

ANGEWANDTE CHEMIE

99. Jahrgang 1987

Heft 4

Seite 285-380

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 $M(CO)_n$ ($M = Cr, Mo, W$) die Elektrophilie der Phosphinidene zu erhöhen und ihren Singulett-Zustand zu stabilisieren. Die entsprechenden Komplexe mit terminalen Phosphiniden-Liganden [$RP = M(CO)_n$] 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 Cyclopollyphosphanen, durch Reduktion von Dihalogenphosphanen oder durch Cycloreversion von Phosphorheterocyclen zu erzeugen. Nur im ersten Fall wurde versucht, die Bildung von Phosphiniden physikochemisch zu beweisen.

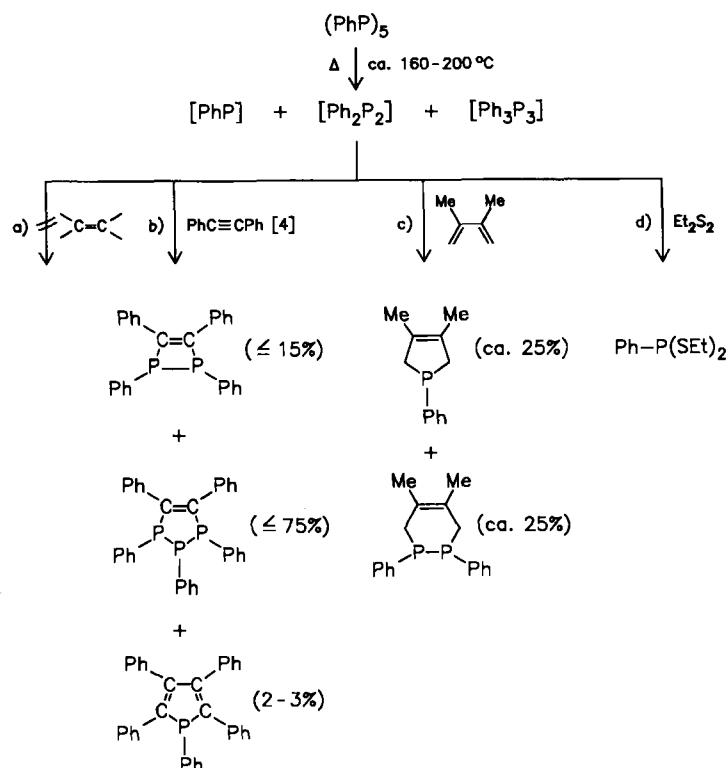
Diese Arbeit von Schmidt ist die einzige bis zu diesem Zeitpunkt bekannt gewordene, systematische Untersuchung der Phosphinidene. Seine äußerst aufschlußreichen Ergebnisse sind in Schema 1 zusammengefaßt. Seither wurden einige weitere potentielle Phosphiniden-Vorstufen vorgeschlagen^[3], aber von einer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

In Anbetracht dieser „armeligen“ Phosphiniden-Chemie erhebt sich die Frage: Woher röhrt 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.

* Prof. Dr. F. Mathey

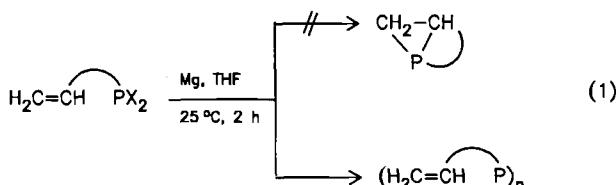
Laboratoire de Chimie du Phosphore et des Métaux de Transition
DCPH-Ecole Polytechnique F-91128 Palaiseau (Frankreich)

** Anmerkung der Redaktion: Nach den IUPAC-Regeln ist RP: als Phosphandiyyl und R₂Si: als Silandiyyl zu bezeichnen. In Einklang mit gängigen Konventionen werden in diesem Beitrag die Begriffe Phosphiniden bzw. Silylen verwendet.

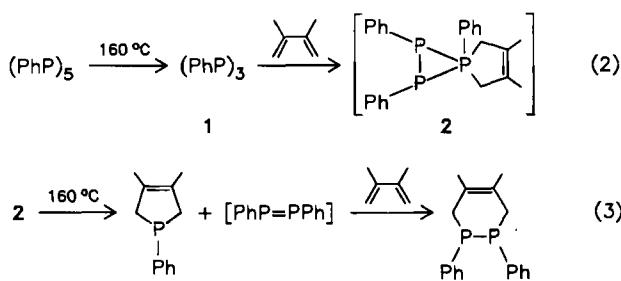


Schema 1. Reaktivität monomerer und oligomerer Phosphinidene.

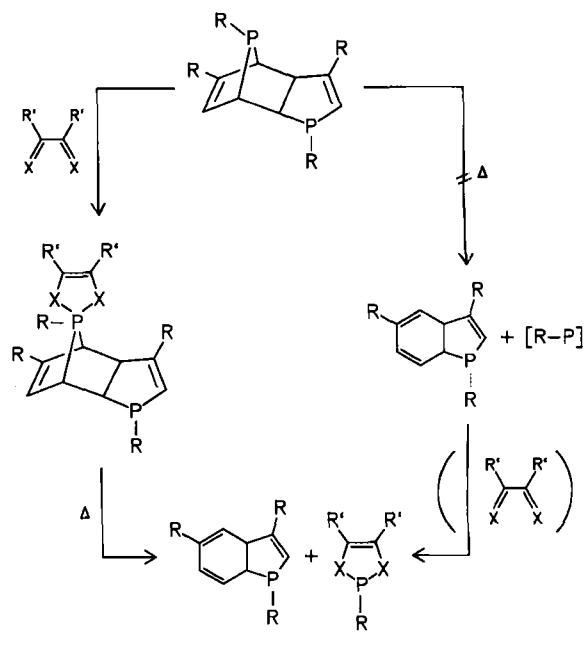
1. Aus den verwendeten Systemen werden gar keine echten Phosphinidene erzeugt. Auch wenn beispielsweise massenspektrometrische Untersuchungen ergaben, daß die Thermolyse von $(\text{PhP})_5$ bei 400°C Phenylphosphiniden liefert^[2], so sind doch die meisten Reaktionen von Pentaphenylcyclopentaphosphan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



Absangen 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-bipyramidalen Struktur verringert wird^[6]. Auch das bei der von *Fluck*^[7] und *Quin* et al.^[8] vorgeschlagenen Thermolyse von 7-Phosphanorborinen mit dreiwertigem Phosphor als Primärprodukt vermutete Phosphiniden wurde durch konjugierte Diene und Heterodiene 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 Diolen und Untersuchungen [8]

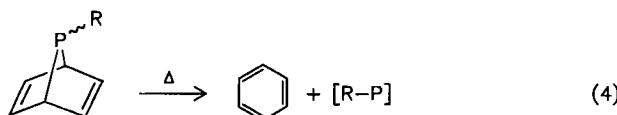
2. Die nach Gleichung (1) zu erwartenden Phosphirane sind thermisch nur wenig stabil^[10], außer wenn sie sperrige Substituenten aufweisen^[11]. Daher kann eine Methode, mit der Phosphinidene bei hohen Temperaturen erzeugt werden, nicht für cheletrope [1+2]-Cycloadditionen an C=C-Bindungen verwendet 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 P-C-Bindungen schwächer sind als C-C-, Si-C- und N-C-Bindungen^[12], wird die Tendenz zu ihrer Bildung entsprechend geringer sein.

