

- [11] *F. Hund*, Chem. Ing. Tech. 38, 423 (1966).  
 [12] *F. Hund* in Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 3. Aufl., Bd. 13, Urban & Schwarzenberg, München 1962, S. 740; 4. Aufl., Bd. 18, Verlag Chemie, Weinheim 1979, S. 554.  
 [13] *G. Kämpf*, Farbe + Lack 71, 353 (1965).  
 [14] DIN 53234 (Juni 1971): Relative Farbstärke ist das %-Verhältnis der Farbstärke des Prüflings zur Farbstärke des Bezugspigments; vgl. auch [4].  
 [15] Zur quantitativen Messung der Transparenz anorganischer Pigmente siehe *H. G. Völz*, XIII. Fatipac-Kongreß 1976 in Juan-les-Pins, Kongreßbuch S. 639.  
 [16] DIN 53191, DIN 53192 (beide August 1960): Aufhellvermögen eines Bezugsweißpigments wird = 100 gesetzt; vgl. auch [4].  
 [17] DIN 53162 (Juli 1967); vgl. auch [4].  
 [18] DIN 53238 (März 1974): Bestimmung der Dispergierhärte aus der Farbstärkeentwicklung.  
 [19] *L. Gall, U. Kaluza*, DEFAZET Dtsch. Farben-Z. 29, 102 (1975).  
 [20] DIN 53199 (August 1965).  
 [21] *F. Hund*, Angew. Chem. 74, 23 (1962); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1, 41 (1962).  
 [22] *F. Hund*, Z. Anorg. Allg. Chem. 321, 2 (1963).  
 [23] *F. Hund*, Ber. Dtsch. Keram. Ges. 42, 251 (1965).  
 [24] *F. Hund*, Farbe + Lack 73, 111 (1967).  
 [25] *F. Hund*, US-Pat. 3022186 (1962), Bayer AG.  
 [26] *O. Schmitz-Du Mont* et al., Forschungsber. des Landes Nordrhein-Westfalen Nr. 1389, 50 (1964).  
 [27] *L. E. Orgel*: An Introduction to Transition-Metal Chemistry, Methuen, London 1960.

## Phospha-alkene und Phospha-alkine, Genese und Charakteristika ihrer (p-p)π-Mehrfachbindung

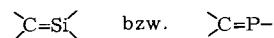
Von Rolf Appel, Fritz Knoll und Ingo Ruppert<sup>[\*]</sup>

Professor Herbert Grünwald zum 60. Geburtstag gewidmet

Wie die Oktettregel der Entdeckung der Edelgasverbindungen im Wege stand, so behinderte die Doppelbindungsregel lange Zeit die systematische Suche nach Phosphor-Kohlenstoff- und Phosphor-Stickstoff-Verbindungen mit (p-p)π-Mehrfachbindungen. Auf die erste Synthese mesomeriestabilisierter Kohlenstoffverbindungen von Phosphor mit der Koordinationszahl 2 vor siebzehn Jahren, die neun Jahre später beschriebene Herstellung von Iminophosphanen, deren Erforschung bis heute andauert, folgt nun eine stürmische Entwicklung auf dem Gebiet der Phospha-alkene und -alkine. Etliche Mitglieder dieser Stoffklassen, für die ein Bündel von Syntheseverfahren bereitsteht, erweisen sich als erstaunlich stabil. Typische Ylid-Reaktionen, wie die Wittig-Reaktion, gehen die Phospha-alkene nicht ein. Vielmehr zeigt sich eine Verwandtschaft der PC-Doppelbindung zu Olefinen, welche durch das Auftreten von *E,Z*-Isomeren sowie durch pericyclische Reaktionen an Phospha-1,5-hexadien-Derivaten bestätigt wird.

### 1. Einleitung

Bis heute findet man in vielen Lehrbüchern den als Doppelbindungsregel bezeichneten Satz, wonach Verbindungen mit (p-p)π-Bindungen zwischen Elementen der ersten Achterperiode und Elementen höherer Perioden nicht existieren sollen<sup>[1,2]</sup>. Verbindungen des Kohlenstoffs mit Silicium oder Phosphor, die das Strukturelement



enthalten, sollten danach nicht als stabile Spezies, sondern allenfalls als kurzlebige Zwischenstufen vorliegen können. Untersuchungen in den letzten beiden Jahrzehnten haben indes den Beweis erbracht, daß zumindest für Phosphor und auch für Silicium in seiner Kombination mit Kohlenstoff und Stickstoff diese Regel nicht gilt.

Über die Amino(imino)phosphane  $-\text{N}=\text{P}=\text{N}-$ <sup>[3]</sup> und mesomeriestabilisierte Phosphor-Kohlenstoff-Verbindun-

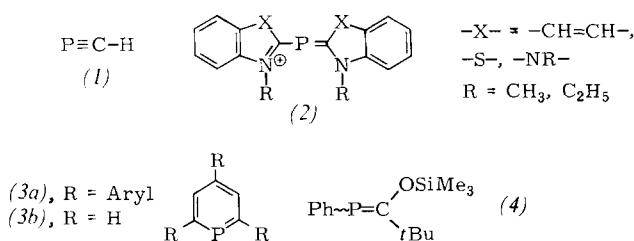
gen, in denen Phosphor die Koordinationszahl 2 hat<sup>[4]</sup>, ist bereits mehrfach zusammenfassend berichtet worden<sup>[5]</sup>. Unser Fortschrittsbericht beschränkt sich deshalb auf die jüngste Entwicklung im Gebiet der Phospha-alkene und -alkine. Vorangestellt sei ein knapper historischer Rückblick auf Höhepunkte der Manifestation von PC-Mehrfachbindungen des niedrigkoordinierten dreibindigen Phosphors, die Wegbereiter der jüngsten Entdeckungen sind.

Die Untersuchung, in der erstmals (p-p)π-Wechselwirkungen angenommen wurden, stammt von *Gier*<sup>[6]</sup> aus dem Jahre 1961. Beim Durchleiten von  $\text{PH}_3$  durch einen zwischen Graphitelektroden erzeugten Lichtbogen erhielt er Phosphaacetylen (1) als ein nur bei tiefer Temperatur beständiges Gas. 1964 beschrieben *Dimroth* und *Hoffmann* die erste bei Raumtemperatur stabile Verbindung, der mesomere Grenzstrukturen mit Phosphor-Kohlenstoff-Doppelbindung des zweifach koordinierten Phosphoratoms zugeschrieben werden<sup>[7]</sup>. In den Phospha-methincyanin-Kationen (2) konnte das Vorhandensein einer delokalisierten ( $\text{C}_2\text{p}-\text{P}3\text{p}$ )π-Bindung durch Röntgen-Strukturanalyse gesichert werden<sup>[8]</sup>. 1966 veröffentlichte *Märkl* die Synthese des 2,4,6-Triphenylphosphabenzols (3a)<sup>[9]</sup>. 1971 ge-

[\*] Prof. Dr. R. Appel, Dr. F. Knoll, Dr. I. Ruppert  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn

lang Ashe eine besonders elegante Synthese des unsubstituierten Phosphabenzols (*3b*)<sup>[10]</sup>, in dem die (p-p)π-Bindungen durch Mesomerie im aromatischen Ring stabilisiert sind.

Der Durchbruch zu isolierbaren, acyclischen Verbindungen mit lokalisierte PC-Doppelbindung wurde fünf Jahre später von Becker eingeleitet<sup>[11]</sup>, als er bei der Synthese von *P*-silylierten Acylphosphanen eine Silylwanderung vom P- zum O-Atom beobachtete und das Derivat (*4*) als erstes Beispiel eines neuen Strukturtyps erhielt.



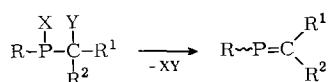
Seit dieser Zeit sind mehrere wichtige Beiträge zu dem im vollen Fluß befindlichen Arbeitsgebiet noch aus den Laboratorien von Issleib, Bickelhaupt und Nixon hervorgegangen. Unsere Bonner Gruppe stieß erstmals bei der Chlorierung silylsubstituierter Methyldiphenylphosphane mit Tetrachlormethan auf diese Verbindungsklasse<sup>[12, 13]</sup>. Seither beschäftigen wir uns im Rahmen unserer Untersuchungen über die Umsetzungen von tertiären Phosphanen mit Chlor-Kohlenstoff-Verbindungen, vorzugsweise  $CCl_4$ ,  $C_2Cl_6$ , Phosgen und Isocyaniddichloriden, intensiv mit diesen Verbindungen.

Im folgenden soll die chronologische Darstellung verlassen und zunächst eine systematisch gegliederte Übersicht über Synthesen der Phospha-alkene gegeben werden. Danach werden deren Eigenschaften und Reaktivität diskutiert und mit wohlbekannten Phänomenen aus der Chemie ungesättigter Kohlenwasserstoffe verglichen. Abschließend wird auf die Phospha-alkine eingegangen.

## 2. Synthesewege zu Phospha-alkenen

### 2.1. 1,2-Eliminierung

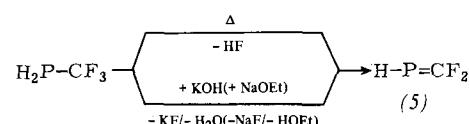
Als naheliegende Möglichkeit zur Erzeugung einer PC-Doppelbindung bietet sich in Analogie zu den bei Olefinen üblichen Verfahren die 1,2-Eliminierung an Organophosphanen mit funktionellen Substituenten X am Phosphor und Y in  $\alpha$ -Stellung an. Von Vorteil, aber nicht zwingend notwendig, ist hierbei eine entgegengesetzte Polarität der Substituenten, die sich zu einem thermodynamisch begünstigten Abgangsmolekül XY vereinigen.



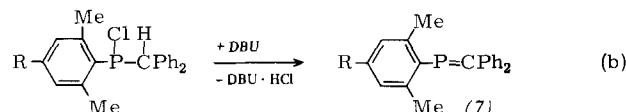
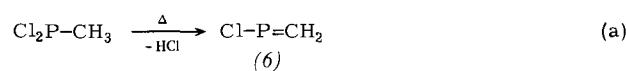
Bisher wurden folgende Möglichkeiten verifiziert:  $X = H$ ,  $Y = F$ <sup>[14, 15]</sup>;  $X = Cl$ ,  $Y = H$ <sup>[14, 16-19]</sup>;  $X = Br$  oder  $I$ ,  $Y = H$ <sup>[20]</sup>;  $X = Cl$ ,  $Y = SiMe_3$ <sup>[12, 13, 21]</sup> und  $X = Y = Cl$ <sup>[20]</sup>.

Ein Vergleich der Eliminierungsverfahren zeigt, daß man häufig wie bei der Herstellung von (*5*) zwischen der

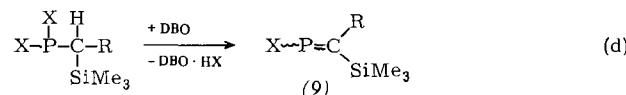
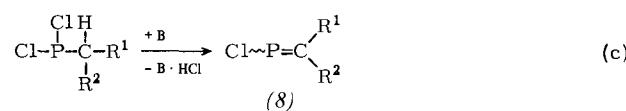
thermischen und der baseinduzierten Abspaltung wählen kann<sup>[14, 15]</sup>.



Auch bei umgekehrter Polarität der Substituenten X (z. B. Cl) und Y (z. B. H) lassen sich nach den Gleichungen (a) bis (d) beide Synthesewege beschreiben (DBU = 1,5-Diazabicyclo[5.4.0]undec-5-en; DBO = 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan).

