

Anionische Übergangsmetallkomplexe mit terminalen Carbid-, Nitrid- und Phosphidliganden als Synthesebausteine für niederkoordinierte Phosphorverbindungen**

Christopher C. Cummins*

Stichwörter:

Carbide · Mehrfachbindungen · Niederkoordinierte Verbindungen · Nitride · Phosphide

Professor Richard R. Schrock gewidmet

Anionische Komplexe mit terminalen einatomigen Nitrid-, Phosphid- und Carbidliganden sind ausgezeichnete Ausgangsmaterialien für die Synthese von Liganden mit niederkoordinierten Phosphorzentren in der schützenden Koordinationssphäre eines Metallkomplexes. Salzeliminierungsreaktionen mit Chlorphosphanen führen zu Phosphaisocyanid-, Iminophosphinimid- und Diorganophosphanylphosphiniden-Komplexen, in denen die ungewöhnlichen Phosphorliganden durch Koordination stabilisiert sind. Röntgenstrukturanalysen und Dichtefunktionalrechnungen erhellen die Bindungsverhältnisse in diesen Verbindungen.

1. Einführung

Bislang hat sich die Chemie von Mehrfachbindungen zwischen Metallzentren und einatomigen Liganden im Wesentlichen auf terminale Oxo- und Nitridgruppen konzentriert.^[1] Kürzlich konnte diese Verbindungsklasse um terminale Carbid-^[2–8] und Phosphidgruppen^[9–18] (alternativ Carbido, Phosphido) ergänzt werden. Unabhängig voneinander haben Schrock und Scheer^[9,14] überdies Komplexe mit terminalen Arsenidliganden erhalten. Als ungewöhnlichstes Beispiel für eine Dreifachbindung zwischen einem Komplexfragment mit dreiwertigem Metallzentrum der sechsten Gruppe und einem schweren Element aus Gruppe 15 als einatomigem Ligand präsentierten Scheer et al.^[19] unlängst den bemerkenswerten Wolfram-Antimon-Komplex $[(N_3N)W\equiv Sb] (N_3N = N(CH_2CH_2NSiMe_3)_3)$.

Hier wird gezeigt, dass terminale einatomige Substituenten interessant für die Synthese ungewöhnlicher Liganden in

der schützenden Koordinationssphäre eines Metallkomplexes sind. Dabei haben wir uns bislang auf den Aufbau von gebundenen Liganden konzentriert, die Mehrfachbindungen zu nieder-

koordinierten Phosphorzentren enthalten.^[20] Die Ergebnisse dieser Forschung illustrieren die unzähligen Vorteile, die eine Kombination von Übergangsmetall- und Hauptgruppenchemie bietet.

In der vorliegenden Arbeit beschränken wir uns zudem auf einfach negativ geladene Komplexe mit terminalen Carbid-, Nitrid- und Phosphidliganden. Die Ladung wird typischerweise von einem einzigen Alkalimetallion ausgeglichen, das mit dem Komplex entweder in Form eines engen Ionenpaardimers verbunden ist oder, durch einen Kryptanten oder ein geeignetes Paar von Kronenethermakrocyclen gebunden, vom Komplex separiert vorliegt. Durch einfache Salzeliminierungsreaktionen lassen sich an die Metall-Ligand-Mehrfachbindungen all dieser Verbindungen weitere Einheiten anknüpfen.

2. Terminale Carbidliganden: Methingruppentransfer und Phosphaisocyanidkomplexe^[5]

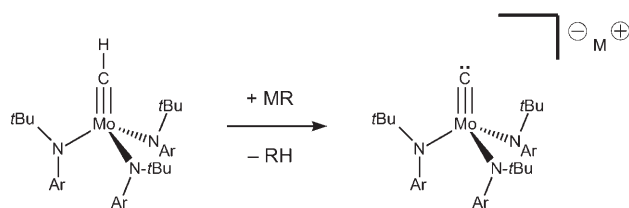
Auf dem Gebiet der reinen Kohlenstoffliganden^[2] und auch bei Molybdänalkylidinkomplexen für die Alkinmetathese^[21,22] nimmt die terminale Carbideinheit eine Sonderstellung ein. Der erste Komplex mit einem einzelnen Übergangsmetallgebundenen Kohlenstoffzentrum wurde durch Desoxygenierung von gebundenem Kohlenmonoxid erzeugt.^[3] Der neutrale Carbonylkomplex $[(OC)Mo(NtBuAr)_3]$

[*] Prof. Dr. C. C. Cummins
Department of Chemistry
Massachusetts Institute of Technology
77 Massachusetts Avenue, Cambridge, MA 02139-4307 (USA)
Fax: (+1) 617-258-5700
E-mail: ccummins@mit.edu

[**] Diese Arbeit wurde von der United States National Science Foundation (CHE-0316823) unterstützt.

wurde dabei nach einer Einelektronenreduktion zu $[\text{tBuC}(\text{O})\text{C}(\text{Mo}(\text{NtBuAr})_3)]$ pivaloyliert, das anschließend durch eine reduzierende C-O-Bindungsspaltung den gewünschten anionischen Komplex $[\text{CMo}(\text{NtBuAr})_3]^-$ mit terminalem Carbidligand ergab. Das Kaliumsalz des Anions wurde sowohl als enges Ionenpaar als auch in Form diskreter Ionen erhalten (wenn das Kaliumion als Kronenetherkomplex $[\text{K}(\text{Benzo}-[15]\text{Krone-5})_2]^+$ vorlag).

Zur Reinigung wurde das $[\text{CMo}(\text{NtBuAr})_3]^-$ -Ion in hohen Ausbeuten zum Methylidin $[\text{HCMo}(\text{NtBuAr})_3]$ protoniert. Nach der Umkristallisation des Methylidinkomplexes führte die Deprotonierung mit Benzylkalium^[23] glatt zu den reinen Kaliumsalzen (Schema 1).



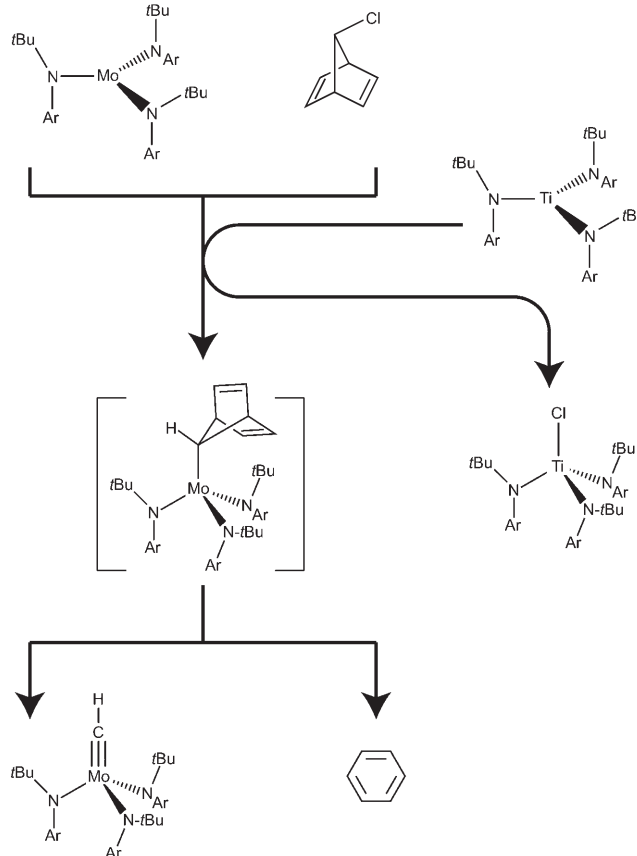
Schema 1. Die Deprotonierung von Methylidin $[\text{HCMo}(\text{NtBuAr})_3]$ liefert reines $[\text{CMo}(\text{NtBuAr})_3]^-$; z. B. $\text{MR} = \text{KCH}_2\text{Ph}$.

