

ASPEKTE DER KOORDINATIONSCHEMIE DES 3-BINDIGEN PHOSPHORS

K. ISSLEIB

Sektion Chemie der Martin-Luther-Universität, Halle/S., GDR

ABSTRACT

After introductory considerations of the various uses of coordination complexes containing trivalent phosphorus ligands and a discussion of the metal-phosphorus bond, the complex-forming behaviour of the derivatives of various structures in the reaction with metal salts is considered. As to be proved by spectroscopic and magnetic data, the transition metal complexes of various structures, which depend on the substituents at the phosphorus atoms, are obtainable. The reactions of the primary and the secondary phosphines and of phosphine with carbonyls result in a series of substituted products, the constitution of which resembles that of the tertiary or polytertiary phosphines respectively.

Even the highly reactive alkali phosphides react with carbonyls in accordance with a substitution scheme. An interaction with the carbon oxide fixed in the complex, which yields carbene complexes, may only be realized by lithium dimethyl. In the reaction of $V(CO)_6$ and $Fe(CO)_5$ with ligands containing the P—H function an emission of hydrogen occurs as well as a separation of carbon monoxide. Finally this process results in the formation of the phosphides of the transition metals. Complexes with the phosphido-carbonylic, cyclopentadienylic and nitrosylic groups are obtainable by the use of tetraorganobiphosphines. Besides formation of the μ -phosphido bridges, polynuclear complexes containing carbonyls or P_2 or P as bridging ligands may be gained respectively. In the reaction of alkali phosphides with various transition metal salts the corresponding metal phosphides are obtained. Cyclic compounds of this kind are accessible from $MRP-(PR)_n-PRM$.

Similar to the behaviour of the polytertiary phosphines an analogous complex formation with metal salts is to be observed in the case of diprimary and disecundary phosphines respectively. The existence of phosphido-phosphine complexes was stated in several cases.

Phosphorus-nitrogen ligands act towards transition-metal ions both as monodentate and as multidentate ligands as well. This is due to the different donor properties of P and N respectively. The formation of chelate complexes in the proper sense is to be observed with mercaptoalkyl or *o*-mercaptophenylphosphine respectively. If SH groups are present in the molecules the substituted phosphine inner complexes are favoured.

Structural data of all important complex compounds discussed in this connection are given. Finally the special importance of the phosphine transition metal complexes is exemplified by the transition metal hydrides and the complex bonding of carbon oxides, oxygen, sulphur dioxide and elementary phosphorus respectively.

EINFÜHRUNG

Im Verlaufe der letzten zwei bis drei Jahrzehnte haben anorganische und organische Phosphorverbindungen in den verschiedensten Bereichen des Alltags eine zunehmende Bedeutung erlangt und einen recht vielfältigen Einsatz erfahren. In gleichem Umfang ist diese Entwicklungstendenz auch für Phosphor-Koordinationsverbindungen, im besonderen die der Übergangsmetalle, zu erkennen. So werden Komplexverbindungen mit Phosphor-Liganden, wie *Abb. 1* veranschaulicht, für verschiedenartige Zwecke eingesetzt oder tragen zur Lösung und zum Verständnis komplexchemischer Fragen bei.

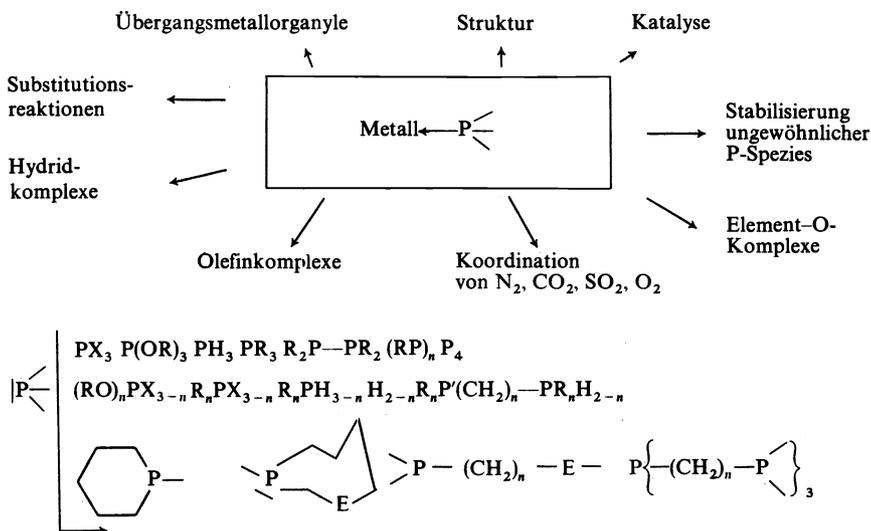


Abb. 1. Einsatz von Koordinationsverbindungen verschiedenartiger Derivate des 3-bindigen Phosphors.

Phosphor(III)-Liganden reagieren nicht nur mit zahlreichen Metallsalzen unter Bildung stabiler Komplexverbindungen¹, sondern vermögen auch angesichts ihrer weichen Ligandeneigenschaften ungewöhnliche bzw. niedere Oxydationsstufen der Übergangsmetalle zu stabilisieren. Für den letzten Fall ist dies u.a. in Form der Element-O-Komplexe zu erkennen, wobei nicht nur das Phosphortrifluorid^{2, 3}, sondern auch ditert. Phosphine⁴ oder tert. Phosphine⁵ diese Oxydationsstufe stabilisieren. Zur Fixierung an sich relativ komplexinaktiver Moleküle wie Stickstoff, Kohlendioxyd, Schwefeldioxyd oder auch Sauerstoff dienen vielfach die Übergangsmetallphosphinkomplexe. Letztere können ferner ohne weiteres Olefine koordinieren, eine Eigenschaft, die im Zusammenhang der Oligomerisierung, der stereoregulierten Polymerisation von Olefinen von Interesse ist. Außerdem werden Komplexverbindungen zwischen Kupfersalzen und Phosphinen als antioxydativ wirkende Stabilisatoren in Polyamiden eingesetzt. Groß ist inzwischen auch die Zahl der heute bekannten Hydridkomplexe der Übergangsmetalle mit Phosphortrifluorid, ditert. Phosphinen oder mit

verschiedenartig substituierten tert. Phosphinen, welche unter anderem für Hydrierungsvorgänge z.B. von Olefinen eingesetzt werden. Sehr eingehend sind Substitutionsreaktionen an Koordinationsverbindungen unter Einsatz von Phosphor-Liganden untersucht worden, wobei nicht nur der Ligandenaustausch zwischen Kohlenoxid oder Olefinen bzw. Aromaten mit verschiedenartigen Phosphor(III)-Derivaten einen breiten Raum einnehmen, sondern auch die Lösung von Strukturfragen hinsichtlich Substitutionseffekte eine Rolle spielen. Des weiteren tragen Phosphor(III)-Liganden angesichts ihrer ausgeprägten π -Akzeptoreigenschaft zur Stabilisierung der an sich recht instabilen Übergangsmetallorganyle bei. Mit der Entwicklung homogenkatalytischer Vorgänge haben schließlich phosphinhaltige Metallkomplexe einen zunehmenden Einsatz erfahren, wofür beispielsweise die Hydroformylierung ein typisches Beispiel darstellt.

Anhand des nach *Abb. 1* nur skizzierten Einsatzes von Metall-Phosphor-Koordinationsverbindungen und der aus der Literatur sehr umfangreichen Kenntnisse über die Komplexbildungstendenz anorganischer oder organischer Phosphor(III)-Derivate ist es in diesem Zusammenhang schwierig, die Vielfalt der Koordinationschemie des 3-bindigen Phosphors darzustellen. Im folgenden sollen nur einige Aspekte zu diesem Gebiet berührt werden, wobei u.a. Betrachtungen zur Komplexbildung in Lösung sowie zu Stabilitätskonstanten unberücksichtigt bleiben. *Abb. 1* enthält einige Phosphor-Liganden, die für die Komplexbildung eine Rolle spielen. Hierbei zeigt sich, daß die Kenntnisse über Koordinationsverbindungen der Übergangsmetalle oder die der Hauptgruppenelemente mit tert. Phosphinen oder Phosphortrifluorid bzw. ditert. Phosphinen als Chelatbildner recht umfangreich sind, während Phosphor-Wasserstoff oder andere PH-funktionelle Verbindungen und Biphosphine bzw. Cyclopolyposphine bisher nur in untergeordnetem Maße als Liganden eingesetzt wurden. Disek. Phosphine oder auch Verbindungen dieser Art mit anderen Donoratomen wie Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff wurden bisher nicht oder nur selten hinsichtlich ihres komplexchemischen Verhaltens untersucht, was ohne Zweifel auch für Phosphoraromaten oder für Phosphor-Element-Heterocyklen zutrifft. Als Grund für den allseitigen Einsatz der Phosphor(III)-Derivate als Liganden sind sicher die stark nucleophilen Eigenschaften des 3-bindigen Phosphors maßgebend, so daß die Frage nach dem Wesen der Phosphor-Metall-Bindung für die folgenden Betrachtungen vorangestellt sein möge.

METALL-PHOSPHOR-BINDUNG

Für eine Übergangsmetall-Phosphor-Bindung ist ein ähnlich dualistisches Bindungsprinzip wie für eine Übergangsmetall-Carbonyl- oder eine Übergangsmetall-Olefin-Bindung zu formulieren⁶. Dies bedeutet, daß die koordinative Bindung über das Phosphor-Elektronenpaar mit leeren Metall-orbitalen erfolgt und eine zusätzliche Bindung durch Elektronenrückgabe von Metall zum P-Liganden infolge der hier energetisch tiefer liegenden leeren d -Orbitale eintritt. *Abb. 2* veranschaulicht die Bindungsverhältnisse. Eine völlig gleiche Überlappung unter Ausbildung einer $d\pi-d\pi$ -Bindung erfolgt ebenso in der xy -Ebene bei Verwendung von dxy -Funktionen.

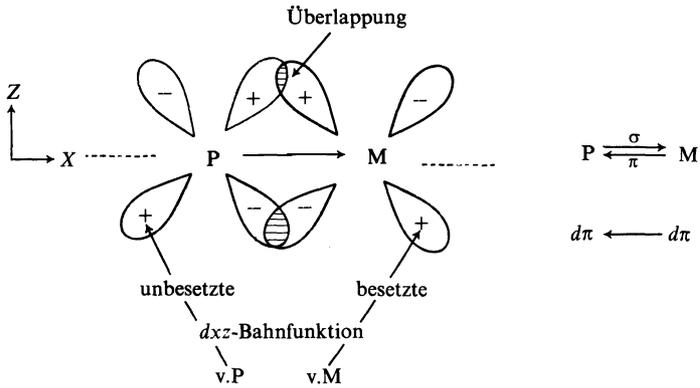
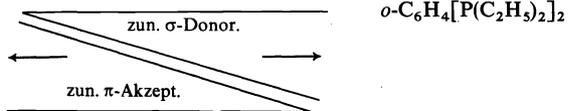
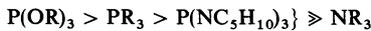
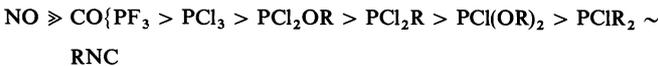


Abb. 2. Schematische Darstellung der Bindungsverhältnisse von >P| zu Metall.

Allgemein gilt, daß im Sinne von Pearson Phosphor-Liganden zu den 'weichen' Basen zählen und somit bevorzugt mit Metall oder Metallionen, die als 'weiche' Säuren gelten, stabile Komplexe zu bilden vermögen. In welchem Umfang die σ -Donorfunktion und die π -Akzeptoreigenschaften von Phosphor-Liganden bei der Komplexbildung eine Rolle spielen, hängt von den am Phosphor befindlichen Substituenten ab. Außerdem ist für die Komplex-Stabilität die Ladung der Metallionen und ihre d -Elektronenbesetzung maßgebend. Eine Rückbindung ist im Falle niedriger Oxidationsstufen bzw. Oxidationsstufe 0 der Übergangselemente begünstigt^{2, 7, 8}. In Abhängigkeit der Elektronegativität der P-Substituenten resultiert daher aus Untersuchungen substituierter Metallcarbonyle folgende Sequenz abnehmenden π -Akzeptorvermögens⁹.



Aus dieser 'spektrochemischen Reihe' für das π -Bindungsvermögen ist im Vergleich zu anderen π -Akzeptorliganden ersichtlich, daß das π -Akzeptorvermögen von CO bzw. RNC und PF_3 sehr ähnlich und daß das der tert. Phosphine in Abhängigkeit der Reste durchaus verschieden ist. Mit dieser Feststellung stehen die allgemeinen Beobachtungen im Einklang, wonach zahlreiche Element-O-Komplexe mit PF_3 ^{2, 3} bekannt geworden sind und daß Trialkylphosphine bevorzugt mit positiv geladenen Übergangsmetallionen stabile Komplexe bilden. Triphenylphosphit oder Triphenyl-

phosphine sind als Liganden mit ausgeprägteren π -Akzeptoreigenschaften vor allem in Komplexen für katalytische Vorgänge anzutreffen. Ähnliche Substituenteneinflüsse werden auch für die Komplexbildungstendenz der ditert. Phosphine oder der prim. bzw. sek. Phosphine beobachtet wie aus der Gegenüberstellung längst bekannter Phosphinkomplexe nach *Abb. 3* hervorgeht.

PHOSPHINKOMPLEXE UNTERSCHIEDLICHER OXYDATIONSTUFEN

Die im Vergleich zu PF_3 oder arylsubstituierten Phosphinen ausgeprägteren σ -Donoreigenschaften der Trialkylphosphine vermögen mit Ausnahme von $\{(\text{CH}_3)_3\text{P}\}_4\text{Ni}$ reine²² P-Metall-O-Komplexe nicht zu bilden. Sie benötigen weitere π -Akzeptormoleküle wie beispielsweise Olefine, um diesen Komplextyp zu stabilisieren. Der Substituenteneffekt ist im Falle der ditert. Phosphine nicht gravierend, da sowohl aliphatisch- als auch aromatisch-substituierte P-Derivate infolge des Chelateffektes den Element-O-Komplex typ liefern.