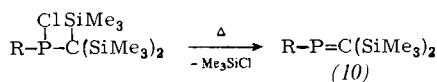


(7a), R = Me; (7b), R = H

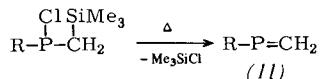


(8)	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	B	(9)	R
(a)	H	Ph	DBO	(a)	Br
(b)	Ph	Ph	NEt <sub>3</sub>	(b)	Br
(c)	Ph	SiMe <sub>3</sub>	DBO oder NEt <sub>3</sub>	(c)	SiMe <sub>3</sub>
(d)	SiMe <sub>3</sub>	SiMe <sub>3</sub>	DBO	(d)	I
					Ph

Bei kritischer Wertung der Präparationsverfahren muß hervorgehoben werden, daß im Gegensatz zur thermolytischen HCl-Abspaltung nach Gl. (a)<sup>[14]</sup> nur die Dehydrohalogenierung in Lösung nach Gl. (b)–(d)<sup>[16-19]</sup> die Isolierung nennenswerter Mengen Phospha-alken ermöglicht. Bei Verwendung geeigneter Hilfsbasen sind nicht nur die durch sperrige Organosubstituenten am Phosphor blockierten Methylenphosphane (7a) und (7b)<sup>[16]</sup>, sondern – in Ausweitung des Syntheseprinzips auf ausgewählte primäre Halogenphosphanen – sogar *P*-Halogen-Derivate leicht zugänglich [Gl. (c) und (d)]<sup>[17-20]</sup>. Damit wird die Annahme<sup>[16]</sup>, daß PC-Doppelbindungen vom (p-p)π-Typ vor allem durch sterisch anspruchsvolle Gruppen am Phosphoratom stabilisiert werden, weitgehend widerlegt. Während die thermische HCl-Abspaltung aus präparativer Sicht ineffizient ist, konnte die entsprechende Halogensilan-Eliminierung synthetisch genutzt werden. Durch Erhitzen von *P*-Chlor(organophosphanen mit unterschiedlich silylsubstituierten Methylgruppen unter vermindertem Druck erhält man die *C*-silylierten Phospha-alkene (*10*)<sup>[21]</sup> und überraschenderweise auch das am Kohlenstoff unsubstituierte Phospha-alken (*11*)<sup>[22]</sup>.



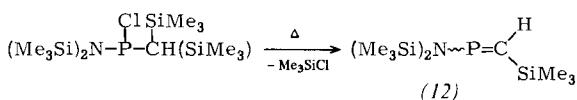
(10a), R = *t*Bu; (10b), R = Ph



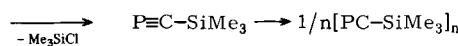
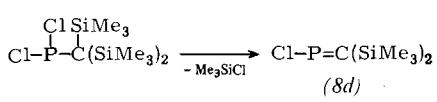
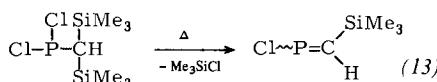
R = 2, 4, 6-*t*Bu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>

Somit können Methylenphosphane, an deren Kohlenstoff nur kleine Reste gebunden sind, ebenfalls eine außergewöhnliche Stabilität aufweisen. Im Beispiel (11) ist jedoch die Abschirmung durch den sterisch extrem anspruchsvollen *P*-Substituenten 2,4,6-Tri(*tert*-butyl)phenyl zu berücksichtigen.

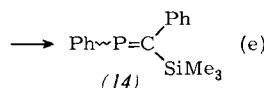
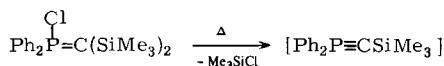
Auch aminosubstituierte Chlorphosphane lassen sich selektiv thermolysieren; dies wurde bei der Eintopf-Synthese von (12) präparativ genutzt<sup>[23]</sup>.



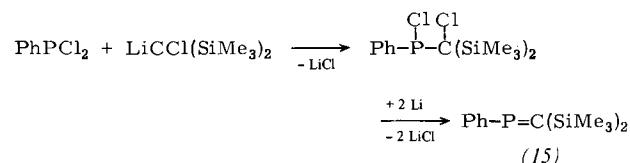
Die Ausweitung auf Dichlorphosphane mit mehreren Abspaltungsmöglichkeiten führt hier zu Folgereaktionen. Zwar lässt sich (13) durch Gasphasenpyrolyse noch erzeugen und bei tiefer Temperatur abfangen<sup>[20]</sup>, beim Erhitzen seines *C*-persilylierten Analogons (8d) ohne Lösungsmittel wurde jedoch nur Polymerisation beobachtet<sup>[21]</sup>, was mit der Instabilität des Endproduktes der Doppeleliminierung in Einklang ist (siehe Abschnitt 5).



Ein überraschender Sonderfall ist die Me<sub>3</sub>SiCl-Abspaltung am fünfbindigen Phosphor des disilylierten *P*-Chlor(methylen)phosphorans in Gl. (e). Hier lässt sich die Bildung von (14) nur über die reduktive 1,2-(P,C)-Verschiebung einer Phenylgruppe erklären<sup>[12, 13, 20]</sup>.

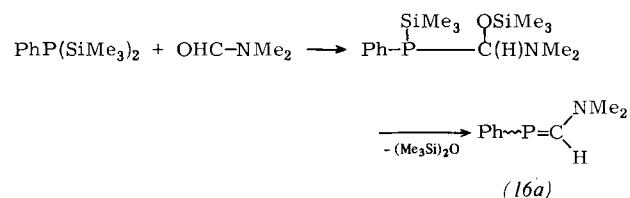


Analog zur Dehalogenierung von vicinalen Dihalogenalkanen mit unedlen Metallen bietet sich die Dechlorierung eines *P*-Chlor- $\alpha$ -chloralkylphosphans mit Lithium zur Einführung der PC-Doppelbindung an<sup>[20]</sup>. Allerdings dürfte hier die Anwendungsbreite durch die Zugänglichkeit der Eliminierungsvorstufe eingeschränkt sein.

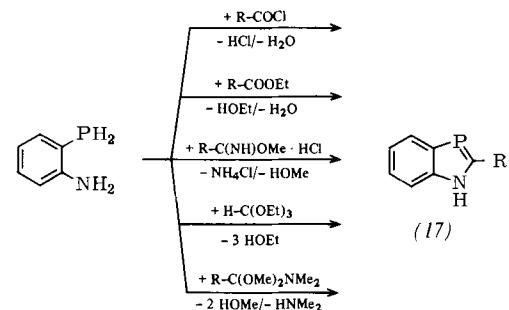


## 2.2. Kondensation

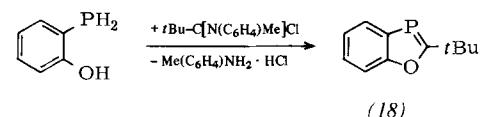
Von den bisher behandelten Reaktionen sind diejenigen zu unterscheiden, bei denen die am 1,2-Eliminierungsschritt beteiligte P—C-Bindung zunächst geknüpft werden muß. Dies kann durch Addition eines Silylphosphans oder eines Phosphans mit P—H-Bindung an eine Carbonylfunktion geschehen; die Eliminierung schließt sich an. Im Prinzip handelt es sich hierbei um Kondensationsreaktionen, wie das unter Siloxanabspaltung ablaufende Beispiel der Herstellung von (16a) zeigt<sup>[24]</sup>.



Die Bildung einer PC-Doppelbindung ist dann besonders favorisiert, wenn diese in ein stabilisierendes Ringgerüst eingebaut wird. So führt die Cyclokondensation von *o*-Phosphinoanilin mit Carbonsäure-Derivaten wie Chloriden, Estern, Imidsäureestern, Orthoameisensäureestern oder Aminalen zu den 1,3-Benzazaphospholen (17)<sup>[22, 25]</sup>.

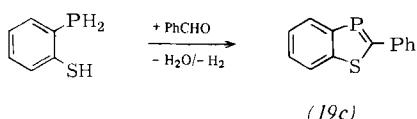
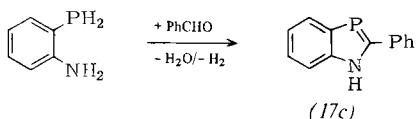


*o*-Phosphinophenol kondensiert mit Imidsäurechloriden analog zum 1,3-Benzoxaphosphol (18)<sup>[22]</sup>.

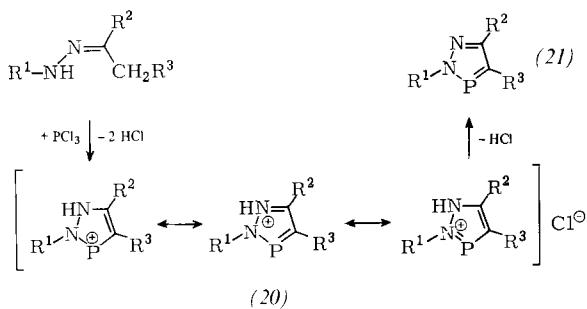


Die Additionsverbindungen von *o*-Phosphinoanilin und -thiophenol mit Benzaldehyd spalten spontan oder unter Oxidation Wasser und Wasserstoff ab<sup>[22]</sup>. Man erhält 2-Phenyl-1,3-benzazaphosphol (17c) bzw. 2-Phenyl-1,3-benzothiaphosphol (19c).

Damit wird die Palette der Eliminierungsmöglichkeiten um das Beispiel der Dehydratisierung mit Dehydrierung erweitert. Zu den Kondensationsverfahren gehört schließlich auch die Umsetzung von Phosphortrichlorid mit *o*-CH-aciden *N*-substituierten Hydrazonen, die zum neuen

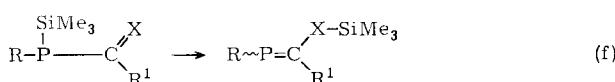


Heterocyclicus (21) führt<sup>[26,27]</sup>. Als Zwischenstufe der Dehydrohalogenierung konnte das cyclische 6π-Elektronensystem des Phospheniumchlorids (20)<sup>[28]</sup> nachgewiesen werden.



### 2.3. 1,3-Trimethylsilyl-Verschiebung

Ein völlig anderes Syntheseprinzip zur Erzeugung der PC-Doppelbindung beruht auf der Wanderung der *P*-Silylgruppe zu einem in α-Stellung doppelt gebundenen Element wie Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefel. Nach Gl. (f) wird hierdurch die Doppelbindung zum Phosphor verlagert. Treibende Kraft dieser „Silatropie“ dürfte die Neuknüpfung einer sehr stabilen N—Si-, O—Si- bzw. S—Si-Bindung sein.

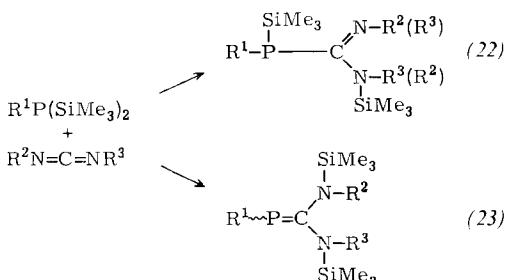


X = NR<sup>2</sup>, O, S

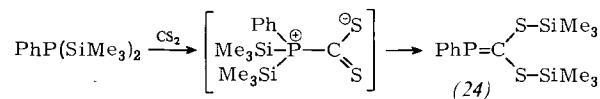
#### 2.3.1. Addition mit Silylverschiebung

Wir kennen bisher zwei Beispiele, in denen der Silylwanderung eine Addition von Silylphosphanen an Doppelbindungen vorgelagert ist. Monoorganobis(trimethylsilyl)phosphane reagieren mit Carbodiimiden unter Insertion in die PSi-Bindung zu Phosphaguanidinen<sup>[29]</sup>.

Hierbei werden in Abhängigkeit von den Substituenten R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> entweder die *N,P*-bissilylierten Derivate (22) oder durch zweifache Silylverschiebung die isomeren Phospha-alkene (23) gebildet [(23a-e) siehe Tabelle 1; R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> sind vorzugsweise Phenyl].

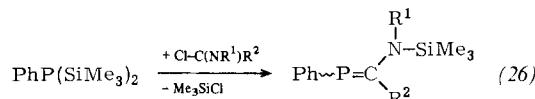
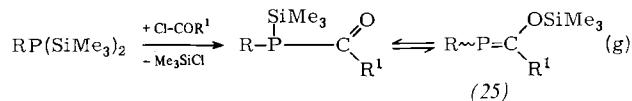


Eine analoge Reaktion unter primärer Adduktbildung wurde mit Phenyl-bis(trimethylsilyl)phosphan und CS<sub>2</sub> beobachtet<sup>[30]</sup>. Es entsteht das Phospha-alken (24).