Von Bedeutung für die Verwendung von $[\text{Mo}(\text{NtBuAr})_3]$ und davon abgeleiteten Alkyldinkomplexen als Vorstufen für Alkinmetathese-Katalysatoren^[21,22] ist ihre Reaktivität gegenüber Dichlormethan: Durch Umsetzung von $[\text{Mo}(\text{NtBuAr})_3]$ mit Dichlormethan entsteht eine Mischung, in der das Methylidin $[\text{HCMo}(\text{NtBuAr})_3]$ als eine Komponente nachgewiesen wurde.^[24]

Da das Carbidkohlenstoffatom von $[\text{CMo}(\text{NtBuAr})_3]^-$ auf Kohlenmonoxid zurückgeht, gelang eine ^{13}C -Markierung an dieser Position, ohne dass die Synthese verändert werden musste. Die NMR-spektroskopischen Eigenschaften von Komplexen mit terminalen Carbidliganden sind besonders interessant: Für das Carbidkohlenstoffzentrum in $[\text{CMo}(\text{NtBuAr})_3]^-$ erhält man ein Signal bei $\delta = 501$ ppm, während die konjugierte Säure $[\text{H}^{13}\text{CMo}(\text{NtBuAr})_3]$ ein Signal bei $\delta = 282$ ppm zeigt. Der Grund für die extreme ^{13}C -NMR-Tiefeldverschiebung in $[\text{CMo}(\text{NtBuAr})_3]^-$ wurde durch Festkörper- ^{13}C -NMR-Spektroskopie und Dichtefunktionalrechnungen untersucht, die eine ungewöhnlich große Anisotropie

der chemischen Abschirmung ($\text{CSA} = 806$ ppm) für die Metall-Kohlenstoff-Mehrfachbindung in diesem System ergaben.^[4]

Eine neuere Eintopfsynthese wandelt $[\text{Mo}(\text{NtBuAr})_3]$ in hohen Ausbeuten in das entsprechende Methylidin um (Schema 2).^[5] Bei diesem Methin(CH)-Transfer dient 7-



Schema 2. Synthese des Methylidins $[\text{HCMo}(\text{NtBuAr})_3]$ als Ausgangsverbindung für Phosphaisocyanid-Komplexe.

Chlornorbornadien^[25–27] als Methinquelle, der dreifach koordinierte Titan(III)-Komplex $[\text{Ti}(\text{NtBuAr})_3]$ bewirkt als spezifisches Reagens die Chlorabstraktion. $[\text{Ti}(\text{NtBuAr})_3]$ eignet sich gut für die Einelektronenreduktion von Metalloxogruppen,^[28,29] Carbonylgruppen,^[30] Metall-Halogen-Bindungen^[31] und Kohlenstoff-Halogen-Bindungen.^[30] Handelt es sich bei den beiden zuletzt genannten Substrattypen um Chlorverbindungen, so erhält man hochkristallines orangefarbenes $[\text{CITi}(\text{NtBuAr})_3]$, das vergleichsweise einfach zurückgewonnen und mit Natriumamalgam wieder zu $[\text{Ti}(\text{NtBuAr})_3]$ reduziert werden kann. Bei der Synthese des Methylidins $[\text{HCMo}(\text{NtBuAr})_3]$ reagieren 7-Chlornorbornadien und eine Lösung von $[\text{Mo}(\text{NtBuAr})_3]$ zunächst nicht. Erst auf Zugabe von $[\text{Ti}(\text{NtBuAr})_3]$ wird das Chloratom abgespalten, wobei $[\text{CITi}(\text{NtBuAr})_3]$ sowie (vermutlich) das 7-Norbornadienylradikal entstehen. Das selektive Abfangen dieses Radikals mit nachfolgender Abspaltung von Benzol aus einem Molybdän(IV)-7-norbornadienyl-Intermediat könnte den glatten CH-Transfer erklären. Der bemerkenswerte Erfolg dieser



Christopher C. Cummins („Kit“) promoviert 1993 unter Anleitung von Prof. Richard R. Schrock am Massachusetts Institute of Technology (MIT) über anorganische und metallorganische Synthesen. Anschließend war er dort als Assistant Professor tätig, bis er 1996 zum Professor ernannt wurde. Er erhielt den ACS Pure Chemistry Award, den Alan T. Waterman Award der NSF und einen Alexander von Humboldt-Forschungspreis. Zu seinen Forschungsinteressen zählen anorganische Synthesen, die Aktivierung kleiner Moleküle und die Stabilisierung ungewöhnlicher Liganden.

ungewöhnlichen Eintopf-CH-Übertragung beruht auf den orthogonalen Eigenschaften der dreifach koordinierten Molybdän- und Titan Komplexe. Während Molybdän vorzugsweise Bindungen zu Kohlenstoff bildet und damit als Radikalfalle für organische Verbindungen dient, lagert Titan bevorzugt elektronegative Halogen- oder Sauerstoffatome an. Die relative Leichtigkeit, mit der $[\text{Ti}(\text{NtBuAr})_3]$ reduzierbare Substrate mit koordinationsfähigen freien Elektronenpaare angreift (z. B. $\text{R}-\text{Cl}$ oder $\text{R}_2\text{C}=\text{O}$), mag dadurch bedingt sein, dass der d^1 -Titan Komplex mit zwei niedrig liegenden leeren d -Orbitalen eine höhere Lewis-Säurestärke aufweist als das High-spin- d^3 -Molybdänsystem.

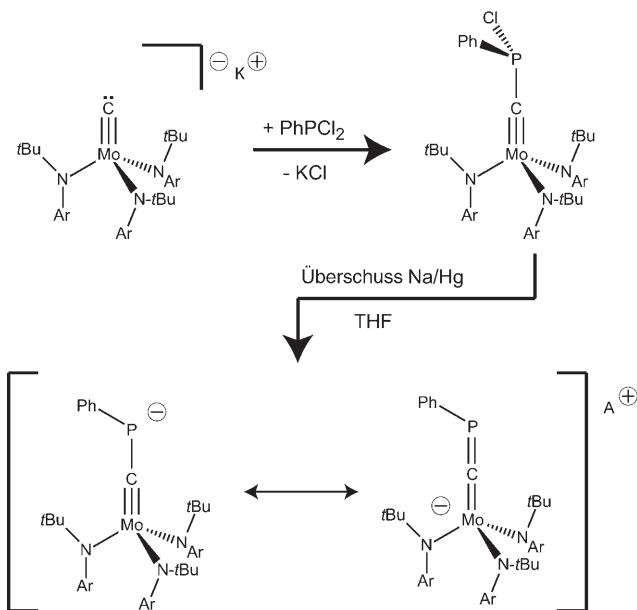
Die nucleophilen Eigenschaften des terminalen Carbids $[\text{CMo}(\text{NtBuAr})_3]^-$ werden naturgemäß durch die negative Ladung verstärkt. Doch auch die Charakterisierung von ungeladenen Rutheniumkomplexen mit terminalen Carbidgebindungen verdient Erwähnung.^[7] Die Synthesemethoden für derartige Komplexe nutzen wiederum die Metathesereaktivität von Metall-Kohlenstoff-Doppelbindungen und -Dreifachbindungen: Mit *trans*-2,3-Dicarbomethoxymethylencyclopropan ergeben die Grubbs-Rutheniumbenzyliden-Katalysatoren in 54 % Ausbeute $[\text{CRuCl}_2\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\}_2]$, das in Form luftstabiler gelber Kristalle anfällt.^[7] Signale bei $\delta = 471.5$ ppm für die Carbidgebindungsatome in den ^{13}C -NMR-Spektren erinnern an die starke Tieffeldverschiebung bei $[\text{C}^\bullet\text{Mo}(\text{NtBuAr})_3]^-$ sowie an die Verschiebung des anionischen Wolframkomplexes $\text{Li}[\text{CWTp}'(\text{CO})_2]$ ($\text{Tp}' = \text{Hydridotris}(3,5\text{-dimethylpyrazolyl})\text{borat}$) mit terminalem Carbidgebindungsatomen ($\delta = 556$ ppm), der in situ erzeugt und nachgewiesen wurde.^[6]