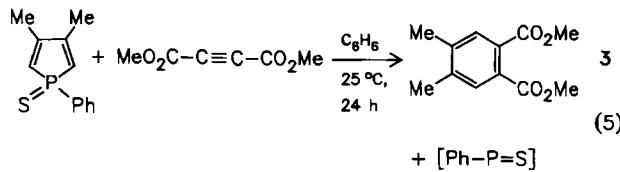
Die Daten zur Reaktivität der Phosphinidene waren also, gelinde gesagt, unbefriedigend und nicht überzeugend (und sind es noch). Unter diesen Umständen war die Synthese von Phosphiniden-Vorläufern, die bei niedrigen Temperaturen (ca. 100°C) Phosphinidene freisetzen, eine Herausforderung. Da der Grundzustand der Phosphinidene ein Triplet-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

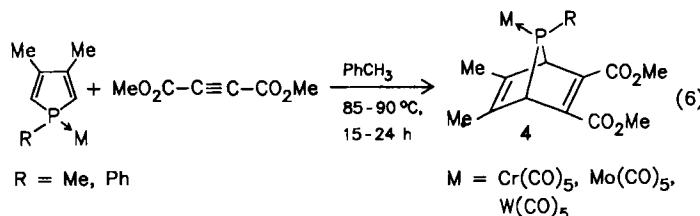
Zu Beginn der achtziger Jahre zeigte ein flüchtiger Blick auf die Literatur über Phosphinidene, daß einer der vielversprechendsten Wege, der die in Abschnitt 1 beschriebenen Voraussetzungen erfüllt, noch nicht ernsthaft untersucht worden war: die Verwendung von 7-Phosphanorbornadienen, die als Phosphiniden-Vorstufen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



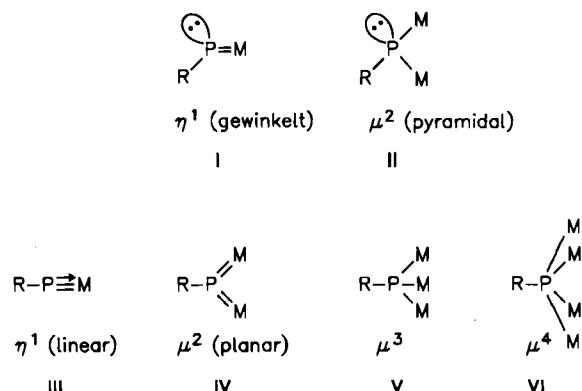
Vorteile aufweisen sollten. Die Aromatizität des als Beigleitprodukt gebildeten Benzols könnte die Triebkraft für eine Zersetzung bei niedriger Temperatur sein; aus Symmetriegründen war anzunehmen, daß die Phosphinidene – sofern der Zerfall nach einem konzertierten Mechanismus abliefe – im Singulett-Zustand 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 Pentaphenylphospholoxid; 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 mußte¹⁹⁾. 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 $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -, $\text{Mo}(\text{CO})_5$ - und $\text{W}(\text{CO})_5$ -7-Phosphanorbornadien-Komplexe **4** erhalten konnte^[20] [Gl. (6)]. Andere Komplexfrag-

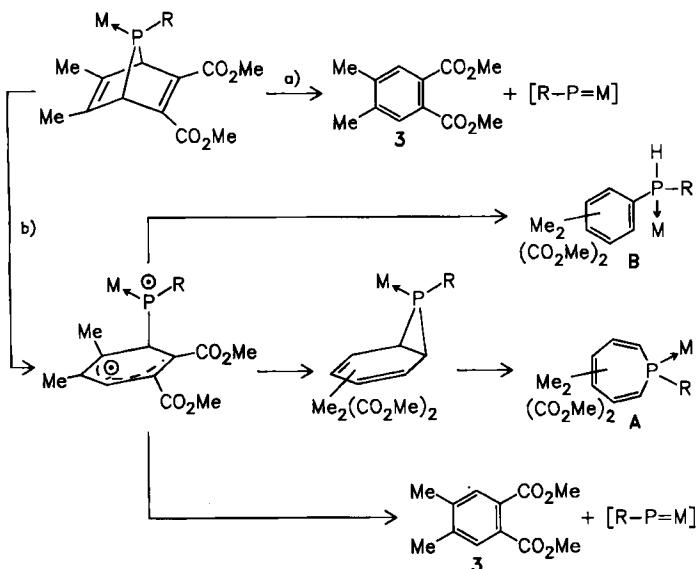


mente wie $\text{Fe}(\text{CO})_4$ oder CuX sind zur Stabilisierung des 7-Phosphanorbornadien-Gerüsts ungeeignet. Darüber hinaus mißlingt die Synthese von 4 auch, wenn sperrige Substituenten R (z. B. iBu) oder das nicht dimethylsubstituierte Phosphol verwendet werden (glücklicherweise sind die entsprechenden 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 $[\text{R}-\text{P}=\text{M}]$ sein könnte (M = Komplexfragmente)^[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 Absangregentien ergab eindeutig, daß die Reaktion erster Ordnung bezüglich der Konzentration von 4 und unabhängig sowohl von der Art als auch von der Konzentration des Absangregagens 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 Zersetzungswäge 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



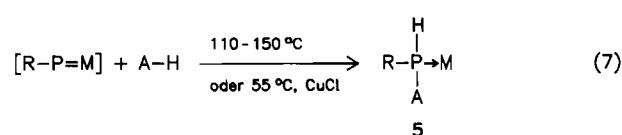
Schema 4. Mögliche Zersetzungswwege für 7-Phosphanorbornadien-Komplexe. Die postulierten Zwischenstufen $[R-P=M]$ reagieren mit Absangreagenten zu den Produkten.

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^{2+} -, 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 Phosphiniden 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 HO-MOs als auch des LUMOs am Phosphoratom und eine Nettoladung von +0.41 e an diesem Atom. Da der Grundzustand von $H-P$ ein Triplett-Zustand mit einer Nettoladung von -0.05 e 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.

