren Übersichtlichkeit halber weggelassen).

Tabelle 5 Ausgewählte Bindungslängen /pm und -winkel / $^\circ$ in **7**.

P1–C11	179.9(9)	P1–C12	178.0(11)
P2–C11	179.9(11)	P2–C12	177.0(9)
P3–C21	177.7(9)	P3–C22	177.4(12)
P4–C21	176.6(13)	P4–C22	177.6(10)
P5–C41	178.4(11)	P5–C42	177.2(11)
P6–C41	178.3(12)	P6–C42	176.0(10)
P7–C51	176.9(11)	P7–C52	178.2(9)
P8–C51	178.2(9)	P8–C52	177.1(11)
Mn1–P1	234.5(4)	Mn3–P3	229.4(4)
Mn1–C11	219.1(10)	Mn3–C21	217.7(11)
Mn2–P2	230.0(4)	Mn2–P3	231.0(4)
Mn4–P5	234.3(3)	Mn4–P6	231.2(4)
Mn4–C41	217.4(12)	Mn6–C52	216.2(10)
Mn5–P6	237.1(6)	Mn5–P7	237.2(3)
K–O (Pos. A)	266.5(11)–320.6(15)	K–O (Pos. B)	280.3(12)–303.1(10)
P2–Mn2–P3	174.5(1)	P6–Mn5–P7	94.0(1)

Einheiten koordinieren über das freie Elektronenpaar eines P-Atoms an ein $Mn(CO)_4$ -Fragment, dem nach der 18-Elektronenregel eine positive Formalladung zukommt. Die verbrückenden Mn-Atome sind somit verzerrt-oktaedrisch koordiniert und haben ebenfalls die Oxidationsstufe +I. Bemerkenswert ist, dass im Kristallgitter sowohl eine *cis*- (**7a**) als auch eine *trans*-Verknüpfung (**7b**) der $Mn(CO)_3$ - $(\eta^4-P_2C_2Bu^t_2)$ -Einheiten vorliegt. Im ersten Fall beträgt der P–Mn–P-Winkel $94.0(1)^\circ$, im zweiten $174.5(1)^\circ$. Im *trans*-verknüpften Anion **7b** sind die Bindungsabstände der Phosphoratome P1 und P2 zum verbrückenden Manganatom Mn2 mit 230.0(4) und 231.0(4) pm deutlich kürzer als im *cis*-verknüpften Anion **7a**. Hier befinden sich die beiden Phosphoratome P6 und P7 in einer Entfernung von 237.1(3) bzw. 237.2(3) pm zum verbrückenden Manganatom Mn5. Zum Ladungsausgleich werden auf zwei strukturell unterschiedlichen Gitterpositionen K^+ -Ionen eingebaut (Abb. 6). Auf Position A ist das K^+ -Ion K1 verzerrt pentagonal von Carbonyl-O-Atomen in Abständen von 267(1) bis 321(2) pm umgeben. Zudem ist es sandwichartig zwischen zwei Toluolmolekülen eingebettet, wobei die Ringebenen $312(4)$ bzw. $315(3)$ pm vom K^+ -Ion entfernt sind. Auf Position B

ist das K^+ -Ion K2 verzerrt tetragonal von O-Atomen im Abstand von 280(1) bis 303(1) pm umgeben. Der Abstand zu den Ringebenen der beiden koordinierenden Toluolmoleküle beträgt 308(3) bzw. 314(2) pm.

