

Phosphaalkine – Synthesen, Reaktionen, Koordinationsverhalten**

Von Manfred Regitz* und Paul Binger

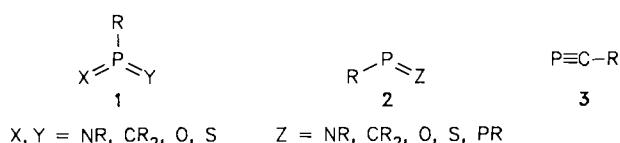
Professor Adolf Steinhöfer zum 80. Geburtstag gewidmet

Organophosphorverbindungen werden auf zweierlei Art in der Synthesechemie eingesetzt: Entweder dienen sie als Hilfsreagentien wie etwa bei der Wittig-Reaktion, oder sie werden selbst in die Zielmoleküle eingebaut. Gerade das zweite Anwendungsfeld hat sich durch die Herstellung niederkoordinierter Phosphorverbindungen in den letzten Jahren enorm erweitert. Zu den niederkoordinierten Phosphorverbindungen zählen auch Phosphaalkine, die im Mittelpunkt dieses Beitrags stehen und viel Interesse sowohl bei Organikern als auch bei Anorganikern gefunden haben. Der Einbau der $P\equiv C-R$ -Einheit in Heterocyclen, in Phosphaarene und deren Valenzisomere sowie in polycyclische Verbindungen, die Verwendung als neue Ligandsysteme in der Komplexchemie und schließlich die Cyclooligomerisierung mit Organometallreagentien belegen dies auf eindrucksvolle Weise. Phosphaalkine haben bezüglich ihrer Reaktivität wenig mit Nitrilen gemeinsam, zeigen aber um so mehr Verwandtschaft mit den isoelektronischen Alkinen.

1. Einleitung

Wer geglaubt hat, daß sich die Chemie der Organophosphorverbindungen mit der Synthese klassischer Strukturtypen wie der Phosphorsäurederivate im weitesten Sinne oder der Phosphanoxide einem vorläufigen Ende nähert, ist eines Besseren belehrt worden. Die Barriere der bis in die sechziger Jahre weitgehend gültigen Doppelbindungsregel^[1], die ($p-p$)-Mehrfachbindungen etwa zwischen Phosphor und Elementen der ersten Achterperiode nicht vorsieht, darf als endgültig überwunden gelten. Die Synthese erster Verbindungen des dreibindigen Phosphors mit PC-Doppelbindung wie etwa der Phosphamethincyanin-Kationen^[2] und der Phosphabenazole (λ^3 -Phosphinine)^[3] hat den Weg in die heute umfassende Chemie der niederkordinierten Phosphorverbindungen geebnet^[4].

So gelang es in den letzten fünfzehn Jahren, Derivate **1** des fünfbindigen, dreifach koordinierten Phosphors zu erzeugen und abzufangen^[5], aber auch durch den Einbau sperriger Reste kinetisch soweit zu stabilisieren, daß sie zu isolieren waren^[6]. Meilensteine in dieser Entwicklung waren auch die Verbindungen **2** mit $\lambda^3\sigma^2$ -Phosphor^[7], die im Falle von $Z = CR_2$ (Phosphaalkene) zugleich als Brückenglieder zur Organischen Chemie anzusehen sind.



Anfang dieses Jahrzehnts schließlich gelang die Isolierung der ersten stabilen Phosphaalkine^[8,9] (Alkylidinphosphane) **3**, die schnell als wertvolle Synthesebausteine

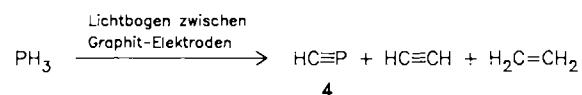
[*] Prof. Dr. M. Regitz
Fachbereich Chemie der Universität
Erwin-Schrödinger-Straße, D-6750 Kaiserslautern