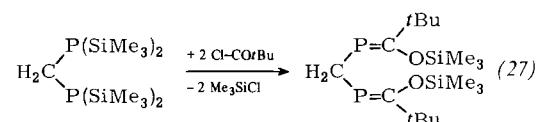


#### 2.3.2. Kondensation mit Silylverschiebung

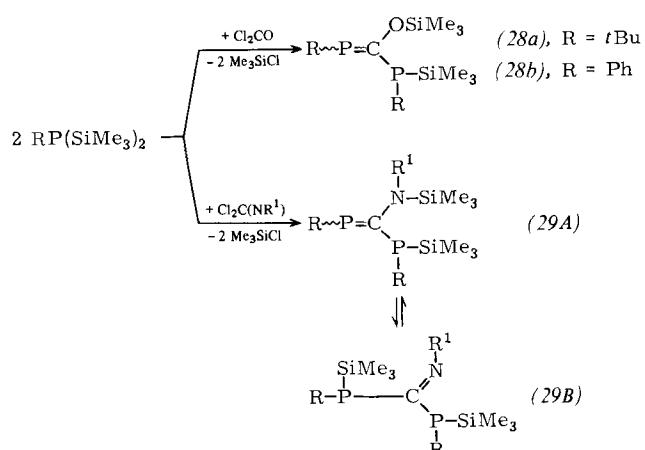
Die erste Synthese einer stabilen acyclischen Verbindung mit PC-Doppelbindung gelang durch Kondensation von disilylierten Phosphanen und Carbonsäurehalogeniden<sup>[11,31,32]</sup> sowie deren Aza-Analoga<sup>[33]</sup>. Die Synthesen von (25) bzw. (26) sind präparativ wegen der leichten Zugänglichkeit der Ausgangsverbindungen besonders vorteilhaft. Der Primärkondensation zum *P*-Silyl-acylphosphan folgt zumeist eine schnelle irreversible Wanderung der Silylgruppe unter Bildung der Methylenphosphan-Struktur. Gelegentlich sind bei (25) in Abhängigkeit vom Acylrest beide Silatautomere im Gleichgewicht zu beobachten<sup>[11]</sup> [Gl. (g)] [(25a-f) und (26a-j) siehe Tabelle 1].



Methylenbis(disilylphosphan) verhält sich analog und ergibt (27), dessen Struktur röntgenographisch bestimmt wurde<sup>[34]</sup>.



Kohlensäuredihalogenide, z. B. Phosgen<sup>[35,36]</sup>, und Isocyaniddichloride<sup>[37,38]</sup> reagieren unter doppelter Substitution zum *C*-Phosphino-methylenphosphan (28) bzw. (29), ohne daß sich hierbei definierte Zwischenprodukte isolieren lassen. In Lösungen von (29A) sind – ähnlich wie bei den Acylphosphanen der Gl. (g) – die isomeren Diphosphaguanidine (29B) NMR-spektroskopisch in untergeordneter Menge nachweisbar<sup>[39]</sup> [(29a-n) siehe Tabelle 1].



### 3. Eigenschaften und Reaktivität von Phospha-alkenen

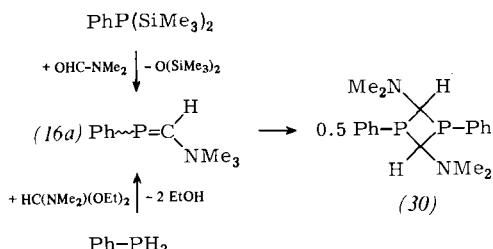
Die bisher im präparativen Maßstab hergestellten Phospha-alkene sind überwiegend ölige, häufig gelbe Flüssigkeiten, die nur wenig zur Kristallisation neigen. Sie zeigen gute bis sehr gute Löslichkeit in den gebräuchlichen polaren und unpolaren Lösungsmitteln. Über typische Phosphanreaktionen wie die Oxidation und Alkylierung wurde mit Ausnahme der Schwefelung der besonders reaktiven Verbindung (12) (vgl. Abschnitt 3.3) noch nicht berichtet. Bisherige Untersuchungen lassen keine Neigung zu Wittig-Reaktionen erkennen.

Soweit das Reaktionsverhalten der Phospha-alkene zur Zeit bekannt ist, lassen sich Reaktionen an der PC-Doppelbindung und solche an der Peripherie unterscheiden.

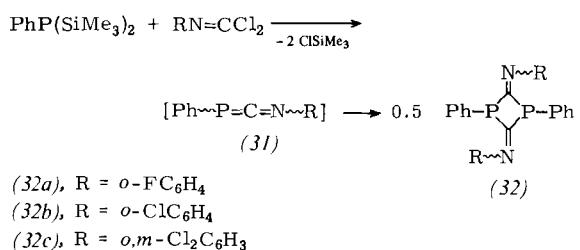
#### 3.1. Reaktionen an der PC-Doppelbindung

##### 3.1.1. Selbstaddition

Moleküle mit Doppelbindungen tendieren bekanntermaßen zur Dimerisation. Das auf verschiedenen Wegen hergestellte Phospha-alken (16a) (vgl. Abschnitt 2.2) zeigt [2 + 2]-Cycloaddition (Kopf-Schwanz-Verknüpfung) entsprechend den erwarteten Polaritätsunterschieden zum 1,3-Diphosphetan (30)<sup>[22, 24]</sup>.

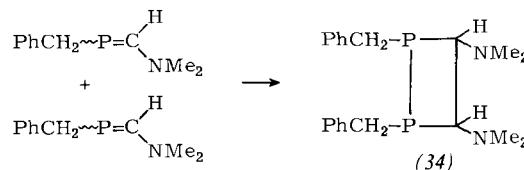
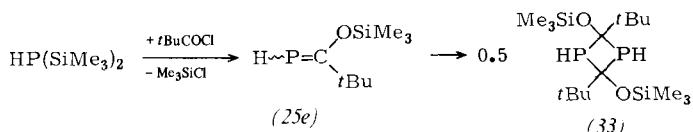


1,3-Diphosphetane (32) werden ebenfalls bei der Umsetzung bestimmter Isocyaniddichloride mit Disilylphosphanen erhalten. Wahrscheinlich entstehen die Produkte (32) durch Dimerisation des noch nicht isolierten Monophosphacarbodiimids (31)<sup>[38, 40]</sup>.

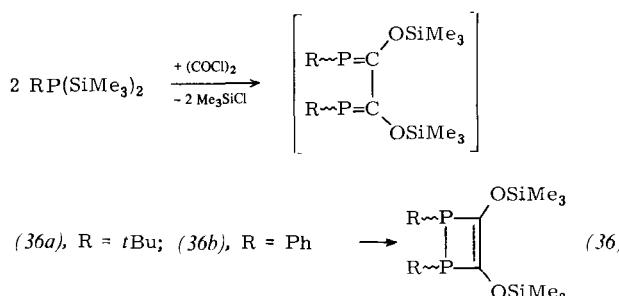
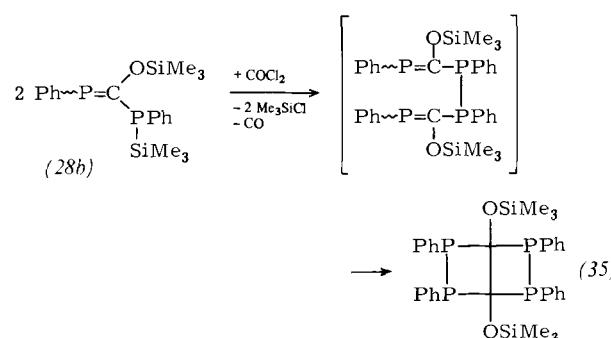


Auch (25e), das Kondensationsprodukt aus Bis(trimethylsilyl)phosphan und Pivaloylchlorid, bildet unter Lichteinwirkung langsam das 1,3-Diphosphetan (33)<sup>[32]</sup>.

Die alternative Cyclisierung zweier Methylenphosphan-Einheiten zum isomeren 1,2-Diphosphetan (34) wird beim *P*-benzylierten Aminomethylenphosphan beobachtet<sup>[41]</sup>.

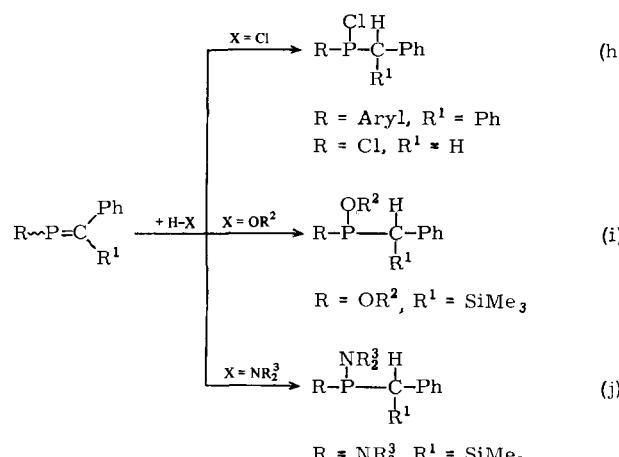


Diese erstaunliche Kopf-Kopf- und Schwanz-Schwanz-Verknüpfung dürfte bei der Umsetzung von Phosgen mit dem phosphinosubstituierten Methylenphosphan (28b) die Bildung des Bicyclo[2.2.0]hexangerüsts (35)<sup>[35, 36]</sup> bewirken. Die Vorstufen ließen sich hier – ebenso wie bei der Synthese der 1,2-Phosphetene (36) aus Disilylphosphanen und Oxalylchlorid<sup>[42]</sup> – nicht nachweisen.



##### 3.1.2. Addition H-acider Reagentien

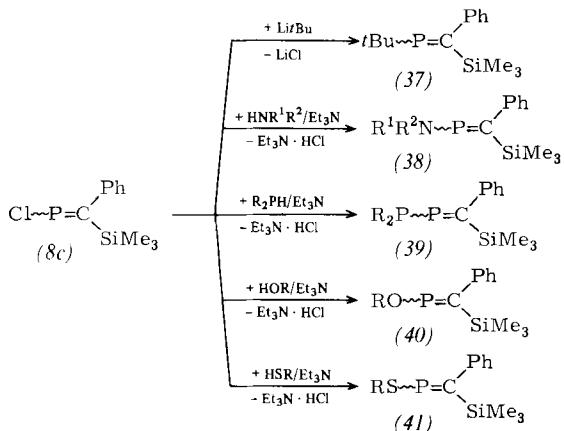
Gezielte Additionsreaktionen polarer Reagentien an Phospha-alkene sind bisher erst wenig untersucht worden und beschränken sich auf die Addition von Halogenwasserstoffen<sup>[16]</sup>, Alkoholen und Aminen<sup>[43]</sup>. Stets lagert sich der anionide Teil von  $\text{HX}$  an das P-Atom, das Proton an das C-Atom an:



### 3.2. Substitution unter Erhaltung der PC-Doppelbindung

#### 3.2.1. Derivatisierung an *P*-Chlor(methylen)phosphanen

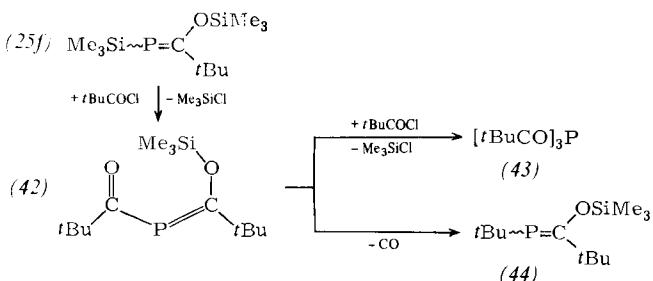
*P*-halogenierte Methylenphosphane wie (8c)<sup>[17]</sup> lassen sich am Phosphor derivatisieren. Sie eignen sich deshalb als Synthesebausteine zur Herstellung einer breiten Palette neuartiger Methylenphosphane wie phosphino-, alkoxy- und alkylthiosubstituierten Verbindungen mit noch unbekannter Atomsequenz<sup>[43]</sup>. Als Beispiele seien die Kondensationen von (8c) mit *tert*-Butyllithium zum *P*-Organoderivat (37), mit sekundären Aminen zu den *P*-Amino(methylen)phosphanen (38) und mit sekundären Phosphanen zur Gruppe der *P*-Phosphino(methylen)phosphane (39) mit Diphosphan-Teilstruktur angeführt. Durch Alkoholyse oder Thiolyse schließlich kann die Alkoxy- bzw. Alkylthiogruppe zu (40) bzw. (41) eingeführt werden [(38), R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> = Alkyl und/oder Aryl; (39a), R = *t*Bu; (39b), R = Ph; (40), R = Alkyl und/oder Aryl; (41), R = Alkyl; siehe auch Tabelle 1].



Damit erweist sich (8c) als ein den sekundären Chlorphosphanen der Koordinationszahl 3 vergleichbares Edukt. Es muß jedoch beachtet werden, daß mit Reagens im Überschuß nach primärer Substitution durch *N*,*O*-acide Verbindungen in Abhängigkeit von der organischen Gruppe eine Addition an die PC-Doppelbindung des Produktes nach Gl. (h) und (i) eintritt.