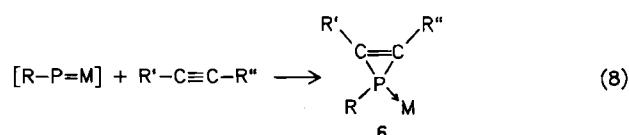
Mit den Komplexen 4 als Vorstufen wurden zunächst die Reaktionen terminaler Phosphiniden-Komplexe mit O–H- und N–H-Bindungen enthaltenden Substanzen wie Wasser, Ammoniak, Alkoholen sowie primären und sekundären Aminen untersucht. In allen Fällen wurde eine nahezu quantitative Insertion in die O–H- bzw.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



$A = OH, NH_2, OR', NHR', NR'_2; M = Cr(CO)_5, W(CO)_5$
 $R = Me, Ph; R' = Me, Et, Ph$

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 *Huttnet et al.* für $M = CpMn(CO)_2$ beobachtet worden^[31].

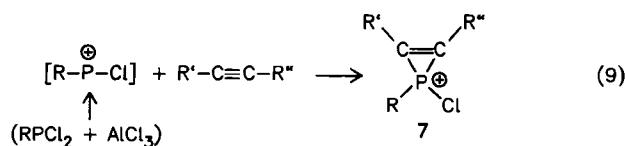
Weitere interessante Ergebnisse wurden mit Alkinen erhalten: Terminal Phosphiniden-Komplexe reagieren bereitwillig mit der $C \equiv C$ -Bindung zu Phosphirenen 6 [Gl. (8)]^[32, 33, 43], die dank dieser Reaktion zum ersten Mal



$R = Me, Ph; R', R'' = H, Me, Et, Ph, CO_2Et;$
 $M = Cr(CO)_5, Mo(CO)_5, W(CO)_5$

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

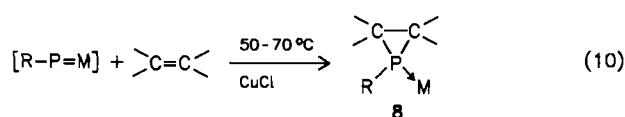
mutlich wegen ihrer ausgeprägten Elektrophilie, nicht mit Acetylendicarboxylaten. Kurze Zeit nach den ersten Untersuchungen zur Reaktivität von Phosphiniden-Komplexen gegenüber Alkinen zeigten *Hogeveen* et al., daß Chlorophosphonium-Ionen ebenfalls mit Alkinen reagieren, und zwar zu Phosphirenium-Ionen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



$\text{R} = \text{Me, Ph}; \text{R}', \text{R}'' = \text{H, Me}$

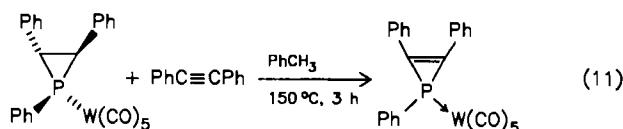
Reaktion mit isolierten, stabilen Phosphonium-Ionen wurde später von *Cowley* et al. erwähnt^[28]. Es gibt also hier eine deutliche Parallele zwischen der Reaktivität von terminalen Phosphiniden-Komplexen und der von Phosphonium-Ionen. Jedoch ist **7** nur bei Raumtemperatur etwas haltbar, während **6** beinahe unglaublich stabil ist (mit $\text{R} = \text{R}' = \text{R}'' = \text{Ph}$ und $\text{M} = \text{W}(\text{CO})_5$ 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 $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -, $\text{Mo}(\text{CO})_5$ - und $\text{W}(\text{CO})_5$ -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

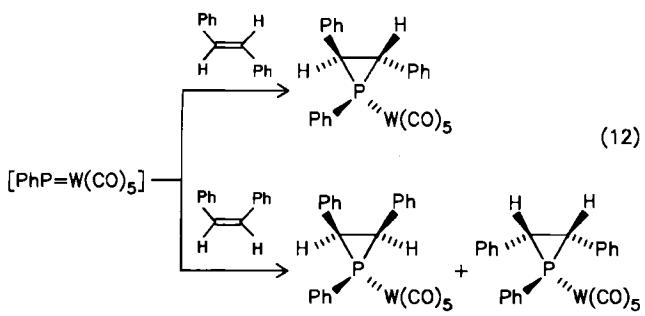


$\text{R} = \text{Me, Ph}; \text{M} = \text{Cr}(\text{CO})_5, \text{W}(\text{CO})_5$

Komplexe **6** und lassen sich manchmal in letztere umwandeln [Gl. (11)]. Die Anlagerung terminaler Phosphiniden-Komplexe an Olefine war die erste Synthese von Phosphiranen durch Cycloaddition einer Phosphoreinheit an ein Olefin. Sie entspricht der Synthese von Cyclopropanen, Siliranen und Aziridinen aus Olefinen und Carbenen, Silylenen bzw. Nitrenen. Interessanterweise entstehen aus Phosphonium-Ionen und Olefinen nie stabile Phosphiranum-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-

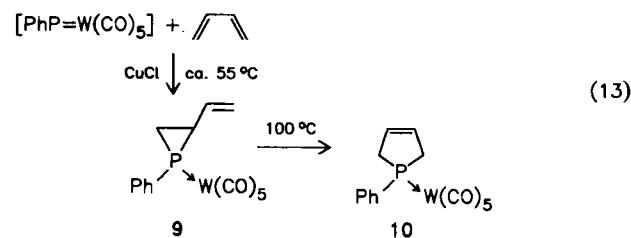


ranen durch Cycloaddition einer Phosphoreinheit an ein Olefin. Sie entspricht der Synthese von Cyclopropanen, Siliranen und Aziridinen aus Olefinen und Carbenen, Silylenen bzw. Nitrenen. Interessanterweise entstehen aus Phosphonium-Ionen und Olefinen nie stabile Phosphiranum-Ionen. Experimente mit *cis*- 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-



plex leichter mit elektronenreichen als mit elektronenarmen Olefinen reagieren. Daher scheint klar zu sein, daß die Cycloaddition $\text{P} + \text{C}=\text{C}$ 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.

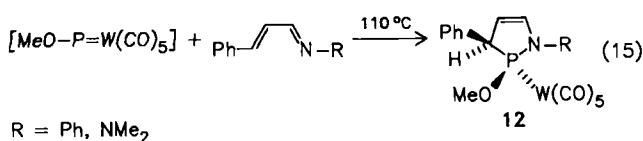
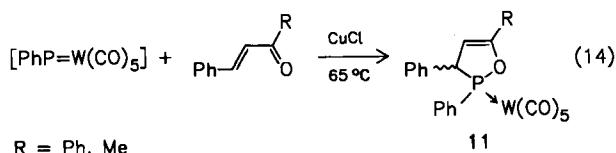
Auch die Reaktion terminaler Phosphiniden-Komplexe mit konjugierten Dienen unterstreicht die Ähnlichkeit mit Singulett-Carbenen: Die Bildung von Vinylphosphiran-Komplexen **9**^[24] ist in der Tat ein Analogon zur Bildung von Vinylcyclopropanen aus Dienen und Singulett-Carbenen. Beim Erhitzen lagert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