Schlussfolgerungen

Die Ergebnisse zeigen, dass zur Substitution von Phosphaalkinen an Übergangsmetallkomplexe labile Liganden am Metallzentrum notwendig sind. Im Falle von Übergangsmetallcarbonylatoen verhindert mit Ausnahme von $K[Mn(CO)_5]$ die starke π -Rückbindung vom Metallatom die Substitution von CO durch das Phosphaalkin, während der Chloroligand im $[Cp^*Mo(CO)_3Cl]$ durch seinen elektronenziehenden Effekt offensichtlich die Substitution von CO erleichtert. Generell zeigt sich, dass die reduktive Dimerisierung unter Bildung von 1,3-Diphosphetkomplexen für $MesC\equiv P$ bzw. $t-BuC\equiv P$ die bevorzugte Oligomerisierungsreaktion in der Koordinationssphäre von Übergangsmetallen ist. Dies ist plausibel, wenn als Fragmentierungsmuster infolge von CO-Abspaltungen geradzahlig Komplexfragmente gebildet werden. Jedoch tritt diese Bildungstendenz auch bei ungeradzahlig Mangancarbonylkomplexen unter Ladungstransfer auf, was sehr überraschend ist. Die konzeptionell ungewöhnliche Reaktion von Phosphaalkinen gegenüber Übergangsmetallcarbonylatoen weist sicher noch einiges Potential auf, zumal wenn CO-Eliminierungen unter milden Bedingungen ermöglicht werden (photochemische Aktivierung bzw. Aktivierung mittels Me_3NO). Auch sollte die Verwendung kationischer Komplexe in zukünftigen Untersuchungen von Interesse sein.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter einer Atmosphäre aus trockenem Stickstoff durchgeführt, wobei übliche Schlenk- bzw. Glove-Box-Techniken benutzt wurden. Alle Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden getrocknet. NMR-Spektren: Bruker AMX 300 (300 MHz). – IR-Spektren: BRUKER IFS 28. – Massenspektren VARIAN MATR 711, VARIAN MAT 311 A DF. Die Verbindungen $MesC\equiv P$ [5], $t-BuC\equiv P$ [2], $[Ni(COD)_2]$ [17], $[Cp^*Mo(CO)_3Cl]$ [18] und $K[Mn(CO)_5]$ [19] wurden nach Literaturangaben hergestellt.

[(Ph₃P)₂Pt(η^2 -PCMes)] (1). In einem Zweihalskolben mit Tropftrichter wird $[(PPh_3)_2Pt(C_2H_4)]$ (750 mg, 1 mmol) in 50 ml Toluol vorgelegt. Im Zeitraum von 1 h tropft man bei Raumtemperatur eine Lösung von 160 mg (1 mmol) $MesC\equiv P$ in 10 ml Hexan zu. Die Lösung wird 48 h gerührt, wobei sie sich nach braun verfärbt. Danach wird das Lösungsmittel am Vakuum entfernt und der Rückstand mit Pentan extrahiert. Nach Filtration über Kieselgur und Einengen wird **1** bei $-20^\circ C$ in Form gelber Kristalle erhalten. Ausbeute: 0.44 g (50%). Einkristalle von **1** wurden bei $-20^\circ C$ aus Toluol als farblose Platten erhalten.

¹H-NMR (C_6D_6): $\delta = 7.70 - 6.70$ (m, 30 H, arom. H (Ph)), 6.50 (s, 2 H, arom. H (Mes)), 2.21 (s, 3 H, CH_3), 2.16 (s, 6 H, CH_3). **³¹P{¹H}-NMR** (C_6D_6): $\delta = 89.4$ (dd, P1, $^2J_{P1,P2} = 23$ Hz, $^2J_{P1,P3} = 11$ Hz, $^1J_{P1,Pt} = 155$ Hz), 31.6 (dd, P2, $^2J_{P1,P2} = 23$ Hz, $^2J_{P2,P3} = 24$ Hz, $^1J_{P1,Pt} = 3702$ Hz), 89.4 (dd, P3, $^2J_{P1,P3} = 11$ Hz, $^2J_{P2,P3} = 24$ Hz, $^1J_{P1,Pt} = 3429$ Hz).

[Fe(CO)₃(η^4 -P₂C₂Mes₂)] (2). Zu einer Lösung von 162 mg (1 mmol) $MesC\equiv P$ in 150 ml Toluol (150 ml) werden bei Raumtemperatur 370 mg (1 mmol) $Fe_2(CO)_9$ gegeben. Die Lösung wird 24 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei sie sich nach rotbraun verfärbt. Nach Abkondensieren des Lösungsmittels wird der Rückstand mit Pentan extrahiert und die Lösung über Kieselgur filtriert. Nach Einengen der Lösung kristallisiert **2** bei $+4^\circ C$ in Form gelber Plättchen aus. Ausbeute: 80 mg (34%).

Spektroskopische Daten von **2**:

¹H-NMR (C_6D_6): $\delta = 6.55$ (s, 4 H, arom. H), 2.36 (t, $^5J_{P,H} = 2.6$ Hz, 12 H, o- CH_3), 2.00 (s, 6 H, CH_3). **¹³C{¹H}-NMR** (C_6D_6): $\delta = 138.4$ (s), 137.2 (s), 131.8 (s), 26.3 (t, $J_{P,C} = 17$ Hz), 21.4 (s). **³¹P{¹H}-NMR** (C_6D_6): $\delta = 81.1$ (s). MS (EI, $120^\circ C$): m/z (%) = 464 (10) [M^+], 436 (22) [$M^+ - CO$], 408 (1) [$M^+ - 2 CO$], 380 (100) [$M^+ - 3 CO$].