Ein interessantes Einsatzgebiet für terminale Carbide ist die rationale Synthese von neuen kohlenstoffhaltigen Liganden oder Carbidgebindungs Komplexen. Das neutrale Rutheniumcarbid erwies sich als vielversprechender σ -Donorligand, und es ließ sich zeigen, dass es an $\{\text{Mo}(\text{CO})_5\}$ - und $\{\text{PdCl}_2(\text{SMe}_2)\}$ -Fragmente koordiniert.^[8]

Die Umsetzungen der Elektrophile SiMe_3Cl , $\text{PhC}(\text{O})\text{Br}$, I_2 , $\text{RC}(\text{O})\text{Ph}$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Ph}$) und CH_3I mit dem anionischen Wolframcarbidkomplex $\text{Li}[\text{CWTp}'(\text{CO})_2]$ lieferten funktionalisierte Carbene.^[6] Da hierbei WC-X-Bindungen ($\text{X} = \text{Si}, \text{C}, \text{I}$) gebildet werden, eignet sich das Carbidgebindungs-Intermediat für den Aufbau verschiedenartiger Carbinliganden durch Umwandlung der mehrfach gebundenen WC-Einheit.

Das terminale Carbidgebindungs $[\text{CMo}(\text{NtBuAr})_3]^-$ ist ähnlich reaktiv gegenüber Elektrophilen: Vielleicht am interessantesten ist sein Auftreten als Intermediat beim Aufbau des koordinierten Phosphaisocyanidliganden PhPC im anionischen Komplex $[(\text{PhPC})\text{Mo}(\text{NtBuAr})_3]^-$ (Schema 3), der in Form seines Ionenpaardimers mit $[\text{Na}(\text{Et}_2\text{O})(\text{thf})]^+$ strukturell charakterisiert wurde (Abbildung 1).^[5]

Die Bezeichnung Phosphaisocyanid ist synonym mit „Isophosphalkin“, und es sollte herausgehoben werden, dass Verbindungen der allgemeinen Formel $\text{R}-\text{PC}$ bislang nicht verfügbar waren.^[32] Zwar kann $[(\text{PhPC})\text{Mo}(\text{NtBuAr})_3]^-$ als erster Komplex mit einem terminalen Phosphaisocyanidliganden angesehen werden, doch weist der sehr kurze Molybdän-Kohlenstoff-Abstand ($1.759(7)$ Å) darauf hin, dass die Verbindung auch als substituierter Alkyldinkomplex betrachtet werden kann. Daher stellt sich die Frage: Wie gut be-



Schema 3. Synthese eines Phosphaisocyanid-Komplexes aus dem Carbidgebindungs-Anion $[\text{CMo}(\text{NtBuAr})_3]^-$.

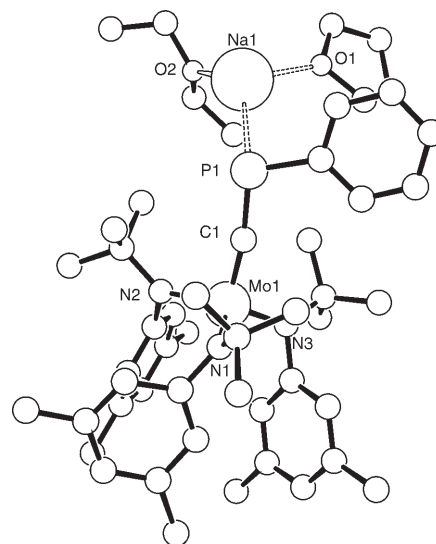


Abbildung 1. Struktur von $[\text{Na}(\text{Et}_2\text{O})(\text{thf})]^+[(\text{PhPC})\text{Mo}(\text{NtBuAr})_3]^-$ im Kristall. Abgebildet ist die Hälfte des zentrosymmetrischen Dimers.

schreiben die Resonanzformen $[\text{Mo}=\text{C}-\text{P}-\text{Ph}]^- \leftrightarrow [\text{Mo}-\text{C}=\text{P}-\text{Ph}]^-$ die Bindungsverhältnisse in diesem anionischen System? Zum Vergleich sei der paramagnetische Carbonylkomplex $[(\text{OC})\text{Mo}(\text{NtBuAr})_3]$ ($S = 1/2$) angeführt, der im neutralen Zustand eine CO-Streckschwingungsbande bei nur 1840 cm^{-1} aufweist,^[3] die sich bei der Reduktion zu $\text{Na}^+[(\text{OC})\text{Mo}(\text{NtBuAr})_3]^-$ sogar zu noch niedrigeren Wellenzahlen (1617 cm^{-1}) verschiebt.^[33] Das Rückbindungsvermögen ist für das anionische Fragment $[\text{Mo}(\text{NtBuAr})_3]^-$, in dem formal ein Molybdän(II)-Zentrum vorliegt, deutlich größer als für das neutrale $[\text{Mo}(\text{NtBuAr})_3]$. Der neutrale Carbonylkomplex $[(\text{OC})\text{Mo}(\text{NtBuAr})_3]$ wurde nicht strukturell charakterisiert, der ähnliche Isocyanidkomplex

$[(t\text{BuNC})\text{Mo}(\text{N}t\text{BuAr})_3]$ hingegen schon.^[34] Hier beträgt der Mo-C-Abstand 1.936(6) Å und der C-N-Abstand 1.184(8) Å.

Der obigen Diskussion zufolge wird ein neutraler Komplex der Formel $[(\text{RPC})\text{Mo}(\text{N}t\text{BuAr})_3]$ beträchtlich größeren Phosphaisocyanid- und geringeren Alkylidin-Charakter haben als das $[(\text{PhPC})\text{Mo}(\text{N}t\text{BuAr})_3]^-$ -Ion.^[5]

3. Phosphorsubstituierte organische Azidkomplexe: Iminophosphinimide

Bislang sind nur wenige Verbindungen bekannt, in denen ein organisches Azid (RN_3) terminal an ein Übergangsmetallzentrum bindet. Zu den strukturell charakterisierten Verbindungen zählen $[\text{Cp}_2\text{TaMe}(\text{N}_3\text{Ph})]$,^[35] $[\text{Cp}_2\text{TaMe}(\text{N}_3\text{-4-C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2)]$,^[36] $[(\text{MesN}_3)\text{V}(\text{I})(\text{NR}^{\text{Ar}})_2]$ ^[37] ($\text{R} = \text{C}(\text{CD}_3)_2\text{CH}_3$ und $\text{Ar}^{\text{F}} = 2,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{FMe}$), $[(\mu\text{-calix[4]}-(\text{O})_4)\text{W}(\text{N}_3\text{Ph})_2]$.^[38] Der Vanadium- und der Wolframkomplex enthalten d^2 -Fragmente mit frühen Übergangsmetallen. Bei der Beschreibung des Tantal-systems wiesen die Autoren darauf hin, dass derartige Komplexe als Intermediate auf dem Weg zu Organoimidokomplexen anzusehen sind;^[39] diese Umwandlung wird durch die Abspaltung des stabilen Distickstoffmoleküls begünstigt.^[40] Entsprechend reagieren die strukturell charakterisierten Vanadium- und Tantalverbindungen unter milden Bedingungen zu den Imidokomplexen. Der Wolframphenylazidkomplex wurde ausgehend von $[(\mu\text{-calix[4]}-(\text{O})_4)\text{W}(\eta^2\text{-C}_6\text{H}_{10})]$ als Synthons für das d^2 -Fragment durch Abspaltung von Cyclohexen erhalten. Auch ein strukturell charakterisierter Komplex mit einem terminalen Organoazid an einem d^{10} -Metallfragment ist bekannt. Besonders sollte auf $[\text{HB}[3,5\text{-(CF}_3)_2\text{Pz}]_3\text{Cu}(\text{N}_3\text{-1-Ad})]$ hingewiesen werden, in dessen 1-Adamantylazid-Liganden die Bindungslängen gegenüber freiem 1-Adamantylazid nur wenig verändert sind.^[41] Dies widerspricht den Beobachtungen für Organoazideinheiten an d^2 -Metallkomplexfragmenten, deren Bindungsverhältnisse an Imido-Liganden erinnern: Die M-N-Bindung entspricht einer Mehrfachbindung, der M-N-N-Winkel beträgt nahezu 180° , und die MN-N-Bindung ist signifikant aufgeweitet. Effektiv verläuft die terminale Komplexierung eines organischen Azids durch ein d^2 -Komplexfragment eines frühen Übergangsmetalls über eine Zweielektronenreduktion des organischen Azids zu einer „Diazidimidido“-Form $[\text{N}=\text{N}=\text{N-R}]^{2-}$.