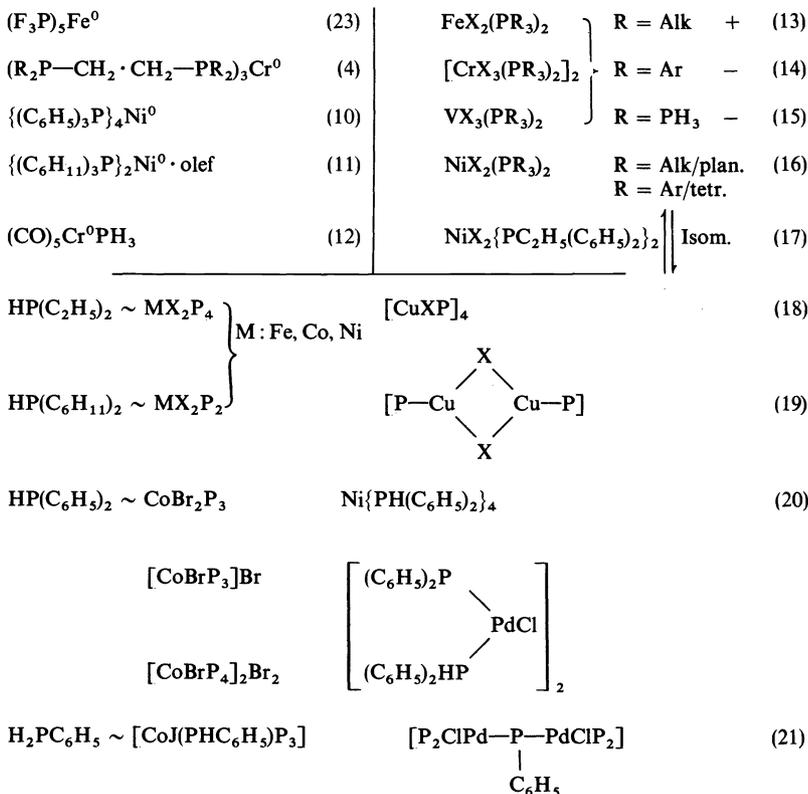


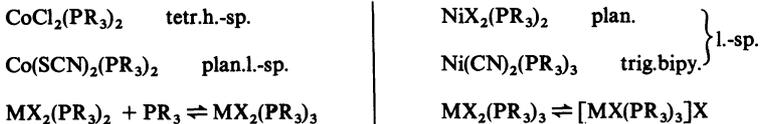
Abb. 3. Beispiele für Phosphinkomplexe unterschiedlicher Oxidationsstufen mit aliphatisch- bzw. aromatisch-substituierten P-Liganden.

Das wenig basische Phosphin (PH_3) ist nur in Kombination mit anderen π -Akzeptorliganden zur Komplexbildung bereit. Während die Salze des Eisens, Chroms oder Vanadins lediglich mit Trialkylphosphinen unter Komplexbildung reagieren, verhalten sich Trialkylphosphinen und auch Phosphor-Wasserstoff gegenüber Metallsalzen indifferent. Neben der angedeuteten unterschiedlichen Komplexbildung an sich beeinflussen auch die Art der Substituenten der Phosphine Struktur und Koordinationszahl. Aus der Vielfalt dieser Untersuchungsergebnisse sei lediglich das Beispiel des Triphenylphosphin- bzw. Triäthylphosphin-Nickelhalogenidkomplexes genannt. Ersterer besitzt in festem Zustand und in Lösung pseudo-tetraedrische Struktur, während letzterer eindeutig planquadratisch gebaut ist. Wählt man nun ein tert. Phosphin, das sowohl aliphatische als auch aromatische Reste enthält, dann gelingt es hier, die Existenz von Konformationsisomeren in Lösung eindeutig nachzuweisen. Ähnliche Unterschiede zwischen tetraedrisch und planquadratisch konfigurierten Komplexen der Koordinationszahl vier sind auch im Falle des Kobalts bekannt.

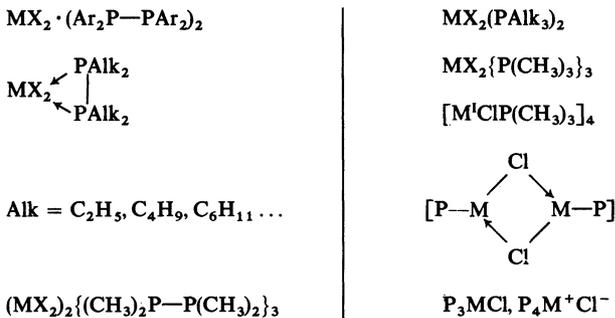
Ein Vergleich über die Komplexbildungseigenschaften aliphatisch- sowie aromatisch-substituierter prim. und sek. Phosphine liefert mit Metallsalzen gewöhnlicher Oxidationsstufen nicht nur analoge, sondern auch unterschiedliche Verbindungen mit verschiedener Koordinationszahl sowie Struktur. Während Diäthylphosphin z.B. mit den Salzen des Eisens, Kobalts und Nickels zu dem Komplex MX_2P_4 führt, vermag Dicyclohexylphosphin lediglich Komplexe der Koordinationszahl vier einzugehen. Wenn auch diese Unterschiedlichkeit und auch das Komplexverhalten beider Liganden zu Kupfer(I)-salzen, wobei einmal ein tetramerer, zum anderen ein Zweikernkomplex resultiert, auf einen gewissen sterischen Einfluß hindeutet, so scheinen doch eher die elektronischen Verhältnisse am Phosphor maßgebend zu sein. Im Falle des Diphenylphosphins und des Phenylphosphins ist im Vergleich zu aliphatisch-substituierten Phosphinen eine weitaus stärkere P—H-Acidität zu verzeichnen, so daß mit Metallsalzen auch eine Halogen-Wasserstoff-Abspaltung unter Ausbildung einer Phosphid-Metall-Bindung zu verzeichnen ist oder daß die Liganden sogar das Metallsalz reduzieren. Zwei typische Beispiele sind das diamagnetische Tetrakis-diphenylphosphin-Nickel- oder der Diphenylphosphid-Phosphin-Palladium-Zweikernkomplex. Andererseits reagiert $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PH}$ mit Kobaltsalzen zu verschiedenen Koordinationsverbindungen, wobei die Koordinationszahl vier und auch die von fünf auftritt. $\text{C}_6\text{H}_5\text{PH}_2$ bildet ferner mit CoJ_2 oder PdCl_2 unter Abspalten von Halogenwasserstoff einen Phosphid-Phosphin-Komplex (vgl. Abb. 3).

Wenn bisher lediglich der Substituenteneinfluß am Phosphor für die Komplexbildung anhand einiger Beispiele gestreift wurde, so ist doch hinsichtlich des strukturellen Aufbaues der Komplexe auch der anionische Ligand mit maßgebend. Ohne näher auf diesen Effekt einzugehen, seien als Beispiel die tetraedrisch konfigurierten CoCl_2 - und die planquadratischen $\text{Co}(\text{SCN})_2$ -Komplexe oder die von Nickel-Halogenid sowie -Cyanid der Koordinationszahl vier und fünf bei gleichem P-Liganden genannt, wobei außerdem unter dem Einfluß von Lösungsmitteln und P-Ligandenkonzentration ein Wechsel hinsichtlich Struktur und Koordinationszahl

ASPEKTE DER KOORDINATIONSCHEMIE DES 3-BINDIGEN PHOSPHORS
erfolgt²³.



Wenn auch der Substituenteneinfluß am Phosphor, ob aryl- oder alkylsubstituiert, über Zusammensetzung und Struktur der Komplexe allgemeine Rückschlüsse erlaubt, so zeigen oft die methylsubstituierten Phosphine ein von den Alkylderivaten teilweise abweichendes Verhalten. Während z.B. Tetraaryl- und Tetraalkyl-biphosphine gegenüber Metallsalzen stets koordinativ ein- und zwei-zähnig fungieren, wird beides auch für $(\text{CH}_3)_2\text{P}-\text{P}(\text{CH}_3)_2$ beobachtet und durch Bildung weiterer Komplexe ergänzt²⁴. Ähnliche Verhältnisse sind zwischen Ar_3P bzw. Alk_3P einerseits und $(\text{CH}_3)_3\text{P}$ andererseits im Falle z.B. der Co^{II} -, Ni^{II} -, Cu^{I} - und Ag^{I} -salze²⁵ zu erkennen. Der Sachverhalt ist aus folgender Gegenüberstellung ersichtlich.

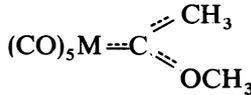


PH-FUNKTIONELLE PHOSPHIN- UND PHOSPHID-CARBONYLKOMPLEXE

Substitutionsreaktionen mit P-Liganden an Carbonyl-, Cyclopentadienyl-, Nitrosyl- oder Aromatenkomplexen sind eingehend untersucht worden, wobei sich nicht nur auf Grund verschiedener Verbindungstypen die Mannigfaltigkeit der Chemie von Phosphinkomplexen widerspiegelt, sondern auch gewisse verallgemeinernde Aussagen über den Ligandenaustausch resultieren. So ist der Verlauf der Substitutionsreaktion an Carbonylkomplexen bevorzugt durch einen $\text{S}_{\text{N}}1$ -Mechanismus gekennzeichnet. Eine Reaktion 2. Ordnung wird dagegen dann begünstigt, wenn Liganden wie NO , $\pi\text{-C}_5\text{H}_5$ oder C_6H_6 z.T. mit oder ohne CO am Metallatom koordiniert sind^{26, 27}. Während PF_3 oder andere fluorhaltige P(III)-derivate als schwache Base häufig einen lückenlosen Ligandenaustausch eingehen²⁸, was teilweise auch für ditert. Phosphine also Chelatliganden zutrifft²⁹, ist dies z.B. für P—H-funktionelle Liganden nicht der Fall.

Prim. und sek. Phosphine sowie Phosphorwasserstoff, Diphosphin oder Phosphiran reagieren mit den Hexacarbonylen des Chroms, Molybdäns und Wolframs unter Substitution von ein bzw. zwei Mol. Kohlenmonoxyd zu den Komplexentypen A und B²⁹⁻³². Eine weitere Substitution von CO ist im Gegensatz zu tert. Phosphinen nicht möglich. Die Darstellung eines Triphosphino-tricarbonyl-Metallkomplexes C gelingt aber durch Ligandenaustausch von Tripyridin-tricarbonyl- oder Aromaten-tricarbonyl-Metallkomplexen.

In diese Reihe ordnen sich ebenso die Komplexe $(CO)_5M(PHal_3)$ ein³³. Sie bilden sich im Zusammenhang nucleophiler Substitution von Carbonyl-Carbenkomplexen



mit P(III)-halogeniden. Aus der Lage der jeweils kurzwelligen ν_{CO} -Bande der diam. Komplexe und dem Vergleich mit $(CO)_5MPCl_3$, $(CO)_5MPH_3$ sowie $(CO)_5MPF_3$ resultiert für die PX_3 -Liganden folgende Reihe abnehmender effektiver, aus σ -Donor- und π -Akzeptor-Anteil resultierender, Ladungsungleich $P \rightarrow M \rightarrow CO$: $PH_3 > PJ_3 > PBr_3 > PCl_3 > PF_3$ ³³.

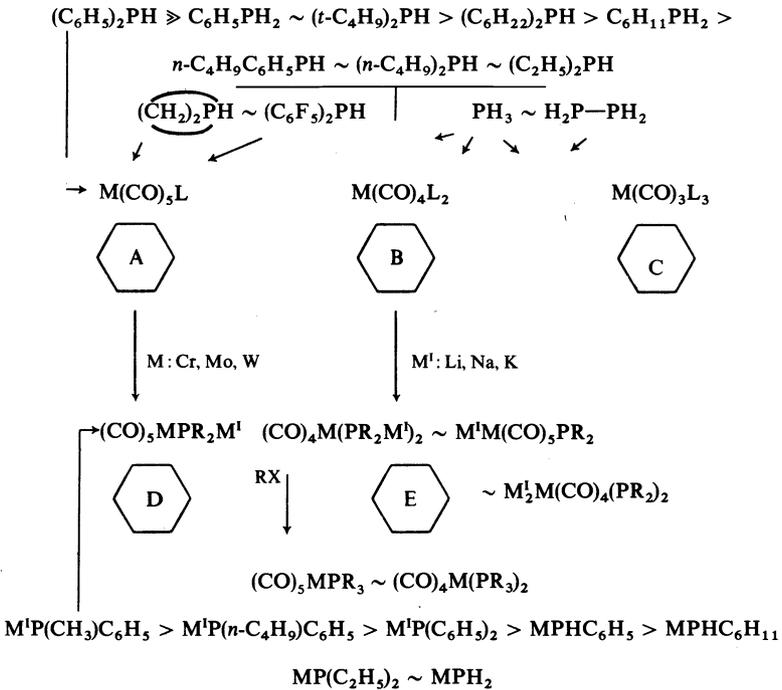


Abb. 4. Carbonylkomplexe P-H-funktioneller Verbindungen des Chroms, Molybdäns und Wolframs sowie entsprechender Phosphid-Komplexe

In den Carbonylphosphin-Komplexen A zeigen die CO-Valenzschwingungsbanden entsprechend ihrer Punktgruppe C_{4v} drei aktive Schwingungen, was ebenso für entsprechende tert. Phosphinkomplexe dieser

Art gefunden wurde³⁴. Die Lösungsspektren der Bis-phosphino-Metalltetracarbonyle (B) zeigen die für eine *cis*-Stellung der P-Liganden charakteristische CO-Valenzschwingungsbande. Daß B in Lösung stets als *cis*-Isomere vorliegen, beweisen Dipolmomentmessungen, wobei im Vergleich zu analogen tert. Phosphinkomplexen³⁵ auch hier ein Vergrößern der Werte mit steigender Ordnungszahl festzustellen ist. Das feste Bis-dicyclohexylphosphino-chrom-tetracarbonyl liegt nahezu vollständig in der *trans*-Form vor. In Lösung hingegen erfolgt eine *trans-cis*-Umwandlung, die nach wenigen Std. beendet ist. Dieser Effekt läßt sich IR-spektroskopisch durch Auftreten entsprechender ν_{CO} -Banden gut verfolgen. In den P—H-funktionellen Phosphin-carbonylkomplexen gelingt eine Metallierung mit Alkalimetallen oder mit Lithiumbutyl, wobei unter Erhalt des Komplexstyps die entsprechenden Phosphid-Metallcarbonyle (D,E) resultieren. Die gleichen Komplexe entstehen auch unmittelbar aus den Hexacarbonylen und entsprechenden Alkali-phosphiden. Auch hier existieren z.B. die Komplexe E stets in Lösung und fest als *cis*-konfigurierter Verbindungstyp. Für die Direktsynthese der Phosphid-Carbonylkomplexe ist ein Überschuß der Alkali-phosphide zu vermeiden, da Zersetzungsprodukte entstehen. Ein dem Komplexstyp C analoger Phosphid-Komplex läßt sich nicht gewinnen. In welchem Umfang für D und E eine gewisse ionogene Struktur vorliegt, läßt sich anhand der Leitfähigkeitsmessungen nur teilweise entscheiden, wengleich diese Meßergebnisse keinen endgültigen Schluß über eine entsprechende Ionen-Formulierung zulassen.