[Ru(CO)₃(η^4 -P₂C₂Mes₂)] (3) bzw. [Ru₂(CO)₅(η^4 : η^1 -P₂C₂Mes₂)₂] (4). Zu einer Lösung von 0.3 mmol $[Ru(CO)_4(C_2H_4)]$ in 50 ml n-Hexan, die durch Einleiten von Ethylen in eine Lösung von $Ru_3(CO)_{12}$ unter gleichzeitiger UV-Bestrahlung generiert wurde, wird bei $0^\circ C$ eine Lösung von 0.6 mmol $MesC\equiv P$ in 10 ml n-Hexan zugetropft, wobei sich die Reaktionslösung innerhalb einiger Minuten braun färbt. Die Lösung wird für 4 h bei $0^\circ C$ und für weitere 20 h bei $20^\circ C$ gerührt, wobei sich ein brauner Niederschlag bildet. Das Lösungsmittel wird abkondensiert und der schwarzbraune Rückstand über eine Säule aus Kieselgel (1.5 x 30 cm) chromatographiert. Mit n-Hexan/Toluol (3:1) lassen sich eine gelbe (**3**, 65 mg, 43%), eine hellgelbe (**4**, 15 mg, 10%) und eine orange-farbene Fraktion ($[Ru_3(CO)_{12}]$, 25 mg, 39%) eluieren. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **3** wurden aus n-Hexan/Toluol (3:1) erhalten.

Spektroskopische Daten von **3**:

¹H-NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 6.65$ (s, 4 H, arom. H), 2.28 (t, $^5J_{P,H} = 2.9$ Hz, 12 H, o- CH_3), 2.12 (s, 6 H, CH_3). **¹³C{¹H}-NMR** (CD_2Cl_2): $\delta = 136.9$ (s), 135.9 (s), 130.5 (s), 25.1 (t, $J_{P,C} = 17$ Hz), 20.5 (s). **³¹P{¹H}-NMR** (CD_2Cl_2): $\delta = 78.7$ (s). Raman: $\nu(CO)$ [cm^{-1}] = 2055, 1971. MS (EI, $120^\circ C$): m/z (%) = 510 (100) [M^+], 482 (27) [$M^+ - CO$], 454 (36) [$M^+ - 2 CO$], 426 (92) [$M^+ - 3 CO$].

Spektroskopische Daten von **4**:

³¹P{¹H}-NMR (Toluol- d_8): $\delta = 161.6$ (dd, 1 P, $^2J_{P,P} = 11$ Hz, 17 Hz), 81.6 (d, 2 P, $^2J_{P,P} = 17$ Hz), 11.3 (d, 1 P, $^2J_{P,P} = 11$ Hz). MS (EI, $180^\circ C$): m/z (%) = 992 (0.5) [M^+], 880 (0.2) [$M^+ - 4 CO$], 852 (0.6) [$M^+ - 5 CO$], 510 (53) [$[Ru(CO)_3(MesCP)_2]^+$].

[Ni(η^4 -P₂C₂'Bu₂)] (5). In einem 100-ml-Kolben wird eine Lösung von 2 mmol $t-BuC\equiv P$ in 30 ml Toluol auf $-70^\circ C$ gekühlt. Dann wird innerhalb einer Stunde eine Lösung von 140 mg (0.5 mmol) $[Ni(COD)_2]$ in 30 ml Toluol zugetropft. Man rührt noch 4 h bei $-70^\circ C$, lässt dann auf Raumtemperatur erwärmen und rührt weitere 8 h. Die flüchtigen Bestandteile werden im Hochvakuum entfernt, der Rückstand wird mit Toluol extrahiert und die Lösung über Kieselgur filtriert. Nach dem Einengen kristallisiert **5** bei $4^\circ C$ in Form orangeroter Plättchen. Ausbeute: 80 mg (35%). Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein [11].