Prof. Dr. P. Binger
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

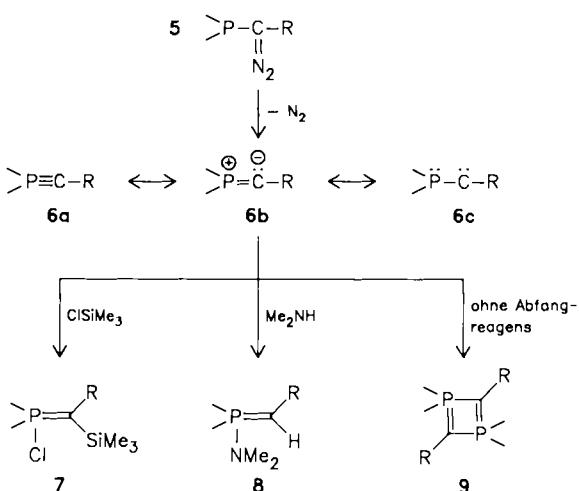
[**] Phosphorverbindungen ungewöhnlicher Koordination, 30. Mitteilung. – 29. Mitteilung: [119].

Neue synthetische
Methoden (73)

erkannt wurden und im Mittelpunkt dieses Beitrags stehen. Interessanterweise wurde das Anfangsglied dieser Reihe, Phosphaacetylen **4**, schon 1961 von Gier^[10] aus Phosphorwasserstoff im rotierenden Lichtbogen zwischen Graphit-Elektroden erzeugt, ausgefroren, durch schnelle Gaschromatographie gereinigt und schließlich IR-spektroskopisch charakterisiert.



Natürlich hat es auch Versuche gegeben, Phosphaalkine **6a** mit $\lambda^5\sigma^3$ -Phosphor zu erzeugen und zu isolieren. Sie lassen sich auch als Ylide **6b** beschreiben oder gar als Phosphinocarbene **6c** auffassen. Sie sind offenbar nur kurzlebig und bisher nicht in Substanz erhalten worden. In einer ab-initio-Studie wird der zwitterionischen Grenzformel **6b** große Bedeutung zugesprochen^[11]; sie erklärt auch am



besten die bisher bekannten Abspaltreaktionen. Appel et al.^[12] haben eine Spezies gemäß **6** als Zwischenstufe der Umwandlung eines Methylenphosphorans in ein Methylenphosphoran postuliert.

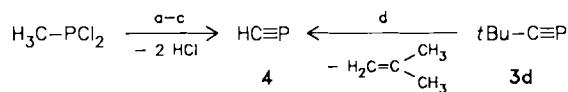
Die photolytische oder thermische N₂-Eliminierung aus Phosphino-diazoalkanen **5**^[13, 14] ermöglicht die Erzeugung der kurzlebigen Intermediate, die dann durch 1,2-Addition etwa von Chlortrimethylsilan (\rightarrow **7**)^[13] und Dimethylamin (\rightarrow **8**)^[13] abgefangen werden können^[15]. Auch die Dimerisierung von **5** zu 1λ⁵,3λ⁵-Diphosphhetderivaten **9**^[14, 16] unter Ausschluß der für Carbene charakteristischen Olefinbildung ist ein weiterer Hinweis auf den zwitterionischen Charakter von **6**. Ist R in **6** eine Phosphorylgruppe, so findet P→P-Sauerstoffverschiebung vor der Dimerisierung zu **9** statt^[14]. Unabhängig davon ist die O-Verschiebung auch an anderen Phosphinocarbenen mit PO-(aber auch CO-)Resten gefunden worden^[17].

2. Synthese

Methodisch wird die β-Eliminierung zur Herstellung von Phosphaalkinen herangezogen^[18], wobei im Falle des reichlich instabilen Phosphaacetylen **4** oder einfacher Substitutionsprodukte nur die Blitzpyrolysetechnik erfolgreich ist.

2.1. Kurzlebige Phosphaalkine

Sieht man vom historischen Experiment^[10] ab, so wird HC≡P **4** heute durch Blitzpyrolyse von Dichlor(methyl)phosphan bei 900–1100°C erzeugt. Der ebenfalls entstandene Chlorwasserstoff wird an basischen Adsorptionsmitteln entfernt^[19–22]; er stört nicht nur bei Afsangreaktionen, sondern kehrt auch den Bildungsprozeß um. Dieses Problem stellt sich nicht bei der Isobutylen-Eliminierung aus **3d**^[22], doch überkompensieren geringe Ausbeuten (ca. 10% aus **3d** gegenüber ca. 30% aus Me–PCl₂) und der Syntheseaufwand für **3d** bei weitem diesen Vorteil.