Die bisher diskutierten Resultate zeigen, daß die P—H-funktionellen Verbindungen hinsichtlich ihrer Substitutionsreaktionen mit jenen tert. Phosphinen vergleichbar sind. Außerdem folgt aus den CO-Valenzschwingungen, die in A—E höher als in entsprechenden Nitril- bzw. Amin- und niedriger als in Chlorphosphinkomplexen liegen, daß die prim. und sek. Phosphine in der spektrochemischen Reihe abnehmender π -Akzeptorstärke zwischen diesen Liganden einzuordnen sind. In der von Strohmeier getroffenen Einteilung verschiedener P-Liganden zunehmender π -Akzeptorstärke³⁶ stellen die P—H-funktionellen Phosphor-Liganden einen Übergang zu tert. Phosphinen dar. Hinsichtlich des Einsatzes P-substituierter Alkali-phosphide ordnet sich MPH_2 ^{30, 31} ohne weiteres in die allgemeine Reaktion der Phosphide gegenüber den Hexacarbonylen des Chroms, Molybdäns und Wolframs ein. Daß auch die Substitutionsgeschwindigkeit P—H-funktioneller Liganden sowie die entsprechender Alkaliphosphide von deren Donor-Akzeptorcharakter abhängig ist, folgt aus dem unterschiedlichen Verlauf der CO-Abspaltung, was für beide Arten von Liganden eine Reihe abnehmender Austauschreaktivität, vgl. Abb. 4. zuläßt.

Analog der Mono- bzw. Disubstitutionsprodukte von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit tert. Phosphinen³⁷ ist auch für prim. und sek. Phosphine die Bildung eines Zweikernkomplexes (F) anzutreffen²⁹. Außerdem wird hierbei unter Valenzdisproportionierung des Kobalts ein Ionenkomplex (G) gebildet. Die IR-Spektren für G zeigen deutlich die typischen Absorptionsbanden des Kations und die des Anions. Außerdem ist anhand von Leitfähigkeitsmessungen G ein mittelstarker Elektrolyt und das Anion läßt sich durch $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-$ zum Tricarbonyl-bis-phosphino-kobalt(I)-tetraphenylborat ersetzen. In diesem Komplex fehlen nunmehr die anionischen ν_{CO} -Schwing-

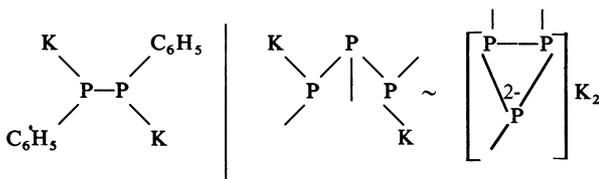
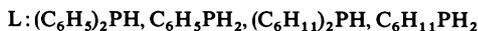


Abb. 5. Kobalt- und Nickel-Carbonyl-phosphin- bzw. -phosphidkomplexe.

ungen. Der Einsatz von Alkali-phosphiden führt stets zum Komplex Typ G. Während für die bisher diskutierten Substitutionsreaktionen in Lösung stets höhere Temperaturen erforderlich waren, erfolgt im Nickel-tetracarbonyl der Ligandenaustausch mit prim. oder sek. Phosphinen bzw. den Alkali-phosphiden schon bei tiefen Temperaturen unter Bildung der Tricarbonyl-phosphino- und Dicarboxyl-diphosphino- bzw. -phosphidonickelkomplexe (H-K). Anhand der IR-Spektren ist in H-K auf eine gestörte Tetraeder-Struktur zu schließen³⁸. In welchem Umfang auch hier für I und K die Existenz eines Ionenkomplexes maßgebend ist, ist mit den gleichen Vorbehalten wie im Falle entsprechender Cr-, Mo- und W-Komplexe zu betrachten. Das im Verlauf von Spaltungsreaktionen von 'Phenylphosphor' mit Kalium auftretende Dikalium-diphenyldiphosphin bzw. -triphenyltriphosphin verhält sich gegenüber Nickel-tetracarbonyl einmal zweizählig unter Bildung von K, zum anderen einzählig, wobei der Typ I resultiert.

Das Reaktionsverhalten des Vanadin-hexacarbonyls sowie das der Eisencarbonyl gegenüber prim. und sek. Phosphinen und Phosphorwasserstoff ist einmal durch Bildung entsprechender Substitutionsprodukte, wie sie auch mit tert. Phosphinen gebildet werden³⁹ gekennzeichnet, zum anderen erfolgt hierbei auch leicht die Abspaltung von Wasserstoff unter Bildung entsprechender Zweikern- μ -phosphidokomplexe. Ohne Lösungsmittel lassen sich somit aus prim. bzw. sek. Phosphinen und Vanadin-hexacarbonyl die entsprechenden Tetracarbonyl-bis-phosphino-Vanadin-komplexe isolieren. Sie neigen unter Wasserstoffabgabe in den Zweikernkomplex Typ überzugehen, wobei die Zahl der am Phosphor gebundenen H-Atome diesen Vorgang beeinflusst. In Lösungsmitteln bilden sich stets die

Zweikernkomplexe mit μ -Phosphidobrücken. Das gleiche Resultat wird auch mit Phosphorwasserstoff erzielt⁴⁰. Anhand der IR-Spektren besteht auffallende Ähnlichkeit zwischen den Di- μ -phosphido-bis-(tetracarbonylvanadin)-komplexen und analogen des Mangans wie $[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{SC}_6\text{H}_5]_2$ ⁴¹ und $[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{TeC}_6\text{H}_5]_2$ ⁴². Wenn auch Phosphorwasserstoff in $\text{V}(\text{CO})_6$ nicht als einzähniger Ligand auftritt, so ist dies doch unter bestimmten Bedingungen möglich wie es die Existenz von Tricarbonyl-cyclopentadienyl-phosphin-vanadin(I) veranschaulicht.

Die IR-Spektren der Eisentetracarbonylphosphin-Substitutionsprodukte (vgl. Abb. 6) zeigen drei intensive Banden, deren Lage sich nur wenig, z.B. von $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ unterscheiden⁴³.

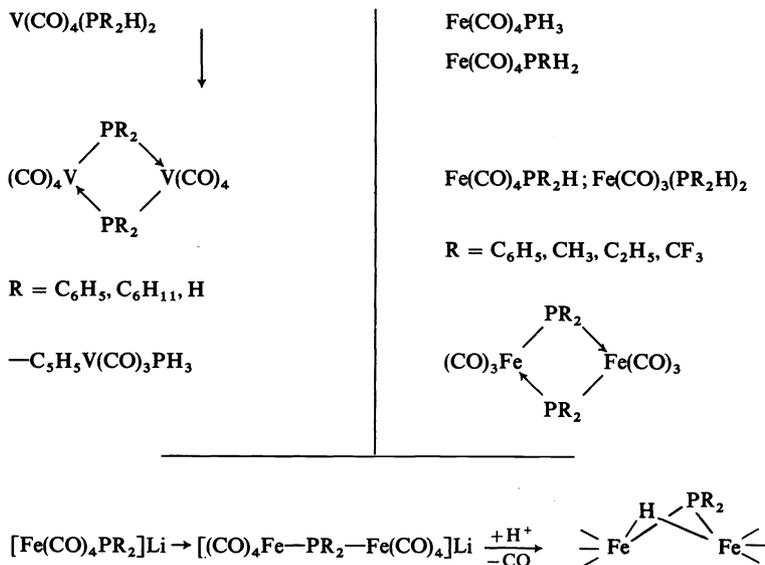
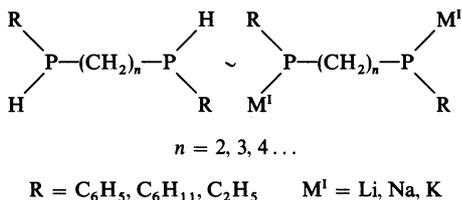


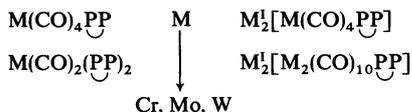
Abb. 6. Vanadin-Eisen-carbonyl-phosphin-Komplexe.

Durch Erhitzen dieser Komplexe erfolgt weitere CO- und Wasserstoffabsplaltung unter Bildung der Zweikernkomplexe mit μ -Phosphidobrücken. Im Falle prim. Phosphine enthält die μ -Phosphidobrücke eine PHR-Gruppierung, was sich sehr leicht durch das ³¹P-Kernresonanzspektrum mit der Existenz zweier Linien beweisen läßt. Die ν_{CO} -Banden von Di- μ -phosphido-bis-(tricarbonylisen) zeigen weitgehende Übereinstimmung mit auf anderem Wege erhaltenen Komplexen dieser Art⁴⁴. Somit ist entsprechend $[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{P}(\text{CH}_3)_2]_2$ auch für die hier genannten Zweikernkomplexe eine Fe—Fe-Bindung mit dem schmetterlingsförmigen Fe_2P_2 -Fragment zu diskutieren⁴⁵. Erwartungsgemäß läßt sich das Monosubstitutionsprodukt im Eisenpentacarbonyl, wobei bekanntlich die axiale Position der trigonalen Bipyramide durch prim. bzw. sek. Phosphine oder PH_3 ersetzt ist, mit Lithiumphenyl metallieren. Letzteres liefert mit Eisen-eneacarbonyl den Zweikernkomplex mit einer Phosphidobrücke, aus dem sich durch Zugabe von Protonen unter weiterer Absplaltung von CO ein Zweikern-

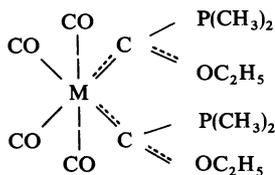
komplex isolieren läßt, der neben einer μ -Phosphidobrücke auch Wasserstoff als Brückenligand enthält⁴⁶. Analoge Komplexverbindungen mit einer 3-Zentren Metall-Wasserstoff-Metall-Bindung sind auch von Cyclopentadienyl-Carbonylkomplexen des Molybdäns und Wolframs bekannt, die röntgenographisch in ihrer Struktur aufgeklärt sind⁴⁷. Der Einsatz disk. Phosphine bzw. deren Alkali-derivate der allgemeinen Formel

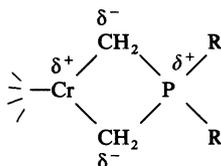
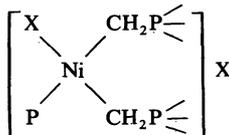


liefert mit $\text{M}(\text{CO})_6$ die folgenden Koordinationsverbindungen.



Eine vollständige Substitution von CO war nicht zu erzielen, ebenso gelang es nicht, die PH-Funktion der komplexgebundenen Liganden zu metallisieren. Daher wurden die Alkali-phosphide direkt eingesetzt, wobei sich ein Zweikernkomplex und das monomere Disubstitutionsprodukt bilden. Anhand der IR-Spektren folgt, daß die P—P-Liganden jeweils in *cis*-Position fixiert werden und daß in $\text{M}(\text{CO})_2(\text{PP})_2$ die restlichen zwei CO-Liganden in *cis*-Stellung vorliegen. Eine Trennung der hier möglichen optischen Isomere gelang nicht. Im Vergleich zur Komplexbildung ditert. Phosphine⁴⁸ sind für disk. Phosphine keine Abweichungen festzustellen, was ebenso für Umsetzungen mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ zutrifft. Gleich ditert. Phosphinen⁴⁹ lassen sich mit disk. Phosphinen u.a. die Komplexe $\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{PP})_2$ und $\text{JCo}(\text{CO})_2\text{PP}$ gewinnen. Schließlich wäre zu diesem Gebiet noch das unterschiedliche Verhalten der Alkali-phosphide gegenüber Metallcarbonylen bemerkenswert. Während KPR_2 , wie geschildert, mit $\text{M}(\text{CO})_6$ unter Substitution von zwei CO reagiert, addiert sich Lithium-dimethylphosphid in Äther und Anwesenheit von $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O}]\text{BF}_4$ sowie CH_2Cl_2 an je zwei CO-Liganden. Für die hier isolierten Bis[dimethylphosphino(äthoxy)carben]-tetracarbonylchrom(O) und -wolfram(O) wird anhand von IR-, NMR- und Massenspektren die Struktur eines *cis*-konfigurierten Bis-carben-carbonyl-Komplexes bewiesen⁵⁰.





P— ist nun nicht mehr Haftatom, wie dies auch in den jüngst bekannt gewordenen Alkylen-Komplexen, die sich unter Verwendung von R_3PCH_2 ⁵¹ selbst oder über Metallcarbonylcarben-Komplexe mit sek. oder tert. Phosphinen⁵² bilden, der Fall ist. Neben der Metall-Kohlenstoff- σ -Bindung wird hier u.a. eine gewisse Metall-Phosphor-Wechselwirkung (vgl. Formel) des oktaedrischen Chrom-Komplexes nicht ausgeschlossen⁵³.

P-VERBRÜCKTE MEHRKERNKOMPLEXE MIT π -AKZEPTORLIGANDEN

Die im Verlauf der Komplexbildung mit P—H-funktionellen Liganden auftretende Metall-Phosphor- σ -Bindung wird weit häufiger durch Einsatz der Tetraorganobiphosphine als Ligand beobachtet. Carbonyl- bzw. π -Cyclopentadienylcarbonyl-metallkomplexe oder auch im konkreten Fall z.B. Rhodium-dicarbonyl- bzw. Iridium-tricarbonylchlorid sowie Dicarbonyl-dinitrosyl-eisen bilden mit $\text{R}_2\text{P—PR}_2$ zunächst Biphosphin-verbrückte Zweikernkomplexe. Letztere wandeln sich durch Pyrolyse z.T. in Lösung relativ leicht unter Verlust von CO und Spaltung der P—P-Bindung in die Bis- μ -phosphido-Komplexe um^{54–57}.

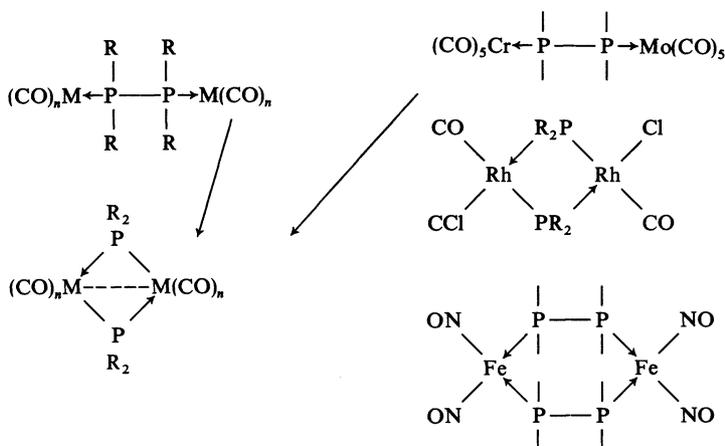
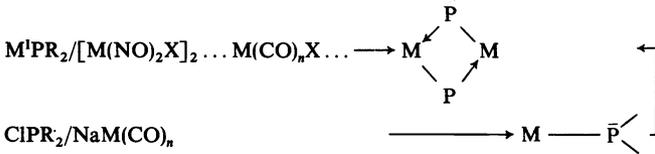
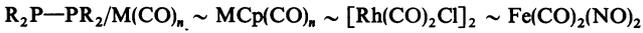
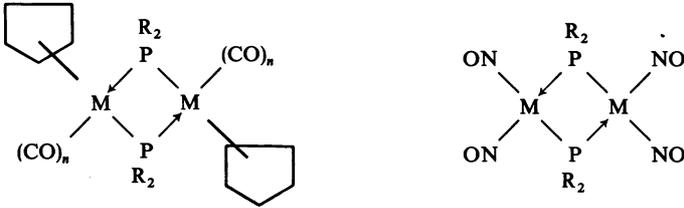


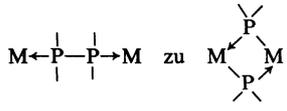
Abb. 7. Bis- μ -phosphido-carbonyl-, - π -cyclopentadienyl- und -nitrosylkomplexe.