[Cp*Mo(CO)Cl(η^4 -P₂C₂'Bu₂)] (6). In einem 50-ml-Kolben werden 350 mg (1 mmol) $[Cp^*Mo(CO)_3Cl]$ in 20 ml Acetonitril auf $-70^\circ C$ gekühlt. Zu der Lösung werden 2 mmol $t-BuC\equiv P$ in 5 ml n-Hexan getropft. Die Reaktionsmischung wird auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere 8 h gerührt. Nach Entfernung der flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum wird der Rückstand mit n-Hexan extrahiert und die Lösung über Kieselgur filtriert. Nach dem Einengen erhält man **6** bei $4^\circ C$ in Form roter Kristalle. Ausbeute: 320 mg (65%). Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein [12].

Tabelle 6 Daten zur Kristallstrukturanalyse von 1 – 3 sowie 6 und 7^{a)}

	1 · C ₇ H ₈	2	3	6	7
Summenformel	C ₅₃ H ₄₇ P ₃ Pt	C ₂₃ H ₂₂ FeO ₃ P ₂	C ₂₃ H ₂₂ RuO ₃ P ₂	C ₂₁ H ₃₃ ClMoOP ₂	C ₈₈ H ₁₀₄ K ₂ Mn ₆ O ₂₀ P ₈
Molekulargewicht/g·mol ⁻¹	971.91	464.20	509.42	494.80	2137.31
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin	orthorhombisch	triklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c	C2/c	C2/c	Pnma	Pī
a/Å	9.936(2)	13.254(3)	13.417(3)	8.517(2)	10.379(2)
b/Å	15.232(3)	20.688(4)	20.782(4)	17.764(4)	18.000(4)
c/Å	30.002(6)	15.949(3)	16.072(3)	15.180(3)	27.718(6)
α/°					93.35(3)
β/°	99.62(3)	99.51(3)	90	91.20(3)	95.94(3)
γ/°					99.85(3)
V/Å ³	4516.3(16)	4312(2)	4419.9(15)	2296.5(8)	5090.6(18)
Z	4	8	8	4	2
d _{ber} /g cm ⁻³	1.429	1.430	1.531	1.431	1.394
α(Mo-Kα)/mm ⁻¹	1.766 ^{b)}	0.869	0.875	2.168 ^{b)}	0.991
Messtemperatur /K	203(2)	200(1)	190(1)	203(2)	230(2)
Meßbereich/°	3.02 ≤ 2θ ≤ 40.00	3.68 ≤ 2θ ≤ 51.74	3.64 ≤ 2θ ≤ 51.80	2.78 ≤ 2θ ≤ 40.00	3.62 ≤ 2θ ≤ 48.22
Gemessene Reflexe	17648	9560	17157	7647	19235
Unabhängige Reflexe/Parameter	7886/536	3893/268	4281/268	2237/145	13331/1133
Unabhängige Reflexe mit I > 2σ(I)/R _{int}	6552/0.0605	2670/0.0609	3589/0.0565	1585/0.1407	5038/0.1259
Strukturlösung und Verfeinerung	Direkte Methoden; SHELXS-96 [20]; Methode der kleinsten Fehlerquadrate (Vollmatrix); SHELXL-97 [20], anisotrope Verfeinerung der Nicht-H-Atome, H-Atome mit Reitermodell				
GOF in F ²	1.146	0.887	1.785	1.176	0.894
R ₁ ; wR ₂ für I > 2σ(I)	0.0471; 0.1163	0.0375; 0.0813	0.0732; 0.2206	0.0801; 0.1791	0.0739; 0.1109
R ₁ ; wR ₂ (alle Daten)	0.0609; 0.1251	0.0631; 0.0889	0.0838; 0.2260	0.1134; 0.1956	0.2193; 0.1522
Max./min. Dr / (e Å ⁻³)	1.130/−1.425	0.347/−0.297	4.468/−1.230	1.853/−1.229	0.444/−0.376

a) Weitere Informationen können beim Cambridge Crystallographic Data Centre /12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK, fax: int. Code +44(0)1223/336-033, e-mail: deposit@chemcrs.cam.ac.uk unter Angabe der Zeitschrift, der Autoren und den Hinterlegungsnummern CCDC-234604 – 234608 angefordert werden.

b) Es wurde Ag-Kα-Strahlung verwendet.

