

Die Entwicklung einer carbenartigen Chemie von Phosphiniden-Übergangsmetallkomplexen**

Von François Mathey*

Im Vergleich zur Chemie anderer wohlbekannter Elektronenmangelverbindungen wie der Carbene, Silylene und Nitrene ist die Chemie der Phosphinidene RP: äußerst wenig erforscht. Ein kritisches Studium der Literatur zeigt, daß als wahrscheinliche Ursachen sowohl eine schlechte Zugänglichkeit dieser Spezies als auch ein ihnen eigener Mangel an Reaktivität anzunehmen sind. Die Ergebnisse von Rechnungen deuten darauf hin, daß es möglich ist, durch Komplexierung mit Übergangsmetall-Komplexfragmenten wie $M(CO)_5$ ($M=Cr, Mo, W$) die Elektrophilie der Phosphinidene zu erhöhen und ihren Singulett-Zustand zu stabilisieren. Die entsprechenden Komplexe mit terminalen Phosphiniden-Liganden $[RP=M(CO)_5]$ zeigen eine reichhaltige und vielseitige Chemie, die häufig der der Singulett-Carbene entspricht. Herstellen lassen sich kurzlebige Phosphiniden-Komplexe durch thermische Zersetzung von 7-Phosphanorbornadien-Komplexen; ihre Stabilisierung jedoch ist eine noch nicht bewältigte Aufgabe.

1. Einleitung

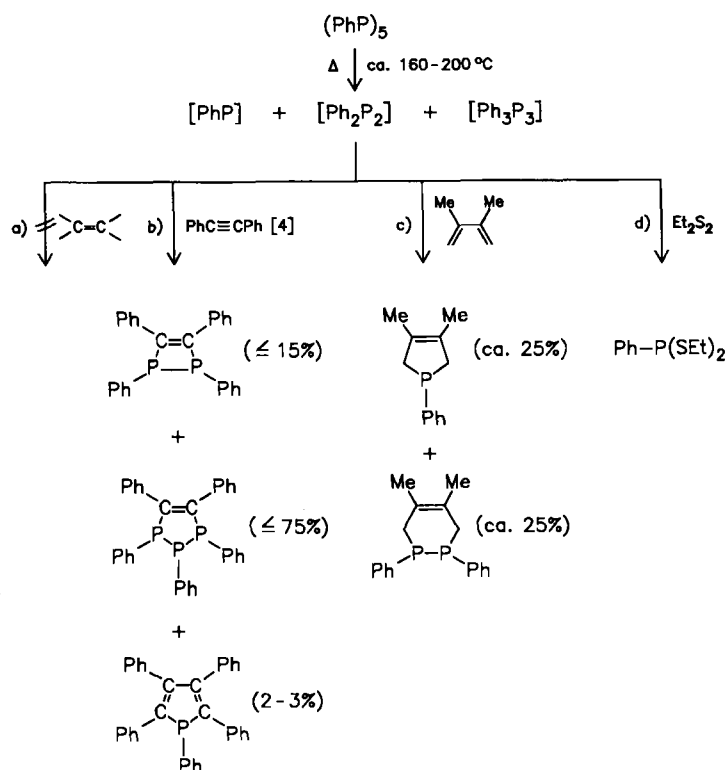
Zur gleichen Zeit, als große Fortschritte in der Chemie der Carbene, Silylene und Nitrene gemacht wurden^[1], gab es auch zahlreiche Versuche, eine Chemie der entsprechenden 6e-Spezies des Phosphors, der Phosphinidene R–P, zu entwickeln. Die älteren Arbeiten sind von Schmidt^[2] und Regitz et al.^[3] in zwei interessanten Aufsätzen zusammengefaßt worden. Bei diesen ersten Experimenten wurde versucht, Phosphinidene durch Thermolyse von Cyclopolphosphanen, durch Reduktion von Dihalogenphosphanen oder durch Cycloreversion von Phosphorheterocyclen zu erzeugen. Nur im ersten Fall wurde versucht, die Bildung von Phosphiniden physikochemisch zu beweisen.

[*] Prof. Dr. F. Mathey
Laboratoire de Chimie du Phosphore et des Métaux de Transition
DCPH-Ecole Polytechnique F-91128 Palaiseau (Frankreich)

[**] Anmerkung der Redaktion: Nach den IUPAC-Regeln ist RP: als Phosphandiyl und R_2Si : als Silandiyl zu bezeichnen. In Einklang mit gängigen Konventionen werden in diesem Beitrag die Begriffe Phosphiniden bzw. Silylen verwendet.

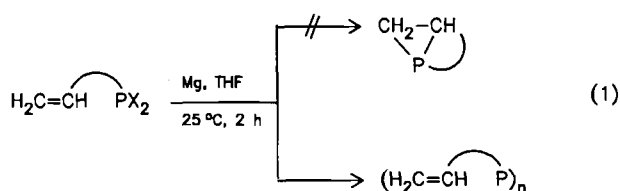
Diese Arbeit von Schmidt ist die einzige bis zu diesem Zeitpunkt bekannt gewordene, systematische Untersuchung der Phosphinidene. Seine äußerst aufschlußreichen Ergebnisse sind in Schema 1 zusammengefaßt. Seither wurden einige weitere potentielle Phosphiniden-Vorstufen vorgeschlagen^[3], aber von einer merklichen Erweiterung ihrer Chemie kann nicht die Rede sein.

In Anbetracht dieser „armseligen“ Phosphiniden-Chemie erhebt sich die Frage: Woher rührt der offensichtliche Mangel an Reaktivität bei diesen Spezies? Besonders bemerkenswert ist, daß sie nicht mit Olefinen reagieren, während Carbene, Silylene sowie Nitrene damit bereitwillig dreigliedrige Ringe bilden. Vor kurzem konnten Diemert et al. diesen Reaktivitätsmangel sehr deutlich demonstrieren^[5]: Selbst der Versuch, die mit intramolekularen Reaktionen verbundenen günstigen Entropiefaktoren auszunutzen, schlug fehl; die Anlagerung eines Phosphinidens an eine C=C-Bindung nach Gleichung (1) (THF = Tetrahydrofuran) scheint nicht möglich zu sein. Drei Erklärungen für diesen Reaktivitätsmangel sind denkbar.

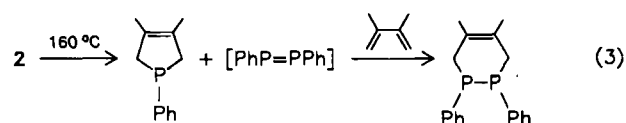
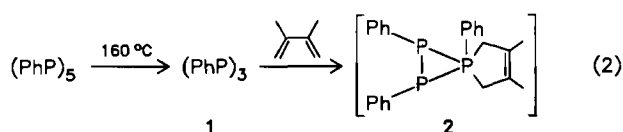


Schema 1. Reaktivität monomerer und oligomerer Phosphinidene.

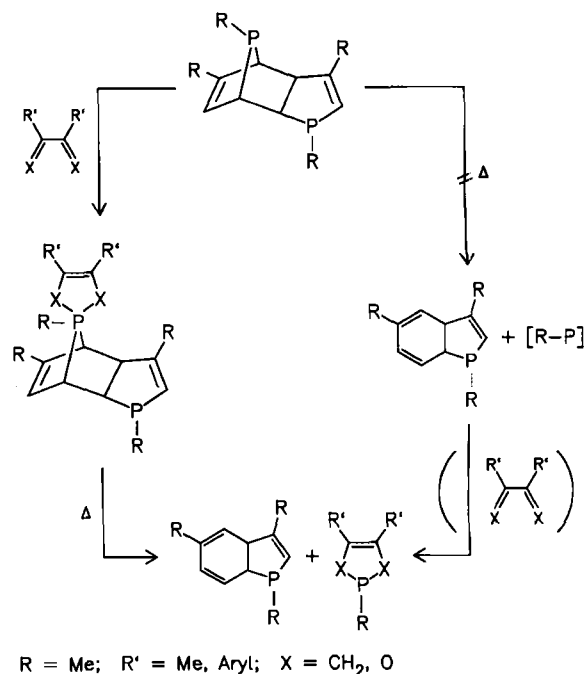
1. Aus den verwendeten Systemen werden gar keine echten Phosphinidene erzeugt. Auch wenn beispielsweise massenspektrometrische Untersuchungen ergaben, daß die Thermolyse von $(\text{PhP})_5$ bei 400°C Phenylphosphiniden liefert^[2], so sind doch die meisten Reaktionen von Pentaphenylcyclopentaphosphan mit organischen Verbindungen bei $160-200^\circ\text{C}$ durchgeführt worden, und die formal durch



Abfangen von Phenylphosphiniden gebildeten Produkte könnten auch auf anderen Wegen entstanden sein. Eine denkbare Erklärung für die bei der Reaktion mit konjugierten Dienen erhaltenen Produkte [Reaktion (c) von Schema 1] ist in den Gleichungen (2) und (3) dargestellt.