Abb. 7—Fortsetzung



Werden verschiedene Carbonyle eingesetzt, so ist auf analoge Weise der Aufbau von μ -Phosphido-verbrückten heterodinuclearen Carbonylkomplexen möglich, wie es das Beispiel mit $M = Cr$ und Mo veranschaulicht. Weitere Verbindungen dieser Art mit unterschiedlichen M bzw. Liganden oder auch Brückengliedern wurden dargestellt und eröffnen einen Weg zur Synthese stärker aggregierter Metall-Carbonyl-Cluster⁵⁸.

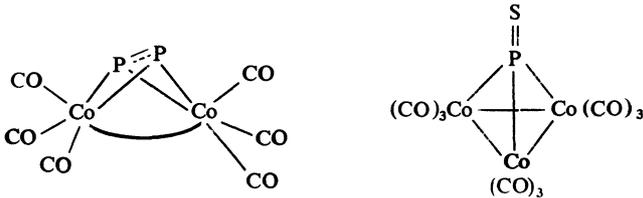
In den Bis- μ -phosphido-Komplexen, vgl. *Abb. 7*, bedeuten M die Elemente $V, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni$ u.a. Sie sind spektroskopisch eingehend untersucht, sie sind teilweise sehr beständig, weisen meist eine Metall-Metall-Bindung auf und anhand von Strukturuntersuchungen folgt für das Fragment M_2P_2 ein unterschiedlicher Bau wie z.B. die Gegenüberstellung des planaren $(PNi)_2$ und nichtplanaren $(PCo)_2$ Systems zeigt⁵⁹. In welchem Umfang sich der Substituenteneinfluß in R_2P-PR_2 ($R = Ar.$ oder $Alk.$) bei Übergang von



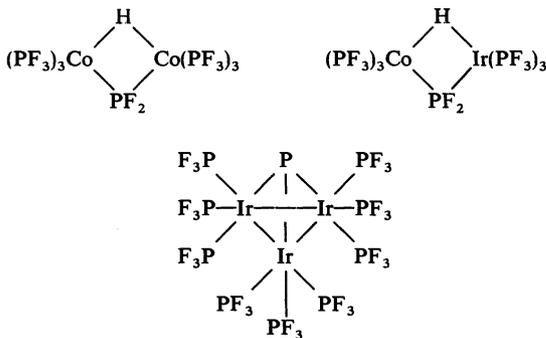
entscheidend bemerkbar macht, geht aus der Literatur nicht hervor. Andere Möglichkeiten zur Bildung von 'Bis- μ -phosphido-Komplexen' eröffnen sich durch Umsatz von KPR_2 mit Dinitrosyleisen- bzw. Kobalthalogeniden⁶⁰ oder Carbonylmetallhalogeniden und durch Reaktion von $CIPR_2$ mit Alkalicarbonylmetallaten⁶¹. Während mit $[M(NO)_2X]_2$ sofort der Zweikernkomplex resultiert, wird dieser im 2. Fall erst über das Carbonylmetallphosphid nach Abspalten von CO gebildet.

Eine Spaltung der $P-P$ -Bindung in Cyclopolyposphincarbonylkomplexen wie $(RP)_4M(CO)_4$ ($M = Cr, Mo, W$), $(RP)_5Ni(CO)_3$, $(RP)_4Ni_3(CO)_8$ polym., $(RP)_4[Fe(CO)_4]_2$ oder $(CF_3P)_4[Fe(CO)_3]_2$ wird in keinem Fall beobachtet⁶².

Über P-verbrückte Mehrkernkomplexe mit CO und PF_3 als Liganden sollen noch einige Beispiele genannt werden, die jüngst bekannt geworden sind. Werden statt ClPR_2 , wie zuvor erwähnt, PX_3 und SPX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) mit $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ in Lösung umgesetzt, dann resultieren rote bzw. dunkelviolette Verbindungen, denen man auf Grund analoger spektroskopischer Daten im Vergleich zu beispielsweise $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{HC}\equiv\text{CH})^{63}$ bzw. $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{S}^{64}$ folgende Struktur zuordnet⁶⁵.



Zu dem aus $\text{CoC}_5\text{H}_5(\text{CO})_4$ und P_4 gebildeten grünscharzen Vierkernkomplex $\text{Co}_4(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_4(\text{P}_4)$ mit 'nacktem' Phosphor als Brückenglied⁶⁶ sind somit weitere Carbonylcluster mit der an sich instabilen Molekel P_2 oder dem $\text{P}=\text{S}$ als Brückenligand an die Seite zu stellen. Analog CO sind mehrkernige Metall-Trifluorphosphin-Komplexe in ähnlicher Vielfalt zu erwarten, obwohl im Gegensatz zu CO, PF_3 oder PR_3 nicht zugleich an zwei oder mehreren Metallatomen koordiniert sein kann, was aber für PF_n bzw. PR_n mit $n = 2, 1$ oder 0 möglich ist. Der erste Vertreter mit $n = 2$ ist das Bis(μ -difluorphosphido)-hexakis-(trifluorphosphin)-dikobalt⁶⁷. Weitere Beispiele sind die durch UV-Bestrahlung von $\text{HM}(\text{PF}_3)_4$ — $\text{M} = \text{Co}, \text{Ir}$ — sich bildenden Zweikernkomplexe folgender Struktur⁶⁸.



Analoge Verbindung mit μ -Hydrido- und μ -Phosphidobrücken sind auch aus der Carbonylchemie bekannt. Im Zusammenhang der reduktiven Fluorosphosphonierung von Metallsalzen gelang außerdem die Darstellung von μ_3 -Phosphido-nonakis(trifluorphosphin)-triiridium, für das anhand massenspektrometrischer Untersuchungen nebenstehendes Strukturmodell in Frage kommt. P besetzt die Spitze und die drei Ir-atome die Ecken, einer trigonalen Pyramide, wobei sich die Iridiumatome jeweils in verzerrt oktaedrischer Umgebung befinden. Es ist dies der erste Komplex mit 3-bindigem Phosphor in Brückenfunktion.

ÜBERGANGSMETALLPHOSPHIDE

Daß eine stabile Metall-Phosphor- σ -Bindung nicht unbedingt π -Akzeptormoleküle erfordert, zeigen die aus Metallsalzen (zunächst drei *d*-Reihe) und MPR_2 resultierenden einfachen und komplexen Metallphosphide (vgl. *Abb. 8*). Häufig geht einer Substitution des Halogens eine Redoxreaktion voraus, wobei die im Wertigkeitswechsel äquivalente Menge $\text{R}_2\text{P}-\text{PR}_2$ entsteht. So bilden sich z.B. aus $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{THF}$ und CuCl_2 die Ti^{II} - und Cu^{I} -phosphide.

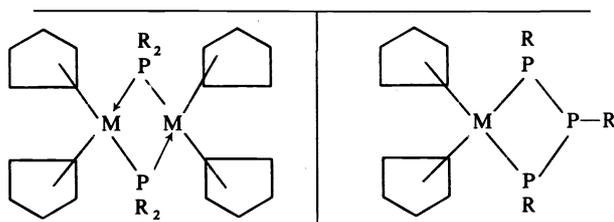
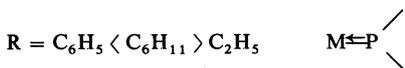
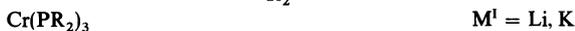
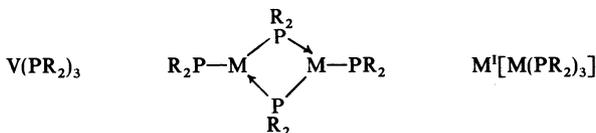


Abb. 8. P-substituierte Übergangsmetallphosphide.

Während sich die Phosphide von Ti^{II} , Cr^{III} , V^{III} und Fe^{II} (mit $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) monomolekular lösen, besitzen jene von Fe^{II} (mit $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_{11}$), Co^{II} und Ni^{II} eindeutig eine Zweikernstruktur und in bestimmten Fällen gelingt es auch analog $\text{M}^{\text{I}}[\text{Cu}(\text{PR}_2)_2]$ Komplexe der Art $\text{M}^{\text{I}}[\text{M}(\text{PR}_2)_3]$ vom Mn^{II} , Fe^{II} und Ni^{II} zu isolieren. Theoretisch kann die $\text{M}-\text{P}-\sigma$ -Bindung durch eine koordinative π -Bindung entsprechend $\text{M} \rightleftharpoons \text{P} \leftarrow$ überlagert sein, was sich durch die Stabilität der Bindung gegenüber chemischen Agenzien äußern sollte. Aus der Zeitdauer z.B. der Spaltungsreaktion mit CH_3J , wobei sich die Bildung von $[\text{PR}_2(\text{CH}_3)_2]\text{J}$ gut verfolgen läßt, resultiert folgende Abstufung für die Beständigkeit der Metall-Phosphor-Bindung $\text{Ti} > \text{Mn} < \text{Cu}$ (vgl. *Abb. 8*). Die von $\text{Ti}(\text{PR}_2)_2$ zu $\text{M}^{\text{I}}[\text{Mn}(\text{PR}_2)_3]$ abnehmende Stabilität ist durch einen geringer werdenden π -Bindungsanteil zu erklären. Die in

Richtung zum CuPR_2 zunehmende Stabilität ist auf die Ausbildung gewisser $d\pi-d\pi$ -Bindungsanteile zwischen Metall und Phosphor zurückzuführen. Mit diesem Befund stehen nicht nur die allgemeinen chemischen Eigenschaften, sondern auch die Solvolysereaktionen im Einklang. So ist $\text{Ti}(\text{PR}_2)_2$ pyrophor und zersetzt sich in Alkohol, $[\text{Ni}(\text{PR}_2)_2]_2$ ist hingegen luftbeständig, wird nur nach Kochen mit NaOH allmählich zersetzt und aus $\text{LiNi}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2]_3$ läßt sich mit CH_3OH der Zweikernkomplex $[\{(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{PH}\}_2\text{Ni}-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2]_2$ gewinnen⁶⁹. Neben diesen P-substituierten Metallphosphiden wurden auch Bildung und Reaktionsverhalten der Dihydrogenphosphide u.a. von Mn und Ni untersucht⁷⁰. Gewisse Parallelen sind in $\text{Mn}(\text{PH}_2)_2 \cdot 3\text{NH}_3$, $\text{K}_2[\text{Mn}(\text{PH}_2)_4]$, $\text{Ni}(\text{PH}_2)_2 \cdot x\text{NH}_3$ oder $\text{K}[\text{Ni}(\text{PH}_2)_3]$ anzutreffen.

Ein Redoxvorgang ist schließlich zwischen $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ bzw. $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrBr}_2$ und LiPR_2 festzustellen. Hierbei entstehen neben $\text{R}_2\text{P}-\text{PR}_2$ die Cyclopentadienyl-Metallphosphide des Titan(III) und Zirkon(III)⁷¹. Die Komplexe sind diamagnetisch, was eine Spin-Spin-Wechselwirkung und damit Ausbildung einer M—M-Bindung (vgl. Abb. 8) nahelegt. Als letztes Beispiel für Metallphosphide sollen Bis(π -Cyclopentadienyl) (1,2,3-triphenyltriphosphanato)-titan und -zirkon genannt werden⁷². Sie bilden sich aus $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{MX}_2$ und 1,4-Dialkalimetall-1,2,3,4-tetraphenyltetraphosphan bei gleichzeitigem Abbau der P_4 -Kette. Die P_3M -Vierringstruktur wird durch ³¹P-NMR-Spektren bewiesen. Cyclische Übergangsmetallphosphide dieser Art entstehen auch mit Phosphin-metallsalzen, anderen Cyclopentadienylmetallhalogeniden oder Carbonyl-metallchloriden. Als Alkaliphosphid wird außerdem $\text{K}_2(\text{PC}_6\text{H}_5)_3$ eingesetzt. Red-ox-reaktionen sind bei diesen Umsetzungen sehr ausgeprägt, was eine Isolierung definierter Verbindungen erschwert.

ÜBERGANGSMETALL-P,P-CHELATKOMPLEXE

Bevor von $\text{RHP}-(\text{CH}_2)_2-\text{PHR}$ oder anderen PH-funktionellen P-Liganden mit anderen Heteroatomen im Molekül, die als Chelatmoleküle im Verlauf der Komplexbildung eine Deprotonierung zur M—P-Bindung erfahren können, die Rede sein soll, werden einige allgemeine Gesichtspunkte der heute leicht zugänglichen polytertiären Phosphine (vgl. Abb. 9) als Liganden erörtert.

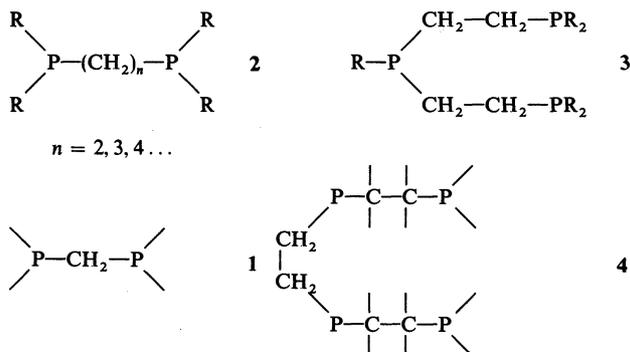
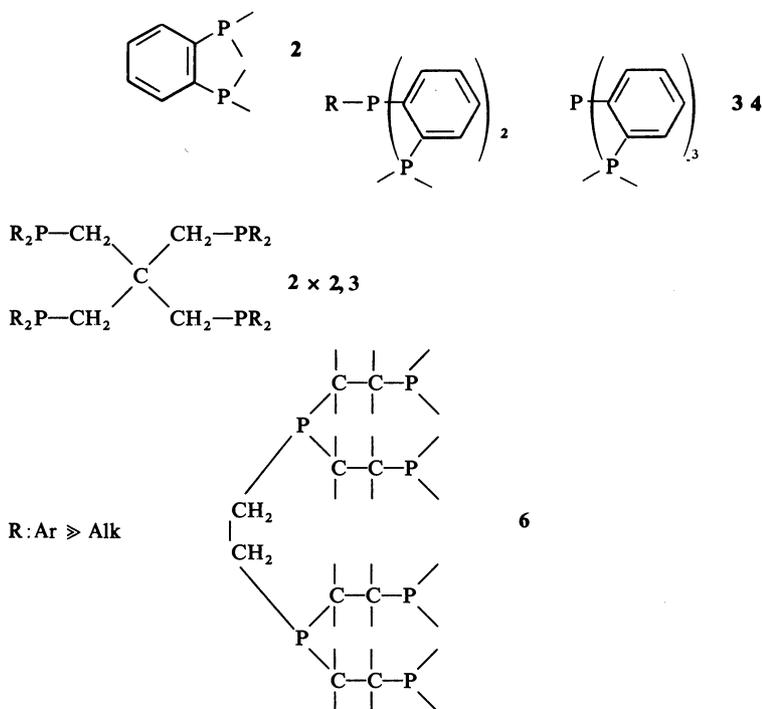


Abb. 9. Verschieden strukturierte P,P-Chelatliganden unterschiedlicher Zähnnigkeit.