[K(tol)₂]₂[Mn(CO)₄{Mn(CO)₃(η⁴-P₂C₂(Bu)₂)}₂]₂ (7). In einem 50-ml-Kolben werden 117 mg (0.5 mmol) K[Mn(CO)₅] in 20 ml THF gelöst und auf 0 °C gekühlt. Anschließend werden 2 ml einer 0.5 M Lösung von *t*-BuC≡P in *n*-Hexan hinzugegeben, wobei ein Farbumschlag von grünlich-gelb nach gelb eintritt. Nach 20-stündigem Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, wobei sich die Farbe nach orange ändert und schließlich ein hellgelber Rückstand zurückbleibt. Dieser wird mit Toluol extrahiert und das Volumen der entstehenden roten Lösung wird im Vakuum reduziert. Bei 4 °C wachsen innerhalb von einigen Tagen rote Kristalle von 7. Ausbeute: 10 mg (5%). Spektroskopische Daten von 7:

³¹P{¹H}-NMR (THF-d₈): δ = 21.4 (s).

Die Autoren danken dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die umfassende finanzielle Unterstützung dieser Arbeiten.

Literatur

- [1] G. Becker, G. Gesser, W. Uhl, *Z. Naturforsch. Teil B* **1981**, 36, 16.
- [2] T. Allspach, M. Regitz, G. Becker, W. Becker, *Synthesis* **1986**, 31.
- [3] a) M. Regitz, P. Binger, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1541; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1484; b) M. Regitz, P. Binger in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, Stuttgart, **1990**, S. 58; c) M. Regitz, *Chem. Rev.* **1990**, 90, 191; d) A. Mack, M. Regitz, *Chem. Ber.* **1997**, 130, 823; e) Jahrbuch der Deutschen Akademie der Naturforscher Leopoldina: M. Regitz, A. Mack, LEOPOLDINA **1997**, 42, 407; f) T. W. Mackewitz, M. Regitz, *Synthesis* **1998**, 125; für kurzlebige Phosphaalkine: A. C. Gaumont, J.-M. Denis, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 1413.
- [4] a) J. F. Nixon, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 1327; b) P. Binger in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, Stuttgart, **1990**, S. 90; c) J. F. Nixon, *Chem. Ind.* **1993**, 404; d) J. F. Nixon, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, 145, 201; e) J. F. Nixon, *Chem. Soc. Rev.* **1995**, 319. f) K. B. Dillon, F. Mathey, J. F. Nixon in *Phosphorus, The Carbon Copy*, Wiley, Chichester, **1998**, 40 ff.; g) F. Mathey, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 1616–1643; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 1578–1604.
- [5] A. Mack, E. Pierron, T. Allspach, U. Bergsträßer, M. Regitz, *Synthesis* **1998**, 1305–1313.
- [6] P. Kramkowski, M. Scheer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1869–1876.
- [7] P. Kramkowski, M. Scheer, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 3384–3387; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 3183–3186.
- [8] J. C. T. R. Burckett-St-Laurent, P. B. Hitchcock, H. W. Kroto, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 1141–1143.
- [9] P. Binger, B. Biedenbach, R. Schneider, M. Regitz, *Synthesis* **1989**, 960.
- [10] F. W. Heinemann, S. Kummer, U. Seiss-Brandl, U. Zenneck, *Organometallics* **1999**, 18, 2021–2029.
- [11] T. Wettling, G. Wolmershäuser, P. Binger, M. Regitz, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 1541–1543.

- [12] A. S. Weller, C. D. Andrews, A. D. Burrows, M. Green, J. L. Lynam, M. F. Mahon, C. Jones, *Chem. Commun.* **1999**, 2147.
- [13] P. Binger, R. Milczarek, R. Mynott, M. Regitz, W. Rösch, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 645–646; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 644–645.
- [14] J. Lavigne, C. Pepin, A. Cabana, *J. Mol. Spectrosc.* **1984**, 104, 49.
- [15] M. Y. Antipin, A. N. Chernega, K. A. Lysenko, Y. T. Struchkov, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 505–506.
- [16] J. E. Huheey, *Anorganische Chemie*, de Gruyter, Berlin **1995**.
- [17] W. A. Herrmann, A. Salzer in Herrmann, Brauer: *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry*, (Hrsg.: W. A. Herrmann), Thieme, Stuttgart, **1996**, Vol. 1, S. 157 ff.
- [18] P. Leoni, E. Grilli, M. Pasquali, M. Tomassini, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 5, 1041 – 1043.
- [19] R. Grompper, E. Bartmann, *Liebigs Annalen der Chemie* **1980**, 2, 229 – 240.
- [20] a) G. M. Sheldrick, *SHELXS-97*, Universität Göttingen, **1997**.
b) G. M. Sheldrick, *SHELXL-97*, Universität Göttingen, **1997**.