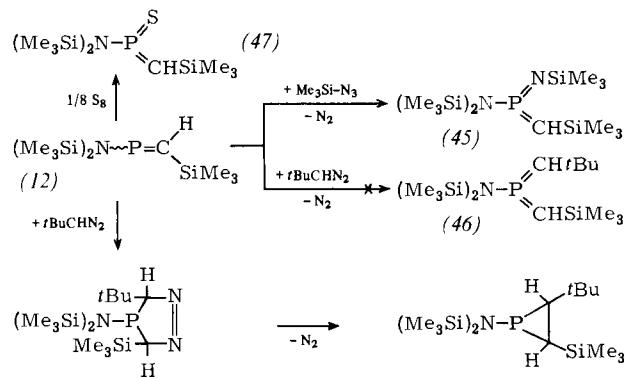
#### 3.2.2. Derivatisierung an *P*-Silyl(methylen)phosphanen

Eine ähnliche Sonderstellung wie *P*-Chlor(methylen)phosphan (8c) nimmt das in seiner Reaktivität umgepolte Silylderivat (25f) ein<sup>[31]</sup>. Nach Gl. (g) entsteht es aus Tris(trimethylsilyl)phosphan mit Pivaloylchlorid. Unter schärferen Bedingungen reagiert (25f) erneut mit Pivaloylchlorid zum *P*-acylierten Derivat (42), das sich mit weiterem Säurechlorid teilweise zum Triacylphosphan (43), teilweise auch unter Decarbonylierung zu (44) umsetzt<sup>[31]</sup>.



### 3.3. Oxidative Koordinationserhöhung am Methylenphosphan-Phosphor

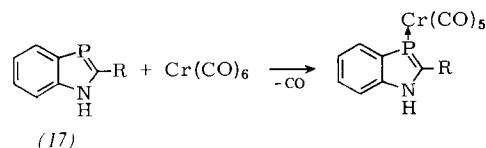
Versuche, durch Einwirkung von Trimethylsilylazid oder Diazoalkanen auf Bis(trimethylsilyl)amino-(trimethylsilylmethylen)phosphan (12) die Doppelylide (45) oder (46) mit dreifach koordiniertem Phosphor zu synthetisieren, führten nur im Falle der Iminierung zu (45) zum Erfolg<sup>[44]</sup>. Der Strukturtyp (45) war bereits zuvor durch Methylenierung des (N—P=N)-Systems erhalten worden<sup>[45a]</sup>. Jetzt gelang uns erstmalig die Einführung einer zweiten PC-Doppelbindung am gleichen P-Atom<sup>[45b]</sup>. Aus (12) wurde anstelle des Doppelylids über das nachweisbare intermediane 1,2,4 $\lambda^3$ -Diazaphospholidin durch N<sub>2</sub>-Abspaltung nur das isomere Phosphiran gebildet<sup>[23]</sup>.



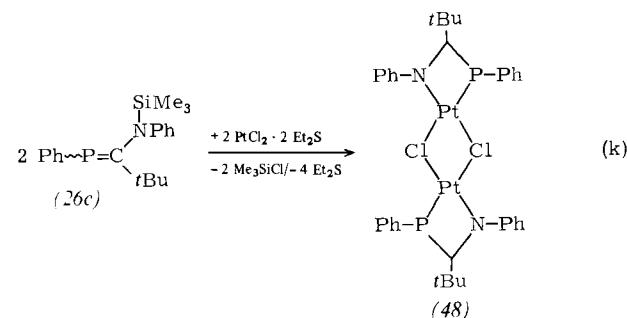
Die Sonderstellung des Methylenphosphan (12) wird jedoch durch die Schwefelung zu (47) eindrucksvoll dokumentiert<sup>[45c]</sup>.

### 3.4. Komplexierung an Übergangsmetalle

Tertiäre Phosphane sind vielseitig genutzte Liganden in der Komplexchemie. Erste Versuche weisen darauf hin, daß auch Methylenphosphane wie (17) imstande sind, Kohlenmonoxid in Carbonylmetallverbindungen zu verdrängen<sup>[22, 46]</sup>. Ob hierbei die Koordination nur über den dreibindigen Phosphor oder auch „side-on“ über die  $\pi$ -Bindung erfolgen kann, bedarf weiterer Untersuchungen unter Variation des Substitutionsmusters am Methylenphosphan.



Die kondensative 1,3-Anbindung eines aminofunktionalen Phospha-alkens an d<sup>8</sup>-Metallsalze unter Nutzung



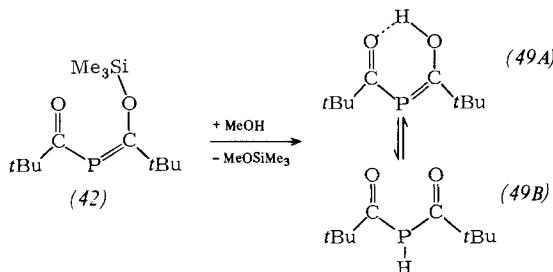
des stabilisierenden Chelateffektes wird in Gl. (k) demonstriert<sup>[33]</sup>.

### 3.5. Reaktionen an der Peripherie

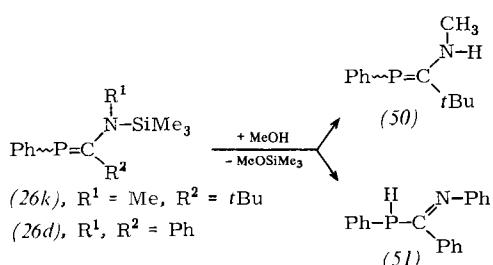
In diesem Abschnitt werden Umsetzungen in  $\alpha$ -Position zum Methylenkohlenstoff erfaßt, die Auswirkungen auf die Doppelbindung haben können. Es handelt sich dabei um die Abspaltung von *O*-, *N*- oder *P*-Silylgruppen<sup>[32, 47]</sup> mit Reagentien wie Methanol und Phosgen. Übliche Derivatisierungen, wie Acylierungen<sup>[33]</sup> unter Beibehaltung des Molekülgerüsts, werden nicht behandelt.

#### 3.5.1. Desilylierungen

Die Abspaltung der über Sauerstoff oder Stickstoff gebundenen Silylgruppe kann – aber muß nicht zwangsläufig – zur Aufhebung der PC-Doppelbindung führen. Beide Möglichkeiten sind bei der Methanolyse von (42) im Keto-Enol-Gleichgewicht (49B)  $\rightleftharpoons$  (49A) verifiziert<sup>[48]</sup>. In Lösung werden wie bei  $\beta$ -Diketonen beide Spezies registriert, dagegen liegt nach der Strukturanalyse im Kristall nur die H-verbrückte Enolform (49A) vor.



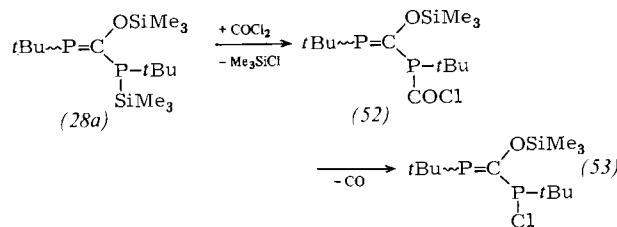
Die Protonolyse silylamino-substituierter Methylenephosphane wird von der Konkurrenz zwischen Amino- und Phosphino-Zentrum im Molekül bestimmt. Im *N*-Methylderivat (26k) bleibt die Doppelbindung auch nach der Alkoholyse zu (50) lagekonstant, im aciden Phenyllderivat (26d) entsteht unter (*N,P*)-Prototropic das Imid (51)<sup>[33]</sup>.



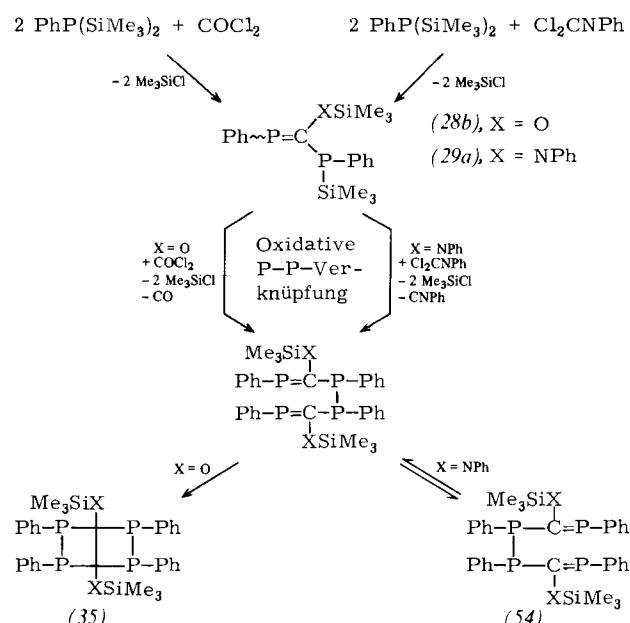
#### 3.5.2. Besonderheiten bei Kondensierungen mit Phosgen und Isocyaniddichloriden

Bei der Einwirkung von Phosgen oder Isocyaniddichloriden auf silylphosphino-substituierte Phospha-alkene lässt sich ebenfalls zwischen reinen Derivatisierungen, die die Methylenphosphan-Bindung unbeeinflusst lassen, und Umsetzungen, die eine tiefgreifende Veränderung der Bindungsanordnung nach sich ziehen, differenzieren.

$\text{COCl}_2$  reagiert mit der *tert*-Butyl-Verbindung (28a) nach dem ersten Muster, wobei durch CO-Eliminierung aus dem nachweisbaren Monokondensationsprodukt (52) die *P*-Silyl-Funktion von (28a) in die *P*-Chlor-Funktion von (53) umgewandelt wird<sup>[49]</sup>.



Bei Ersatz der beiden *tert*-Butylgruppen von (28a) durch die weniger sperrigen Phenylgruppen nimmt die Phosgenierung einen anderen Verlauf. In (28b) wird die *P*-*P*-Verknüpfung zum 1,3,4,6-Tetraphosphpha-1,5-hexadien nicht mehr gehindert<sup>[37, 38]</sup>. Das so erhaltene Bis(siloxy)-Analogon von (54) ist allerdings nicht stabil. Es cyclisiert an der PC-Doppelbindung zum beständigen 2,3,5,6-Tetraphosphabicyclo[2.2.0]hexan-Derivat (35)<sup>[35, 36]</sup>.



Bei der entsprechenden Umsetzung der zu Phosgen azaanalogen Isocyaniddichloride wird ein ähnlicher Reaktionsablauf – Abspaltung von Halogensilan und Isocyanid – nur bis zur vorletzten Stufe beobachtet. (54) neigt nicht mehr zum Ringschluß. Es ist auch gegen Temperaturerhöhung stabil und zeigt das in Abschnitt 4.3 besprochene Phänomen der identischen Cope-Umlagerung<sup>[37, 38]</sup>.

## 4. Strukturcharakteristika der PC-Doppelbindung

Im folgenden werden Strukturfragen im Zusammenhang mit der PC-Doppelbindung anhand von  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten und den Befunden von Röntgen-Strukturanalysen diskutiert.

### 4.1. Einfluß des Substitutionsmusters auf das $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum

Die aus den Kernresonanzspektren zu entnehmenden Verschiebungswerte für  $^{13}\text{C}$ - und  $^{31}\text{P}$ -Atome werden von deren Hybridisierungszustand bestimmt. Für das P- und das C-Atom, zwischen denen die PC-Doppelbindung be-

steht, beobachtet man die im Vergleich zu  $sp^3$ - oder  $sp$ -hybridisierten Atomen typischen  $sp^2$ -Tieffeldverschiebungen. Die Entschirmung spiegelt sich vor allem im Tieffeldtrend des P-Atoms der Doppelbindung wider und scheint teilweise auf das freie Elektronenpaar zurückzuführen zu sein<sup>[50]</sup>.

Tabelle 1.  $^{31}P$ - $^1H$ -NMR-Verschiebungen der Phospha-alkene in Abhängigkeit vom Substitutionsmuster. (A), (B): Isomer A bzw. B.