Abb. 9—Fortsetzung



Je nach Größe von n der Alkylen-bis-diorganophosphine resultieren mit Metallsalzen bzw. Carbonylen komplexcyclische 5- oder 6-Ringgebilde verschiedener Struktur und unterschiedlicher Oxydationsstufen⁷³. Seltener wird die Bildung eines z.B. Komplex-achtringes beobachtet⁷⁴. Neben der Chelatfunktion der Alkylen-bis-diorganophosphine treten sie als Brückenglieder auf, was ebenso für Methylene-bis-diphenylphosphin als sonst allgemein einzähniger Ligand zutrifft. Selbst $\text{LiCH}(\text{PR}_2)_2$ bzw. dessen Anion $\text{R}_2\text{P}-\text{CH}^{\ominus}-\text{PR}_2$ besetzt nur eine Koordinationsstelle und vermag nicht als allylartiger Ligand zu fungieren⁷⁵. Eingehend sind ferner die Komplexeigenschaften des Bis-(2-diphenyläthyl)phenylphosphins sowie des Hexaphenyl-1,4,7,10-tetraphosphadecans⁷⁶ untersucht worden, die ebenso wie das Bis-(*o*-diphenylphosphinophenyl)-organophosphin oder das Tris-(*o*-diphenylphosphinophenyl)-phosphin⁷⁷ koordinativ 3- und 4-zähnig auftreten. Es werden hierbei u.a. Komplexe der Koordinationszahl 5 bzw. 6 mit trigonal-bipyramidaler bzw. oktaedrischer Struktur gebildet. Nicht alle P-Atome betätigen sich entsprechend der möglichen Zähigkeit an der Komplexbildung. So besetzt ein hexatertiäres Phosphin nur vier Positionen im Komplex und wenn alle sechs P-Atome sich betätigen, dann nur zu mehreren Metallatomen⁷⁸ oder ein vier-zähniger Ligand beansprucht z.B. in Cr(III)- bzw. Hg(II)-salzen nur drei bzw. zwei Koordinationsstellen⁷⁷. Im Falle des Tetrakis-(diphenylphosphinomethyl)-methans⁷⁹ wird eine 2 × 2 oder 3 Zähigkeit beobachtet, wie dies in zahlreichen spirohetero-

cyclischen Komplexen mit CO, NO, C₅H₅ bzw. Halogenid als weitere Liganden oder im bicyclischen Diäthylkobalthydrid-Komplex⁸⁰ zu erkennen ist. Zu den Substituenten R der polytertiären Phosphine ist festzustellen, daß vorwiegend die Phenylvertreter als Liganden für die Komplexbildung zum Einsatz gelangen.

Für diprim. sowie disk. Phosphine der allgemeinen Formel H₂P—(CH₂)_n—PH₂ bzw. RHP—(CH₂)_n—PHR, die sich mühelos über Alkylenbis-phosphonsäureester oder unter Einsatz von M₂PHR gewinnen lassen⁸¹, ist *a priori* das gleiche Komplexverhalten gegenüber Metallsalzen oder anderen Komplexen zu erwarten wie für R₂P—(CH₂)_n—PR₂. Während von den Vertretern mit n = 1 m.W. bisher keine Komplexe beschrieben worden sind, existieren eine Reihe Verbindungen mit n > 1, von denen in Abb. 10 einige Beispiele aufgeführt sind.

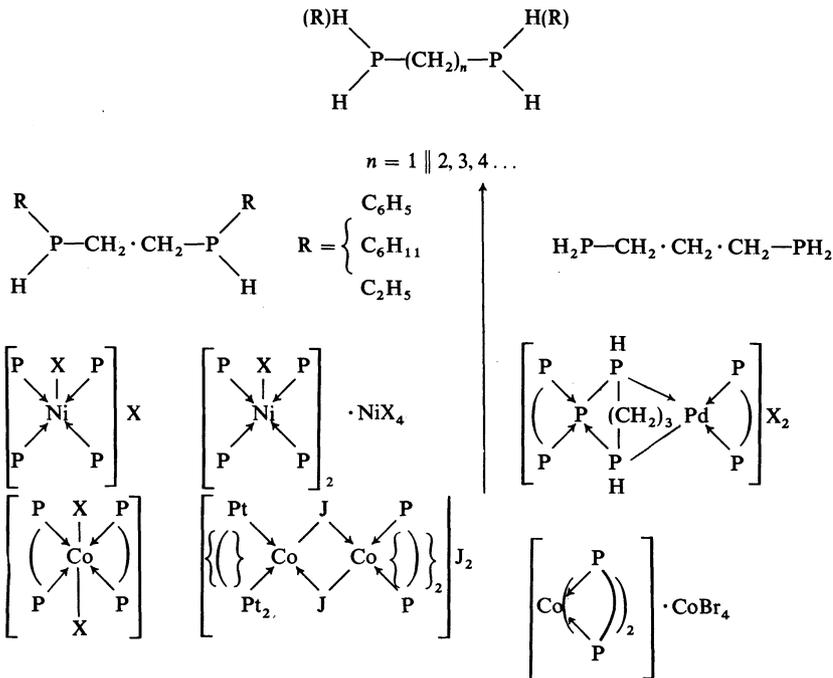


Abb. 10. Beispiele für Metallkomplexe für diprim. sowie disk. Phosphine.

So bilden Äthylen-bis-organophosphine mit Nickel(II)-halogeniden entweder gelb bis rote, diamagnetische und auf Grund von Absorptionsspektren sowie Leitfähigkeitsmessungen quadratisch-pyramidal strukturierte Komplexe [(P P)₂NiX]X oder Ionenkomplexe [(P P)₂NiX]₂[NiX₄]²⁻ mit dem gleichen Komplexkation der K.Z. fünf und dem tetraedrischen [NiX₄]²⁻-anion (μ_{eff.} = 3,7–3,8 BM)⁸². Im ersten Komplextyp läßt sich das außerkomplexfixierte Halogen durch B(C₆H₅)₄ ersetzen und im 2. gleichen die Absorptionsbanden anderen [NiHal₄]²⁻-Komplexen⁸³. Der Einsatz von Kobalt(II)-salzen führt mit dem gleichen Liganden zu oktaed-

risch gebauten low-spin-Komplexen $[(\hat{P})_2CoX_2]$ mit $\mu_{eff.} = 1,8-1,9$ BM, die Nichtelektrolyte repräsentieren, monomolekulare Löslichkeit aufweisen und sich durch Oxydation in die diamagnetischen Co^{III} -Komplexe $[(P \hat{P})_2CoX_2]X$ überführen lassen. Unter bestimmten Bedingungen resultiert mit CoJ_2 ein gelber, diamagnetischer Zweikernkomplex mit Bis- μ -Jodo-Brücken und 1:2-Elektrolytcharakter. Auch hier lassen sich die Jodidionen durch $B(C_6H_5)_4^-$ ersetzen. Der Umsatz von Ligand und Metallsalz = 1:1 wird z.B. zwischen $C_2H_5HP-(CH_2)_4-PhC_2H_5$ und $CoBr_2$ beobachtet, jedoch ist diese Verbindung anhand der magnetischen sowie Leitfähigkeitsmessungen und der Spektren als Ionen-Komplex zu formulieren. Entgegen der für diese Salze mit Phenyl- bzw. Diphenylphosphin beobachteten Phosphidkomplexbildung wird eine analoge Reaktion für die Arylsubstituierten disk. Phosphine nicht beobachtet. Sie könnte aber mit Pd^{II} - oder Pt^{II} -salzen auftreten, wie sich schon für das Trimethyldiphosphin nach Komplexbildung mit $PdCl_2$ auch bestätigt⁸⁴. Das IR-Spektrum und die Leitfähigkeitsmessungen charakterisieren diese Substanz als Zweikernionenkomplex mit einer Trimethylenphosphidobrücke und zwei Molekülen Phosphin als Chelatligand.

AMINOALKYL- BZW. -ARYLPHOSPHINE ALS KOMPLEXLIGANDEN

Im Vergleich zu polytert. oder disk. Phosphinen zeigen P,N-Chelatliganden angesichts der unterschiedlichen Donorfunktion von P und N als 'weiche' bzw. 'harte' Base²⁷ ein teils analoges, teils unterschiedliches Komplexverhalten gegenüber Übergangsmetallen. In diesen allgemein als 'Hybrid'-liganden⁹⁰ bezeichneten Verbindungen befinden sich P und N in complexcyclisch günstiger Position, um mit dem Metallion einen 5- bzw. 6-Ring ausbilden zu können. Das β -Aminoäthyl-diphenylphosphin⁸⁴ betätigt sich jedoch bevorzugt nur koordinativ einzähnig gegenüber Kobalt- bzw. Nickelsalzen, wobei 'high'- oder 'low-spin'-Komplexe mit Nichtelektrolytcharakter entstehen. In $MX_2\{P(N)\}_2$ ist der Ligand nur über P fixiert und die Komplexe entsprechen hinsichtlich Struktur, Eigenschaften und Farbe im wesentlichen jenen tert. Phosphine. Ausgeprägter ist die Chelatfunktion in 2-(Diphenylphosphinomethyl bzw. -äthyl)-6-methylpyridin⁸⁶ oder den unsubstituierten Vertretern dieser Art⁸⁷, da u.a. Komplexe der allgemeinen Formel $[MX_2\hat{P}\hat{N}]$ ($M = Fe^{II}, Co^{II}$) mit pseudotetraedrischer Konfiguration resultieren. Im Falle von Nickelsalzen werden in Abhängigkeit von der Basizität des Gegenions Komplexe der Koordinationszahl sechs — $[Ni(NCS)_2(\hat{P}\hat{N})_2]$ — oder fünf — $[NiJP\hat{N}\cdot P(N)]J$ gebildet.

Im letzteren betätigt sich der Ligand einmal als Chelat, zum anderen über P nur einzähnig und der trigonalbipyramidal-gebaute Komplex läßt sich mit Perchlorsäure in $[Ni(\hat{P}\hat{N})_2](ClO_4)_2$ überführen, wobei das Kation planquadratische Struktur aufweist. Wird in den Phosphinoalkylpyridinen bzw. in Aminoalkylphosphinen der Stickstoff protoniert, dann erfolgt erwartungsgemäß die Koordination dieser Liganden ausschließlich über P wie aus $[MX_3P(N)] - M = Fe, Co \dots$ — ersichtlich ist⁸⁷. 8-Chinolyldiphenylphosphin reagiert in der Regel als Chelatligand mit Metallsalzen zu Elektrolytkomplexen der allgemeinen Formel $[MX(\hat{P}\hat{N})_2]X - M = Fe, Co, Ni$. Für

ASPEKTE DER KOORDINATIONSCHEMIE DES 3-BINDIGEN PHOSPHORS

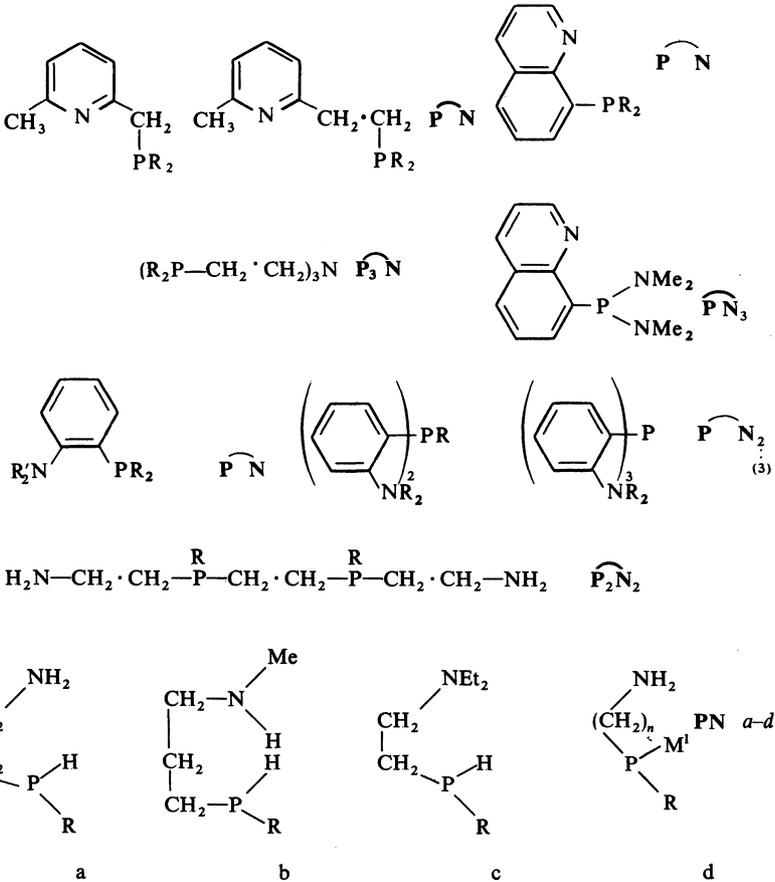
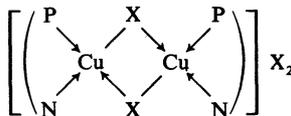
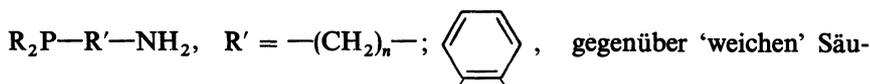


Abb. 11. P,N-Chelatkomplexliganden als tert. und sek. Phosphine.