Die Substitution des zentralen Stickstoffatoms in einem organischen Azid durch ein Phosphoratom könnte in Kombination mit der Koordination an ein d^2 -Metallkomplexfragment zu einer analogen „Iminophosphinimido“-Einheit $[\text{N}=\text{P}=\text{N-R}]^{2-}$ führen. In der Cambridge Structural Database sind Komplexe mit einer solchen N-P-N-Sequenz aus jeweils zweifach koordinierten Atomen als Ligand nicht beschrieben, sie sind jedoch reizvolle Synthesziele, da bei ihrer Umwandlung in Organoimidokomplexe das interessante Molekül PN abgespalten werden sollte.^[42]

Der anionische Niobnitridkomplex $[\text{NNb}(\text{N}t\text{BuAr})_3]^-$ (Schema 4), der in Form seines Natriumsalzes durch reduktive Decarbonylierung des neutralen Niob(iv)-isocyanats $[(\text{OCN})\text{Nb}(\text{N}t\text{BuAr})_3]$ zugänglich ist,^[43] wurde als Ausgangsverbindung für die Synthese eines Iminophosphinimid-Komplexes gewählt.

(Anionische Niob(v)-nitridkomplexe sind auch durch Spaltung von Distickstoff zugänglich.^[44–47]) Durch Umsetzung von dimerem $[\text{NNb}(\text{N}t\text{BuAr})_3]^-$ mit PCl_3 erhält man die erste P-N-Bindung des neuen Konstrukts: Die Dichlorphosphinimidoverbindung $[(\text{Cl}_2\text{PN})\text{Nb}(\text{N}t\text{BuAr})_3]$ entsteht in 86 % Ausbeute als blassgelber Feststoff (^{31}P -NMR: $\delta = 158$ ppm).^[48] Zwei weitere Syntheseschritte führten in guter Gesamtausbeute zur Iminophosphinimid-Vorstufe $[(t\text{BuHN})\text{P}(\text{Cl})\text{NNb}(\text{N}t\text{BuAr})_3]$, deren Dehydrohalogenierung mit $\text{Li}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ im abschließenden Schritt den gewünschten *tert*-Butyliminophosphinimid-Komplex $[(t\text{BuN}=\text{PN})\text{Nb}(\text{N}t\text{BuAr})_3]$ als hellgelben mikrokristallinen Feststoff lieferte (66 % Ausbeute an isoliertem Produkt). Einen Hinweis auf das Vorliegen von zweifach koordinierten Phosphorzentren gab ein Triplett im ^{31}P -NMR-Spektrum bei $\delta = 318$ ppm ($J_{^{14}\text{N},^{31}\text{P}} = 61$ Hz).

Von $[(t\text{BuN}=\text{PN})\text{Nb}(\text{N}t\text{BuAr})_3]$ wurden keine zur Röntgenstrukturanalyse geeigneten Kristalle erhalten, möglicherweise auch deswegen nicht, weil die Verbindung sich binnen 24 h bei 23°C durch [2+2]-Kopf-Schwanz-Addition der P=N-Komponente in ein orangefarbenes Dimer umwandelt (Abbildung 2, ^{31}P -NMR: $\delta = 240$ ppm). Das inversionssymmetrische Dimer weist einen planaren P_2N_2 -Ring und ein pyramidal umgebenes Phosphoratom auf.

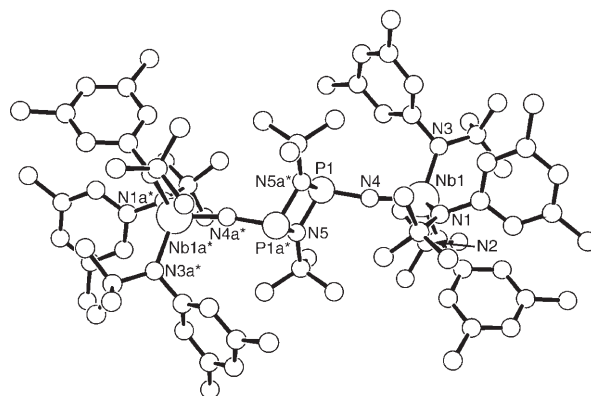
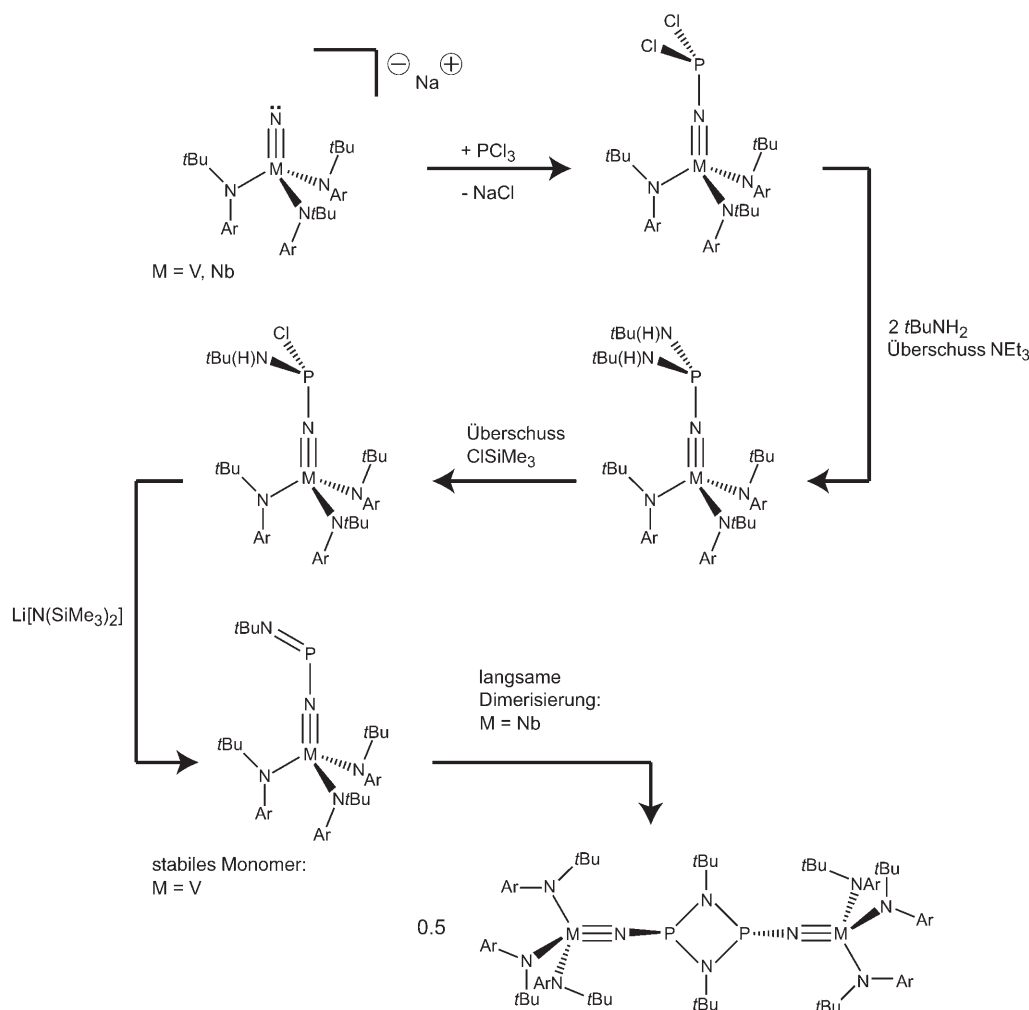


Abbildung 2. Struktur des Dimers von $[(t\text{BuN}=\text{PN})\text{Nb}(\text{N}t\text{BuAr})_3]$ im Kristall.