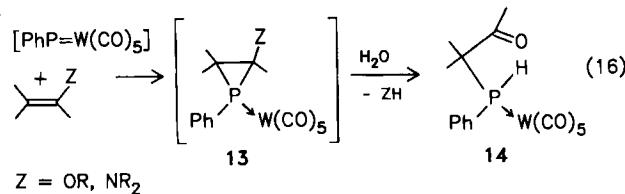
rung wurde von *Richter*^[35] bei freien 2-Vinylphosphiranen beobachtet. Nach den Woodward-Hoffmann-Regeln ist eine solche Umlagerung als [1,3]-sigmatrope Verschiebung thermisch verboten, und tatsächlich stellte *Richter* fest, daß sie wesentlich leichter bei UV-Bestrahlung (25°C) als beim Erhitzen (150°C) 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 Phosphiranen durch Übergangsmetall-Komplexe wie $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$, $[\text{NiCp}_2]$ und $[\text{Pd}(\text{allyl})_2]$ wirksam katalysiert wird ($\text{COD} = 1,5\text{-Cyclooctadien}$, $\text{Cp} = \eta^5\text{-Cyclopentadienyl}$)^[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 – Phosphinium-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-

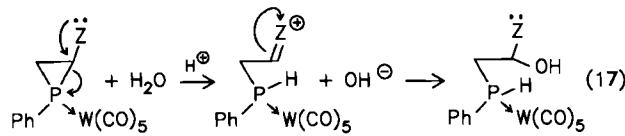
lagerung anschließt, die bei 11 durch die Bildung einer starken P–O-Bindung gefördert wird. Für die Verbindung 12 wurde eine effektive sterische Kontrolle bei der Cycloaddition beobachtet, durch die selektiv das sterisch weniger gehinderte Isomer entsteht.



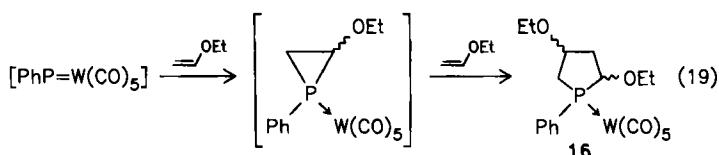
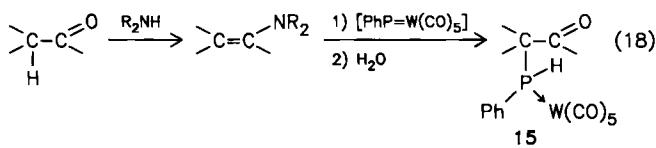
Bei der Reaktion von terminalen Phosphiniden-Komplexen mit elektronenreichen Olefinen wie Enolethern^[24] oder Enaminen^[38] werden die erwarteten Phosphiran-Komplexe 13 zwar gebildet, reagieren aber dann sehr schnell mit Wasser zu Komplexen sekundärer Phosphane mit funktionellen Gruppen weiter [Gl. (16)]. Die Labilität der P–C(Z)-



Bindung von 13 kann mit ihrer Polarisierung verknüpft werden. Theoretische Studien ergaben einen ausgeprägten π -Charakter für die P–C-Bindungen des Phosphiran-Rings^[39]. Daher können sie mit Substituenten, die wie Alkoxy- oder Amino-Gruppen ein freies Elektronenpaar aufweisen, in der gleichen Weise wie olefinische π -Bindungen in Wechselwirkung treten. Die normalerweise apolaren P–C-Bindungen erhalten dadurch eine gewisse Polarität, so daß sich Wasser an sie anlagern kann [Gl. (17)]. Die Sta-

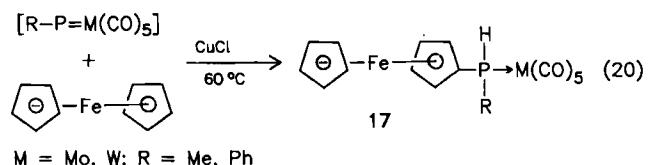


bilität von 14 veranschaulicht noch einmal die Schutzfunktion des $\text{W}(\text{CO})_5$ -Komplexfragments für P–H-Bindungen. Mit dieser Art von Chemie wird die selektive Insertion einer Phosphiniden-Einheit in eine durch eine Carbonyl-Gruppe aktivierte C–H-Bindung möglich [Bildung von 15, Gl. (18)]^[38]. Schließlich wurde in einem Fall auch die Insertion eines aktivierten Olefins in die P–C(Z)-Bindung eines aktivierten Phosphirans beobachtet [Bildung von 16, Gl. (19)]^[24]. Hier ist das Gesamtergebnis eine



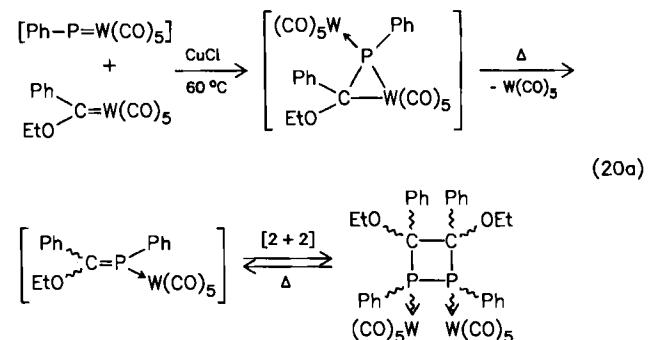
C–C-Verknüpfung zwischen zwei Enolether-Molekülen in der „Koordinationsphäre“ des Phosphoratoms.

Wie schon erwähnt, geht aus Berechnungen^[27] hervor, daß terminale Phosphiniden-Komplexe stark elektrophile Spezies sind. Daher schien die elektrophile Insertion des Phosphiniden-Phosphors in die C–H-Bindungen elektronenreicher aromatischer Ringe möglich. Eine solche Insertion wurde bei Ferrocen tatsächlich beobachtet [Gl. (20)]^[40]. Merkwürdigerweise findet mit M = Cr überhaupt



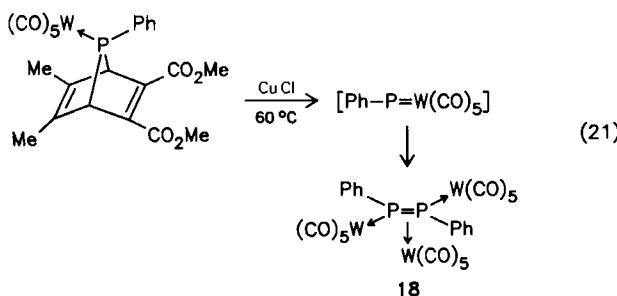
keine Reaktion statt; gegenwärtig ist jedoch nicht bekannt, ob dies einen Mangel an Stabilität von 17 (M = Cr) oder an Elektrophilie der Phosphiniden-Komplexe mit Cr widerspiegelt. Gleichwohl sind die Komplexe 17 sehr interessant, da es sich bei ihnen um die ersten sekundären Phosphane dieses Typs handelt und da sie als Edukte für eine Vielzahl tertiärer Ferrocenylphosphane via Metallierung der P–H-Bindung und Folgereaktionen dienen können.