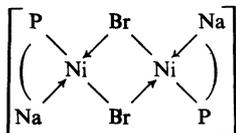
Fe und Ni folgt auf Grund magnetischer und spektroskopischer Befunde die K.Z. fünf und für Co existiert in Lösung ein Gleichgewicht zwischen tetraedrisch, wobei der Ligand teilweise einzähnig fungiert und planquadratisch- bzw. trigonal-bipyramidal-konfigurierten Anteilen— $[CoXP \overline{N} P(N)]X \rightleftharpoons [CoX(\overline{P \overline{N}})_2]X$ —⁸⁸. Bemerkenswert ist ferner die Komplexbildung mit $CuCl_2$ bzw. $CuBr_2$, da im Gegensatz zu tert. Phosphinen kein Reduktion zu Cu^I eintritt, statt dessen braun-rote, nahezu diamagnetische Zweikernkomplexe mit μ -Halogenbrücken und einer Cu—Cu-Wechselwirkung gebildet werden



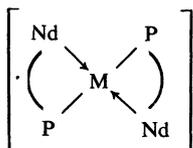
Daß sich das 8-Chinoyl-bis-dimethylamino-phosphin als mehrzähliger Chelatligand verhält, ist aus den 'high-spin', 1:1-Elektrolytkomplexen der Zusammensetzung $[MXP\overline{N}_3]X$ — $M = Co, Ni$ —oder dem Nichtelektrolytkomplex $[CrCl_3P\overline{N}_3]$ zu schließen⁸⁹. Koordinativ 4-zählig tritt Tris-(diphenyl-phosphino-äthyl)-amin auf, wobei in Abhängigkeit der Ionen die Existenz von 'low- und high-spin'-Kobaltkomplexen tetragonal-pyramidaler Struktur beobachtet werden⁹⁰. Außerdem wird mit diesem Liganden für NiJ_2 anhand von Röntgenstrukturuntersuchungen eine trigonal-bipyramidale Struktur— $[NiJ(P\overline{N})_2]J$ —bewiesen. In *o*-Dimethylaminophenyl-diorganophosphinen⁹¹ macht sich der Substituenteneinfluß bei der Komplexbildung deutlich bemerkbar. Während der P-äthyl-vertreter mit PdX_2 den fünffach-koordinierten Komplex $[PdX(P\overline{N})_2]X$ bildet, fungiert das P-phenylderivat nur einzählig über P zu $[PdX_2\{P(N)\}_2]$ mit koordinativ 4-zähligem Palladium⁹². Phosphine mit 1, 2 oder 3 *o*-Dimethylaminophenylresten zeigen Chelatfunktion und liefern mit CoX_2 allgemein 'high-spin'-Komplexe der Formel $[CoX_2P\overline{N}_{(2,3)}]$ tetraedrischer Struktur und im Falle von NiX_2 analoge Komplexverbindungen ($\mu_{eff.} = 3,1-3,2$ B.M.), die aber in Lösung unter Ausbildung der K.Z. 5 dimer vorliegen⁹². Theoretisch wäre für das Äthylen-bis(β -aminoäthyl-phenylphosphin) eine koordinative 4-Zähligkeit zu erwarten. Dies scheint aber nur für $[PtP_2N_2]Cl_2$ und $[PdP_2N_2]Cl_2$ mit jeweils 1:2-Elektrolytcharakter zuzutreffen, während in $[CoX_2P_2(N_2)]$ oder $[FeCl_2P_2(N_2)]$ auf Grund magnetischer Daten (4,3 bzw. 3,3 B.M.) sowie Reflexionsspektren eine Tetraederstruktur vorliegt, wobei der Ligand lediglich über P koordiniert ist. Wenn auch mit $Ni(Hal)_2$ diamagnetische Komplexe der Zusammensetzung $NiX_2P_2N_2$ entstehen, so sprechen die chemischen Eigenschaften nicht für $[NiP_2N_2]X_2$, sondern mehr für eine koordinationspolymere Struktur⁹⁴. Die bisherigen Resultate lassen für



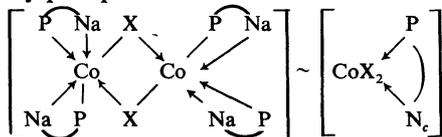
einmal den Charakter eines Chelat-, zum anderen den eines einzähligen Liganden entsprechend einem tert. Phosphin erkennen. Eine bevorzugte *N*-Koordination zu ausgesprochen 'harten' Säuren wird nicht beobachtet. Für Amino-alkylphosphine bzw. Amino-phenylphosphin, die eine PH-Funktion enthalten und im Zusammenhang der 1,3-Azaphospholane, -phosphorinane sowie -phosphhepane synthetisiert wurden⁹⁵, sind neben den genannten Komplexeigenschaften auch noch Möglichkeiten einer Phosphidbildung zu diskutieren. Letzteres ließ sich mit β -Aminoäthyl-phenylphosphin ($P\overline{N}a$) und $NiBr_2$ in Form des schwarzbraunen diamagnetischen Zweikernkomplexes verwirklichen.



Der Einsatz des aus diesem Liganden mit LiC_6H_5 oder Natrium leicht zugänglichen Alkaliphosphids $R(M)P-(CH_2)_n-NH_2$, der mit MX_2 zu Phosphidinnerkomplexen



hätte führen müssen, wirkt nicht nur substituierend, sondern auch reduzierend auf Übergangsmetallsalze. Daß Substituenten am Stickstoff des P-N-Liganden Einfluß auf die Komplexbildung ausüben können, zeigt die Gegenüberstellung von Kobaltkomplexen mit β -Aminoäthyl- und β -Diäthylamino-phenylphosphin

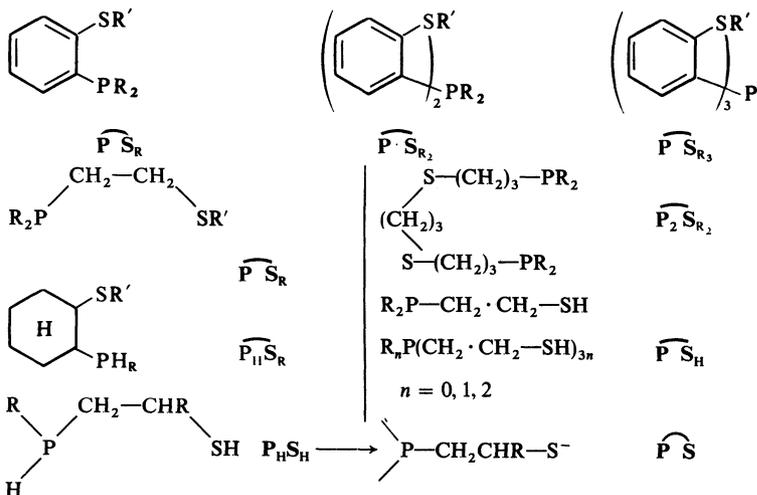


Im ersten Fall erfolgt unter teilweiser Halogenwasserstoffabspaltung die Bildung eines oktaedrisch konfigurierten, schwarz-grünen Zweikernkomplexes mit $\mu_{\text{eff.}} = 1,8-1,9$ B.M. und im zweiten Fall entstehen grün bis blaue Tetraeder-Komplexe mit wenig reduzierten magnetischen Momenten ($\sim 4,3$ B.M.)⁹⁶. Ob auch in den Elektrolytkomplexen $[\text{CoX}_2(\text{P}^-\text{Na})_2]$ ($\mu_{\text{eff.}} = 3,8$ B.M.) wie im $[\text{NiBr}\{\text{P}^-\text{N}_b\}]$ Br die K.Z. 5 vorliegt bedarf weiterer Untersuchungen. Für diesen Ligandentyp kann man allgemein sagen, daß er in der Regel als Chelatkomplexbildner auftritt und daß unter bestimmten Reaktionsbedingungen Halogenwasserstoffabspaltung erfolgen kann. Die Komplexbildungstendenz der unsubstituierten 'Amino-phosphine' $\text{H}_2\text{P}-\text{R}'-\text{NH}_2$ ist bisher nicht bekannt, entsprechende Untersuchungen sind vorgesehen.

P,S-CHELATKOMPLEXE

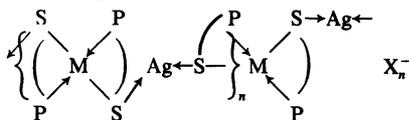
Von den sek. und tert. Phosphinen mit funktionellen Gruppen wie $\text{RHP}-(\text{CH}_2)_n-\text{OH}$ bzw. $\text{R}_2\text{P}-(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ ⁹⁷ oder $\text{R}_2\text{P}-\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2-\text{CN}$ ⁹⁸ bzw. $\text{R}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n-\text{CH}=\text{CH}_2$ ⁹⁹, wobei erstere stets einzähnig und letztere als Chelatliganden fungieren, sollen noch die Merkpto-alkyl bzw. *o*-Merkpto-phenyl-phosphine bezüglich ihrer Komplexbildung erörtert werden. P und S zählen zu den 'weichen' Donoratomen, so daß im Falle einer komplexgünstigen Position beider Haftatome die Funktion eines Chelatbildners prädestiniert ist. Diese Verhaltensweise ist für *o*-Methylthiophenyl- bzw. *o*-Methylthio-3,4,5,6-tetrafluorophenyl-diphenylphosphin gegenüber Ni-, Pd- oder Co^{II}-salzen anzutreffen¹⁰⁰. Während die Kobalt(II)-Komplexe $[\text{CoX}(\text{P}^-\text{SR})_2]\text{Y}$ quadratisch-pyramidal strukturiert sind, existieren für Nickel die Verbindungstypen $[\text{NiCl}_2(\text{P}^-\text{SR})]$, $[\text{NiBr}(\text{P}^-\text{SR})_2]\text{ClO}_4$ und $[\text{NiCl}_2(\text{P}^-\text{SR})_2]$ der K.Z. 4-6 mit planarer-, trigonal-bipyramidaler und pseudo-oktaedrischer Struktur. Außerdem lassen sich durch Kochen unter Rückfluß die demethylierten Sulfid-Innerkomplexe $[\text{M}(\text{P}^-\text{S})_2]$ — M = Ni; Pd — gewinnen.

Obwohl sich Bis- bzw. Tris-*o*-methylphenyl-phosphin 3- sowie 4-zähnig betätigen könnten, war nur die übliche 2-Zähnigkeit zu beobachten. Die aliphatischen Vertreter dieses Komplexstyps, wie das β -Äthylmerkpto-äthyl-diäthylphosphin¹⁰¹, zeigen analoge Komplexbildungstendenz z.B. im

Abb. 12. Merkaptoalkyl- und *o*-Merkaptophenyl-phosphine als Chelatkomplexbildner.

diam. $[\text{Ni}(\overline{\text{P}}\overline{\text{S}}_{\text{R}_2}\text{X})\text{ClO}_4$, wofür eine quadratisch-pyramidale Struktur angegeben wird.

Außerdem existiert $[\text{Ni}(\overline{\text{P}}\overline{\text{S}}_{\text{R}})_2(\text{NCS})_2]$ in zwei isomeren Formen, einer diamagnetischen der K.Z. vier mit einzähnigem Liganden über P und eine oktaedrische der K.Z. sechs. Gleich polytert. Phosphinen oder P,N-Chelatliganden vermögen auch die der P,S-Liganden wie das Bis-(diphenylphosphinopropyl)-1,3-thiopropan¹⁰² mehrzählig, hier 4-zähnig, zu fungieren. Für $[\text{M}\overline{\text{P}}_2\overline{\text{S}}_{\text{R}_2}\text{X}]\text{ClO}_4$ — M = Co, Ni — wird eine trigonalbipyramidale und für analog zusammengesetzte Komplexe des Pd^{II} und Pt^{II} eine quadratisch-pyramidale sowie für das Kation $[\text{Ni}(\overline{\text{P}}_2\overline{\text{S}}_2)]^{2+}$ eine planquadratische Struktur diskutiert. Im Falle des 2-Äthylmerkapto-cyclohexylphenylphosphins wird zu Co- und Ni-salzen analoges Komplexverhalten beobachtet. In Abhängigkeit des Gegenions entstehen planquadratische $[\text{Ni}(\overline{\text{P}}_{\text{H}}\overline{\text{S}}_{\text{R}_2})]^{2+}$ -Komplekkationen ($\text{X}^- = \text{J}, \text{Br}, \text{ClO}_4$), pentakoordinierte 'low-spin'-Typen $[\text{Ni}(\overline{\text{P}}_{\text{H}}\overline{\text{S}}_{\text{R}}\text{X})\text{X}]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{SCN}$) und oktaedrisches $[\text{Ni}(\overline{\text{P}}_{\text{H}}\overline{\text{S}}_{\text{R}_2}\text{Cl}_2)]$. Co^{II}-salze liefern tetraedrisch konfigurierte Komplexe $[\text{Co}\overline{\text{P}}_{\text{H}}\overline{\text{S}}_{\text{R}_2}\text{X}_2]$ und $[\text{Co}(\overline{\text{P}}_{\text{H}}\overline{\text{S}}_{\text{R}_2}\text{X})\text{X}]$, wobei im letzteren der Ligand teils einzähnig auftritt¹⁰³. Die Merkaptoalkylphosphine mit SH-Funktion reagieren mit Übergangsmetallsalzen angesichts der relativ sauren SH-Gruppierung vornehmlich unter Abspalten von Halogenwasserstoff und damit im Sinne einer Sulfid-Chelatinnerkomplexbildung. So resultieren aus β -Merkaptoäthyl-diäthylphosphin¹⁰⁴ mit d^8 -Kationen diamagnetisch-planare Nichtelektrolytkomplexe $[\text{M}(\overline{\text{P}}\overline{\text{S}}_2)]$. Infolge ausgeprägter Nucleophilie der S-atome lassen sich diese Komplexe protonieren, alkylieren sowie metallieren, sie reagieren mit Metallsalzen zu polynuclearen Komplexen mit dem $[\text{M}(\overline{\text{P}}\overline{\text{S}}_2)]$ als Liganden und einer weiteren koordinativen Betätigung des Schwefels¹⁰⁵ gemäß

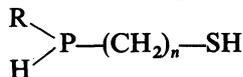


Andere β -merkaptoäthyl-substituierte tert. Phosphine zeigen analoges Komplexverhalten¹⁰⁴.