Sie würde eine bevorzugte Bildung des Phosphorans 2 erwarten lassen, da die Spannung des Cyclotriphosphans 1 durch Einbau in eine trigonal-bipyramidale Struktur verringert wird^[6]. Auch das bei der von *Fluck*^[7] und *Quin* et al.^[8] vorgeschlagenen Thermolyse von 7-Phosphanorbornenen mit dreiwertigem Phosphor als Primärprodukt vermutete Phosphiniden wurde durch konjugierte Diene und Heterodien unter Bildung von Dihydrophospholen bzw. -heterophospholen abgefangen. Später haben *Quin* et al.^[9] jedoch gezeigt, daß bei diesem Reaktionstyp kein freies Phosphiniden auftritt (Schema 2).



Schema 2. Mechanismus der Reaktion von 7-Phosphanorbornenen mit konjugierten Dienen und Heterodienen [9].

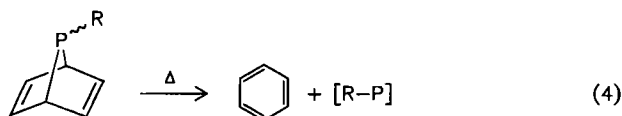
2. Die nach Gleichung (1) zu erwartenden Phosphirane sind thermisch nur wenig stabil^[10], außer wenn sie sperrige Substituenten aufweisen^[11]. Daher kann eine Methode, mit der Phosphinidene bei hohen Temperaturen erzeugt werden, nicht für cheletrope [1+2]-Cycloadditionen an $\text{C}=\text{C}$ -Bindungen verwendet werden.

3. Die mangelnde Reaktivität könnte auch eine Eigenschaft der Phosphinidene selbst sein. Dieser Punkt wird später noch eingehender erörtert werden, die Bedeutung des thermodynamischen Faktors sei jedoch bereits betont: Da $\text{P}-\text{C}$ -Bindungen schwächer sind als $\text{C}-\text{C}$ -, $\text{Si}-\text{C}$ - und $\text{N}-\text{C}$ -Bindungen^[12], wird die Tendenz zu ihrer Bildung entsprechend geringer sein.

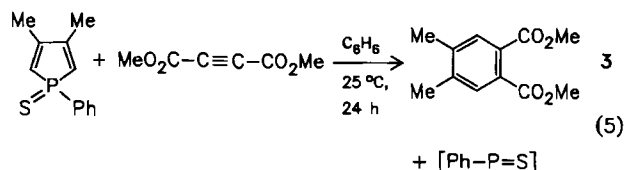
Die Daten zur Reaktivität der Phosphinidene waren also, gelinde gesagt, unbefriedigend und nicht überzeugend (und sind es noch). Unter diesen Umständen war die Synthese von Phosphiniden-Vorläufern, die bei niedrigen Temperaturen (ca. 100°C) Phosphinidene freisetzen, eine Herausforderung. Da der Grundzustand der Phosphinidene ein Triplett-Zustand ist^[13], war es ferner interessant (und lohnend!), Phosphinidene in einem angeregten Singulett-Zustand zu erzeugen, um eine höhere Reaktivität und einen eindeutigeren Reaktionsablauf zu erreichen.

2. Synthese und Eigenschaften stabiler Komplexe mit 7-Phosphanorbornadienen

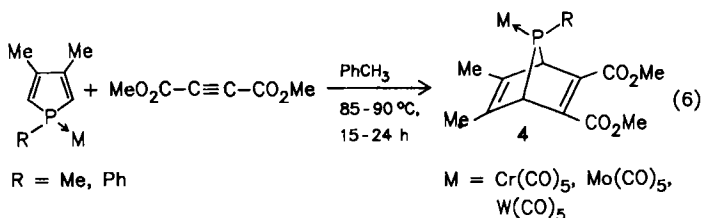
Zu Beginn der achtziger Jahre zeigte ein flüchtiger Blick auf die Literatur über Phosphinidene, daß einer der vielversprechendsten Wege, der die in Abschnitt 1 beschriebenen Voraussetzungen erfüllt, noch nicht ernsthaft untersucht worden war: die Verwendung von 7-Phosphanorbornadienen, die als Phosphiniden-Vorstufen [Gl. (4)] mehrere



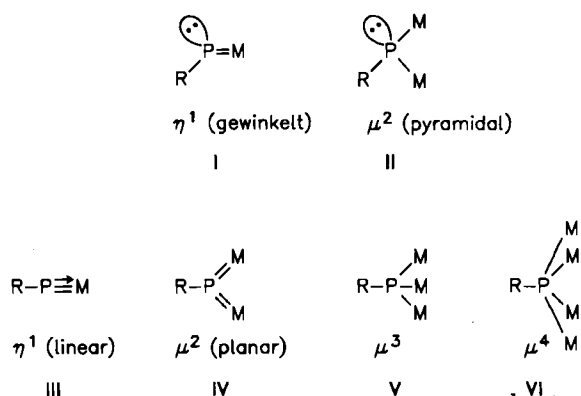
Vorteile aufweisen sollten. Die Aromatizität des als Begleitprodukt gebildeten Benzols könnte die Triebkraft für eine Zersetzung bei niedriger Temperatur sein; aus Symmetriegründen war anzunehmen, daß die Phosphinidene – sofern der Zerfall nach einem konzertierten Mechanismus abliefe – im Singulett-Zustand entstehen würden. Tatsächlich hatten kurz vorher ähnliche Gründe dazu geführt, daß die Eignung von 7-Silanorbornadienen als Silylen-Vorstufen untersucht wurde^[14]. Über 7-Phosphanorbornadiene gibt es in der älteren Literatur nur zwei Publikationen^[15, 17]. Der Bericht von Schmidt et al.^[15] über die Synthese eines 7-Phosphanorbornadien-*P*-oxids war allerdings falsch: Viel später stellten japanische Chemiker^[16] klar, daß das von Schmidt et al. erhaltene Produkt ein 7-Phosphanorbornen war, und wiesen nach, daß 7-Phosphanorbornadien-*P*-oxide von sehr geringer Stabilität sind (die spontane Zersetzung einer solchen Verbindung bei Raumtemperatur wurde beobachtet). Stille et al.^[17] beschrieben die Synthese eines benzoanellierten 7-Phosphanorbornadien-*P*-oxids durch Reaktion von Dehydrobenzol mit Pentaphenylphosphoroxid; die Phosphorbrücke wurde jedoch bei jedem Versuch, die P=O-Bindung zu reduzieren, zerstört. Kashman et al.^[18] berichteten später über eine Reaktion, die ein weiteres Mal die geringe Stabilität des 7-Phosphanorbornadien-Gerüsts demonstrierte [Gl. (5)]. Trotz dieser



Fehlschläge war es ganz offensichtlich, daß als einziger vernünftiger Weg zu 7-Phosphanorbornadienen die [2+4]-Cycloaddition von elektrophilen Acetylen-Dienophilen und Phospholen blieb, für die jedoch das freie Elektronenpaar am Phosphor zur Vermeidung von Nebenreaktionen maskiert werden mußte^[19]. Da sich 7-Phosphanorbornadien-*P*-oxide und -sulfide als instabil erwiesen, war die einzige praktikable Alternative, den Phosphor durch Komplexbildung zu schützen. Daher wurde die Reaktion verschiedener, *P*-koordinierter Phosphol-Komplexe mit Dimethylacetylendicarboxylat untersucht. Es stellte sich heraus, daß man die stabilen, *P*-koordinierten Cr(CO)₅-, Mo(CO)₅- und W(CO)₅-7-Phosphanorbornadien-Komplexe **4** erhalten konnte^[20] [Gl. (6)]. Andere Komplexfrag-

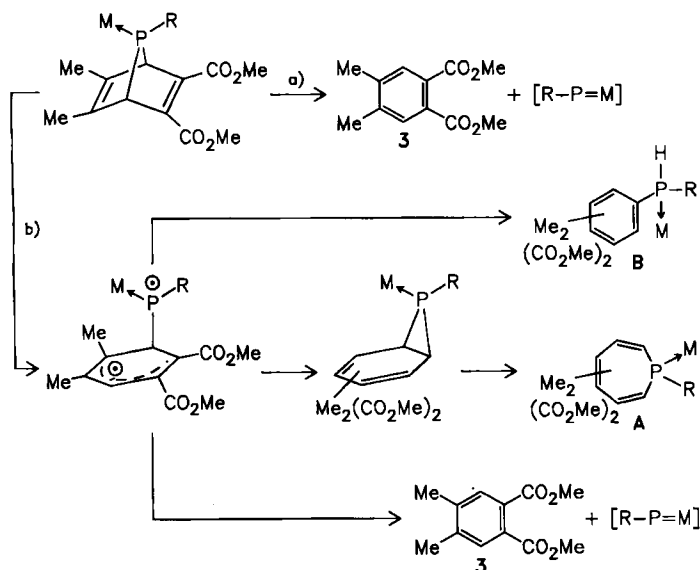


mente wie Fe(CO)₄ oder CuX sind zur Stabilisierung des 7-Phosphanorbornadien-Gerüsts ungeeignet. Darüber hinaus mißlingt die Synthese von **4** auch, wenn sperrige Substituenten R (z. B. *t*Bu) oder das nicht dimethylsubstituierte Phosphol verwendet werden (glücklicherweise sind die entsprechenden Phosphole einfach herzustellen^[21]). Die Instabilität des bicyclischen Gerüsts ist derart ausgeprägt, daß alle Versuche, den Liganden aus dem Komplex abzuspalten, erfolglos blieben, so daß nur die Chemie von **4** selbst untersucht werden konnte. Die massenspektrometrische Analyse wies darauf hin, daß **4** eine geeignete Vorstufe für die noch unbekannten Phosphiniden-Komplexe des Typs [R-P=M] sein könnte (M = Komplexfragment)^[20]. Von den sechs denkbaren Phosphiniden-Komplex-Typen (Schema 3) sind für die Phosphor-Chemie die



Schema 3. Die verschiedenen Typen von Phosphiniden-Komplexen. I und II: Phosphinidene als 2e-Donoren; III-VI: Phosphinidene als 4e-Donoren.