Ziemlich überraschend reagiert bei der in Gleichung (20a) beschriebenen Umsetzung^[60] der terminale Phosphiniden-Komplex mit dem elektrophilen Fischer-Carben-Komplex, vermutlich über einen σ,π -Diwolfram-Komplex, unter Dimerisierung ausschließlich zu einem einzigen unsymmetrischen Isomer des gezeigten 1,2-Diphosphetans. Die Dimerisierung ist thermisch reversibel, so daß [4 + 2]-Cycloadditionen mit dem nur als Zwischenstufe existierenden Phosphaalken möglich sind. Die Anwendungsmöglichkeiten dieser Phosphiniden-Carben-Kupplung werden zur Zeit untersucht.



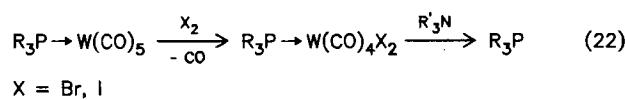
Es scheint angebracht, diesen Abschnitt mit einigen Anmerkungen zum „Schicksal“ terminaler Phosphiniden-Komplexe beim Fehlen von Afsangreagentien abzuschließen. Wenn man $[\text{PhP}=\text{W}(\text{CO})_5]$ bei niedriger Temperatur erzeugt, entsteht daraus hauptsächlich das Dimer 18 [Gl.

(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.

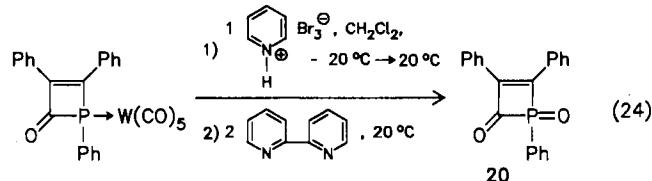
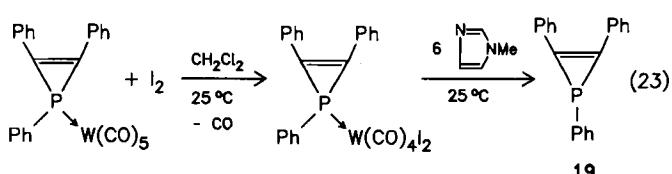


4. Gleichwertigkeit freier und terminal koordinierter Phosphinidene für synthetische Zwecke

Vom Standpunkt des Organophosphor-Chemikers aus sind terminale Phosphinidene-Komplexe nur begrenzt nützlich, da sich ihre gesamte Chemie in der Koordinationsphäre 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 Phosphinidene-Komplexe zu Syntheseäquivalenten für reaktive, freie Phosphinidene mit erhöhter Elektrophilie. Da die zur Phosphinidene-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 R_3N wie *N*-Methylimidazol oder 2,2'-Bipyridyl aus dem Wolfram(II)-Komplex verdrängt.

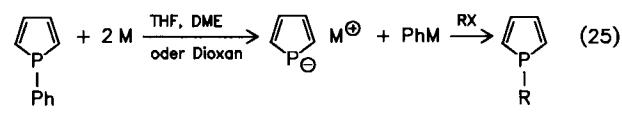


Zwei Beispiele für die Anwendung dieser Methode sind die Synthese des ersten dreiwertigen Phosphirens **19**^[42] und die des ersten 2-Oxo-1,2-dihydrophosphet-*P*-oxids **20**^[43] [Gl. (23) und (24)]. Verbindung **20** entsteht vermutlich durch Bromierung des freien Phosphans und Hydrolyse der resultierenden 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.

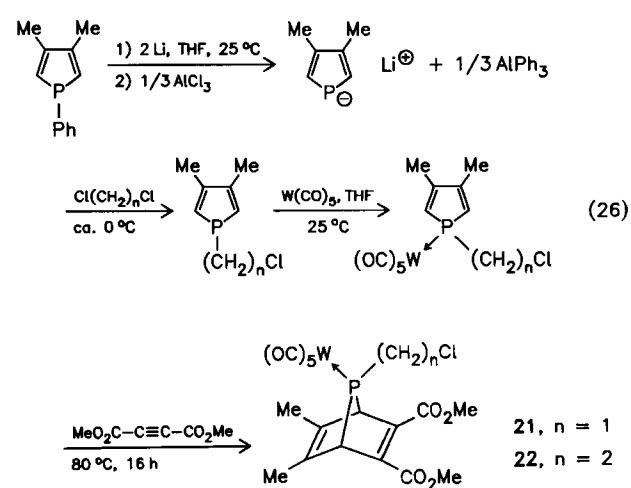


5. Chemie von Phosphiniden-Komplexen mit funktionellen Gruppen im Phosphiniden-Liganden

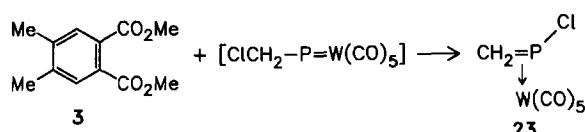
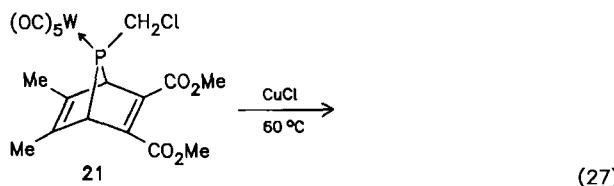
Alle bisher beschriebenen Reaktionen wurden mit Phenyl- und Methylphosphiniden-Komplexen durchgeführt. Die Erweiterung auf Komplexe mit funktionalisierten oder Heteroatom-substituierten Phosphiniden war notwendig, um den präparativen Nutzen terminaler Phosphiniden-Komplexe in der Organophosphor-Chemie 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



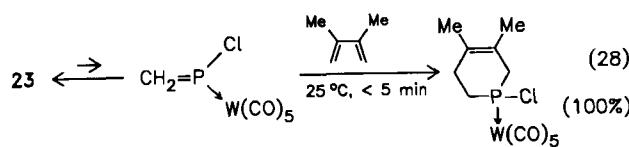
der Phenyl-Substituent durch verschiedene Reste R ersetzen. Als eine erste Anwendung wurde die Chemie von ω -Chloralkylphosphiniden-Komplexen untersucht. Die benötigten 7-Phosphanorbornadien-Komplexe wurden gemäß Gleichung (26) in ca. 20 (21) bzw. 40% Gesamtausbeute