Einem Präzedenzfall für die erwähnte [2+2]-Kopf-Schwanz-Dimerisierung begegnet man in der langsamen Dimerisierung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-P}=\text{NSiMe}_3$ bei 25°C : Kristalle des Dimers scheiden sich aus dem flüssigen Monomer ab. Die sehr ähnliche Verbindung $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-P}=\text{N}t\text{Bu}$ dimerisiert hingegen nicht.^[49] (Ein Aufsatz fasst die umfangreiche Chemie der Iminophosphane zusammen.^[50]) Die Verbindungen $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-P}=\text{NR}$ zeigen ähnliche ^{31}P -NMR-spektroskopische Verschiebungen ($\delta = 330$ ppm, $\text{R} = t\text{Bu}$;^[51] $\delta = 325$ ppm, $\text{R} = \text{SiMe}_3$ ^[52]) wie der monomere Iminophosphinimid-Komplex $[(t\text{BuN}=\text{PN})\text{Nb}(\text{N}t\text{BuAr})_3]$. Das unterschiedliche Dimerisierungsverhalten von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-P}=\text{NR}$ wurde dadurch erklärt, dass der *t*Bu-Substituent eine ausgeprägtere sterische Abschirmung bedingt als der SiMe_3 -Substituent.^[49] Entsprechend könnte die P=N-Gruppe in einem analogen Vanadium-



Schema 4. Niob(v)- und Vanadium(v)-Iminophosphinimid-Komplexes zeigen unterschiedliche Dimerisierungstendenzen.

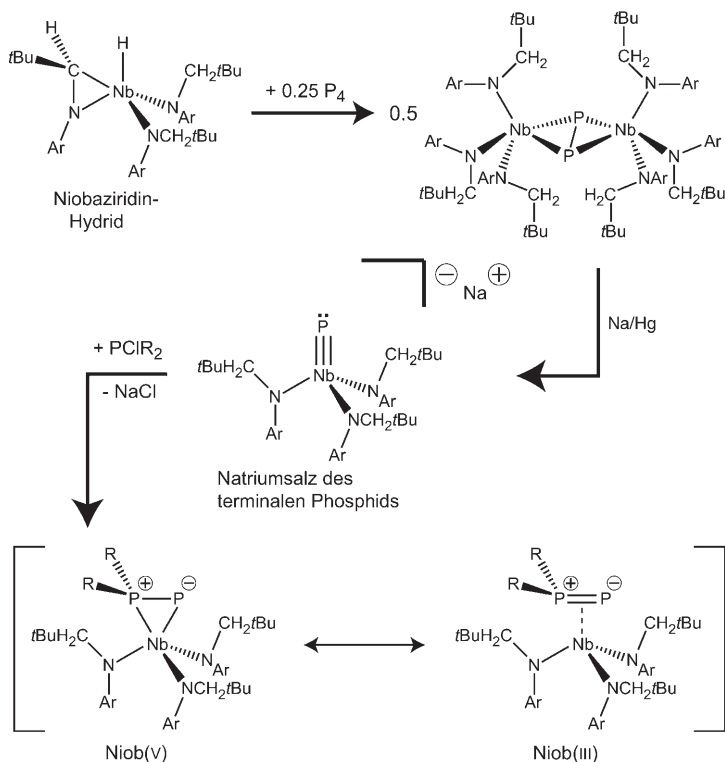
iminophosphinimid-Komplex besser abgeschirmt sein als im beschriebenen Niobkomplex, wenn man voraussetzt, dass der $tBuN=PN$ -Ligand durch den geringeren Abstand zum kleineren Vanadiumzentrum tiefer in die schützende Tasche der trigonalen $[M(NtBuAr)_3]$ -Einheit hinein gezogen wird. In den hier betrachteten vierfach koordinierten Komplexen sind V-N-Bindungen zu Imidostickstoffzentren typischerweise um 0.10–0.15 Å kürzer als Nb-N-Bindungen.

Nach demselben Syntheseprotokoll wie die Niobverbindung^[48] wurde der Vanadiumiminophosphinimid-Komplex $[(tBuN=PN)V(NtBuAr)_3]$ in Form roter Kristalle erhalten. Ein ^{31}P -NMR-Signal bei $\delta = 341$ ppm wies auf das Vorliegen eines Monomers hin. Dichtefunktionalrechnungen an einer Vanadiumiminophosphinimid-Modellverbindung ergaben eine ^{31}P -NMR-Verschiebung, die der experimentell ermittelten sehr ähnlich ist.^[48] Eine Kristallstrukturbestimmung an $[(tBuN=PN)V(NtBuAr)_3]$ war wegen der Fehlordnung der *tert*-Butylgruppen problematisch, die Beständigkeit der Verbindung beim Erwärmen (60°C, Hexan, 18 h) stimmt jedoch optimistisch, dass die Eigenschaften derartiger Komplexe in weiteren Untersuchungen aufgeklärt werden können.

4. Diorganophosphanylphosphinidene: Phosphinidene mit einem PR_2 -Substituenten

Erst nach einer langen Suche gelang die Isolierung von Phosphiniden-Komplexen.^[53,54] Diese Verbindungen trugen meist Mes^* (2,4,6- $tBu_3C_6H_2$),^[55–59] 2,6-Dimesitylphenyl,^[60] Cyclohexyl,^[61] Phenyl^[62] und Trimethylsilyl^[63] als Substituenten an der Phosphiniden-Einheit. Mit der Verfügbarkeit eines terminalen Phosphids wie $[PNb(NNpAr)_3]^-$ (Np = Neopentyl) wurde durch Substitutionen auch die Synthese von ausgefalleneren Phosphinidenen möglich. Ein anionischer Komplex mit terminalem Phosphidliganden und einem Metallzentrum der fünften Gruppe sollte schon deswegen erhältlich sein, weil Substituentenaustauschreaktionen an der Phosphiniden-Einheit über Ph-P-Bindungsspaltungen mit Lithiummetall in THF bekannt waren.^[63]

Der Niobaziridinhydrid-Komplex $[HNb(\eta^2-tBuHC=NAr)(NNpAr)_2]$ (Schema 5) wurde als Synthon für das dreifach koordinierte^[64] $[Nb(NNpAr)_3]$ -Fragment entwickelt.^[65] Dieser Niobaziridinhydrid-Komplex lieferte unter Aktivierung von weißem Phosphor (P_4) quantitativ den dunkelgrünen Komplex $[(\mu_2:\eta^2,\eta^2-P_2)\{Nb(NNpAr)_3\}_2]$ mit einem ver-



Schema 5. Vielseitige Spaltung und Bildung von P-P-Bindungen am $\{\text{Nb}(\text{NNpAr})_3\}$ -Fragment.