Komplexe **I** a priori am interessantesten, da das freie Elektronenpaar und die niedrige Koordinationszahl des Phosphors günstige Voraussetzungen für eine hohe Reaktivität sind. Die Thermolyse von **4** wurde daher sorgfältig untersucht. Die Zersetzung von **4** mit R = Ph, M = W(CO)₅^[22] in Gegenwart verschiedener Abfangreagentien ergab eindeutig, daß die Reaktion erster Ordnung bezüglich der Konzentration von **4** und unabhängig sowohl von der Art als auch von der Konzentration des Abfangreagens ist. Die Zersetzung beginnt oberhalb von 100 °C, und die Aktivierungsenergie des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts beträgt 33 ± 1 kcal mol⁻¹. In Analogie zu den bei der Thermolyse von Norbornadienen^[23] ablaufenden Prozessen kann diese Kinetik erster Ordnung durch die in Schema 4 skizzierten Zersetzungswege erklärt werden, wenn man annimmt, daß die Schritte a und/oder b geschwindigkeitsbestimmend sind. Phosphepin- **A** und sekundäre Arylphosphan-Komplexe **B**, die als Nebenprodukte aus dem Reaktionsweg b zu erwarten wären, wurden jedoch nie beobachtet. In allen Fällen wurde als einziges



Schema 4. Mögliche Zersetzungswege für 7-Phosphanorbornadien-Komplexe. Die postulierten Zwischenstufen $[R-P=M]$ reagieren mit Abfangreagenzien zu den Produkten.

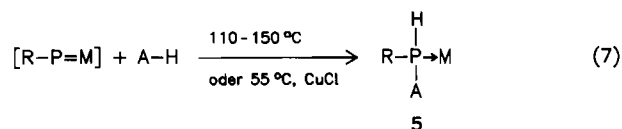
Nebenprodukt das Phthalat 3 isoliert. Daher ist Weg a wahrscheinlicher. Zum Schluß sei noch erwähnt, daß die Zersetzung von 7-Phosphanorbornadien-Komplexen durch Schwermetallverbindungen wie Cu^+ -, Ag^+ - und Pd^{2+} -Salze katalysiert wird^[24]. Der Mechanismus dieser Katalyse ist nicht bekannt. Bei der photochemischen Zersetzung werden völlig andersartige Produkte, einschließlich diverser neuer polycyclischer Strukturen, erhalten, die jedoch – soweit es die Phosphiniden-Chemie betrifft – uninteressant sind^[25].

3. Chemie von Komplexen mit terminalen Phosphiniden-Liganden

Es gibt drei theoretische Arbeiten über Komplexe mit terminalen Phosphiniden-Liganden („terminale Phosphiniden-Komplexe“)^[26,27,59]: Das zur Stabilisierung von Phosphinidenen am besten geeignete Komplexfragment sollte $Fe(CO)_3$ in Komplexen $[RP \equiv Fe(CO)_3]$ sein^[26]. Da das Phosphiniden hier als 4e-Donor fungiert (kein freies Elektronenpaar am Phosphor), hat die Chemie solcher Komplexe (Typ III in Schema 3) nichts mit der in diesem Beitrag geschilderten Chemie zu tun. In der zweiten Arbeit^[27] werden die elektronischen Eigenschaften von $H-P$ und $[H-P=Cr(CO)_5]$ verglichen. Zunächst wurde die Struktur des Komplexes mit Hilfe von Extended-Hückel(EH)-Berechnungen optimiert. Dabei ergab sich eine $P=Cr$ -Bindungslänge von 1.90 Å (gegenüber 2.3–2.4 Å für eine $R_3P-Cr(CO)_5$ -Bindung), was für einen starken Doppelbindungscharakter spricht, und eine sp^2 -Hybridisierung des Phosphoratoms mit einem $H-P-Cr$ -Winkel von 125°. Unter Verwendung dieser optimierten Geometrie resultierten aus anschließenden, genaueren PS-HONDO-ab-initio-Berechnungen für $[H-P=Cr(CO)_5]$ ein Singulett-Grundzustand und eine Singulett-Triplett-Aufspaltung von 12 kcal mol^{-1} , eine ausgeprägte Lokalisierung sowohl des HOMO als auch des LUMO am Phosphoratom und eine Nettoladung von +0.41 e an diesem Atom. Da der Grundzustand von $H-P$ ein Triplett-Zustand mit einer Nettola-

dung von $-0.05e$ am Phosphoratom ist, wird durch die Komplexierung der Singulett-Zustand der Phosphinidene stabilisiert und ihre Elektrophilie erhöht. Diese Resultate ließen Ähnlichkeiten zwischen terminalen Phosphiniden-Komplexen und Phosphenium-Ionen R_2P^+ erwarten, da letztere gleichfalls eine hohe Elektrophilie und Singulett-Grundzustände aufweisen^[28]. Solche Ähnlichkeiten sind in der Tat in einigen Fällen beobachtet worden. Der Vergleich der elektronischen Eigenschaften von $[H-P=Cr(CO)_5]$ und $[H-P=Ni(CO)_3]$ ^[59] ergab erwartungsgemäß, daß das $Ni(CO)_3$ -gebundene Phosphoratom sehr viel elektrophiler sein sollte als das $Cr(CO)_5$ -gebundene. Allerdings weichen die Ergebnisse für $[H-P=Cr(CO)_5]$ in^[27] und^[59] voneinander ab. In der neueren Arbeit^[59] resultierten aus der Geometrie-Optimierung ein $H-P-Cr$ -Winkel von 110° und ein eher einer Einfachbindung entsprechender $P-Cr$ -Abstand von 2.33 Å. Der Grundzustand wurde als Triplett-Zustand erhalten und das LUMO als energetisch sehr tiefliegend sowie weitgehend am Phosphoratom lokalisiert. Diese Diskrepanzen machen die Notwendigkeit zusätzlicher theoretischer Studien zu terminalen Phosphiniden-Komplexen deutlich, deren Aussagekraft offensichtlich kritisch von einer sorgfältigen Geometrie-Optimierung abhängt.

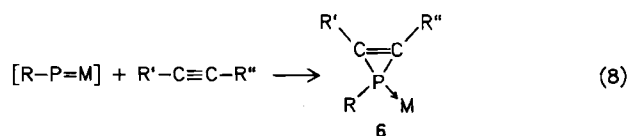
Mit den Komplexen 4 als Vorstufen wurden zunächst die Reaktionen terminaler Phosphiniden-Komplexe mit O–H- und N–H-Bindungen enthaltenden Substanzen wie Wasser, Ammoniak, Alkoholen sowie primären und sekundären Aminen untersucht. In allen Fällen wurde eine nahezu quantitative Insertion in die O–H- bzw. N–H-Bindungen beobachtet [Gl. (7)]^[29]. Bemerkenswert ist die



A = OH, NH₂, OR', NHR', NR'₂; M = Cr(CO)₅, W(CO)₅
R = Me, Ph; R' = Me, Et, Ph

große Stabilisierung von $RP(H)A$ durch die Komplexierung in 5. Im freien Zustand sind diese Verbindungen außer bei Verwendung sperriger Gruppen R oder A instabil^[30]. Eine solche Stabilisierung durch Komplexbildung war bereits von Huttner et al. für $M=CpMn(CO)_2$ beobachtet worden^[31].