Eines der wenigen Beispiele, daß ein komplexifizierter P-Ligand zum Baustein einer Verbindung wird, stellt die Umsetzung von $[\text{Ni}(\overline{\text{P}}\overline{\text{S}})_2]$ mit Dihalogenfunktionellen Verbindungen zu 6-, 8-, 10- und 11-gliedrigen Heterocyclen dar¹⁰⁶. Im Falle z.B. von $\text{Br}-\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2-\text{Br}$ würde auf

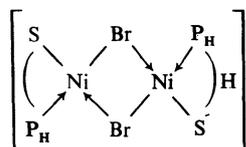
diese Weise $\left[\overline{\text{P}}^+ \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{S} \right] \text{Br}^-$ entstehen. Eine HX-Abspaltung aus Metallsalzen

wird ferner mit den für die Synthese von 1.3-Thiaphospholanen bzw. -phosphorinanen hergestellten Merkapto-alkylphosphinen



beobachtet¹⁰⁷. Zu den zuvor genannten d^8 -Komplexen wäre u.a. das

oktaedrische $[\text{Co}^{\text{III}} \begin{array}{c} \text{P} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array} \text{S}]_3$, der Zweikernkomplex¹⁰⁸,



das vermutlich polymere $\text{Cu} \begin{array}{c} \text{S} \\ \diagup \\ \text{P} \end{array}$ oder das $\text{Ti} \left\{ \begin{array}{c} \text{S} \\ \diagup \\ \text{P} \end{array} \right\}_2$ zu nennen¹⁰⁹. Die im

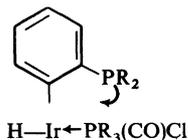
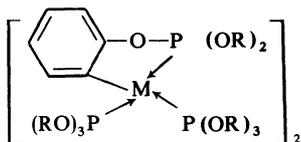
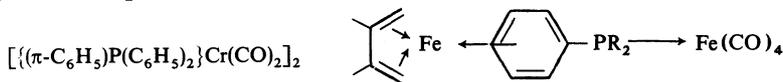
Vergleich zur P—H- wesentlich acideren Eigenschaft der S—H-Gruppierung

der sek. Merkaptoalkylphosphine erlaubt eine leichte Metallierung zu $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{P}- \\ \diagdown \end{array}$

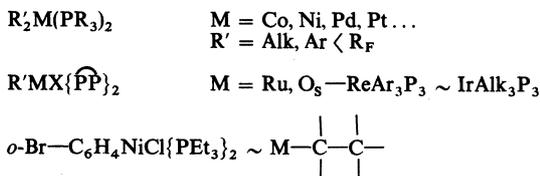
R'—SM, so daß auch dieses Merkaptid für die Komplexbildung dienen kann.

VERWENDUNG VON PHOSPHINKOMPLEXEN

Ohne noch weitere Betrachtungen zur Bildung und Struktur verschiedenartiger Phosphinkomplexe anzustellen, wobei in jüngster Zeit auch solche beobachtet wurden, in denen ein Phosphinrest als π -Donator fungiert^{110, 111} oder wo *o*-Metallierungsreaktionen eine Rolle spielen^{112, 113}, was anhand folgender Beispiele



zu erkennen ist, sollen abschließend noch wenige Beispiele für die eingangs erwähnte Einsatzbreite der Übergangsmetallphosphinkomplexe erörtert werden. Für diesen Teil der Phosphinkomplexchemie gilt allgemein, daß gleich anderen π -Akzeptormolekülen die Phosphor (III)-Liganden dem Metall genügend Elektronen zur Auffüllung bindender Molekülbahnen liefern und gleichzeitig als Akzeptoren fungieren, indem eine Erniedrigung der Energie gefüllter d -Orbitale einherläuft. Diese Eigenschaft kommt nicht nur bei der Stabilisierung von Übergangsmetallalkylen bzw. -arylen*, wie es folgende Beispiele^{114–117} aus dem sehr umfangreichen Untersuchungsgebiet darstellen,



zum Ausdruck, sondern spiegelt sich ferner in der Stabilisierung von Übergangsmetallhydrid-olefin- bzw. Element(O)-Komplexen oder der intermediären Existenz von Übergangsmetallorganylen im Verlauf katalytischer Vorgänge wider. Groß und vielseitig ist inzwischen das Gebiet der Übergangsmetallhydridkomplexe geworden, da sie nicht nur im Zusammenhang homogenkatalytischer Vorgänge¹¹⁹ eine Rolle spielen, sondern auch komplexinaktive Moleküle wie beispielsweise Stickstoff koordinativ binden können. Beispiele für Übergangsmetallhydridkomplexe¹²⁰ sind in *Abb. 13* angeführt. Zur Stabilisierung dieser Komplexe mit Wasserstoff als Ligand dienen vorzugsweise verschiedenartig strukturierte P(III)-Liganden. Einige Vertreter sind willkürlich aus der großen Zahl herausgegriffen, um zu zeigen, daß nicht nur Phosphortrifluorid oder Triäthylphosphit, sondern auch andere tert. Phosphine unsymmetrischen Baues bzw. Diphosphine bis zum Phosphorwasserstoff selbst als Liganden auftreten können.

Eine Reihe der Übergangsmetallhydride dienen zur Homogenhydrierung von Olefinen, wobei vor allem $\{P(C_6H_5)_3\}_3RhCl$ als Wilkinson-Katalysator¹²¹ oder auch der VASKA-Komplex¹²² eine große Rolle spielen. Der Reaktionsverlauf dieser Hydriervorgänge ist weitgehend bekannt, indem *cis*-konfigurierter Wasserstoff mit nachbarständigem Olefin in Wechselwirkung tritt und nach Ablösung des hydrierten Kohlenwasserstoffs sich der aktive Komplex wieder zurückbildet. Daß auch in diesen Fällen Substituenten des Phosphor-Liganden eine Rolle spielen, geht aus den Hydriereschwindigkeiten substituierter Triphenylphosphin-derivate als Ligand hervor¹²³. Hierbei zeigt sich, daß aliphatisch substituierte Phosphine die Hydriereschwindigkeit stark verringern und raumfüllende Reste am Phosphor diesen Vorgang beschleunigen. Ähnliche Einflüsse sind auch für den Verlauf der Hydrierung von Ketonen oder der Bildung von Aminen aus Ketonen, Ammoniak und Wasserstoff in Anwesenheit von $HRh(CO)(PR_3)_2$

* Die Anwesenheit von π -Akzeptorliganden ist für eine stabile $M-C$ -Bindung $-(CH_3)_6W$, $(C_6H_5CH_2)_4Ti$ u.a. — nicht unbedingt Voraussetzung¹¹⁸. Die Perfluoralkyl- oder -aryl-Kohlenstoff-Metallbindung ist am stabilsten¹¹⁵.

bzw. $\text{HCo}(\text{CO})_2\text{PR}_3$ zu verzeichnen¹²⁴. So sind die Ausbeuten im Falle von PR_3 mit $\text{R} = \text{Phenyl}$ im Vergleich zu $\text{R} = \text{Butyl}$ oder Äthyl wesentlich geringer. Die Beispiele für den Substituenteneinfluß des Phosphor-Liganden für den Verlauf homogenkatalytischer Vorgänge ließen sich an zahlreichen weiteren Beispielen belegen. Wie vielfältig die Komplexizität zum Beispiel des Triphenylrhodium(I)-chlorids oder die des Carbonyl-bis-triphenylphosphiniridium(I)-chlorids ist, zeigen einige Reaktionen entsprechend *Abb. 13*. Sie liefern nicht nur die erwähnten Hydridkomplexe für Hydrierungsvorgänge, sondern vermögen Kohlendioxid¹²⁵, Sauerstoff¹²⁶, SO_2 ¹²⁷, weißen Phosphor¹²⁸ und andere Moleküle koordinativ zu binden¹²⁹. Der Rhodium-Kohlendioxid-Komplex besitzt Zweikernstruktur und spielt im Zusammenhang der Bildung von Formamiden oder Estern der Ameisensäure eine Rolle¹²⁵. Der gleiche Grundkomplex des Rhodiums koordiniert elementaren Phosphor vermutlich über eine Fläche des P_4 -Tetraeders. Der VASKA-Komplex ist in der Lage, Sauerstoff reversibel aufzunehmen und auch auf andere Substrate zu übertragen.

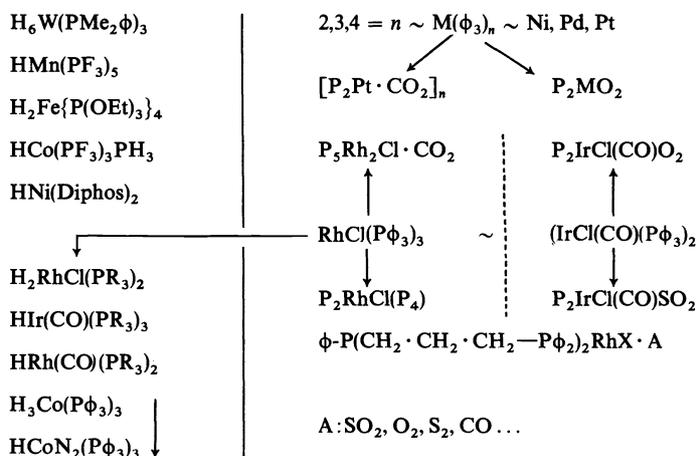


Abb. 13. Beispiele für Übergangsmetallhydridkomplexe und Komplexfixierung von CO_2 , O_2 , SO_2 , P_4 ...

Zur Lösung von Umweltproblemen ist ferner bemerkenswert, daß dieser Komplex auch SO_2 koordiniert. Wird anstelle von Triphenylphosphin ein Tri-tert.-phosphin als Ligand im Rhodium(I)-Komplex verwendet, dann scheint hier ein universeller Komplexligand vorzuliegen, der ohne Austausch von P-Ligand mit SO_2 , Sauerstoff, elementarem Schwefel, Kohlenoxid oder Quecksilberchlorid bzw. Bortrifluorid in Wechselwirkung tritt¹³⁰. Die zuvor erwähnte komplexe Bindung des Kohlendioxids oder des Sauerstoffs wird auch mit zahlreichen Element-O-Komplexen beobachtet. Hierfür mögen als Beispiele die Triphenylphosphin-Element-O-Komplexe des Nickels, Palladiums, Platins die verschiedene Anzahl von P-Liganden komplex binden¹²⁹, angeführt sein. Während sich der komplexfixierte Stickstoff wie beispielsweise im Hydrido-triphenylphosphinkobalt¹³¹ nicht ohne weiteres in Folgeprodukte wie Ammoniak oder Amine umwandeln läßt, sind die Verhältnisse im Falle der Phosphin-Olefin-Übergangsmetallkomplexe für

Polymerisations- und Oligomerisierungsvorgänge wesentlich einfacher und übersichtlicher^{1,2}. Auf die Verwendung von Phosphinkomplexen aus dieser Sicht soll jedoch nicht näher eingegangen werden.

Die zuletzt genannten Beispiele für Übergangsmetallphosphinkomplexe mögen angedeutet haben, daß sich dieses Gebiet in starker Entwicklung befindet und daß mit der Synthese verschiedenstrukturierter P(III)-Liganden sich neue Möglichkeiten des Einsatzes von P-Liganden in der Komplexchemie eröffnen. Sämtliche bisherigen Betrachtungen bezogen sich auf Liganden mit Phosphor als Haftatom. Phosphor (V)-Verbindungen, die sich von Phosphorsäure, Thiophosphorsäure bzw. deren Ester oder Amiden sowie von Phosphonsäure- bzw. Phosphinsäureanaloga ableiten, blieben unberücksichtigt, wengleich auch hier zahlreiche und bedeutungsvolle Ergebnisse der Komplexchemie vorliegen.

LITERATUR

- ¹ G. Booth. *Advanc. Inorg. Chem. Radiochem.* **6**, 1 (1964).
- ² Th. Kruck. *Angew. Chem.* **79**, 27 (1967).
- ³ J. F. Nixon. *Endeavour*, **115**, 19 (1973).
- ⁴ J. Chatt und D. T. Tompson. *J. Chem. Soc. (London)*, 2713 (1964).
- ⁵ G. M. Kosolapoff und L. Maier. *Organic Phosphorus Compounds*, Vols. I und II. Wiley-Interscience: New York (1972).
- ⁶ J. Chatt *et al. Nature (London)*, (1965), 637 (1950); *J. Chem. Soc. (London)*, 3061 (1951).
- ⁷ J. Chatt, L. A. Duncanson und L. M. Venanzi. *J. Chem. Soc. (London)*, 4456 (1955).
- ⁸ L. S. Meriwether und M. L. Fiene. *J. Amer. Chem. Soc.* **81**, 4200 (1959).
- ⁹ W. D. Horrocks und R. C. Taylor. *Inorg. Chem.* **2**, 723 (1963).
- ¹⁰ G. Wilke und G. Herrmann. *Angew. Chem.* **74**, 693 (1962).
- ¹¹ Kl. Jonas. *Dissertation*, Universität of Bochum (1968).
- ¹² E. O. Fischer, E. Louis und R. J. J. Schneider. *Angew. Chem.* **80**, 122 (1968).
- ¹³ W. Reppe und W. J. Schweckendiek. *Liebigs Ann. Chem.* **560**, 104 (1948);
W. Hieber *et al. Z. Anorg. Allg. Chem.* **291**, 314 (1957);
W. Hieber *et al. Angew. Chem.* **68**, 679 (1956).
- ¹⁴ K. Issleib und H. O. Fröhlich. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **298**, 84 (1959).
- ¹⁵ K. Issleib und G. Bohn. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **301**, 188 (1959).
- ¹⁶ L. M. Venanzi *et al. J. Chem. Soc. (London)*, 719 (1958); 2705 und 4816 (1961).
- ¹⁷ R. G. Hayter und F. S. Humiec. *Inorg. Chem.* **4**, 1701 (1965).
- ¹⁸ K. Issleib und G. Döll. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **305**, 1 (1960).
- ¹⁹ K. Issleib und H.-R. Roloff. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **324**, 250 (1963).
- ²⁰ K. Issleib und E. Wenschuh. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **305**, 15 (1960);
J. A. Bertrand und D. L. Plymale. *Inorg. Chem.* **5**, 879 (1966);
L. Horner und H. Kunz. *Chem. Ber.* **104**, 717 (1970).
- ²¹ K. Issleib und G. Wilde. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **312**, 287 (1961).
- ²² H. F. Klein und H. Schmidbaur. *Angew. Chem.* **82**, 855 (1970).
- ²³ L. M. Venanzi *et al. J. Chem. Soc. (London)*, 4816 (1961);
A. Turco *et al. Coordin. Chem. Rev.* **1**, 269 (1966);
K. A. Jensen und O. Dahl. *Acta Chem. Scand.* **22**, 1044 (1968);
F. G. Mann *et al. J. Chem. Soc. (London)*, 1101 (1969);
E. C. Alyca und D. W. Meek. *J. Amer. Chem. Soc.* **91**, 5761 (1969).
- ²⁴ K. Issleib *et al. Z. Anorg. Allg. Chem.* **310**, 43 (1961); **311**, 83 (1961); **390**, 239 (1972).
- ²⁵ H. Schmidbaur, J. Adlkofer und K. Schwirten. *Chem. Ber.* **105**, 3382 (1972).
- ²⁶ H. Werner. *Angew. Chem.* **80**, 1017 (1968).
- ²⁷ F. Basolo und R. G. Pearson. *Mechanism of Inorganic Reactions*; Sec. Ed. Wiley: New York (1967); dtsh. Übersetzung: Georg Thieme Verlag: Stuttgart; und Wiley: Frankfurt a.M. (1973).
- ²⁸ J. F. Nixon, M. Murray und R. Schmutzler. *Z. Naturforsch.* **25b**, 110 (1970).
- ²⁹ K. Issleib, R. Stolz und W. Rettkowski. *Symp. Koordinationschemie der Übergangselemente, Jena* (1969), S84.