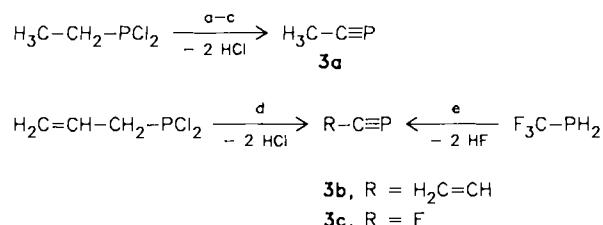
a) 1000°C/0.02 Torr, KOH bei –78°C [19]. b) 900°C/10^{–3} Torr, 1,3,5-Tricyclohexyl-(hexahydro)-s-triazin bei 20°C [21]. c) 1100°C/4·10^{–5} Torr, KOH/K₂CO₃ bei –78°C [22]. d) 950°C/5·10^{–4} mbar.

Phosphaacetylen **4** kann als farbloser Feststoff bei $\leq -124^\circ\text{C}$ gelagert werden. Bei höheren Temperaturen „polymerisiert“ es; Monomer und frisches „Polymer“ sind an der Luft pyrophor^[10]. In Toluol ist eine NMR-Meßprobe selbst nach vierzehn Tagen bei -70°C noch unverändert; beim Auftauen entsteht unter anderem weißer Phosphor^[22]. Unter verminderter Druck ist **4** selbst bei

Raumtemperatur haltbar^[23]. Auch im Weltraum wurde HC≡P nachgewiesen^[24, 25]. Physikalisch ist Phosphaacetylen **4** recht gut untersucht; eine Auswahl allgemein interessierender Daten ist in Tabelle 1 zusammengestellt.

HC≡N hat naturgemäß eine sehr viel kürzere Kohlenstoff-Heteroatom-Bindung (1.155 Å), aber mit $\mu = 2.957 \text{ D}$ ein sehr viel größeres Dipolmoment als HC≡P^[29]; es ist dem von **4** wegen der unterschiedlichen Ladungsverteilung^[30] entgegengerichtet. Die Ionisationspotentiale von Phosphaacetylen sind niedriger als die von Cyanwasserstoff; die π/n-Seperation ist aber für Phosphaacetylen **4** viel größer^[31].

1-Phospha-1-propin (Ethylidinphosphan) **3a** wird in Anlehnung an **4** aus Dichlor(ethyl)phosphan erhalten^[21, 32, 33]; das Phosphaalkin wird vom Chlorwasserstoff durch Ausfrieren abgetrennt^[32], oder der Chlorwasserstoff wird durch eine Base gebunden^[21, 33]. Für präparative Ziele verfährt man am besten so, daß man unmittelbar Triethylamin in das Pyrolysegemisch einleitet und anschließend das gebildete Ammoniumsalz über eine G1-Fritte trennt^[33]. Einige physikalische Daten von **3a** sind in Tabelle 1 zu finden.



a) 900°C/0.03 Torr, **3a** wird bei -120°C ausgefroren [32]. b) 750°C/10^{–3} Torr, 1,3,5-Tricyclohexyl-(hexahydro)-s-triazin bei 20°C [21]. c) 500–700°C (Temperaturgefälle im Ofen)/10^{–4} Torr, Triethylamin [33]. d) 1000°C/0.03–0.06 Torr [35]. e) 0.03 Torr, KOH [39, 40].

Das Vinyl-phosphaacetylen (2-Propenylidinphosphan) **3b** wird durch analoge Chlorwasserstoff-Eliminierung erzeugt und durch Mikrowellenspektroskopie charakterisiert^[35, 37, 38].

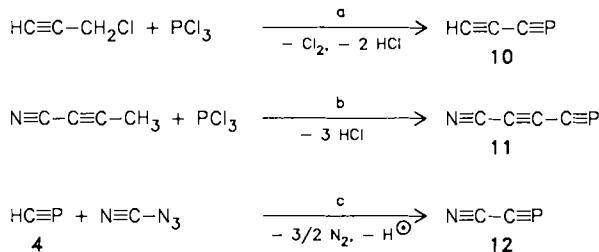
Die Kaliumhydroxid-initiierte Fluorwasserstoff-Abspaltung aus Trifluormethylphosphan (umgekehrte Orientierung der abzuspaltenden Gruppen) erfolgt im Gegensatz zu bisherigen Erfahrungen schon bei Raumtemperatur. 2,2-Difluor-1-phosphaethen kann als Zwischenstufe nachgewiesen werden, wandelt sich aber bei verlängerter Kontaktzeit mit der Base komplett in **3c** um^[39, 40]. Die Identifizierung gelingt durch Photoelektronen- (die ersten drei Ionisationspotentiale betragen 10.57, 13.55 und 17.63 eV)^[39], IR- (CP-Streckschwingung: 1671 cm^{–1})^[41, 42] und Mikrowellenspektroskopie^[43].