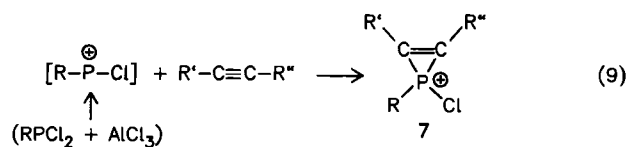
Weitere interessante Ergebnisse wurden mit Alkinen erhalten: Terminale Phosphiniden-Komplexe reagieren bereitwillig mit der $C \equiv C$ -Bindung zu Phosphirenen 6 [Gl. (8)]^[32,33,43], die dank dieser Reaktion zum ersten Mal



R = Me, Ph; R', R'' = H, Me, Et, Ph, CO₂Et;
M = Cr(CO)₅, Mo(CO)₅, W(CO)₅

eindeutig charakterisiert werden konnten. Es wurde eine große Vielfalt von Alkinen einschließlich einiger elektronenarmer Spezies wie Phenylpropiolaten eingesetzt. Allerdings reagierten terminale Phosphiniden-Komplexe, ver-

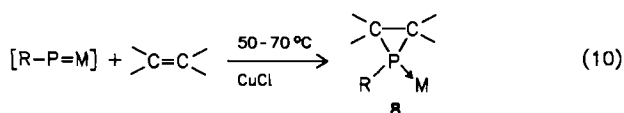
mutlich wegen ihrer ausgeprägten Elektrophilie, nicht mit Acetylendicarboxylaten. Kurze Zeit nach den ersten Untersuchungen zur Reaktivität von Phosphiniden-Komplexen gegenüber Alkinen zeigten Hogeveen et al., daß Chlorphosphonium-Ionen ebenfalls mit Alkinen reagieren, und zwar zu Phosphirenium-Ionen **7** [Gl. (9)]^[34]. Eine ähnliche



R = Me, Ph; R', R'' = H, Me

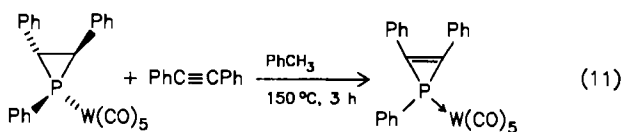
Reaktion mit isolierten, stabilen Phosphonium-Ionen wurde später von Cowley et al. erwähnt^[28]. Es gibt also hier eine deutliche Parallele zwischen der Reaktivität von terminalen Phosphiniden-Komplexen und der von Phosphonium-Ionen. Jedoch ist **7** nur bei Raumtemperatur etwas haltbar, während **6** beinahe unglaublich stabil ist (mit R = R' = R'' = Ph und M = W(CO)₅ kann **6** ohne nennenswerte Zersetzung 15 h auf 150°C erwärmt werden!). Diese Stabilität ist völlig überraschend, da die C-P-C-Winkel der Phosphirene 41–42° betragen; dies ist bei weitem der niedrigste Wert, der jemals in der Organophosphor-Chemie für einen C-P-C-Winkel angegeben wurde. Das gewaltige Stabilisierungsvermögen von Cr(CO)₅-, Mo(CO)₅- und W(CO)₅-Komplexfragmenten gegenüber Verbindungen des dreiwertigen Phosphors wird hierdurch noch einmal hervorgehoben.

Aus Olefinen und terminalen Phosphiniden-Komplexen entstehen bereitwillig Phosphiran-Komplexe **8** [Gl. (10)]^[24]. Die Komplexe **8** sind etwas weniger stabil als die

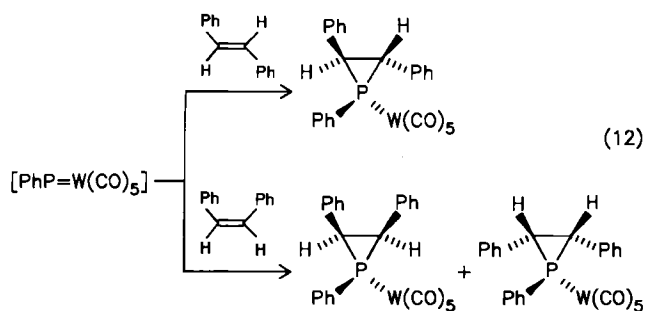


R = Me, Ph; M = Cr(CO)₅, W(CO)₅

Komplexe **6** und lassen sich manchmal in letztere umwandeln [Gl. (11)]. Die Anlagerung terminaler Phosphiniden-Komplexe an Olefine war die erste Synthese von Phosphi-

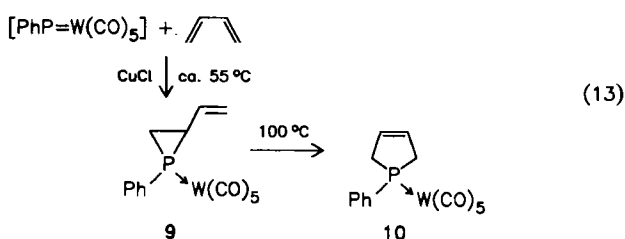


ranen durch Cycloaddition einer Phosphoreinheit an ein Olefin. Sie entspricht der Synthese von Cyclopropanen, Silirane und Aziridinen aus Olefinen und Carbenen, Silylenen bzw. Nitrenen. Interessanterweise entstehen aus Phosphonium-Ionen und Olefinen nie stabile Phosphiranium-Ionen. Experimente mit *cis*- und *trans*-Stilben zeigen, daß sich terminale Phosphiniden-Komplexe unter Retention der Olefin-Konfiguration anlagern [Gl. (12)]. Dies deutet darauf hin, daß die Reaktion tatsächlich eine konzertierte, cheletrope Cycloaddition eines terminalen Phosphiniden-Komplexes im Singulett-Zustand an eine C=C-Bindung und damit der Reaktion von Singulett-Carbenen mit Olefinen analog ist. Weiterhin folgt aus experimentellen Daten eindeutig, daß terminale Phosphiniden-Kom-



plexe leichter mit elektronenreichen als mit elektronenarmen Olefinen reagieren. Daher scheint klar zu sein, daß die Cycloaddition P + C=C unter anderem durch die Elektrophilie des Phosphoratoms gesteuert wird. Diese Beobachtung deutet darauf hin, daß die geringe Reaktivität freier Phosphinidene gegenüber Olefinen zum Teil wohl deren mangelnde Elektrophilie widerspiegelt.

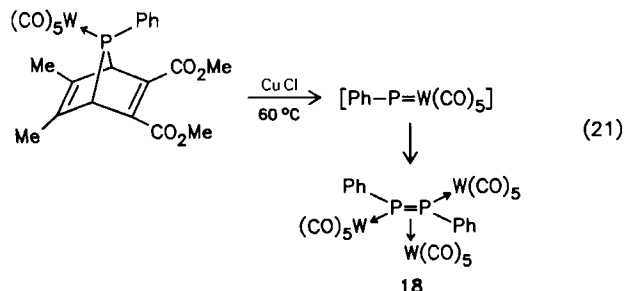
Auch die Reaktion terminaler Phosphiniden-Komplexe mit konjugierten Dienen unterstreicht die Ähnlichkeit mit Singulett-Carbenen: Die Bildung von Vinylphosphiran-Komplexen **9**^[24] ist in der Tat ein Analogon zur Bildung von Vinylcyclopropanen aus Dienen und Singulett-Carbenen. Beim Erhitzen lagert sich **9** rasch zum Dihydrophosphol-Komplex **10** um [Gl. (13)]. Eine ähnliche Umlage-



rung wurde von Richter^[35] bei freien 2-Vinylphosphiranen beobachtet. Nach den Woodward-Hoffmann-Regeln ist eine solche Umlagerung als [1,3]-sigmatrope Verschiebung thermisch verboten, und tatsächlich stellte Richter fest, daß sie wesentlich leichter bei UV-Bestrahlung (25°C) als beim Erhitzen (150°C) abläuft. Er erklärte die Ergebnisse einer Kinetik-Studie^[36] mit einem Radikal-Mechanismus, der die homolytische Spaltung der P-C(vinyl)-Bindung des Phosphiran-Rings beinhaltet. Ferner fand er, daß die Umlagerung der freien Phosphirane durch Übergangsmetall-Komplexe wie [Ni(cod)₂], [NiCp₂] und [Pd(allyl)₂] wirksam katalysiert wird (COD = 1,5-Cyclooctadien, Cp = η⁵-Cyclopentadienyl)^[35]. Dieses letzte Ergebnis stimmt damit überein, daß gemäß Gleichung (13) **9** zu einer solchen Umlagerung neigt. Schließlich ist von Interesse, daß – im Gegensatz zu terminalen Phosphiniden-Komplexen – Phosphonium-Ionen mit konjugierten Dienen direkt die [1,4]-Addukte zu bilden scheinen^[28].

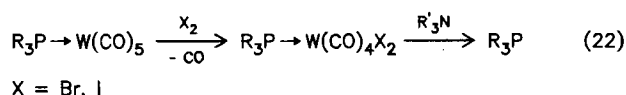
Die Reaktionen von terminalen Phosphiniden-Komplexen mit einigen konjugierten Heterodienen wie α-Enonen^[24] und 1-Azadienen^[37] wurden ebenfalls untersucht [Gl. (14) und (15)]. In beiden Fällen erhält man die [1,4]-Addukte **11** bzw. **12**; dies schließt aber nicht aus, daß zunächst Produkte der [1,2]-Addition an die C=C-Bindungen gebildet werden und sich dann eine rasche [1,2]→[1,4]-Um-

(21)]^[22]. Der Komplex **18** ist von *Huttner et al.*^[41] auch auf einem anderen Weg erhalten worden, der vielleicht ebenfalls mit der Bildung eines kurzlebigen terminalen Phosphiniden-Komplexes verbunden ist [vgl. Abschnitt 6, Gl. (52)]. Die Bildung von **18** bedeutet, daß mindestens zwei verschiedene Zersetzungsprozesse von $[\text{PhP}=\text{W}(\text{CO})_5]$ zugleich ablaufen: die Carben-typische Dimerisierung und die Spaltung der $\text{P}=\text{W}$ -Bindung unter Freisetzung von $\text{W}(\text{CO})_5$, das sich an die $\text{P}=\text{P}$ -Bindung des Dimers anlagert.