brückenden P_2 -Liganden.^[65] Eine Strukturanalyse des P_2 -verbrückten Diniobkomplexes ergab eine Schmetterlingsanordnung der Nb- und P-Atome mit einem Nb-P-P-Nb-Diederwinkel von $135.61(5)^\circ$. Der kurze P-P-Abstand (2.160 \AA) deutet auf einen gewissen Mehrfachbindungsanteil hin (P-P-Einfachbindung in P_4 : 2.21 \AA).^[66] Eine vergleichbare Reaktion führte ausgehend von P_4 zu dem P_2 -verbrückten Komplex $[(\mu_2:\eta^2, \eta^2\text{-P}_2)\{\text{CpCr}(\text{CO})_2\}_2]$,^[67] noch ähnlicher ist aber die Bildung von $[(\mu_2:\eta^2, \eta^2\text{-P}_2)\{\text{Cp}^*\text{Re}(\text{CO})_2\}_2]$ da im P_2 -verbrückten System dieses Produkts keine Metall-Metall-Bindungsanteile vorliegen.^[68]

Der P_2 -Komplex $[(\mu_2:\eta^2, \eta^2\text{-P}_2)\{\text{Nb}(\text{NNpAr})_3\}_2]$ kann mit Natriumamalgam in THF reduktiv gespalten werden. Dabei fällt das gewünschte terminale Phosphid $[\text{PNb}(\text{NNpAr})_3]^-$ als $[\text{Na}(\text{OEt}_2)]^+$ -Salz in Form gelboranger Blöcke an (65 % Ausbeute).^[17] Wir weisen darauf hin, dass der beschriebene P_2 -verbrückte Komplex zum bekannten (d^2 - d^2 -Diniob)-Distickstoff-Komplex $[(\mu:\eta^1, \eta^1\text{-N}_2)\{\text{Nb}(\text{NCy}_2)_3\}_2]$ ^[69] analog ist, in dem der Distickstoffligand die beiden Niobatome im typischen linearen End-on-Koordinationsmodus verbrückt. Der ähnliche (d^3 - d^3 -Dimolybdän)-Distickstoff-Komplex $[(\mu:\eta^1, \eta^1\text{-N}_2)\{\text{Mo}(\text{NtBuAr})_3\}_2]$ bildet leicht durch homolytische N-N-Bindungsspaltung den Molybdän(vi)-Komplex $[\text{NMo}(\text{NtBuAr})_3]$ mit terminalem Nitridliganden.^[70] Die reduktive Spaltung des P_2 -Komplexes $[(\mu_2:\eta^2, \eta^2\text{-P}_2)\{\text{Nb}(\text{NNpAr})_3\}_2]$ bei Zugabe von zwei Elektronen kann als Umwandlung eines d^2 - d^2 -Systems in ein d^3 - d^3 -System angesehen werden, das zur vollständigen Sechselektronenreduktion des Diphosphormoleküls befähigt ist. Eine weitere Analogie ist diese: Der

Distickstoff-verbrückte Heterozweikernkomplex $[(\text{Ar}(\text{PrN})_3\text{Nb})(\mu\text{-N}_2)\{\text{Mo}(\text{NtBuAr})_3\}]$ ist formal ein d^2 - d^3 -System. Bei seiner reduktiven Spaltung mit KC_8 ^[71] in THF entsteht eine 1:1-Mischung aus dem neutralem Nitridokomplex $[\text{NMo}(\text{NtBuAr})_3]$ und dem Kaliumsalz des Nitrid-Anions $[\text{NNb}(\text{NtBuAr})_3]^-$,^[44] die sich wegen ihrer unterschiedlichen Ladung trennen und in reiner Form isolieren lassen.

Das terminale Phosphid $[\text{PNb}(\text{NNpAr})_3]^-$ wurde als $[\text{Na}([12]\text{Krone-4})_2]^+$ -Salz strukturell charakterisiert, in dem das einfach koordinierte Phosphorzentrum nicht zusätzlich durch das Alkalimetallgegenion in seiner Nähe stabilisiert war.^[17] Besonders interessant ist die kurze Nb-P-Bindung – $2.186(2) \text{ \AA}$, der kleinste bislang bekannte Abstand zwischen diesen Elementen – die eine Niob-Phosphor-Dreifachbindung im Anion $[\text{PNb}(\text{NNpAr})_3]^-$ nahelegt (die Summe der Nb- und P-Radien in Dreifachbindungen beträgt 2.10 \AA).^[72] Diese Beschreibung stützt auch ein stark tieffeldverschobenes Signal im ^{31}P -NMR-Spektrum einer THF-Lösung von $[\text{PNb}(\text{NNpAr})_3]^-$ ($\delta = 1020 \text{ ppm}$), das für eine terminale Phosphidgruppe charakteristisch ist.^[13] Der elektronische Grund für die große Tieffeldverschiebung von ^{13}C , ^{15}N und ^{31}P der terminalen Carbide,^[4] Nitride,^[73] bzw. Phosphidliganden^[13] ist das Mischen hochliegender gefüllter Molekülorbitale mit σ -Symmetrie (A_1 in der Punktgruppe C_{3v}) mit einem niedrigliegenden virtuellen π^* -Molekülorbital (E in der Punktgruppe C_{3v} , zweifach entartet) im Magnetfeld.^[13] Festkörper-NMR-Spektroskopie

studien derartiger achsensymmetrischer Systeme ermöglichen Aussagen über die Hauptkomponenten $\delta_{11} = \delta_{22}$ des Abschirmungstensors unabhängig vom δ_{33} -Term.^[4,13,73] Dies ist wünschenswert, da der δ_{33} -Term keine Informationen zur erwähnten Orbitalwechselwirkung liefert.

Abbildung 3 zeigt eine Elektronendichte-Isofläche der Niob-Phosphor-Dreifachbindung für das Modell-Anion $[\text{PNb}(\text{NH}_2)_3]^-$, die durch Dichtefunktionalrechnungen erhalten wurde. Die hohe Elektronendichte zwischen dem

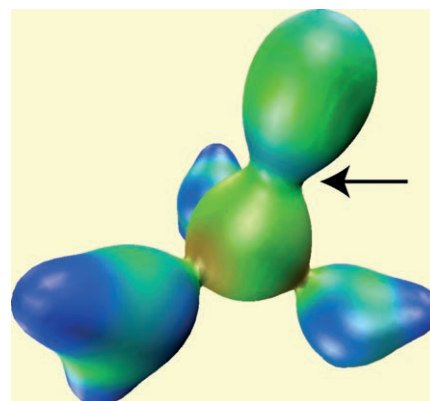


Abbildung 3. Die berechnete Elektronendichte-Isofläche für das Anion $[\text{PNb}(\text{NH}_2)_3]^-$ zeigt die Nb-P-Dreifachbindung (siehe Pfeil). Die Farb-abstufung gibt die Werte der Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF) wieder: Blau entspricht einem hohen, Rot einem niedrigen ELF-Wert.

Niob- und dem Phosphorkern (siehe Pfeil) ist als Hinweis auf eine stark kovalente Nb-P-Dreifachbindung zu werten.