ASPEKTE DER KOORDINATIONSCHEMIE DES 3-BINDIGEN PHOSPHORS

- 30 R. Bausch, E. A. V. Ebsworth und D. W. H. Rankin. *Angew. Chem.* **83**, 111 (1971).
- 31 G. Becker und E. A. V. Ebsworth. *Angew. Chem.* **83**, 172 (1971).
- 32 P. M. Treichel, W. M. Douglas und W. K. Dean. *Inorg. Chem.* **11**, 1615 (1972).
- 33 E. O. Fischer, E. Louis und R. J. J. Schneider. *Angew. Chem.* **80**, 122 (1968);
E. O. Fischer *et al.* *J. Organometal. Chem.* **14**, P 9 (1968);
E. O. Fischer und L. Knauss. *Chem. Ber.* **102**, 223 (1969).
- 34 F. A. Cotton und C. S. Krainhansel. *J. Amer. Chem. Soc.* **84**, 4432 (1962);
L. E. Orgel, *Inorg. Chem.* **1**, 25 (1962).
- 35 J. Chatt und H. R. Watson. *J. Chem. Soc. (London)*, 4980 (1961).
- 36 W. Strohmeier und F. J. Müller. *Chem. Ber.* **100**, 2812 (1967).
- 37 G. Bor und L. Markó. *Chem. & Ind.* 912 (1963).
- 38 K. Issleib und W. Rettkowski. *Z. Naturforsch.* **21b**, 999 (1966).
- 39 W. Hieber und W. Freyer. *Chem. Ber.* **91**, 1230 (1958).
- 40 W. Hieber und E. Winter. *Chem. Ber.* **97**, 1037 (1964).
- 41 W. Beck. *Dissertation*. TH München (1959).
- 42 W. Hieber und Th. Kruck. *Chem. Ber.* **95**, 2034 (1962).
- 43 F. A. Cotton und R. V. Parish. *J. Chem. Soc. (London)*, 1440 (1960).
- 44 J. Chatt und D. A. Thornton. *J. Chem. Soc. (London)*, 1005 (1964).
- 45 R. G. Hayter und L. F. Williams. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **26**, 1977 (1964).
- 46 P. M. Treichel, W. K. Dean und W. M. Douglas. *Inorg. Chem.* **11**, 1609 (1972).
- 47 R. J. Doedens und L. F. Dahl. *J. Amer. Chem. Soc.* **87**, 2576 (1965).
- 48 J. Chatt und H. R. Watson. *J. Chem. Soc. (London)*, 4980 (1961).
- 49 H. Behrens und W. Aquila. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **356**, 8 (1967).
- 50 E. O. Fischer, F. R. Kreißl, C. G. Kreiter und E. W. Meinecke. *Chem. Ber.* **105**, 2558 (1972).
- 51 H. Schmidbaur *et al.* *Angew. Chem.* **85**, 448 und 910 (1973);
H. Schmidbaur *et al.* *Chem. Ber.* **101**, 595 (1968).
- 52 F. R. Kreißl, E. O. Fischer, C. G. Kreiter und H. Fischer. *Chem. Ber.* **106**, 1262 (1973).
- 53 E. Kurras *et al.* *Angew. Chem.* **85**, 913 (1973).
- 54 A. H. Cowley. *Chem. Rev.* **65**, 617 (1965).
- 55 J. Chatt und D. A. Thornton. *J. Chem. Soc. (London)*, 1005 (1964).
- 56 R. G. Hayter *et al.* *Inorg. Chem.* **2**, 1031 (1963); **3**, 717 (1964);
R. G. Hayter *et al.* *J. Inorg. Nucl. Chem.* **26**, 1977 (1964);
R. G. Hayter *et al.* *J. Amer. Chem. Soc.* **86**, 823 (1964).
- 57 W. Hieber und R. Kummer. *Chem. Ber.* **100**, 148 (1967).
- 58 H. Vahrenkamp *et al.* *Angew. Chem.* **83**, 501 (1971);
H. Vahrenkamp *et al.* *Chem. Ber.* **105**, 3574 und 3716 (1972); **106**, 2550 (1973).
- 59 J. M. Coleman und L. F. Dahl. *J. Amer. Chem. Soc.* **89**, 542 (1967).
- 60 W. Hieber und G. Neumair. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **342**, 93 (1966).
- 61 W. Hieber und H. Duchatsch. *Z. Naturforsch.* **18b**, 1132 (1963).
- 62 L. Maier. *Fortschritte der chemischen Forschung*, Bd 8/1. Springer: Berlin (1967);
A. H. Cowley und K. E. Hill. *Inorg. Chem.* **12**, 1446 (1973).
- 63 G. Bor. *Chem. Ber.* **96**, 2644 (1963).
- 64 L. Markó *et al.* *Chem. Ber.* **96**, 955 (1963).
- 65 A. Vizi-Orosz, G. Pályi und L. Markó. *J. Organometal. Chem.* **60**, C 25 (1973).
- 66 G. L. Simon und L. F. Dahl. *J. Amer. Chem. Soc.* **95**, 2175 (1973).
- 67 Th. Kruck und W. Lang. *Angew. Chem.* **79**, 474 (1967).
- 68 Th. Kruck, G. Sylvester und I.-P. Kunau. *Z. Naturforsch.* **28b**, 38 (1973).
- 69 K. Issleib. *Z. Chem.* **2**, 193 (1962);
K. Issleib und E. Wenschuh. *Chem. Ber.* **97**, 715 (1964).
- 70 O. Schmitz-Du Mont *et al.* *Z. Anorg. Allg. Chem.* **370**, 67 (1969); **371**, 318 (1969).
- 71 K. Issleib und H. Häckert. *Z. Naturforsch.* **21b**, 519 (1966).
- 72 K. Issleib, G. Wille und F. Krech. *Angew. Chem.* **84**, 582 (1972).
- 73 J. Chatt *et al.* *J. Chem. Soc. (London)*, 773 (1961); 2537 und 2545 (1962); 243 und 1378 (1960).
- 74 K. Issleib und G. Hohlfeld. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **312**, 169 (1961).
- 75 K. Issleib, H.-P. Abicht und H. Winkelmann. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **388**, 89 (1972).
- 76 R. B. King *et al.* *Inorg. Chem.* **10**, 1841 und 1851 (1971).
- 77 L. M. Venanzi. *Angew. Chem.* **76**, 621 (1964).
- 78 R. B. King und M. S. Saran. *Inorg. Chem.* **10**, 1861 (1971).
- 79 J. Ellermann *et al.* *Z. Naturforsch.* **23b**, 1307 (1968) u. vorherg. Mitteil.;

- J. Ellermann *et al.* *Z. Anorg. Allg. Chem.* **361**, 306 (1968);
 J. Ellermann *et al.* *Z. Naturforsch.* **25b**, 1353 (1970).
- ⁸⁰ J. Ellermann und W. H. Gruber. *Angew. Chem.* **80**, 115 (1968).
- ⁸¹ L. Maier. *Helv. Chim. Acta*, **49**, 842 (1966);
 K. Issleib *et al.* *Z. Anorg. Allg. Chem.* **324**, 259 (1963);
 K. Issleib *et al.* *Chem. Ber.* **94**, 2664 (1961); **101**, 2197 (1968).
- ⁸² K. Issleib und H. Weichmann. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **362**, 33 (1968).
- ⁸³ N. S. Gill und R. S. Nyholm. *J. Chem. Soc. (London)*, 3997 (1959).
- ⁸⁴ V. D. Bianco und S. Doronzo. *J. Organometal. Chem.* **30**, 431 (1971);
 G. R. Dobson, R. C. Taylor und T. D. Walsh. *Inorg. Chem.* **6**, 1929 (1967).
- ⁸⁵ W. V. Dahlhoff, T. R. Dick, G. H. Ford und S. M. Nelson. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **33**, 1799 (1971).
- ⁸⁶ E. Uhlig und M. Maaser. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **344**, 205 (1966).
- ⁸⁷ R. C. Taylor und R. A. Kolodny. *Chem. Commun.* 813 (1970).
- ⁸⁸ K. Issleib und K. Hörnig. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **389**, 263 (1972).
- ⁸⁹ K. Issleib und U.-M. Willkomm: unveröffentlicht.
- ⁹⁰ L. Sacconi *et al.* *J. Chem. Soc. (London)*, 575 (1970);
 L. Sacconi *et al.* *J. Amer. Chem. Soc.* **89**, 2235 (1967); **90**, 5443 (1968);
 L. Sacconi *et al.* *Coord. Chem. Rev.* **8**, 35 (1972).
- ⁹¹ R. S. Nyholm *et al.* *J. Chem. Soc. (London)*, 2061 (1950); 4379 (1960).
- ⁹² D. W. Meek *et al.* *Inorg. Chem.* **6**, 1395 und 1543 (1967).
- ⁹³ F. G. Mann und H. R. Watson. *J. Chem. Soc. (London)*, 3950 (1957).
- ⁹⁴ R. E. Christopher, I. R. Gordon und L. M. Venanzi. *J. Chem. Soc. (London)*, 205 (1968).
- ⁹⁵ K. Issleib und K. H. Homan: unveröffentlicht.
- ⁹⁶ K. Issleib *et al.* *Tetrahedron Letters*, 1489 (1967);
 K. Issleib *et al.* *Chem. Ber.* **101**, 3619 und 4032 (1968);
 K. Issleib *et al.* *Z. Chem.* **13**, 139 (1973).
- ⁹⁷ K. Issleib und V. Hahnfeld: unveröffentlicht.
- ⁹⁸ K. Issleib und H.-R. Roloff. *J. Prakt. Chem.* **312**, 578 (1970).
- ⁹⁹ R. B. King und A. Efraty. *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 564 (1971);
 B. N. Storhoff. *J. Organometal. Chem.* **43**, 197 (1972).
- ¹⁰⁰ R. G. Denning, F. R. Hartley und L. M. Venanzi. *J. Chem. Soc. (A) (London)*, 324 (1967);
 M. A. Bennett, W. R. Kneen und R. S. Nyholm. *Inorg. Chem.* **7**, 556 und 552 (1968).
- ¹⁰¹ S. E. Livingston und T. N. Lockyer. *Inorg. Nucl. Chem. Letters.* **3**, 35 (1967);
 D. W. Meek *et al.* *Inorg. Chem.* **6**, 1404 und 1543 (1967);
 D. W. Meek *et al.* *J. Amer. Chem. Soc.* **89**, 3983 (1967); **95**, 3540 (1973).
- ¹⁰² J. F. Sieckhaus und T. Layloff. *Inorg. Chem.* **6**, 2185 (1967).
- ¹⁰³ T. D. Du Bois und D. W. Meek. *Inorg. Chem.* **8**, 146 (1969).
- ¹⁰⁴ E. Wenschuh *et al.* *Z. Anorg. Allg. Chem.* **380**, 7 (1971);
 E. Wenschuh *et al.* *Wiss. Z. Univ. Halle. XXI*, 25 (1972).
- ¹⁰⁵ G. Degischer und G. Schwarzenbach. *Helv. Chim. Acta*, **49**, 1927 (1966).
- ¹⁰⁶ P. Strickler. *Helv. Chim. Acta*, **52**, 270 (1969).
- ¹⁰⁷ W. Marty und G. Schwarzenbach. *Chimia*, **24**, 431 (1970).
- ¹⁰⁸ K. Issleib *et al.* *J. Prakt. Chem.* **315**, 463 (1973);
 K. Issleib *et al.* *Z. Anorg. Allg. Chem.* **403**, 107 (1974);
 K. Issleib *et al.* *Phosphorus*, **3**, 113 (1973).
- ¹⁰⁹ K. Issleib und F. Ungváry. *Z. Naturforsch.* **22b**, 1238 (1967).
- ¹¹⁰ K. Issleib und D. Wienbeck: unveröffentlicht.
- ¹¹¹ G. B. Robertson und P. O. Whimp. *J. Organometal. Chem.* **60**, C 11 (1973).
- ¹¹² E. Korner v. Gustorf, I. Fischer, J. Leitich und H. Dreeskamp. *Angew. Chem.* **84**, 1143 (1972).
- ¹¹³ S. D. Robinson *et al.* *J. Organometal. Chem.* **60**, C 63 (1973).
- ¹¹⁴ J. S. Valentine. *J.C.S. Chem. Commun.* 857 (1973).
- ¹¹⁵ J. Chatt *et al.* *J. Rec. Chem. Progr.* **21**, 147 (1960);
 J. Chatt *et al.* *J. Chem. Soc. (London)*, 705 (1959); 1793 (1966).
 Kl. Jakob. *Z. Chem.* **13**, 475 (1973).
- ¹¹⁶ F. G. A. Stone. *Endeavour*, **94**, 33 (1966).
- ¹¹⁷ J. Chatt *et al.* *J. Chem. Soc. (London)*, 1834 und 1836 (1966).
- ¹¹⁸ J. E. Dobson *et al.* *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 554 (1971).
- ¹¹⁹ P. S. Bratermann und R. J. Cross. *Chem. Soc. Rev.* **2**, 271 (1973).

ASPEKTE DER KOORDINATIONSCHEMIE DES 3-BINDIGEN PHOSPHORS

- ¹¹⁹ J. A. Osborn. *Endeavour*, **99**, 144 (1967).
- ¹²⁰ H. D. Kaesz und R. B. Saillant. *Chemical Reviews*, **72**, 231 (1972).
- ¹²¹ G. Wilkinson *et al.* *J. Chem. Soc. (London)*, 1711 (1966); 1574 (1967); 1054 (1968).
- ¹²² L. Vaska *et al.* *J. Amer. Chem. Soc.* **83**, 2784 (1961); **84**, 679 (1961); **87**, 4470 (1965).
- ¹²³ L. Horner und H. Siegel. *Liebigs Ann. Chem.* **751**, 135 (1971).
- ¹²⁴ L. Markó. *Chem. Kolloquium THC Leuna-Merseburg* (1973).
- ¹²⁵ M. E. Volpin. *Z. Chem.* **12**, 361 (1972).
- ¹²⁶ L. Vaska, *Science*, **140**, 809 (1963);
V. J. Choy und C. J. O'Connor. *Coord. Chem. Rev.* **9**, 145 (1972).
- ¹²⁷ E. C. Movoni *et al.* *J. Organometal. Chem.* **21**, P 23 (1970).
- ¹²⁸ A. P. Giensberg und W. E. Lindsell. *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 2082 (1971).
- ¹²⁹ R. Ugo. *Coord. Chem. Rev.* **3**, 319 (1968).
- ¹³⁰ Th. E. Nappier Jr und D. W. Meek. *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 306 (1972).
- ¹³¹ R. Murray und D. C. Smith. *Coord. Chem. Rev.* **3**, 429 (1968).
- ¹³² G. Wilke *et al.* *Angew. Chem.* **85**, 1013 und 1024 (1973);
P. Heimbach. *Angew. Chem.* **85**, 1035 (1973).