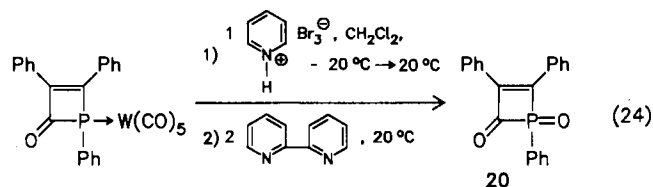
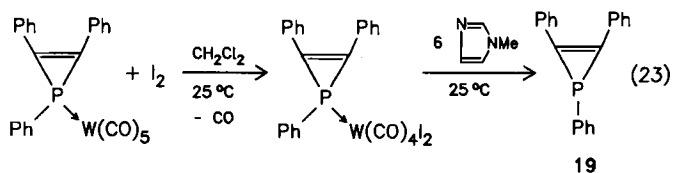


4. Gleichwertigkeit freier und terminal koordinierter Phosphinidene für synthetische Zwecke

Vom Standpunkt des Organophosphor-Chemikers aus sind terminale Phosphiniden-Komplexe nur begrenzt nützlich, da sich ihre gesamte Chemie in der Koordinationssphäre eines Metallatoms abspielt. Deshalb war es notwendig, eine schonende Methode zur Dekomplexierung der Phosphor-Liganden in den Produkten zu entwickeln. Falls dies gelingt, werden die terminalen Phosphiniden-Komplexe zu Syntheseäquivalenten für reaktive, freie Phosphinidene mit erhöhter Elektrophilie. Da die zur Phosphiniden-Aktivierung am besten geeignete Gruppe $\text{W}(\text{CO})_5$ zu sein scheint, wurde zunächst versucht, eine Methode zur Umwandlung eines Phosphan-Komplexes $\text{R}_3\text{P} \rightarrow \text{W}(\text{CO})_5$ in das entsprechende freie Phosphan oder Phosphanoxid zu finden. Eine derartige Dekomplexierung läßt sich in zwei Schritten erreichen [Gl. (22)]. Im ersten Schritt wird die $\text{P}-\text{W}$ -Bindung durch selektive Oxidation des Wolframatoms geschwächt. Dann wird der Phosphor-Ligand durch einen „harten“ Liganden $\text{R}'_3\text{N}$ wie *N*-Methylimidazol oder 2,2'-Bipyridyl aus dem Wolfram(II)-Komplex verdrängt.

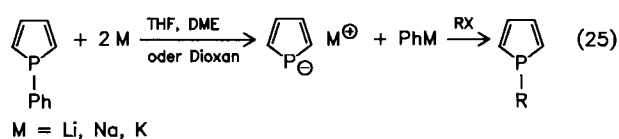


Zwei Beispiele für die Anwendung dieser Methode sind die Synthese des ersten dreiwertigen Phosphirens **19**^[42] und die des ersten 2-Oxo-1,2-dihydrophosphet-*P*-oxids **20**^[43] [Gl. (23) und (24)]. Verbindung **20** entsteht vermutlich durch Bromierung des freien Phosphans und Hydrolyse der resultierenden R_3PBr_2 -Spezies. Das Übergangsmetall wird in unlöslichen $[(\text{R}_3\text{N})_m\text{W}(\text{CO})_n\text{X}_p]$ -Komplexen gebunden, die nicht charakterisiert wurden. Nach weiteren unveröffentlichten Ergebnissen dürfte diese Technik sehr allgemein anwendbar sein.

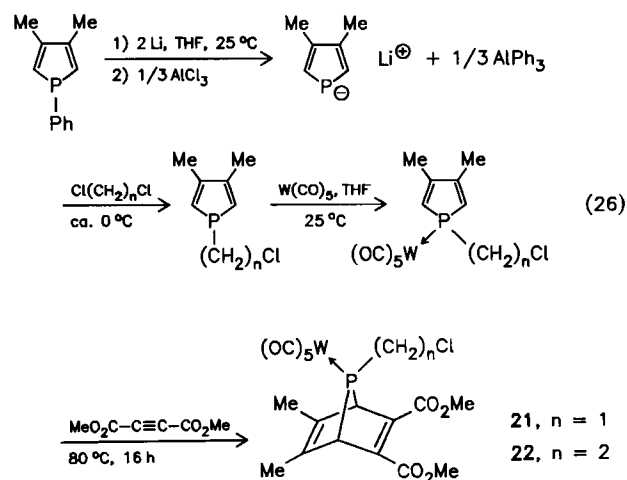


5. Chemie von Phosphiniden-Komplexen mit funktionellen Gruppen im Phosphiniden-Liganden

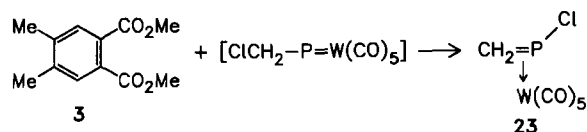
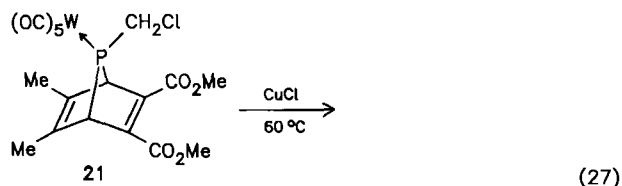
Alle bisher beschriebenen Reaktionen wurden mit Phenyl- und Methylphosphiniden-Komplexen durchgeführt. Die Erweiterung auf Komplexe mit funktionalisierten oder Heteroatom-substituierten Phosphinidenen war notwendig, um den präparativen Nutzen terminaler Phosphiniden-Komplexe in der Organophosphor-Chemie zu vergrößern, um eventuell Umlagerungen der Primärprodukte oder intramolekulare Ringschlußreaktionen dieser neuen Phosphinidene in der Koordinationssphäre der komplexierten Metallatome zu beobachten und um den Einfluß des Substituenten auf die Reaktivität der Phosphinidene gegenüber zugesetzten Reagentien zu untersuchen. Hierfür eignete sich die Darstellungsmethode via Phosphol und 7-Phosphanorbornadien ganz besonders gut, denn eine der nützlichsten chemischen Eigenschaften des Phosphol-Rings ist die selektive Spaltung der exocyclischen $\text{P}-\text{C}$ -Bindung von 1-Phenylphospholen durch Alkalimetalle [Gl. (25), DME = Dimethoxyethan]^[44]. Auf diese Art läßt sich



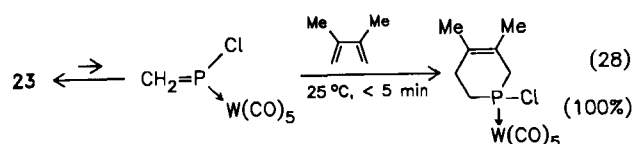
der Phenyl-Substituent durch verschiedene Reste R ersetzen. Als eine erste Anwendung wurde die Chemie von ω -Chloralkylphosphiniden-Komplexen untersucht. Die benötigten 7-Phosphanorbornadien-Komplexe wurden gemäß Gleichung (26) in ca. 20 (21) bzw. 40% Gesamtausbeute



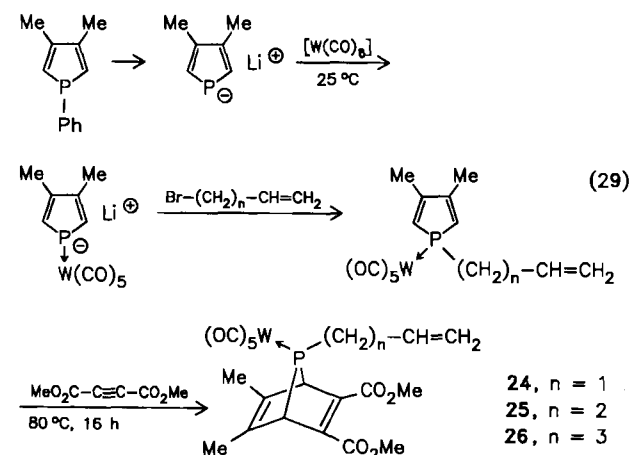
(22) dargestellt^[45,46]. (β-Chlorethylphosphiniden)pentacarbonylwolfram, unter Standardbedingungen aus **22** erzeugt, verhält sich völlig normal. Dagegen durchläuft (Chlormethylphosphiniden)pentacarbonylwolfram, wenn es in Gegenwart von CuCl erzeugt wird, eine sehr interessante Umlagerung zu **23**, bei der das Chloratom vom Kohlenstoff zum Phosphoratom wandert [Gl. (27)]^[45]. Nach vorläufigen