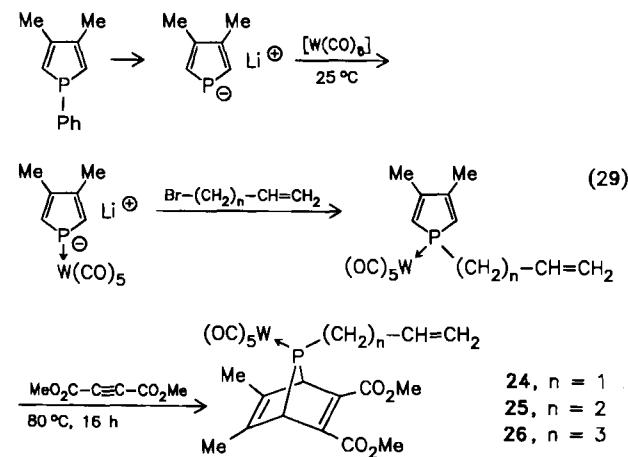
(22) dargestellt^[45, 46]. (β -Chlorethylphosphiniden)pentacarbonylwolfram, unter Standardbedingungen aus 22 erzeugt, verhält sich völlig normal. Dagegen durchläuft (ClMe_2 -phosphiniden)pentacarbonylwolfram, wenn es in Gegenwart von CuCl erzeugt wird, eine sehr interessante Umlagerung zu 23, bei der das Chloratom vom Kohlenstoff zum Phosphoratom wandert [Gl. (27)]^[45]. Nach vorläufigen



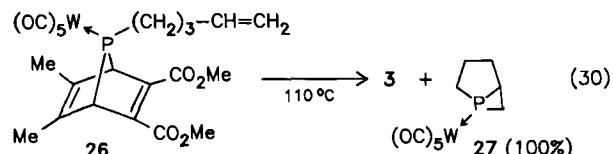
Ergebnissen scheint CuCl für die Chlorwanderung notwendig zu sein; der genaue Mechanismus dieser Wanderung ist jedoch noch unbekannt. Der π -Komplex 23 ist bis 65°C stabil, während das freie Phosphoran nur bei tiefer Temperatur stabil ist. Die Wanderung der $\text{W}(\text{CO})_5$ -Einheit vom Phosphoratom zur $\text{P}=\text{C}$ -Bindung ist reversibel^[47], so daß [2 + 4]-Cycloadditionen mit konjuguierten Dienen leicht ablaufen [Gl. (28)]. Ebenso wurden erste Reaktionen mit



terminalen Phosphiniden-Komplexen, die eine $\text{C}=\text{C}$ -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-

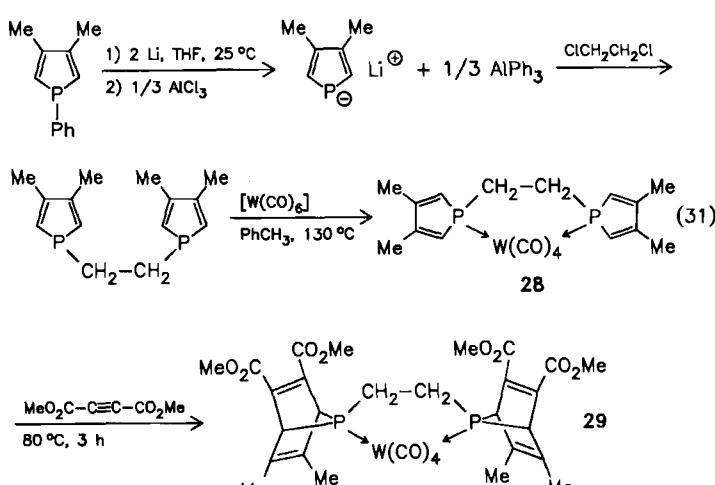


den-Komplexe aus 24 bzw. 25 ist nicht außergewöhnlich. Dagegen geht (β -Pentenylphosphiniden)pentacarbonylwolfram (aus 26) eine so schnelle intramolekulare Addition zu 27 ein, daß es praktisch unmöglich durch Reagenzien abgefangen werden kann [Gl. (30)]. Die bicyclische Struktur von 27 ist die erste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

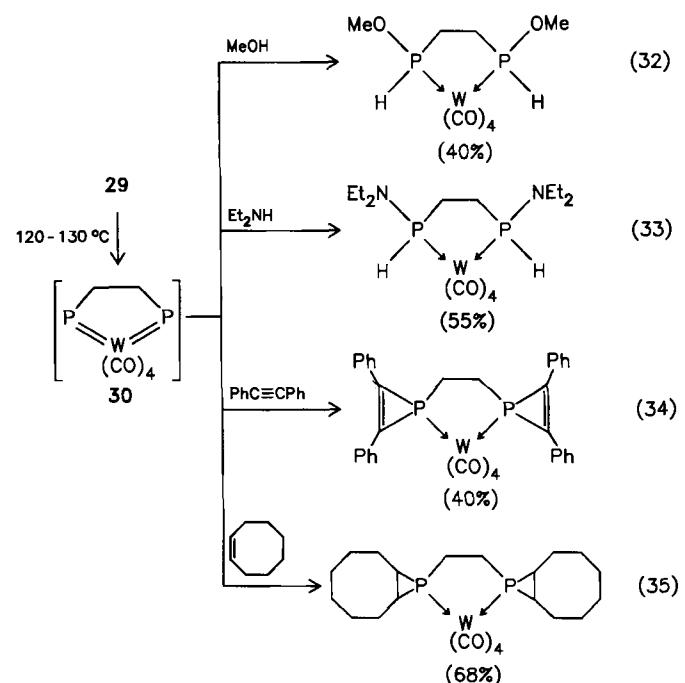


freie Phosphoran wurde kürzlich durch Dekomplexierung von 27 gemäß Gleichung (22) erhalten^[61]. Es ist für Komplexchemiker von besonderem Interesse, da es den bisher kleinsten Tolman-Kegel-Winkel aufweist.

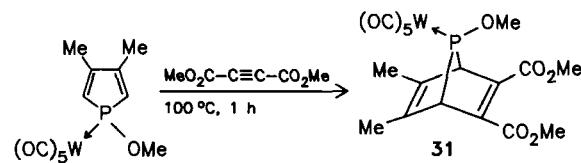
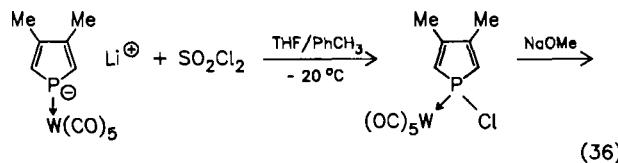
Schließlich wurde vor kurzem auch der erste Bisphosphiniden-Chelatkomplex 30 untersucht^[49]. Der Vorläufer-Komplex 29 wurde wie in Gleichung (31) beschrieben dar-