Nicht als Liganden gebundene 1,1-Diorganophosphanylphosphinidene (PPR₂) können als Isomere von Diphosphenen RP=PR betrachtet werden. Das Stammsystem PPH₂ und sein Isomer HP=PH wurden wiederholt theoretisch untersucht.^[74–77] Das *tert*-Butyl-Derivat *t*Bu₂PP erinnert in Komplexen bezüglich seiner elektronischen Eigenschaften an ein Olefin, und Abfangexperimenten zufolge handelt es sich um eine Singulett-Phosphiniden-Spezies.^[78] Hinsichtlich der Stabilisierung von Singulett-Phosphinidenen wurde der Phosphanylsubstituent als besonders geeignet vorgeschlagen.^[79] Kürzlich wurde der Komplex [(η¹-PP*t*Bu₂){Cp₂Zr(PPhMe₂)}] mit einem terminal gebundenen Phosphanylphosphiniden-Liganden als Produkt der Reaktion von Zirconocendichlorid mit *t*Bu₂P-P(SiMe₃)Li in Gegenwart eines PPhMe₂-Überschusses beschrieben.^[80] Das Reagens *t*Bu₂P-P(SiMe₃)Li fügt sich gut in eine Reihe von Verbindungen der Zusammensetzung *t*Bu₂P-PP(X)*t*Bu₂ (X = Br, Me) ein, die durch „Phosphinophosphiniden-Transfer“ effizient die PP*t*Bu₂-Einheit auf Metallzentren übertragen.^[81–83]

Frühere Synthesen beruhten auf der Übertragung eines intakten [PPR₂]-Fragments auf ein Metallzentrum. Unsere Methode bietet hierzu insofern eine Alternative, als die P-P-Bindung des komplexierten Diorganophosphanylphosphiniden-Liganden durch Umsetzung des terminalen Phosphids [PNb(NNpAr)₃][–] mit dem gewünschten Chlordiorganophosphan CIPR₂ unter Salzeliminierung geknüpft wird (Schema 5).^[17] Durch den Einsatz von Reagentien CIPR₂ mit kleinen oder funktionalisierten Substituenten R tun sich überdies zusätzliche Möglichkeiten auf. Wie in Schema 5 gezeigt ist, lieferte die neue Methode zum Aufbau komplexierter 1,1-Diorganophosphanylphosphinidene ausgehend von einer terminalen Phosphid-Einheit einen Komplex mit dem bislang unbekannten η²-PPPh₂-Liganden. Die η²-Bindung des PPR₂-Liganden an das d²-Fragment {Nb(NNpAr)₃} in diesem Beispiel ergänzt den η¹-Bindungsmodus des bezüglich der Valenzschale isoelektronischen NPR₂-Liganden an das sterisch stärker befrachtete {Nb(N*t*BuAr)₃}-Fragment.^[43]

Abbildung 4 zeigt eine Elektronendichte-Isofläche des Modellsystems [(η¹-PPMe₂)Nb(NH₂)₃], die gemäß den Werten der entsprechenden Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF) gefärbt ist.^[84,85] Zu beachten ist die geringe Elektronendichte zwischen den Ligandatomen und dem elektropositiven Niobzentrum. Der Pfeil weist auf den Mittelpunkt der P-P-Bindung; ein Vergleich mit der Elektronendichte-Isofläche des terminalen Phosphids (Abbildung 3) verdeutlicht, dass die P-P-Mehrfachbindung auf Kosten der Nb-P-Mehrfachbindung entsteht. Die ELF hat sich bei der Aufklärung der Bindungsmuster in interessanten Hauptgruppensystemen bereits bewährt,^[86] und vermutlich treffen ihre Aussagen auch für den komplexierten PPMe₂-Modell-Liganden zu. Mehrfachbindungen zwischen schwereren Hauptgruppenelementen faszinieren gegenwärtig Experimentalchemiker und Theoretiker gleichermaßen.^[87,88] Die hier vorgestellten Methoden können nachhaltig zur Erforschung dieses Gebiets beitragen.

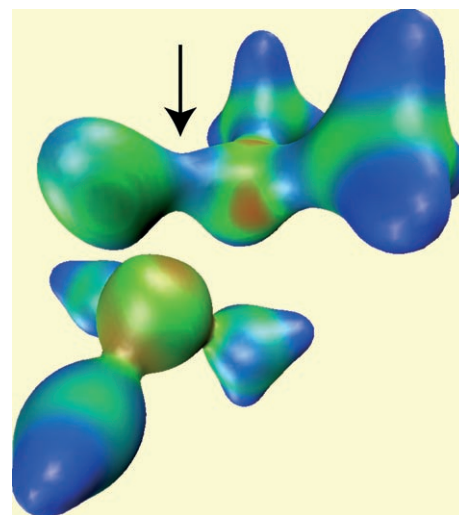


Abbildung 4. Die berechnete Elektronendichte-Isofläche des Modellsystems [(η¹-PPMe₂)Nb(NH₂)₃]: Die P-P-Bindung (siehe Pfeil) und das freie Elektronenpaar am zweifach koordinierten Phosphorzentrum haben eine hohe Elektronendichte (blau, oben links) und sind sich daher eindeutig vom vierfach koordinierten Phosphor (teilweise rot, niedrige ELF-Werte) zu unterscheiden.

5. Zusammenfassung

In diesem Kurzaufsatz wurde gezeigt, dass ansonsten schwer herstellbare Liganden zugänglich sind, wenn man von anionischen Komplexen ausgeht, in denen terminale einatomige Liganden über Mehrfachbindungen mit dem Metallzentrum verknüpft sind. Bei den beschriebenen Verfahren wird der einatomige Ligand an einem Ende in das neue komplexierte Molekül eingebaut. Dieser Methode sind hinsichtlich der Herstellung neuer Liganden, die heute noch undenkbar erscheinen, praktisch keine Grenzen gesetzt.

Eingegangen am 19. September 2005

Online veröffentlicht am 30. Dezember 2005

Übersetzt von Dr. Markus Hölscher, Aachen

- [1] W. A. Nugent, J. M. Mayer, *Metal-Ligand Multiple Bonds: The Chemistry of Transition Metal Complexes Containing Oxo, Nitrido, Imido, Alkylidene, or Alkylidyne Ligands*, Wiley, New York, **1988**.
- [2] M. I. Bruce, P. J. Low in *Advances in Organometallic Chemistry*, Vol. 50, **2004**, S. 179.
- [3] J. C. Peters, A. L. Odom, C. C. Cummins, *Chem. Commun.* **1997**, 1995.
- [4] J. B. Greco, J. C. Peters, T. A. Baker, W. M. Davis, C. C. Cummins, G. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 5003.
- [5] T. Agapie, P. L. Diaconescu, C. C. Cummins, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 2412.
- [6] A. E. Enriquez, P. S. White, J. L. Templeton, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 4992.
- [7] R. G. Carlson, M. A. Gile, J. A. Heppert, M. H. Mason, D. R. Powell, D. Vander Velde, J. M. Vilain, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 1580.
- [8] A. Hejl, T. M. Trnka, M. W. Day, R. H. Grubbs, *Chem. Commun.* **2002**, 2524.