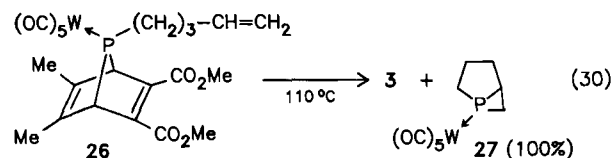
Ergebnissen scheint CuCl für die Chlorwanderung notwendig zu sein; der genaue Mechanismus dieser Wanderung ist jedoch noch unbekannt. Der π -Komplex **23** ist bis 65°C stabil, während das freie Phosphan nur bei tiefer Temperatur stabil ist. Die Wanderung der W(CO)₅-Einheit vom Phosphoratom zur P=C-Bindung ist reversibel^[47], so daß [2+4]-Cycloadditionen mit konjugierten Dienen leicht ablaufen [Gl. (28)]. Ebenso wurden erste Reaktionen mit



terminalen Phosphiniden-Komplexen, die eine C=C-Bindung enthalten, durchgeführt. Die entsprechenden 7-Phosphanorbornadien-Komplexe wurden gemäß Gleichung (29) in ca. 56 (**24**), 53 (**25**) bzw. 47% Gesamtausbeute (**26**) dargestellt^[48]. Die Chemie der Allyl- und 3-Butenylphosphini-

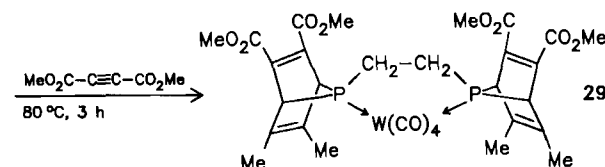
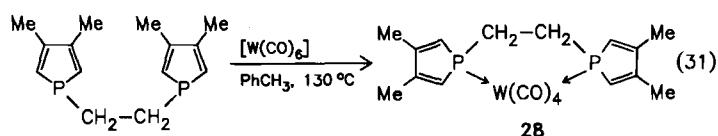
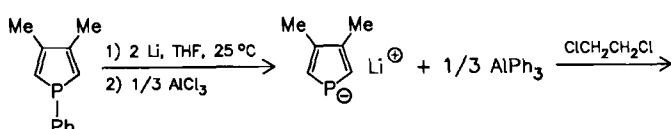


den-Komplexe aus **24** bzw. **25** ist nicht außergewöhnlich. Dagegen geht (4-Pentenylphosphiniden)pentacarbonylwolfram (aus **26**) eine so schnelle intramolekulare Addition zu **27** ein, daß es praktisch unmöglich durch Reagentien abgefangen werden kann [Gl. (30)]. Die bicyclische Struktur von **27** ist die erste ihrer Art. Das entsprechende

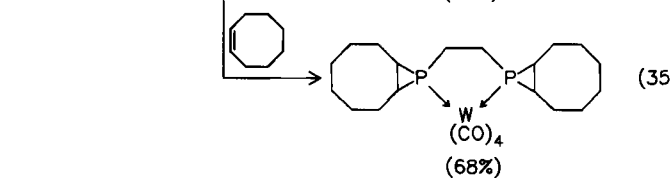
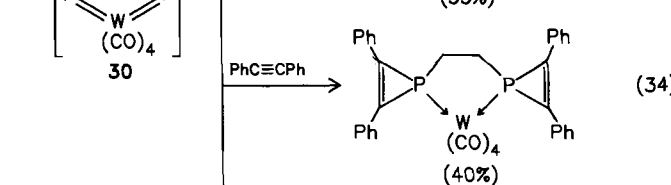
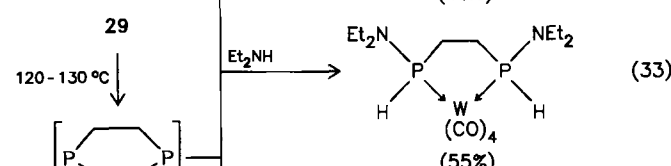
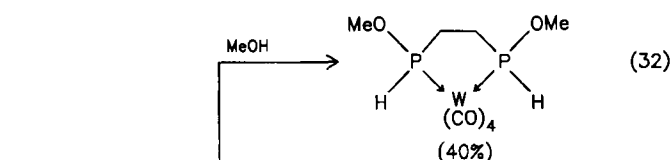


freie Phosphan wurde kürzlich durch Dekomplexierung von **27** gemäß Gleichung (22) erhalten^[61]. Es ist für Komplexchemiker von besonderem Interesse, da es den bisher kleinsten Tolman-Kegel-Winkel aufweist.

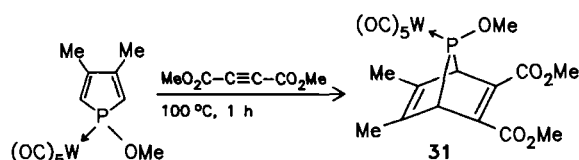
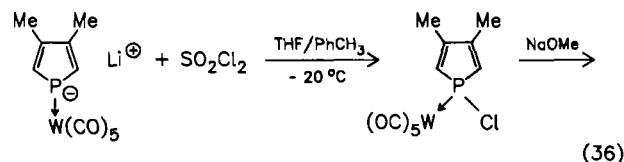
Schließlich wurde vor kurzem auch der erste Bisphosphiniden-Chelatkomplex **30** untersucht^[49]. Der Vorläufer-Komplex **29** wurde wie in Gleichung (31) beschrieben dar-



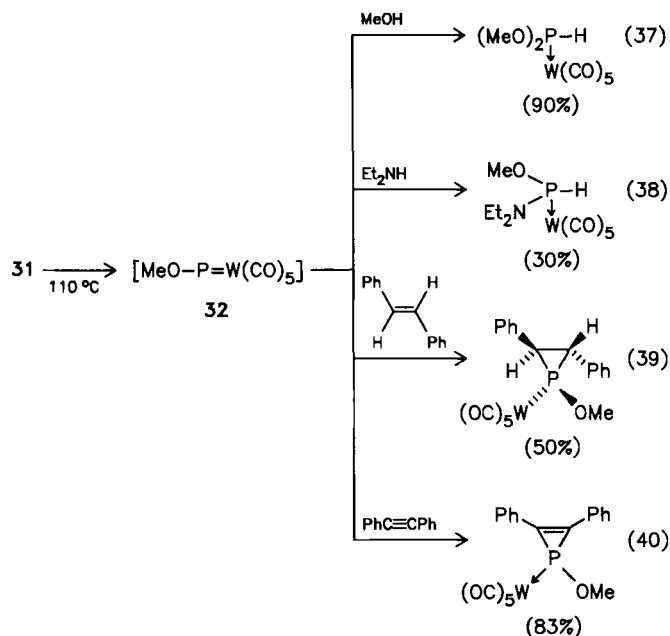
gestellt. Bei **28** ist eine Seite der beiden Dien-Systeme einem Angriff gut zugänglich. Die Reaktion mit Acetylendicarboxylat ist daher schneller als gewöhnlich und liefert **29** in guter Ausbeute, das sich, wie in den Gleichungen (32)–(35) gezeigt ist, hervorragend zur Erzeugung von **30** eignet.



Sämtliche bisher untersuchten terminalen Phosphiniden-Komplexe weisen eine P–C-Bindung auf. Aus der Chemie der Carben-Komplexe ist bekannt, daß Alkoxy-Substituenten die Elektrophilie des Carben-Kohlenstoffatoms deutlich ändern^[50]. Aus diesem Grund und um die Möglichkeiten der Anwendung terminaler Phosphiniden-Komplexe in der Organophosphor-Chemie nochmals zu erweitern, war es von Interesse, einen Zugang zu Alkoxyphosphiniden-Komplexen zu finden. Dies war kein triviales Problem, da sowohl 1-Halogen- als auch 1-Alkoxy-3,4-dimethylphosphole unbekannt sind. Schließlich gelang die Synthese des 7-Alkoxy-7-phosphanorbornadien-Komplexes **31** auf dem in Gleichung (36) dargestellten Weg in ca.