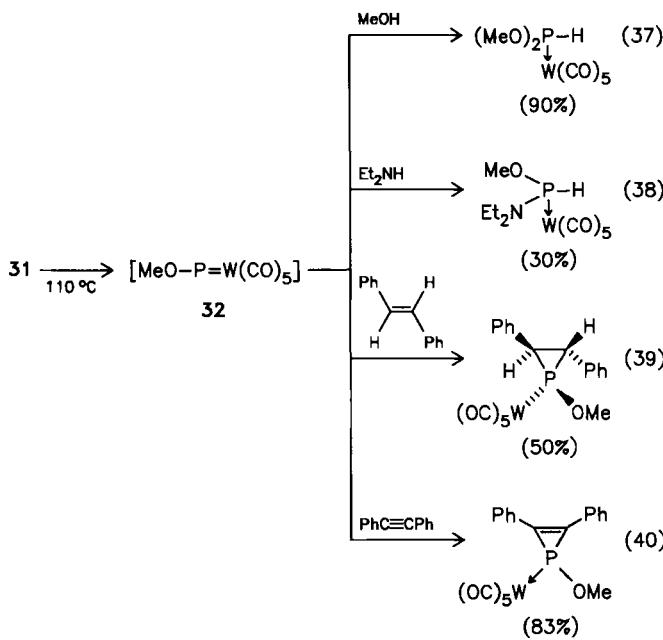
gestellt. Bei 28 ist eine Seite der beiden Dien-Systeme einem Angriff gut zugänglich. Die Reaktion mit Acetylendicarboxylat ist daher schneller als gewöhnlich und liefert 29 in guter Ausbeute, das sich, wie in den Gleichungen (32)–(35) gezeigt ist, hervorragend zur Erzeugung von 30 eignet.



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.

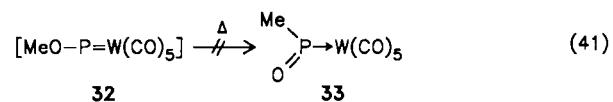


25% Gesamtausbeute^[37]. Nach ersten Untersuchungen zeigt der aus 31 erzeugte Phosphiniden-Komplex 32 ein völlig normales chemisches Verhalten [Gl. (37)–(40)]. Ins-

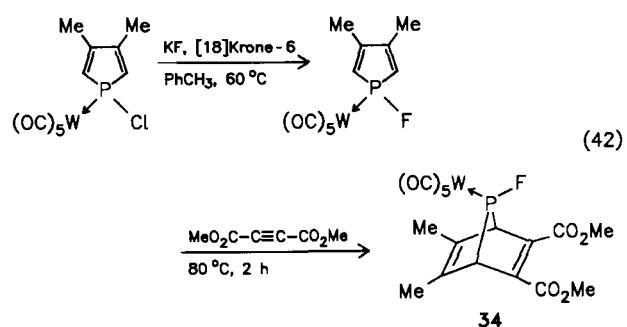


besondere beobachtet man bei Abwesenheit eines Absangereagens keine Umlagerung zu 33 [Gl. (41)], obwohl derartige Komplexe bekannt sind^[51]. Stattdessen zerstetzt sich 32 zu einem komplizierten Produktgemisch, aus dem kein der Verbindung 18 ähnliches Dimer isoliert werden konnte. Aufgrund zusätzlicher 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, [F-P=W(CO)₅] zu erzeugen; es stellte sich je-

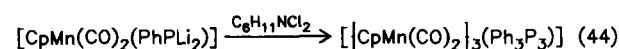
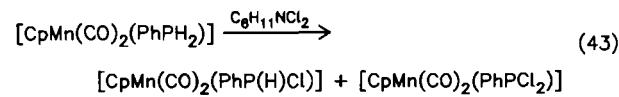


doch heraus, daß der Vorläuferkomplex 34, den man nach Gleichung (42) erhält, bis 160°C stabil ist.

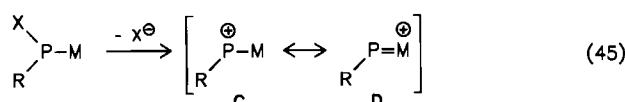


6. Andere Wege zu Komplexen mit terminalen Phosphiniden-Liganden und Ausblick

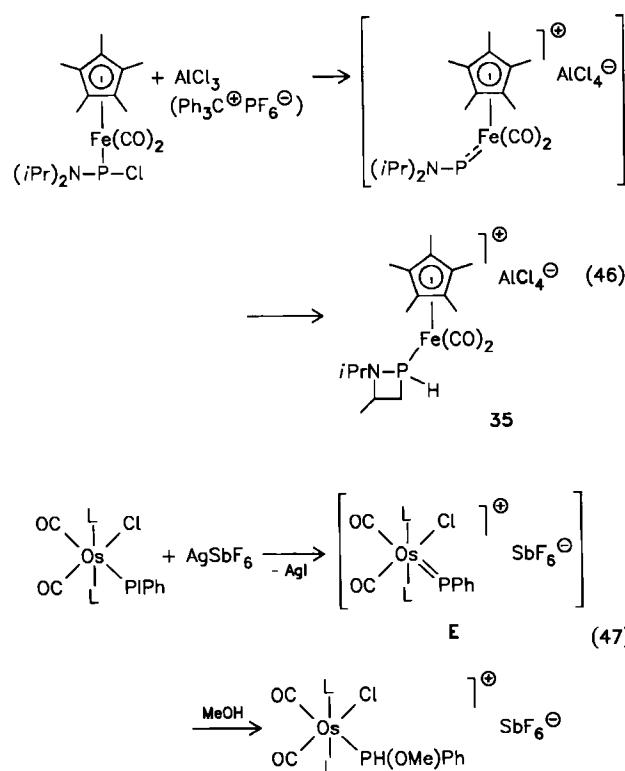
Den Anforderungen der Organophosphor-Chemie genügt der über Phosphole und 7-Phosphanorbornadiene führende Weg zu terminalen Phosphiniden-Komplexen völlig. Das Edukt 1-Phenyl-3,4-dimethylphosphol kann in großem Maßstab hergestellt werden^[21] (die Synthese ließ sich im 30-kg-Maßstab durchführen) und ist einfach zu handhaben (geringe Luftröpflichkeit 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 Cr(CO)₅, Mo(CO)₅ oder W(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 [CpMn(CO)₂(PhPH₂)] und [CpMn(CO)₂(PhPLi₂)] von Huttner et al.^[31] erwähnt [Gl. (43) und (44)]. Allerdings sind für die Bildung der Produkte auch solche Mechanismen denkbar, bei denen [Cp(CO)₂Mn=PPH] nicht als Intermediat auftritt. In jüngster Zeit wurden mehrere andere Darstellungsmethoden



vorgeschlagen, von denen eine die Eliminierung eines Halogenid-Ions aus einem terminalen Halogenphosphido-Liganden beinhaltet [Gl. (45)]. Die so erhaltenen Spezies

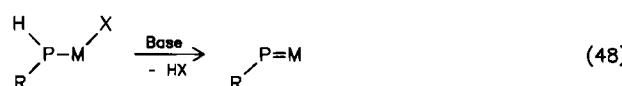


können entweder als Metallophosphonium-Ionen **C** oder als kationische terminale Phosphiniden-Komplexe **D** aufgefaßt werden. Ihre Elektrophilie ist naturgemäß sehr hoch, und es überrascht nicht, daß diese Methode keine stabilen Spezies liefern konnte [Gl. (46)^[52] und (47)^[53]]. Bei