Phospha-alken	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup> oder X	$\delta$	Lit.
$R^1P=C(SiMe_3)_2$				
<i>t</i> Bu		(10a)	+ 439	[21]
Ph		(10b)	+ 376	[21]
Cl		(8d)	+ 343	[20]
$R^1P=C(SiMe_3)Ph$				
<i>t</i> Bu <sub>2</sub> P		(39a)	+ 331	[55]
<i>t</i> Bu		(37)	+ 328 (A) + 290 (B)	[43]
PhO		(40c)	+ 323 (A) + 291 (B)	[43]
MeO		(40a)	+ 305	[43]
<i>n</i> BuS		(41)	+ 301	[43]
<i>t</i> BuO		(40b)	+ 291	[43]
I		(9c)	+ 280	[20]
Br		(9a)	+ 278	[20]
Ph		(14)	+ 277	[12, 13]
Cl		(8c)	+ 273	[17]
MePhN		(38d)	+ 254	[43]
Me <sub>2</sub> N		(38a)	+ 248	[43]
Piperidino		(38c)	+ 242	[43]
<i>t</i> Pr <sub>2</sub> N		(38b)	+ 238	[43]
$R^1P=CPH_2$				
Cl		(8b)	+ 235	[17]
Mesityl		(7a)	+ 233	[16]
$R^1P=C(SiMe_3)H$				
Cl		(13)	+ 312	[20]
(Me <sub>3</sub> Si) <sub>2</sub> N		(12)	+ 309	[23]
ClP=CHPh		(8a)	+ 274 (A) + 272 (B)	[17]
2,4,6- <i>t</i> Bu <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> -P=CH <sub>2</sub>		(11)	+ 290	[22]
$R^1P=C(OSiMe_3)Bu$				
<i>t</i> Bu		(25b)	+ 176	[11]
C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>		(25c)	+ 154	[11]
Ph		(25d)	+ 137	[11]
<i>t</i> BuC(O)		(42)	+ 131	[31]
CH <sub>2</sub> P=C(OSiMe <sub>3</sub> ) <i>t</i> Bu		(27)	+ 124	[34]
Me		(25a)	+ 120	[11]
Me <sub>3</sub> Si		(25f)	+ 120	[31]
H		(25e)	+ 54 (A) + 38 (B)	[32]
$R^1P=C[N(SiMe_3)Ph]_2$				
<i>t</i> Bu		(23b)	+ 170	[29]
C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>		(23c)	+ 148	[29]
<i>p</i> -Me <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>		(23e)	+ 126	[29]
Ph		(23d)	+ 121	[29]
Me		(23a)	+ 116	[29]
PhP=C(SSiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		(24)	+ 262	[30]
$R^1P=C(NMe_3)H$				
Ph		(16a)	+ 70 (A) + 68 (B)	[24]
Mesityl		(16b)	+ 57	[22]
HP=CF <sub>2</sub>		(5)	- 62	[15]
<i>t</i> BuP=C(OSiMe <sub>3</sub> )[P(SiMe <sub>3</sub> )R <sup>1</sup> ]				
<i>t</i> Bu		(28a)	+ 277 (A) + 231 (B)	[49]
COCl		(52)	+ 255	[49]

Cl	(53)	+ 252	[49]
COMe		+ 241	[49]
COPh		+ 236	[49]
H		+ 232	[49]
<i>n</i> Bu		+ 223	[49]
Me		+ 222	[49]

PhP=C(OSiMe <sub>3</sub> )[P(SiMe <sub>3</sub> )Ph]	(28b)	+ 164	[35]
-----------------------------------------------------	-------	-------	------

PhP=C[P(SiMe <sub>3</sub> )Ph][N(SiMe <sub>3</sub> )R <sup>1</sup> ]			
Ph	(29a)	+ 214	[38, 39]
<i>p</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	(29j)	+ 221	[38, 39]
<i>p</i> -BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	(29k)	+ 220	[38, 39]
<i>p</i> -FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	(29i)	+ 201	[38, 39]
<i>p</i> -MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	(29h)	+ 204	[38, 39]
<i>m</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	(29g)	+ 229 (A) + 142 (B)	[38, 39]
<i>o</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	(29e)	+ 140	[38, 39]
<i>o</i> -FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	(29d)	+ 157	[38, 39]
<i>o</i> , <i>m</i> -Cl <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	(29l)	+ 143	[38, 39]
<i>o</i> -MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	(29b)	+ 136	[38, 39]
<i>o</i> -MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	(29f)	+ 141	[38, 39]
<i>o</i> -CF <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	(29c)	+ 137	[38, 39]
EtOCO	(29n)	+ 244 (A) + 180 (B)	[38, 39]
PhCO	(29m)	+ 155	[38, 39]

PhP=C <sup>N</sup> (Me)C		+ 49	[22]
--------------------------	--	------	------

PhP=CR <sup>1</sup> [N(SiMe <sub>3</sub> )R <sup>2</sup> ]			
Ph	Ph	(26d)	+ 225 (A) + 144 (B)
<i>p</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Ph	(26e)	+ 220 (A) + 152 (B)
<i>p</i> -MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Ph	(26f)	+ 215 (A) + 146 (B)
Mesityl	Ph	(26g)	+ 122
<i>t</i> Bu	Ph	(26c)	+ 249
Ph	<i>p</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	(26h)	+ 236 (A) + 149 (B)
Ph	<i>p</i> -MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	(26i)	+ 138
Ph	Me	(26a)	+ 122
Ph	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	(26b)	+ 178
Ph	2,6-Et <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	(26j)	+ 126

PhP=C[N(SiMe <sub>3</sub> )R <sup>1</sup> ]-PPh-PPh[R <sup>1</sup> (Me <sub>3</sub> Si)N]C=PPh			
Ph	(54)	+ 258 (A) <i>meso</i> + 235 (B) <i>rac</i>	[37]
3-Cl(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )		+ 259	[38]
4-Cl(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )		+ 261	[38]

PhP=C <sup>P</sup> (R <sup>1</sup> )C <sup>X</sup>			
H	NH	(17a)	+ 77
Me	NH	(17b)	+ 70
Ph	NH	(17c)	+ 72
H	S	(19a)	+ 79
Me	S	(19b)	+ 71
Ph	S	(19c)	+ 70
<i>t</i> Bu	O	(18)	+ 76

Tabelle 1, geordnet nach Substanzklassen, zeigt den Einfluß der Nachbargruppen an der zentralen PC-Doppelbindung auf die  $^{31}P$ -NMR-Verschiebungen. Dabei ergeben sich Parallelen zu den  $^{13}C$ -NMR-Verschiebungen der Alkene ( $\alpha$ -Inkrementen<sup>[50]</sup>) und auch zu den  $^{31}P$ -NMR-Verschiebungen der entsprechenden Phosphane. Diese Werte lassen sich immer dann gut mit den entsprechenden Werten für Phospha-alkene korrelieren, wenn die Substituenten nicht oder nur wenig mit dem  $\pi$ -System der PC-Doppelbindung in elektronische Wechselwirkung treten können (H, Alkyl, Aryl). Davon abweichend verschieben Substituenten mit mesomeriefähigem Elektronenpaar (Cl, OR, NR<sub>2</sub>) an der P=C-Einheit das Signal zu höherem, SiMe<sub>3</sub>

dagegen zu niedrigerem Feld<sup>[16]</sup> (Abb. 1). Für die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebung ist es hierbei unbedeutend, ob die zuletzt genannten Gruppen *P*- oder *C*-gebunden sind.

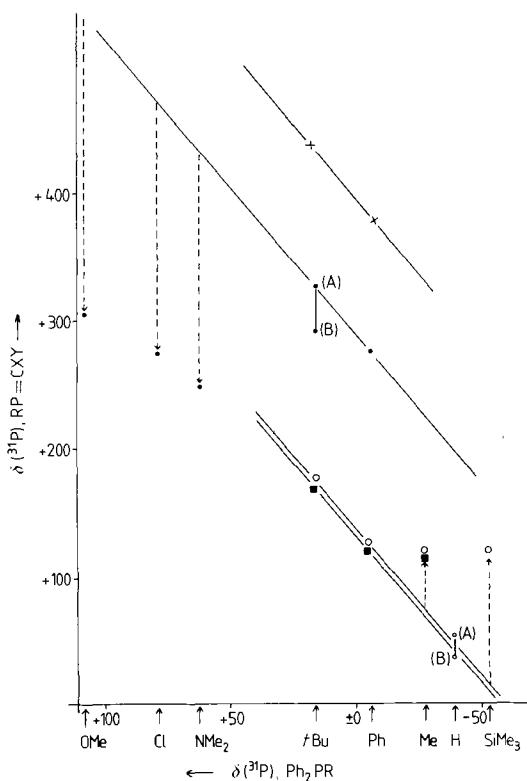


Abb. 1. Verschiebungskorrelation ( $^{31}\text{P}$ -NMR) Phosphan  $\text{RP}_2\text{PR}$  zu Phospha-alken  $\text{RP}=\text{CXY}$  bei gleichen Substituenten  $\text{R}$ .  $\times$ :  $\text{RP}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ ;  $\bullet$ :  $\text{RP}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{Ph}$ ;  $\circ$ :  $\text{RP}=\text{C}(\text{OSiMe}_3)_2\text{tBu}$ ;  $\blacksquare$ :  $\text{RP}=\text{C}[\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{Ph}]_2$ . (A), (B): Isomer A bzw. B.

#### 4.2. Geometrie an der PC-Doppelbindung: NMR- und Röntgenbeugungs-Befunde

Unter Einbeziehung des stereochemisch wirksamen Elektronenpaares am zweifach koordinierten Phosphoratom sind geometrische Isomere in Analogie zu den Alkenen zu erwarten. In beiden Fällen steht der hohe Doppelbindungsanteil dem direkten wechselseitigen Übergang der *cis-trans*-Isomere entgegen<sup>[51]</sup>. Hierdurch wird es möglich, beide Formen (*E,Z*-Paare) nachzuweisen und gegebenenfalls zu trennen.

In Abhängigkeit vom Substitutionsmuster können sowohl im  $^{31}\text{P}$ - als auch im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum die in Tabelle 2 zusammengefaßten Isomerenpaare nachgewiesen werden.

Tabelle 2.  $^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebungsdifferenz zwischen (*E,Z*)-Isomerenpaaren.

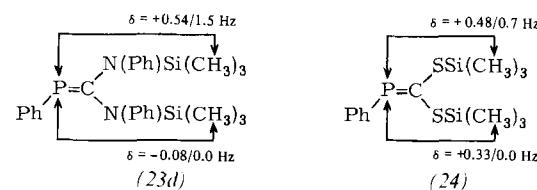
( <i>E,Z</i> )-Phospha-alken	$\Delta\delta$	Lit.
$\text{Cl}\sim\text{P}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$	(8a)	2 [17]
$\text{H}\sim\text{P}=\text{C}(\text{OSiMe}_3)_2\text{tBu}$	(25e)	3 [35]
$\text{Ph}\sim\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{Ph}$	(40c)	32 [43]
$\text{tBu}\sim\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{Ph}$	(37)	38 [31]
$\text{tBu}\sim\text{P}=\text{C}(\text{OSiMe}_3)_2[\text{P}(\text{SiMe}_3)_2\text{tBu}]$	(28a)	45 [49]
$\text{Ph}\sim\text{P}=\text{C}[\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{COOEt}]_2[\text{P}(\text{SiMe}_3)\text{Ph}]$	(29n)	63 [39]
$\text{Ph}\sim\text{P}=\text{C}[\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{Ph}]_2$	(26d)	81 [33]
$\text{Ph}\sim\text{P}=\text{C}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\text{m-C}_6\text{H}_4]_2[\text{P}(\text{SiMe}_3)\text{Ph}]$	(29g)	86 [38, 39]

Eine geringe Verschiebungsdifferenz für entsprechende Paare wird auch in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von Schiff-Basen und Oximen beobachtet. Unterschiede bis zu  $\Delta\delta(^{31}\text{P})=86$  wie bei den Phospha-alkenen in Tabelle 2 sind aber schwerlich alleine mit der unterschiedlichen Stellung der Substituenten an Doppelbindungen zu erklären.

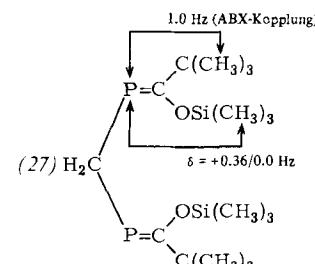
Bisher gibt es zwei Ansätze, die NMR-spektroskopischen Daten mit definierten *E*- und/oder *Z*-Isomeren zu korrelieren. Unter stereochemischen Gesichtspunkten wird den Phospha-amidinen (26), die zwischen  $\delta(^{31}\text{P})=+215$  und  $+249$  absorbieren, die *E*-, jenen, die zwischen  $+120$  und  $+152$  ppm absorbieren, die *Z*-Konfiguration zugeordnet<sup>[33]</sup>.

Eine anhand des vorliegenden Datenmaterials fundierte Strukturvoraussage wurde aus  $^1\text{H}$ -NMR-Parametern abgeleitet.