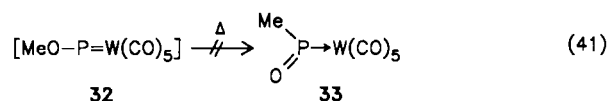


25% Gesamtausbeute^[37]. Nach ersten Untersuchungen zeigt der aus **31** erzeugte Phosphiniden-Komplex **32** ein völlig normales chemisches Verhalten [Gl. (37)–(40)]. Ins-

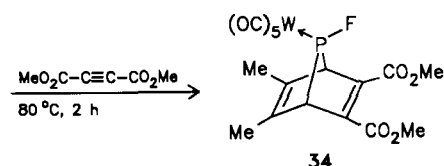
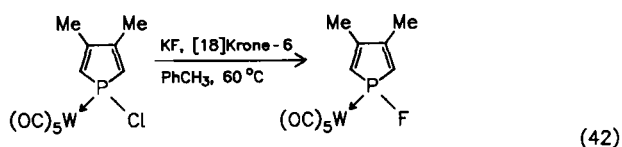


besondere beobachtet man bei Abwesenheit eines Abfangreagens keine Umlagerung zu **33** [Gl. (41)], obwohl derartige Komplexe bekannt sind^[51]. Stattdessen zersetzt sich **32** zu einem komplizierten Produktgemisch, aus dem kein der Verbindung **18** ähnliches Dimer isoliert werden konnte. Aufgrund zusätzlicher Experimente mit Azadienen [Abschnitt 3, Gl. (15)] läßt sich jedoch für **32** eine höhere Elektrophilie und Reaktivität als für die analoge phenylsubstituierte Verbindung erwarten.

Im Rahmen dieser Untersuchung^[37] wurde auch versucht, $[\text{F}-\text{P}=\text{W}(\text{CO})_5]$ zu erzeugen; es stellte sich je-

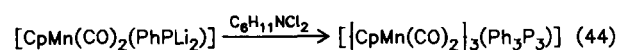
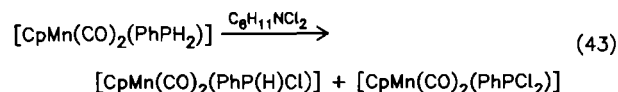


doch heraus, daß der Vorläuferkomplex **34**, den man nach Gleichung (42) erhält, bis 160°C stabil ist.



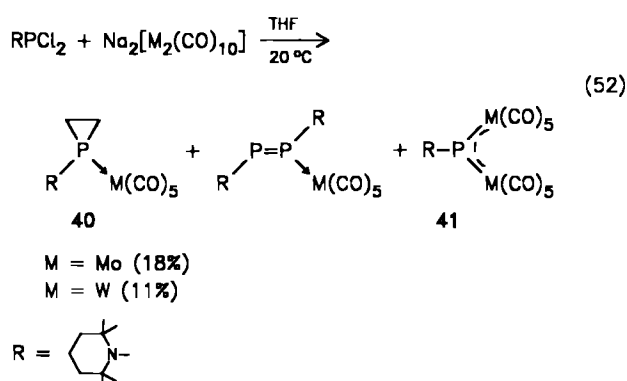
6. Andere Wege zu Komplexen mit terminalen Phosphiniden-Liganden und Ausblick

Den Anforderungen der Organophosphor-Chemie genügt der über Phosphole und 7-Phosphanorbornadiene führende Weg zu terminalen Phosphiniden-Komplexen völlig. Das Edukt 1-Phenyl-3,4-dimethylphosphol kann in großem Maßstab hergestellt werden^[21] (die Synthese ließ sich im 30-kg-Maßstab durchführen) und ist einfach zu handhaben (geringe Luftempfindlichkeit und Toxizität). Überdies ist eine Vielzahl von Substituenten am Phosphor möglich, und die Endprodukte können einfach aus dem jeweiligen Komplex freigesetzt werden. Das augenfälligste noch zu lösende Problem ist die Synthese von stabilen terminalen Phosphiniden-Komplexen. Um dieses Ziel zu erreichen, müssen wahrscheinlich zwei Bedingungen erfüllt werden: 1. Abschirmen des Phosphoratoms durch einen sperrigen Substituenten; 2. Komplexieren mit einem Komplexfragment, das weniger positive Ladung auf das Phosphoratom überträgt als $\text{Cr}(\text{CO})_5$, $\text{Mo}(\text{CO})_5$ oder $\text{W}(\text{CO})_5$. Einige Abwandlungen des Komplexfragments sind bei der Phosphol-Methode möglich. Die Verwendung sperriger Substituenten verbietet sich jedoch, weil dadurch die zum 7-Phosphanorbornadien-Gerüst führende Diels-Alder-Cycloaddition blockiert würde. Es ist daher notwendig, andere Wege zu terminalen Phosphiniden-Komplexen zu finden. Einige Wege wurden bereits vorgeschlagen. Die Möglichkeit des intermediären Auftretens eines terminalen Phosphiniden-Komplexes wurde erstmals im Zusammenhang mit der Chlorierung von $[\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{PhPH}_2)]$ und $[\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{PhPLi}_2)]$ von *Huttner* et al.^[31] erwähnt [Gl. (43) und (44)]. Allerdings sind für die Bildung der Produkte auch solche Mechanismen denkbar, bei denen $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{PPh}]$ nicht als Intermediat auftritt. In jüngster Zeit wurden mehrere andere Darstellungsmethoden



des Stickstoffatoms angreifen kann, läßt sich diese Methode nicht allgemein anwenden. Der Ersatz einer der Dialkylaminogruppen durch eine Aryl- oder Alkylgruppe reicht bereits aus, um den selektiven Angriff des Broms vom Stickstoff abzulenken. Außerdem scheint es schwierig, diese Methode bei anderen Komplexfragmenten anzuwenden.

Ganz neu sind einige überzeugende Hinweise von Huttner et al.^[58] auf das intermediäre Auftreten terminaler Phosphiniden-Komplexe bei der Reaktion von RPX_2 mit $\text{Na}_2[\text{M}_2(\text{CO})_{10}]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$). Für $\text{R} = 2,2,6,6$ -Tetramethylpiperidyl konnte er unter den Reaktionsprodukten den Phosphiran-Komplex **40** charakterisieren, der durch Reaktion des mutmaßlichen Phosphiniden-Intermediats mit Ethylen gebildet werden könnte [Gl. (52)]. Ethylen entsteht vermutlich aus THF durch α -Metallierung und anschließende Zersetzung. Wird in das Reaktionsgemisch Ethylen eingeleitet, so wird kein **41** (Typ IV von Schema 3) gebildet. Der Komplex **40** mit $\text{M} = \text{W}$ wurde durch eine Röntgen-Strukturanalyse charakterisiert.



Aus allen bisher bekannten Daten geht klar hervor, daß die Synthese eines stabilen terminalen Phosphiniden-Komplexes eine schwierige Aufgabe ohne Erfolgsgarantie ist. Gleichwohl gibt es zur Chemie dieser Spezies noch viel lohnende Arbeit zu tun. Nach vorläufigen Ergebnissen reagieren sie z. B. mehr oder weniger glatt mit P–H-, P–Cl- und Si–H-Bindungen in Molekülen sowie mit Aldehyden, Ketonen, Epoxiden, Aziridinen, Trialkylphosphiten etc. Ferner versprechen diese Komplexe als „Synthese-Werkzeuge“ in der Organophosphor-Chemie viel Erfolg, besonders auf dem Gebiet der potentiell biochemisch aktiven Substanzen mit P–C-Bindungen. Faszinierendes ist auch auf dem Gebiet der Übergangsmetall-Komplexchemie zu erwarten: Möglicherweise eignen sich terminale Phosphiniden-Komplexe als Bausteine bei der kontrollierten Cluster-Synthese; ihre Reaktion mit Übergangsmetallkomplexen mit MM-Mehrfachbindungen ist ebenfalls vielversprechend. Schließlich verdient es das Prinzip der Aktivierung eines Phosphinidens durch Übergangsmetall-Komplexfragmente vielleicht, auf andere Elektronenmangel-Spezies wie Silylene, Germylene und Arsinidene übertragen zu werden.

Die bahnbrechenden Experimente zu terminalen Phosphiniden-Komplexen wurden von meiner Mitarbeiterin Angela Marinetti ausgeführt. Verschiedene Aspekte ihrer Chemie wurden von meinen anderen Mitarbeitern J. M. Alcaraz, C. Charrier, B. Deschamps, F. Mercier, N. Maigrot, N. H.

Tran Huy und J. Svava untersucht. Ihnen allen schulde ich großen Dank. Meinen Kollegen J. Fischer (Röntgen-Strukturanalysen, Straßburg), D. Gonbeau und G. Pfister-Guillouzo (Rechnungen, Université de Pau et des Pays de l'Adour) sei ebenfalls für ihre Hilfe gedankt. Schließlich hätte die hier geschilderte Arbeit ohne die großzügige finanzielle Unterstützung des Centre National de la Recherche Scientifique und der Société Nationale des Poudres et Explosifs nicht durchgeführt werden können.