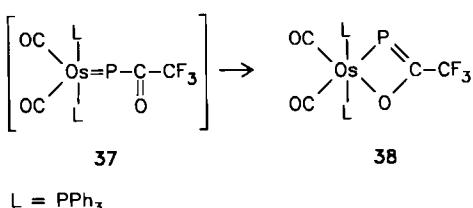
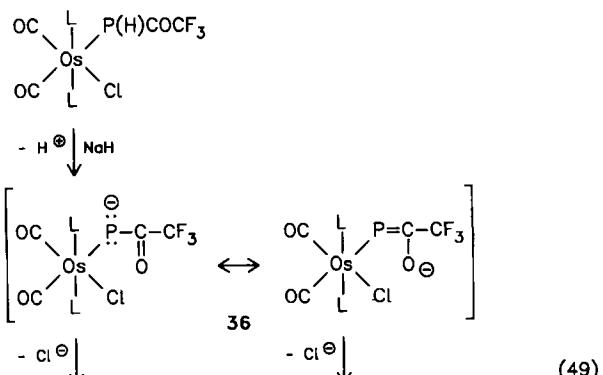


35 wurde erstmals eine Insertion des Phosphiniden-Phosphoratoms in eine der C—H-Bindungen der Diisopropylamino-Gruppe beobachtet. Versuche, den Phosphiniden-Osmium-Komplex **E** [Gl. (47)] mit Alkinen oder Olefinen abzufangen, lieferten keine charakterisierbaren Produkte^[62]. Anstatt im großen Kegelwinkel der als Produkte zu erwartenden Phosphiren- bzw. Phosphiran-Liganden^[62] könnte dieser Mißerfolg auch in der geringeren Elektrophilie des Komplexes **E** verglichen mit den entsprechenden Cr-, Mo- oder W-Komplexen begründet sein.

Von Roper et al.^[54] wurde eine H—X-Eliminierung gemäß Gleichung (48) vorgeschlagen. Diese Eliminierung

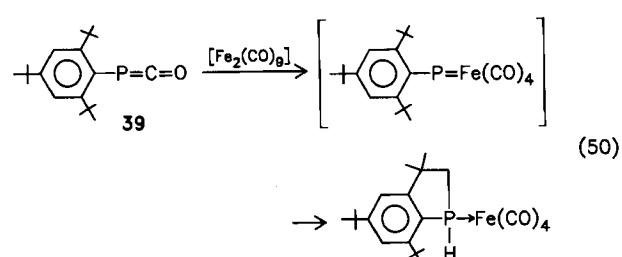


wurde jedoch nur für einen Spezialfall durchgeführt [Gl. (49)], bei dem nicht notwendigerweise der kurzlebige terminale Phosphiniden-Komplex 37 auftreten muß. In der Tat ist bei den mit 36 verwandten Acylphosphido-Ionen

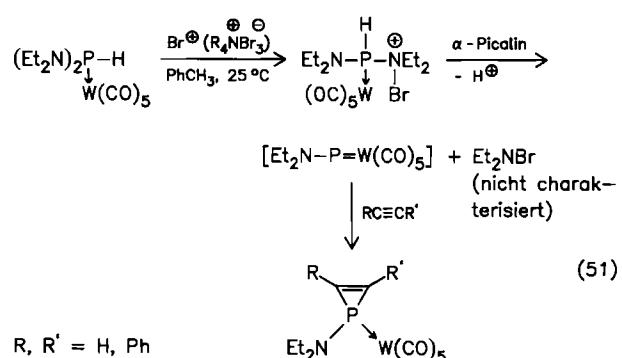


die negative Ladung teilweise am Sauerstoff lokalisiert^[55]. Das Endprodukt 38 wurde durch eine Röntgen-Strukturanalyse charakterisiert.

Ein terminaler Phosphiniden-Komplex als Intermediat wurde von Cowley et al. für die Reaktion des Phosphaketens 39 mit $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ vorgeschlagen [Gl. (50)]^[56]. Das Ergebnis dieser Umsetzung deutet darauf hin, daß sterische Hinderung allein zur Stabilisierung terminaler Phosphiniden-Komplexe nicht ausreicht.



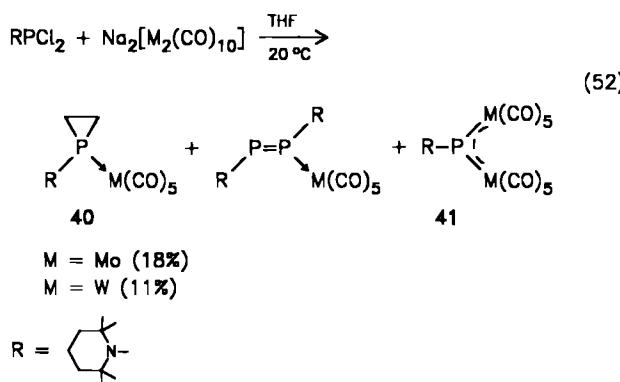
Des weiteren führte die Suche nach einer neuen Synthese für den Phosphiren-Ring zur Entdeckung eines möglicherweise für terminale Phosphiniden-Komplexe geeigneten Verfahrens [Gl. (51)]^[57]. Natürlich wird das Auftreten terminaler Phosphiniden-Komplexe als Intermediate



auch hier wie in den übrigen Beispielen nur postuliert und ist nicht gesichert. Da Brom die P—H-Bindung, das $\text{W}(\text{CO})_5$ -Komplexfragment oder das freie Elektronenpaar

des Stickstoffatoms angreifen kann, läßt sich diese Methode nicht allgemein anwenden. Der Ersatz einer der Di-alkylaminogruppen 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 $\text{Na}_2[\text{M}_2(\text{CO})_{10}]$ ($\text{M} = \text{Mo, W}$). Für $\text{R} = 2,2,6,6\text{-Tetramethylpiperidyl}$ 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. Svara 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 $(\text{PhP})_3$ 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. Yoshifuchi, 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. Marvildis, 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. Witiaik, W. D. Wulff, *J. Organomet. Chem.* **225** (1982) 87.
- [15] U. Schmidt, I. Boie, C. Osterroth, R. Schröder, H. F. Grützmacher, *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] Dimethylacetylenedicarboxylat reagiert mit dem freien Elektronenpaar dreiwertiger Phosphore: 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, *Nouv. 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. Hogewe, 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. Svara, 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. Vernal, J. E. Douglas, P. A. Kollman, G. L. Kenyon, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 5151.
- [40] J. Svara, 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. Braye, 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. Svara, 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 $[\text{Ph}_2\text{C}=\text{W}(\text{CO})_5]$ und $[\text{Ph}(\text{EtO})\text{C}=\text{W}(\text{CO})_5]$: 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.