Im Falle des Phospha-guanidins (23d)<sup>[29]</sup> und des Phenyl-bis(trimethylsilylthio)methylen-phosphans (24)<sup>[30]</sup> beobachtet man für die Methylprotonen zwei Signale, wobei



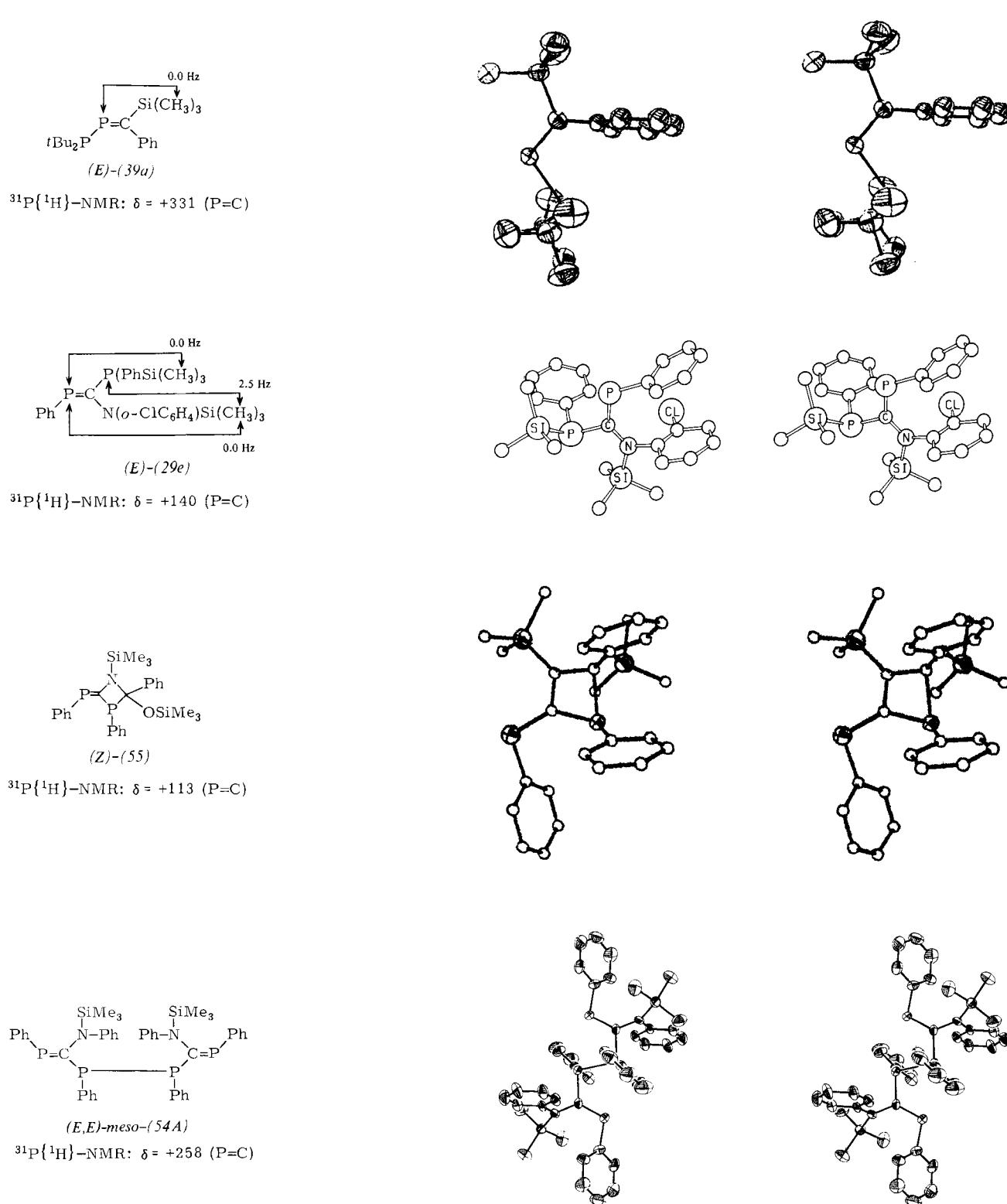
das Signal bei tieferem Feld in der Regel durch Phosphorkopplung aufgespalten ist. Das Tieffeldsignal wird dabei nach eingehender stereoelektronischer Betrachtung<sup>[29]</sup> oder aufgrund der Röntgen-Strukturanalyse von (*Z,Z*)-*P,P*-Methylenbis[neopentyliden(trimethylsiloxy)phosphan] (27)<sup>[34]</sup> der Trimethylsilylgruppe zugeordnet, die sich auf der gleichen Seite der Doppelbindung wie das freie Elektronenpaar am Phosphor befindet<sup>[32]</sup>.



Verallgemeinernd wurde dann in Folgepublikationen aus der Größe der ( $^{31}\text{P}$ - $^1\text{H}$ )-Wechselwirkung zwischen *P*-Elektronenpaar und koppelnder Gruppe die Substituentenordnung abgeleitet.

Die NMR-Befunde und mehrere Röntgen-Strukturbestimmungen der in unserem Arbeitskreis untersuchten Phosphino-methylenphosphane (39a)<sup>[52]</sup>, (29e)<sup>[53]</sup>, (55)<sup>[54]</sup> und (54A)<sup>[52]</sup> schränken die generelle Anwendbarkeit der bisher diskutierten Ansätze zumindestens ein.

So läßt sich bei der röntgenographisch gesicherten *E*-konfigurierten Verbindung (39a) mit *cisoider* Elektronenpaar-Silylgruppen-Beziehung im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum keine Phosphorkopplung feststellen<sup>[55]</sup>. Desgleichen ist eine Fern-Wechselwirkung zwischen Methylenphosphor-Phosphor und *P*-Silylgruppe im Beispiel (29e) nicht zu erkennen. Die für die *N*-Trimethylsilylgruppe registrierbare



Dublettaufspaltung ist hier nach Doppelresonanzexperimenten auf den Phosphan-Phosphor zurückzuführen.

Auch die These von der Korrelierbarkeit von  $\delta({}^{31}\text{P})$ -Werten mit der Geometrie an der PC-Doppelbindung wird durch zwei weitere Beispiele mit vergleichbaren Substituenten in Frage gestellt.

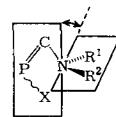
Einerseits weisen die Verbindungen (29e) und (54A), obwohl beide *E*-konfiguriert, unterschiedliche  ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebungen auf. Andererseits beobachtet man bei unterschiedlicher Konfiguration wie in (29e) und (55) etwa gleiche  $\delta({}^{31}\text{P})$ -Werte.

Diese Befunde weisen auf eine andere Ursache hin, welche die  ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebungen der Isomere wesentlich stärker beeinflusst als die Anordnung der Substituenten an der Doppelbindung: Primär scheint die Wechselwirkung zwischen dem freien Elektronenpaar am mesomeriefähigen Rest und der Doppelbindung (siehe Stereobilder) bestimend für die  ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebung zu sein<sup>[16]</sup>. Bei angenähert paralleler Orientierung dieses Orbitals zur Doppelbindung wie im Beispiel (55) wird Hochfeldverschiebung beobachtet. Bei gehinderter oder eingeschränkter Überlappung der Orbitale wird der  $\delta({}^{31}\text{P})$ -Wert der iso-

lierten Doppelbindung registriert (Tabelle 3). Auch der Tieffeldverschiebungswert für (39a) entspricht dem einer Doppelbindung, die mit dem Orbital des Phophinophosphors, das mit dem einsamen Elektronenpaar gefüllt ist, nicht überlappt<sup>[52]</sup>, wie aus der *trans*-Konformation der Diphosphaneinheit im Stereobild von (39a) ersichtlich.

60 °C deutlich schärfer, während sich gleichzeitig die vorher scharfen Signalgruppen etwas verbreitern. Abkühlung auf -70 °C bewirkt Aufspaltung des breiten Signals. Zusätzlich zu den beiden vorhandenen Gruppen scharfer Signale zeigt sich jetzt ein zweites 4-Spinsystem vom gleichen Typ, in dem die linke Gruppe zum Phosphoratom der

Tabelle 3. Korrelation der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebungsdaten mit Strukturparametern. Zuordnung nach



Phospho-alken	Konfigu- ration	$\delta(\text{P}=\text{C})$	Diederwinkel [°]	$\text{P}=\text{C}$ [pm]	$\text{X}=\text{P}=\text{C}$ [°]	$\text{N}=\text{C}$ [a] [pm]
(55)	Z	+113	0 [b]	172.1(12)	X = Ph	136.9(14)
(29e)	E	+140	15.5 [b]	170.2	X = Ph	141.1
(54A)	E,E	+258	68.6 [b]	168.6(9)	X = Ph	108.1(3)
(39a)	E	+331	91.1 [c]	168	X = $t\text{Bu}_2\text{P}$	104.7
						223

[a] Bei (39a) P—P-Abstand in der Diphosphaneinheit. [b] Zum freien N-Elektronenpaar. [c] Zum freien Elektronenpaar der  $t\text{Bu}_2\text{P}$ -Gruppe.

### 4.3. Pericyclische Reaktionen bei Phospha-1,5-hexadien-Derivaten

Ein weiteres und gewichtiges Argument für das Vorliegen von echten PC-Doppelbindungen, die auf Überlappungen der C2p- und P3p-Orbitale zurückzuführen sind, ist die pericyclische Reaktion beim 1,3,4,6-Tetraphospha-1,5-hexadien-Derivat (54)<sup>[37]</sup>. Wegen der grundsätzlichen Bedeutung dieses Phänomens für die Aufklärung der Bindungsverhältnisse soll das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von (54), dessen Analyse zu diesen Schlußfolgerungen führt, näher erläutert werden (Abb. 2).

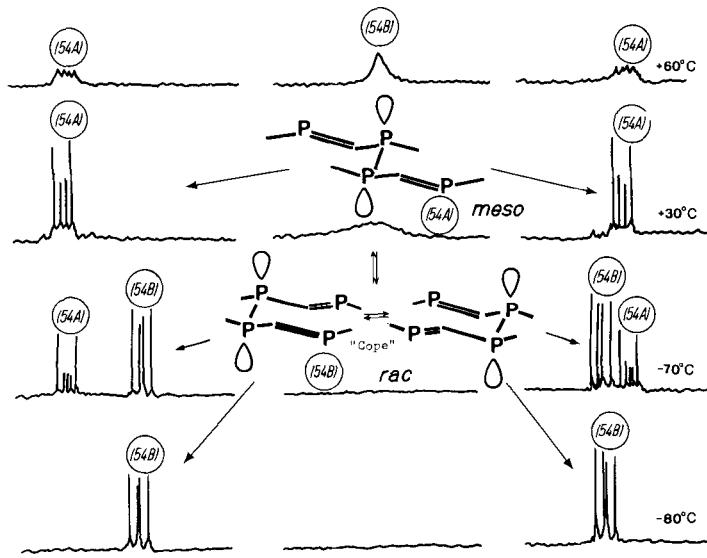


Abb. 2. Temperaturabhängiges  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum des 1,3,4,6-Tetraphospha-1,5-hexadien-Derivats (54).

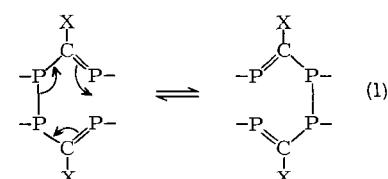
Bei 30 °C zeigt das Spektrum die charakteristische Feinstruktur eines 4-Spinsystems vom Typ AA'XX'. Die linke Signalgruppe bei  $\delta = +258$  wird dem Phosphoratom mit der Koordinationszahl 2, die rechte bei  $\delta = -12.3$  dem trivalenten Diphosphan-Phosphoratom zugeordnet. Das breite Signal bei  $\delta = +115.7$  wird beim Erwärmen auf

Koordinationszahl 2, die rechte bei  $\delta = -3.2$  zum Diphosphan-Phosphoratom gehört. Beim Erwärmen der Probe auf 30 °C koaleszieren die beiden innenstehenden Signalgruppen erneut in der Mitte bei  $\delta = +115$ . Dieser Vorgang ist reversibel.

Bei Abkühlung auf -80 °C verschwinden die außenstehenden, mit (54A) bezeichneten Signalgruppen vollständig, weil (54A) unterhalb -80 °C auskristallisiert. Werden die bei tiefer Temperatur abfiltrierten Kristalle jedoch erneut gelöst, so läßt sich zunächst das Spektrum von (54A) und schließlich der langsame Übergang von (54A) in die *rac*-Form (54B) registrieren. Bei 30 °C erscheint wieder das ursprünglich bei dieser Temperatur gemessene Spektrum. Aus diesen Befunden lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

Da (54) einheitlich ist (Elementaranalyse, Molekulargewichtsbestimmung), muß sich unter dem Signal bei  $\delta = +115$  eine Verbindung gleicher Zusammensetzung verborgen. Die Aufspaltung dieses Signals bei -70 °C zu einem weiteren AA'XX'-System zeigt darüber hinaus, daß es sich bei dieser Spezies um ein diastereomeres Tetraphosphahexadien-Derivat handeln muß, denn es treten die charakteristischen Signalgruppen des Diphosphan- und Methylenphosphan-Phosphors auf.