- [9] M. Scheer, J. Müller, M. Haser, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2637; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2492.
- [10] B. P. Johnson, G. Balazs, M. Scheer in *New Aspects In Phosphorus Chemistry IV*, Vol. 232, **2004**, S. 1.
- [11] C. E. Laplaza, W. M. Davis, C. C. Cummins, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2181; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2042.
- [12] N. C. Zanetti, R. R. Schrock, W. M. Davis, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2184; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2044.
- [13] G. Wu, D. Rovnyak, M. J. A. Johnson, N. C. Zanetti, D. G. Musaev, K. Morokuma, R. R. Schrock, R. G. Griffin, C. C. Cummins, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10654.
- [14] N. C. Mösch-Zanetti, R. R. Schrock, W. M. Davis, K. Wanninger, S. W. Seidel, M. B. Odonoghue, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11037.
- [15] F. H. Stephens, J. S. Figueroa, P. L. Diaconescu, C. C. Cummins, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9264.
- [16] M. J. A. Johnson, P. M. Lee, A. L. Odom, W. M. Davis, C. C. Cummins, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 110; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 87.
- [17] J. S. Figueroa, C. C. Cummins, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1002; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 984.
- [18] J. S. Figueroa, C. C. Cummins, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13916.
- [19] G. Balazs, M. Sierka, M. Scheer, *Angew. Chem.* **2005**, *44*, 4999; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4920.
- [20] M. Regitz, O. J. Scherer, *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry*, Thieme, Stuttgart, **1990**.
- [21] W. Zhang, S. Kraft, J. S. Moore, *Chem. Commun.* **2003**, 832.
- [22] W. Zhang, S. Kraft, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 329.
- [23] D. Hoffmann, W. Bauer, F. Hampel, N. Hommes, P. von R. Schleyer, P. Otto, U. Pieper, D. Stalke, D. S. Wright, R. Snaith, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 528.
- [24] A. Fürstner, C. Mathes, C. W. Lehmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9453.
- [25] S. C. Clarke, B. L. Johnson, *Tetrahedron* **1968**, *24*, 5067.
- [26] P. R. Story, *J. Org. Chem.* **1961**, *26*, 287.
- [27] P. R. Story, S. R. Fahrenholtz, *Org. Synth.* **1964**, *44*, 12.
- [28] P. W. Wanandi, W. M. Davis, C. C. Cummins, M. A. Russell, D. E. Wilcox, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2110.
- [29] J. C. Peters, A. R. Johnson, A. L. Odom, P. W. Wanandi, W. M. Davis, C. C. Cummins, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10175.
- [30] T. Agapie, P. L. Diaconescu, D. J. Mindiola, C. C. Cummins, *Organometallics* **2002**, *21*, 1329.
- [31] E. Kim, A. L. Odom, C. C. Cummins, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *278*, 103.
- [32] L. Weber, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 1843.
- [33] J. C. Peters, Dissertation, Massachusetts Institute of Technology, **1998**.
- [34] F. H. Stephens, J. S. Figueroa, C. C. Cummins, O. P. Kryatova, S. V. Kryatov, E. V. Rybak-Akimova, J. E. McDonough, C. D. Hoff, *Organometallics* **2004**, *23*, 3126.
- [35] G. Proulx, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6382.
- [36] G. Proulx, R. G. Bergman, *Organometallics* **1996**, *15*, 684.
- [37] M. G. Fickes, W. M. Davis, C. C. Cummins, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6384.
- [38] G. Guillemot, E. Solari, C. Floriani, C. Rizzoli, *Organometallics* **2001**, *20*, 607.
- [39] D. E. Wigley, *Prog. Inorg. Chem.* **1994**, *42*, 239.
- [40] T. A. Hanna, A. M. Baranger, R. G. Bergman, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 693; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 653.
- [41] H. V. R. Dias, S. A. Polach, S. K. Goh, E. F. Archibong, D. S. Marynick, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 3894.
- [42] H. S. Plitt, H. Schnöckel, M. Bar, R. Ahlrichs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *607*, 45.
- [43] M. G. Fickes, A. L. Odom, C. C. Cummins, *Chem. Commun.* **1997**, 1993.
- [44] D. J. Mindiola, K. Meyer, J. P. F. Cherry, T. A. Baker, C. C. Cummins, *Organometallics* **2000**, *19*, 1622.
- [45] H. Kawaguchi, T. Matsuo, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2916; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2792.
- [46] A. Zanotti-Gerosa, E. Solari, L. Giannini, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 437.
- [47] A. Caselli, E. Solari, R. Scopelliti, C. Floriani, N. Re, C. Rizzoli, A. Chiesi-Villa, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3652.
- [48] J. K. Brask, M. G. Fickes, P. Sangtrirutnugul, V. Dura-Vila, A. L. Odom, C. C. Cummins, *Chem. Commun.* **2001**, 1676.
- [49] E. Niecke, W. Flick, S. Pohl, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 305; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 309.
- [50] E. Niecke, D. Gudat, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 251; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 217.
- [51] O. J. Scherer, N. Kuhn, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *82*, C3.
- [52] E. Niecke, W. Flick, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 586; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, *12*, 585.
- [53] A. H. Cowley, A. R. Barron, *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 81.
- [54] A. H. Cowley, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 445.
- [55] A. H. Cowley, B. Pellerin, J. L. Atwood, S. G. Bott, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6734.
- [56] D. S. J. Arney, R. C. Schnabel, B. C. Scott, C. J. Burns, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6780.
- [57] F. Basuli, B. C. Bailey, J. C. Huffman, M. H. Baik, D. J. Mindiola, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1924.
- [58] F. Basuli, L. A. Watson, J. C. H. Man, D. J. Mindiola, *Dalton Trans.* **2003**, 4228.
- [59] F. Basuli, J. Tomaszewski, J. C. Huffman, D. J. Mindiola, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10170.
- [60] R. Melenkivitz, D. J. Mindiola, G. L. Hillhouse, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 3846.
- [61] C. C. Cummins, R. R. Schrock, W. M. Davis, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 758; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 756.
- [62] J. B. Bonanno, P. T. Wolczanski, E. B. Lobkovsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11159.
- [63] J. S. Freundlich, R. R. Schrock, W. M. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3643.
- [64] C. C. Cummins, *Prog. Inorg. Chem.* **1998**, *47*, 685.
- [65] J. S. Figueroa, C. C. Cummins, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4020.
- [66] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, 2. Aufl., Butterworth-Heinemann, Oxford, **1997**.
- [67] L. Y. Goh, C. K. Chu, R. C. S. Wong, T. W. Hambley, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, 1951.
- [68] O. J. Scherer, M. Ehse, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 530; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 507.
- [69] P. Berno, S. Gambarotta, *Organometallics* **1995**, *14*, 2159.
- [70] C. E. Laplaza, M. J. A. Johnson, J. C. Peters, A. L. Odom, E. Kim, C. C. Cummins, G. N. George, I. J. Pickering, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8623.
- [71] M. A. Schwindt, T. Lejon, L. S. Hegedus, *Organometallics* **1990**, *9*, 2814.
- [72] P. Pyykkö, S. Riedel, M. Patzschke, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 3511.
- [73] E. L. Sceats, J. S. Figueroa, C. C. Cummins, N. M. Loening, P. van der Wel, R. G. Griffin, *Polyhedron* **2004**, *23*, 2751.
- [74] T. L. Allen, A. C. Scheiner, H. F. Schaefer III, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 7780.
- [75] T. L. Allen, A. C. Scheiner, Y. Yamaguchi, H. F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7579.
- [76] T. L. Allen, A. C. Scheiner, Y. Yamaguchi, H. F. Schaefer III, *Chem. Phys. Lett.* **1985**, *121*, 154.
- [77] M. W. Schmidt, M. S. Gordon, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 248.
- [78] J. Olkowska-Oetzel, J. Pikies, *Appl. Organomet. Chem.* **2003**, *17*, 28.
- [79] M. T. Nguyen, A. VanKeer, L. G. Vanquickenborne, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 7077.
- [80] J. Pikies, E. Baum, E. Matern, J. Chojnacki, R. Grubba, A. Robaszkiewicz, *Chem. Commun.* **2004**, 2478.

- [81] H. Krautscheid, E. Matern, J. Pikies, G. Fritz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 2133.
 [82] H. Krautscheid, E. Matern, I. Kovacs, G. Fritz, J. Pikies, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 1917.
 [83] H. Krautscheid, E. Matern, G. Fritz, J. Pikies, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 501.
 [84] A. Savin, R. Nesper, S. Wengert, T. F. Fässler, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1892; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1808.
 [85] B. Silvi, A. Savin, *Nature* **1994**, 371, 683.
 [86] H. Grützmacher, T. F. Fässler, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 2317.
 [87] P. P. Power, *Chem. Commun.* **2003**, 2091.
 [88] P. P. Power, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 3463.

Don't bet on the wrong horse!



13270407_Lgu

Zeit ist ein knappes Gut. Sparen Sie sich langes Suchen und registrieren Sie sich jetzt für den kostenlosen **Wiley-VCH Alerting Service.**

Beziehen Sie regelmäßig per E-Mail Produkt-Neuheiten und aktuelle Informationen rund um Ihr Interessengebiet.

Jetzt anmelden unter

www.wiley-vch.de/publish/dt/pas/

 **WILEY-VCH**