Eingegangen am 28. Mai,
veränderte Fassung am 23. Oktober 1986 [A 610]
Übersetzt von Elke Buchholz, Aachen

- [1] Eine neuere Übersicht über die Carben-Chemie: R. A. Moss, M. Jones, Jr. in M. Jones, Jr., R. A. Moss (Hrsg.): *Reactive Intermediates*, Vol. 3, Wiley, New York 1985, S. 45–108. Dieses Buch enthält auch eine Übersicht über Nitrene von W. Lwowski (S. 305–332) und eine über Silylene von P. P. Gaspar (S. 333–427). Ältere Literatur ist in den Bänden 1 und 2 der Serie referiert.
- [2] U. Schmidt, *Angew. Chem.* 87 (1975) 535; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 523.
- [3] B. Weber, M. Regitz in *Houben-Weyl-Müller, Methoden der Organischen Chemie*, Vol. E1, Phosphor-Verbindungen, Thieme, Stuttgart 1982, S. 15–19.
- [4] Die hier genannten Ergebnisse weichen etwas von den von Schmidt erhaltenen ab. Sie stammen aus einer neueren, ausführlicheren Untersuchung der Reaktion von (PhP)₃ mit Tolan: C. Charrier, J. Guilhem, F. Mathey, *J. Org. Chem.* 46 (1981) 3.
- [5] K. Diemert, B. Kottwitz, W. Kuchen, *Phosphorus Sulfur* 26 (1986) 307.
- [6] Eine klassische Diskussion der Beziehung zwischen Ringspannung und Reaktivität von Phosphorheterocyclen: R. F. Hudson, C. Brown, *Acc. Chem. Res.* 5 (1972) 204.
- [7] E. Fluck, *Chem. Ztg.* 105 (1981) 323.
- [8] L. D. Quin, K. A. Mesch, K. C. Caster, *Proc. 1981 Int. Conf. Phosphorus Chem. (ACS Symp. Ser. 171)* 623.
- [9] K. C. Caster, L. D. Quin, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 5831.
- [10] Phosphiran zersetzt sich innerhalb von 24 h bei Raumtemperatur vollständig unter Bildung von Ethylphosphan, Ethylen und polymeren Nebenprodukten: R. I. Wagner, L. V. D. Freeman, H. Goldwhite, D. G. Rowsell, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 1102.
- [11] Jüngere Beispiele zur Phosphiran-Stabilisierung durch sperrige Substituenten finden sich bei T. Oshikawa, M. Yamashita, *Synthesis* 1985, 290; M. Baudler, J. Germeshausen, *Chem. Ber.* 118 (1985) 4285; M. Yoshifuji, K. Toyota, N. Inamoto, *Chem. Lett.* 1985, 441.
- [12] Durchschnittliche molare Bindungsenthalpien für Element-Kohlenstoff-Bindungen, gemessen an gasförmigen, permethylierten Derivaten, sind: P 276, N 314, Si 311, C 358 kJ mol⁻¹: M. E. O'Neill, K. Wade in G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel (Hrsg.): *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 1, Pergamon, Oxford 1982, S. 5.
- [13] Berechnungen der Singulett-Triplett-Separation in Phosphinidenen: P. E. Cade, *Can. J. Phys.* 46 (1968) 1989; A. Mavridis, J. F. Harrison, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 7651; G. Trinquier, *ibid.* 104 (1982) 6969. Ein experimenteller Wert ist für die Singulett-Triplett-Separation in HP bekannt: P. F. Zittel, W. C. Lineberger, *J. Chem. Phys.* 65 (1976) 1236.
- [14] Zur Bildung von Silylenen aus 7-Silanorbornadienen siehe T. J. Barton, W. F. Goure, J. L. Witiak, W. D. Wulff, *J. Organomet. Chem.* 225 (1982) 87.
- [15] U. Schmidt, I. Boie, C. Osterroht, R. Schröder, H. F. Grützmaier, *Chem. Ber.* 101 (1968) 1381.
- [16] K. Matsumoto, S. Hashimoto, S. Otani, T. Uchida, *Heterocycles* 22 (1984) 2713.
- [17] J. K. Stille, J. L. Eichelberger, J. Higgins, M. E. Freeburger, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 4761.
- [18] Y. Kashman, I. Wagenstein, A. Rudi, *Tetrahedron* 32 (1976) 2427.
- [19] Dimethylacetylendicarboxylat reagiert mit dem freien Elektronenpaar dreiwertiger Phosphole: D. G. Holah, A. N. Hughes, D. Kleemola, *J. Heterocycl. Chem.* 15 (1978) 1319.
- [20] A. Marinetti, F. Mathey, J. Fischer, A. Mitschler, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 667.
- [21] A. Breque, F. Mathey, P. Savignac, *Synthesis* 1981, 983.
- [22] A. Marinetti, C. Charrier, F. Mathey, J. Fischer, *Organometallics* 4 (1985) 2134.
- [23] R. W. Hoffmann, *Acc. Chem. Res.* 18 (1985) 248.
- [24] A. Marinetti, F. Mathey, *Organometallics* 3 (1984) 456.
- [25] A. Marinetti, F. Mathey, J. Fischer, A. Mitschler, *Nov. J. Chim.* 8 (1984) 453.
- [26] G. Trinquier, G. Bertrand, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 3842.
- [27] D. Gonbeau, G. Pfister-Guillouzo, A. Marinetti, F. Mathey, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 4133.

- [28] Eine neuere Übersicht über die Chemie von Phosphenium-Ionen: A. H. Cowley, R. A. Kemp, *Chem. Rev.* 85 (1985) 367.
- [29] A. Marinetti, F. Mathey, *Organometallics* 1 (1982) 1488.
- [30] Beispiele für stabile $RP(H)A$ -Verbindungen mit sperrigen Gruppen R oder A: E. Niecke, G. Ringel, *Angew. Chem.* 89 (1977) 501; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 486; A. H. Cowley, J. E. Kilduff, N. C. Norman, M. Pakulski, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 4845.
- [31] G. Huttner, H.-D. Müller, *Angew. Chem.* 87 (1975) 596; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 571.
- [32] A. Marinetti, F. Mathey, J. Fischer, A. Mitschler, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 4484.
- [33] A. Marinetti, F. Mathey, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 4700.
- [34] K. S. Fongers, H. Hogeveen, R. F. Kingma, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 643.
- [35] W. J. Richter, *Angew. Chem.* 94 (1982) 298; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 292; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 739; *Chem. Ber.* 116 (1983) 3293.
- [36] W. J. Richter, *Chem. Ber.* 118 (1985) 1575.
- [37] J. M. Alcaraz, J. Svava, F. Mathey, *Nouv. J. Chim.* 10 (1986) 321.
- [38] A. Marinetti, F. Mathey, *Organometallics* 3 (1984) 1492.
- [39] D. H. Aue, H. M. Webb, W. R. Davidson, M. Vidal, M. T. Bowers, H. Goldwhite, L. E. Vertal, J. E. Douglas, P. A. Kollman, G. L. Kenyon, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 5151.
- [40] J. Svava, F. Mathey, *Organometallics* 5 (1986) 1159.
- [41] G. Huttner, J. Borm, L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.* 304 (1986) 309.
- [42] A. Marinetti, F. Mathey, J. Fischer, A. Mitschler, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 45.
- [43] A. Marinetti, J. Fischer, F. Mathey, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 5001.
- [44] E. H. Bray, I. Caplier, R. Saussez, *Tetrahedron* 27 (1971) 5523.
- [45] B. Deschamps, F. Mathey, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 1010.
- [46] B. Deschamps, F. Mathey, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 4595.
- [47] Zu Gleichgewichten zwischen η^1 -P- und η^2 -P,C-Phosphaalken-Komplexen siehe T. A. van der Knaap, F. Bickelhaupt, H. van der Poel, G. van Koten, C. H. Stam, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 1756.
- [48] J. Svava, A. Marinetti, F. Mathey, *Organometallics* 5 (1986) 1161.
- [49] C. Charrier, N. Maigrot, F. Mathey, *Organometallics*, im Druck.
- [50] Siehe dazu den Vergleich der Chemie von $[Ph_2C=W(CO)_3]$ und $[Ph(EtO)C=W(CO)_3]$: C. P. Casey, T. J. Burkhardt, C. A. Bunnell, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 2127.
- [51] E. Niecke, M. Engelmann, H. Zorn, B. Krebs, G. Henkel, *Angew. Chem.* 92 (1980) 738; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 710.
- [52] H. Nakazawa, W. E. Buhro, G. Bertrand, J. A. Gladysz, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 3431.
- [53] D. S. Bohle, W. R. Roper, *J. Organomet. Chem.* 273 (1984) C4.
- [54] D. S. Bohle, C. E. F. Rickard, W. R. Roper, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 1594.
- [55] Siehe beispielsweise G. Becker, M. Birkhahn, W. Massa, W. Uhl, *Angew. Chem.* 92 (1980) 756; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 741.
- [56] D. H. Champion, A. H. Cowley, *Polyhedron* 4 (1985) 1791.
- [57] F. Mercier, F. Mathey, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 1323.
- [58] J. Borm, G. Huttner, O. Orama, *J. Organomet. Chem.* 306 (1986) 29.
- [59] J.-G. Lee, J. E. Boggs, A. H. Cowley, *Polyhedron* 5 (1986) 1027.
- [60] N. Hoa Tran Huy, F. Mathey, *Organometallics* 6 (1987) 207.
- [61] L. Ricard, unveröffentlicht.
- [62] D. S. Bohle, T. C. Jones, C. E. F. Rickard, W. R. Roper, *Organometallics* 5 (1986) 1612.