Diese Annahme führt zu zwei Fragen: Worauf ist es zurückzuführen, daß die beiden inneren Signale in Abhängigkeit von der Temperatur in der Mitte reversibel koaleszieren? und warum zeigt nur das Diastereomer (54B) diese Erscheinung? Die Fragen lassen sich wie folgt beantworten. Das Koaleszenz-Phänomen ist nur mit dem Ablauf einer pericyclischen Reaktion in Einklang, wie sie auch bei Hexadien beobachtet wird und allgemein unter dem Namen Cope-Umlagerung bekannt ist [Gl. (1)].

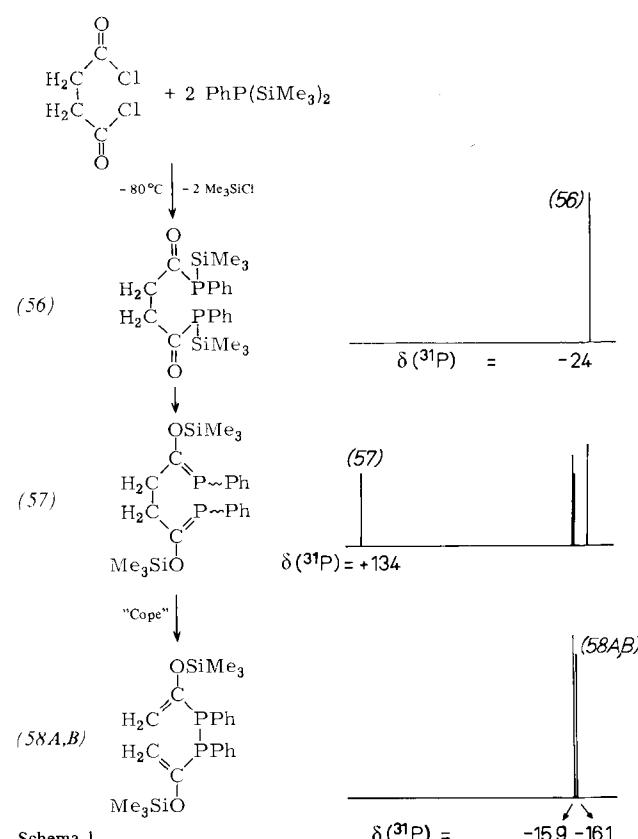


Durch [3,3]-sigmatrope Verschiebung öffnet sich bei (54B) die PP-Bindung unter gleichzeitiger Verschiebung der PC-Doppelbindung und Neuknüpfung einer PP-Bindung. Da bei (54B) eine identische Umlagerung stattfindet und der Bindungswechsel im Zeitmaß der NMR-Zeitskala erfolgt, koaleszieren die ursprünglichen Signale der P-Atome von (54B) mit den Koordinationszahlen 2 und 3 bei Raumtemperatur in der Mitte.

Warum nur bei einem Diastereomer Koaleszenz beobachtet wird, läßt sich damit erklären, daß symmetrisch ungleich substituierte Diphosphane des hier vorliegenden Substitutionsmusters bekanntlich zwei Chiralitätszentren, die Phosphor-Atome, haben und bei der Synthese als Mischung der *meso*- und *rac*-Form erhalten werden. Die Formen können  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch unterschieden werden. Die Diastereomere (54A) und (54B) sind durch den Satz der äußeren bzw. inneren Signalgruppen zu erkennen. Der schnelle Austauschprozeß im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der einen Form bei Raumtemperatur – der bei der anderen nicht beobachtet wird – ist so zu deuten, daß nur die *rac*-Form (54B) in einer Konformation vorliegt, die die stereochemischen Voraussetzungen der Cope-Umlagerung erfüllt. Mit dieser Deutung ist das Ergebnis der Röntgen-Strukturbestimmung an den bei tiefer Temperatur abfiltrierten Kristallen von (54A) in völligem Einklang. Wie das Stereobild zeigt, liegt dieses Diastereomer tatsächlich in der *meso*-Form mit *trans*-Anordnung an der P–P-Bindung vor.

Die im Vergleich zu Kohlenstoffverbindungen rasche Einstellung des Konfigurationsgleichgewichtes zwischen *meso*- und *rac*-Form ist bei Verbindungen mit chiralen pyramidalen P-Atomen nicht ungewöhnlich und wurde bei Diphosphanen mehrfach beobachtet<sup>[56]</sup>.

Die Übertragung von an Kohlenstoffverbindungen gewonnenen Vorstellungen über pericyclische Reaktionen

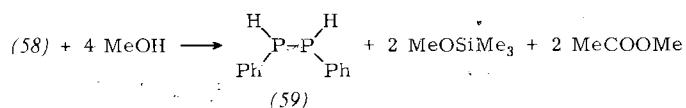


Schema 1.

auf Elemente der zweiten Achterperiode – immerhin handelt es sich um Wechselwirkungen zwischen 2p-Elektronen mit den energetisch höher liegenden 3p-Elektronen – läßt sich durch das folgende Experiment stützen, das eine Brücke zwischen der Chemie des Kohlenstoffs und Phosphors schlägt.

Bernsteinsäuredichlorid reagiert mit Bis(trimethylsilyl)phenylphosphan bei  $-80^\circ\text{C}$  unter Halogensilanabspaltung zum Succinylbis(phosphan) (56). Bei  $-10^\circ\text{C}$  entsteht daraus durch doppelte 1,3-Silylverschiebung das 1,6-Diphospha-1,5-hexadien (57), das sich bei  $-8^\circ\text{C}$  durch spontane [3,3]-sigmatrope Verschiebung in das entsprechend substituierte 1,2-Diphenyl-1,2-divinyldiphosphan (58) umwandelt<sup>[55]</sup> (Schema 1).

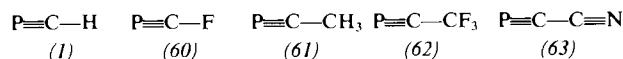
Dieses überraschende Ergebnis, daß sich die C–C-Bindung und zwei PC-Doppelbindungen zugunsten einer P–P-Bindung und zweier olefinischer Doppelbindungen öffnen, ist außer durch die eindeutigen  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopischen Befunde durch eine klassische Abbaureaktion von (58) gesichert.



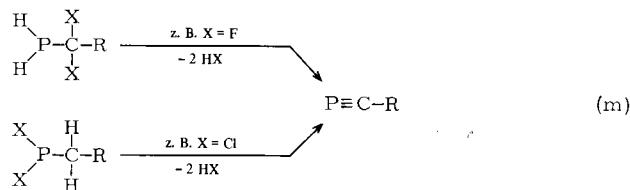
Bei der Methanolysen werden anstelle der  $\text{C}_4$ -Einheit der Bernsteinsäure neben 1,2-Diphenyldiphosphan (59) und Trimethylsilylmethylether zwei  $\text{C}_2$ -Einheiten (Essigsäuremethylester) erhalten.

## 5. Phospha-alkine

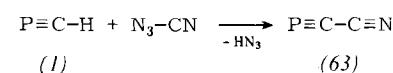
Der frühe Nachweis des einfachsten Phospha-alkins, des Phosphaacetylen (1)<sup>[6]</sup>, regte die Suche nach stabileren Phosphor-Kohlenstoff-Kombinationen mit (p-p) $\pi$ -Mehrfachbindungen an.



Außer Phosphaacetylen sind seine Derivate (60)<sup>[15]</sup>, (61)<sup>[57]</sup>, (62)<sup>[46]</sup> und (63)<sup>[58]</sup> beschrieben worden, die sämtlich durch wiederholte Halogenwasserstoff-Eliminierung aus primären  $\alpha$ -Halogenphosphanen oder Dihalogenphosphanen mit zwei Wasserstoffatomen in  $\alpha$ -Position erzeugt wurden. Beide Wege sind in Gl. (m) gegenübergestellt.



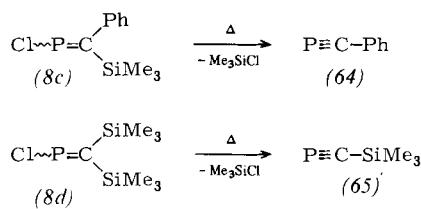
Nur Phospha-dicyan (63)<sup>[58]</sup> ist über einen Kondensationsschritt zugänglich.



Sämtliche bisher beschriebenen Phospha-alkine wurden durch Gasphasenpyrolyse erhalten. Sie verläuft jedoch nicht einheitlich. Die Phospha-alkine wurden im Gemisch

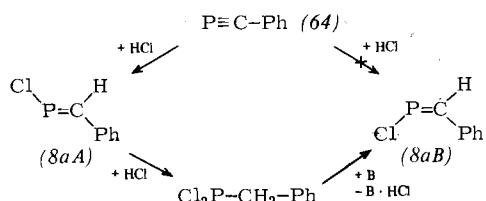
anhand ihrer PE-, NMR- oder Mikrowellen-Spektren identifiziert; ihre Thermolabilität verhindert jedoch die Abtrennung von Nebenprodukten und steht damit der Isolierung präparativ nutzbarer Mengen entgegen.

Bei der Vielfalt der Phospha-alkene lag die Erzeugung einer Dreifach- aus einer Doppelbindung und damit ihr stufenweiser Aufbau nahe.



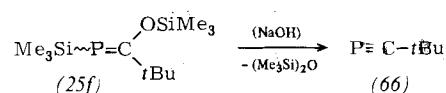
Beim Erhitzen der vicinal chlor- und trimethylsilyl-substituierten Methylenphosphane (8c) und (8d) im Hg-Diffusionspumpenvakuum auf ca. 700 °C wird selektiv Chlortrimethylsilan abgespalten. Die dabei gebildeten Phospha-acetylene (64)<sup>[18]</sup> bzw. (65)<sup>[19]</sup> werden nahezu quantitativ in einer der Pyrolyseapparatur nachgeschalteten tiefgekühlten Falle aufgefangen. (64) existiert monomer nur bei tiefen Temperaturen, oberhalb – 50 °C tritt langsame Zersetzung ein. Bei 0 °C wurde seine Halbwertszeit <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch zu 7 min ermittelt. Die Silylverbindung (65) ist erwartungsgemäß stabiler (Halbwertszeit bei Raumtemperatur ca. 50 min).

Außer durch die <sup>13</sup>C-NMR-Daten wird die PC-Dreifachbindung durch stufenweise HCl-Addition nachgewiesen.



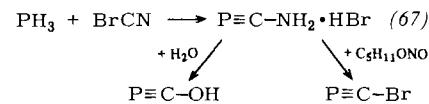
Bei der bereits behandelten Herstellung von (8a) durch Dehydrochlorierung entsteht neben (8aA) immer das Z-Isomer (8aB). (8aA) wird bei der HCl-Anlagerung an (64) nicht gebildet, was mit einer stereospezifischen *cis*-Addition an die Dreifachbindung zu erklären ist. Wiederholte Hydrohalogenierung führt zu Benzylchlorphosphoran.

Eine bei Raumtemperatur stabile Spezies mit Phosphor der Koordinationszahl 1 ist das *tert*-Butylderivat (66)<sup>[59]</sup>. Auch hier wurde die PC-Dreifachbindung ausgehend von der definierten Phospha-alken-Vorstufe (25f) unter NaOH-Katalyse und Siloxanabspaltung schonend eingeführt.



Nachdem sich bisher nur (66) als stabiles, nicht zur Polymerisation neigendes Phospha-alkin erwiesen hat, erscheint die Direktsynthese des stabilen Hydrobromids (67) aus Phosphan und Bromcyan fraglich und seine Umwandlung in das als monomer beschriebene Hydroxy- und Bromderivat noch zweifelhafter<sup>[60]</sup>.

Wenngleich das NMR-Datenmaterial aus Mangel an Beispielen von geringerer Aussagekraft ist, so scheint der Substituenteneinfluß auf die <sup>31</sup>P-NMR-Verschiebung vergleichbar dem bei den Phospha-alkenen zu sein (Abschnitt 4.1).



Das silylsubstituierte Phospha-alkin (65) wird bei tieferem, Halogenderivate wie (60) werden bei höherem Feld als (1) und (64) registriert.

Ebenso wie die Lage des Phosphorsignals zwischen  $\delta = -200$  und  $+100$  (gegen 85% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) schwankt, ist auch das Methin-C-Signal wenig lagekonstant und strukturdiagnostisch nicht signifikant. Es erscheint bei tieferem Feld als die <sup>13</sup>C-NMR-Signale von Alkinen oder Nitrilen (Tabelle 4).

Tabelle 4. NMR-Parameter der Phospha-alkine. *J* in Hz.

Phospha-alkin	<sup>31</sup> P[ <sup>1</sup> H] $\delta$	<sup>13</sup> C[ <sup>1</sup> H] $\delta$ (P≡C)	<sup>13</sup> C[ <sup>1</sup> H] <i>J</i> (PC)	Lit.
PC-H (1)	- 32	+ 154.0 d	54.0	[61]
PC-tBu (66)	- 69	+ 184.8 d	38.5	[59]
PC-Ph (64)	- 32	+ 164.9 d	48.3	[18]
PC-F (60)	- 207	-	-	[15]
PC-SiMe <sub>3</sub> (65)	+ 96	+ 201.4 d	13.9	[19]

## 6. Zusammenfassung und Ausblick

Untersuchungen der letzten fünf Jahre haben gezeigt, daß sich stabile Verbindungen mit Phosphor-Kohlenstoff-(p-p)π-Mehrfachbindungen auch dann herstellen lassen, wenn diese nicht durch mesomere Effekte stabilisiert sind. Die Einführung der Doppelbindung erfolgt vorzugsweise durch 1,2-Eliminierung oder durch Silylgruppenwanderung; für beide Wege stehen mehrere Methoden zur Verfügung.

Aus der Sicht des präparativ experimentierenden Chemikers lassen sich kaum Gründe anführen, die gegen die Annahme echter PC-Mehrfachbindungen wie in Alkenen und Alkine sprechen würden. Die Verwandtschaft zu diesem Bindungstyp ist nicht zu übersehen. Sie zeigt sich im Auftreten von *E,Z*-Stereoisomeren ebenso wie in der „Phospha-(Keto-Enol-)Tautomerie“. Auch die fluktuierenden Strukturen beim Tetraphosphahexadien-Derivat (54B) sind denen in olefinischen Systemen völlig analog. In Einklang mit diesem Doppelbindungskonzept weisen die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren die Methylenkohlenstoffatome der Phospha-alkene – vergleichbar den Schiff-Basen – als sp<sup>2</sup>-hybridisiert aus.

In ihrer Reaktivität zeigen die neuen Verbindungen keine Verwandtschaft zu den homologen CN-Verbindungen, den Schiff-Basen und Carbonitrilen, wie aus der gegensinnigen Anlagerung H-acider Verbindungen an die Mehrfachbindung hervorgeht. Auch aus dieser Sicht sind neben den hier meist verwendeten Bezeichnungen Methylenphosphane und Methinphosphane die Namen Phospha-alkene bzw. -alkine den Bezeichnungen Phospha-imine bzw. -nitrile vorzuziehen.

Es gibt mehrere Hinweise, daß wir auf dem Gebiet der (p-p) $\pi$ -Mehrfachbindungen zwischen Elementen der ersten und zweiten Achterperiode erst am Anfang einer neuen Entwicklung stehen. Auch beim Silicium wurde in jüngster Zeit mehrfach über die Synthese analoger Verbindungen berichtet<sup>[62,63]</sup>. Selbst homonucleare Doppelbindungen zwischen Elementen der zweiten Achterperiode scheinen nicht mehr ausgeschlossen, nachdem kürzlich über die Erzeugung eines stabilen Diphosphaethens, RP=PR, berichtet wurde<sup>[64]</sup>.

Reizvolle Aspekte für zukünftige Untersuchungen können nur stichwortartig angedeutet werden. Sie liegen auf dem Gebiet der Synthese konjugierter PC-Doppelbindungssysteme und der Kombination der PC-Doppelbindung mit olefinischen Bindungen. Wird es beispielsweise möglich sein, Diels-Alder-Synthesen durchzuführen?\*

Untersuchenswert dürfte ferner die Nutzung des neuen Strukturelementes als Baustein heterocyclischer Verbindungen sein. Auch über die Komplexierung mit Übergangsmetallen liegen bisher nur spärliche Informationen vor.

Ob sich die Hoffnung erfüllt, daß mit diesen Untersuchungen erst die Anfangsseiten eines neuen Kapitels der Phosphor-Kohlenstoff-Chemie aufgeschlagen worden sind, wird die Zukunft zeigen.

*Unser besonderer Dank gilt den in den eigenen Beiträgen zitierten Mitarbeitern für ihren engagierten Einsatz und die gute Zusammenarbeit sowie Frau Dr. M. Halstenberg und Herrn Dr. R. Sievers für die Röntgen-Strukturbestimmungen. Finanziell gefördert wurden die Untersuchungen unseres Arbeitskreises durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft sowie den Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen, wofür wir auch an dieser Stelle vielmals danken.*

Eingegangen am 23. Juli 1981 [A 380]

\* Diese Frage wurde nach Einreichung des Manuskripts bereits positiv beantwortet. Spezielle Phospha-alkene können bei Diels-Alder-Reaktionen sowohl als Dien [65] wie auch als Dienophil [66] fungieren.

- [1] K. S. Pitzer, *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 2140 (1948).
- [2] R. S. Mulliken, *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 4493 (1950).
- [3] E. Niecke, O. J. Scherer, *Nachr. Chem. Tech.* **23**, 395 (1975).
- [4] K. Dimroth, *Fortschr. Chem. Forsch.* **38**, 1 (1973).
- [5] E. Fluck, *Top. Phosphorus Chem.* **10**, 193 (1980); Übersicht bis 1977.
- [6] T. E. Gier, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 1769 (1961).
- [7] K. Dimroth, P. Hoffmann, *Angew. Chem.* **76**, 433 (1964); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **3**, 384 (1964).
- [8] R. Allmann, *Angew. Chem.* **77**, 134 (1965); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **4**, 150 (1965).
- [9] G. Märkl, *Angew. Chem.* **78**, 907 (1966); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **5**, 846 (1966).
- [10] A. J. Ashe, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 3293 (1971).
- [11] G. Becker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **423**, 242 (1976).
- [12] R. Appel, V. Barth, J. Peters, vorgetragen auf der International Conference on Phosphorus Chemistry, Halle 1979.
- [13] R. Appel, J. Peters, R. Schmitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **475**, 18 (1981).
- [14] M. J. Hopkinson, H. W. Kroto, J. F. Nixon, N. P. C. Simmons, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 513.
- [15] H. E. Eshraqi-Hosseini, H. W. Kroto, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 653.

- [16] Th. C. Klebach, R. Lourens, F. Bickelhaupt, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 4886 (1978).
- [17] R. Appel, A. Westerhaus, *Angew. Chem.* **92**, 578 (1980); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19**, 556 (1980).
- [18] R. Appel, A. Westerhaus, *Angew. Chem.* **93**, 215 (1981); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20**, 197 (1981).
- [19] R. Appel, A. Westerhaus, *Tetrahedron Lett.* **1981**, 2159.
- [20] R. Appel, A. Westerhaus, J. Peters, *Tetrahedron Lett.*, im Druck.
- [21] K. Issleib, H. Schmidt, C. Wirkner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **473**, 85 (1981).
- [22] K. Issleib, vorgetragen auf der International Conference on Phosphorus Chemistry, Durham 1981.
- [23] E. Niecke, W. Schöller, D. Wildbrett, *Angew. Chem.* **93**, 119 (1981); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20**, 131 (1981).
- [24] G. Becker, O. Mundt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **462**, 130 (1980).
- [25] K. Issleib, R. Vollmer, H. Oehme, H. Meyer, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 441.
- [26] A. F. Vasil'ev, L. V. Vilkov, N. P. Ignatova, N. N. Mel'nikov, V. V. Negreckij, N. I. Svecov-Silovskij, L. S. Chajkin, *J. Prakt. Chem.* **314**, 806 (1972).
- [27] J. Luber, A. Schmidpeter, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 887.
- [28] J. Luber, A. Schmidpeter, *Angew. Chem.* **88**, 91 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **15**, 111 (1976).
- [29] K. Issleib, H. Schmidt, H. Meyer, *J. Organomet. Chem.* **192**, 33 (1980).
- [30] G. Becker, G. Gresser, W. Uhl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **463**, 144 (1980).
- [31] G. Becker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **430**, 66 (1977).
- [32] G. Becker, M. Rössler, W. Uhl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **473**, 7 (1981).
- [33] K. Issleib, H. Schmidt, H. Meyer, *J. Organomet. Chem.* **160**, 47 (1978).
- [34] G. Becker, O. Mundt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **443**, 53 (1978).
- [35] R. Appel, V. Barth, *Angew. Chem.* **91**, 497 (1979); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18**, 469 (1979).
- [36] R. Appel, V. Barth, M. Halstenberg, G. Huttner, J. Seyerl, *Angew. Chem.* **91**, 935 (1979); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18**, 872 (1979).
- [37] R. Appel, V. Barth, F. Knoll, I. Ruppert, *Angew. Chem.* **91**, 936 (1979), *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18**, 873 (1979).
- [38] R. Appel, B. Laubach, *Tetrahedron Lett.* **1980**, 2497.
- [39] R. Appel, F. Knoll, vorgetragen in Durham, siehe [22].
- [40] R. Appel, A. Kirsch, M. Halstenberg, noch unveröffentlicht.
- [41] G. Becker, Chemisches Kolloquium, Universität Köln, am 24. Juni 1981.
- [42] R. Appel, V. Barth, *Tetrahedron Lett.* **1980**, 1923.
- [43] R. Appel, U. Kündgen, *Angew. Chem.*, im Druck.
- [44] R. J. Thoma, R. H. Neilson, vorgetragen in Durham, siehe [22].
- [45] a) E. Niecke, D. A. Wildbrett, *Angew. Chem.* **90**, 209 (1978); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **17**, 199 (1978); b) R. Appel, J. Peters, A. Westerhaus, *ibid.*, im Druck; c) E. Niecke, D. A. Wildbrett, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 72.
- [46] J. F. Nixon, vorgetragen in Durham, siehe [22].
- [47] G. Becker, M. Rössler, E. Schneider, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **439**, 121 (1978).
- [48] G. Becker, H. P. Beck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **430**, 77 (1977).
- [49] W. Paulen, Diplomarbeit, Universität Bonn 1980.
- [50] E. Breitmaier, W. Voelter: <sup>13</sup>C-NMR Spectroscopy, 2. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1978, S. 72.
- [51] C. Thomson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 322.
- [52] R. Appel, M. Halstenberg, noch unveröffentlicht.
- [53] R. Appel, R. Sievers, noch unveröffentlicht.
- [54] R. Appel, M. Halstenberg, J. Stegemann, noch unveröffentlicht.
- [55] R. Appel, Eröffnungsvortrag in Durham, siehe [22].
- [56] I. F. Lutsenko, M. V. Proskurnina, *Usp. Khim.* **47**, 1648 (1978).
- [57] M. J. Hopkinson, H. W. Kroto, J. F. Nixon, N. P. C. Simmons, *Chem. Phys. Lett.* **42**, 460 (1976).
- [58] T. A. Cooper, H. W. Kroto, J. F. Nixon, O. Ohashi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 333.
- [59] G. Becker, G. Gresser, W. Uhl, *Z. Naturforsch. B* **36**, 16 (1981).
- [60] I. S. Matveev, Khim. Tekhnol. (Kiev) **1974**, 49; *Chem. Abstr.* **83**, 97470c (1975).
- [61] S. P. Anderson, H. Goldwhite, D. Ko, A. Letsou, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1975**, 744.
- [62] A. G. Brook, *Chem. Eng. News* **59**, Nr. 13, S. 18 (1981).
- [63] G. Maier, G. Mihm, H.-P. Reisenauer, *Angew. Chem.* **93**, 615 (1981); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20**, 597 (1981), zit. Lit.; P. Rosmus, H. Bock, B. Solouki, G. Maier, G. Mihm, *ibid.* **93**, 616 (1981) bzw. **20**, 598 (1981), zit. Lit.
- [64] M. Yoshifumi, I. Shima, N. Inamoto, vorgetragen in Durham, siehe [22].
- [65] Y. Kobayashi, S. Fujino, I. Kumadaki, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 2465 (1981).
- [66] R. Appel, M. Halstenberg, S. Korte, noch unveröffentlicht.