Tabelle 1. Einige physikalische Eigenschaften von HC≡P **4** und Me–C≡P **3a**.

	HC≡P	Lit.	Me–C≡P	Lit.
CP-Bindungslänge	1.5421(5) Å	[26]	1.5438(4) Å	[34]
Dipolmoment	0.39 D	[26]	1.499 D	[34]
1. Ionisierungspotential (π-MO)	10.79 eV	[27]	9.89 eV	[35]
2. Ionisierungspotential (n _σ -MO)	12.86 eV	[27]	12.19 eV	[35]
IR-Streckschwingung	1278.3 cm ^{–1}	[10, 28]	1558.7 cm ^{–1}	[36]
NMR (CD ₂ Cl ₂ , –80°C, δ)	¹ H 2.90 ¹³ C 158.0 ³¹ P –32	[21, 22] [a] [21, 22] [b] [21, 22] [a]	2.20 170.8 –60	[21] [c] [21] [d] [21] [c]

[a] ²J(P,H) = 44.0 Hz. [b] ¹J(P,C) = 56.0 Hz. [c] ³J(P,H) = 15.0 Hz. [d] ¹J(P,C) = 49.0 Hz.

Schließlich sind auch Phosphaalkine bekannt geworden, die in konjugationsfähiger Anordnung noch Acetylen- und Nitrileinheiten enthalten; sie werden durch Copyrolyse oder Substitution gewonnen.



a) 1100°C/0.03–0.06 Torr. b) 1100°C/0.08 Torr. c) 700°C.

So entsteht aus Propargylchlorid und Phosphortrichlorid unter Blitzpyrolysebedingungen 1-Phospha-1,3-butadien **10** ($\mu = 0.745 \text{ D}$)^[38, 44]. Auf vergleichbare Art lässt sich das Heteropolylin **11** erzeugen ($\mu = 4.3\text{--}4.5 \text{ D}$)^[45]. Schließlich kann der Wasserstoff von $\text{HC}\equiv\text{P}$ **4** durch Cyanradikale ersetzt werden. Hierzu leitet man **4** und Cyanazid gemeinsam durch einen Pyrolyseofen und identifiziert **12** ($\mu = 3.44 \text{ D}$) durch Mikrowellenspektroskopie^[46].

2.2. Kinetisch stabilisierte Phosphaalkine

Bei der Synthese kinetisch stabilisierter Phosphaalkine hat *tert*-Butyl-phosphaacetylen **3d** eine entscheidende Rolle gespielt; bezüglich seiner Reaktivität ist es die am besten untersuchte Verbindung mit PC-Dreifachbindung. Die 1981 von Becker et al.^[8, 47] publizierte Synthese (**13c** → **15c** → **16c** → **3d**) ist später verallgemeinert worden (siehe Tabelle 2); vor allem die zur Phosphaalkinbildung führende Hexamethyldisiloxan-Eliminierung **16** → **3** wurde wesentlich ausgeweitet^[48, 49].

Ausgangspunkt dieser Phosphaalkinsynthese ist das aus weißem Phosphor, Natrium/Kalium-Legierung und Chlor(trimethyl)silan gut zugängliche silylierte Phosphan **14**^[50]; an seiner Stelle wird auch häufig das reaktivere Lithium-bis(trimethylsilyl)phosphid · 2THF (**14**, Li anstelle einer SiMe_3 -Gruppe)^[51] mit Erfolg eingesetzt. Primär aus Carbonsäurechloriden **13** mit **14** gebildete Carbonsäurephosphide **15** sind grundsätzlich nachweisbar^[52, 53], doch

Phosphaalkene **16** um, wobei das *Z*-Isomer normalerweise dominiert^[52, 53]. Einflüsse der Konfiguration von **16** auf die nachfolgende Hexamethyldisiloxan-Eliminierung (→ **3d–r**) sind bisher nicht bekannt. Es hat sich aber als ausgesprochen wichtig für die Anwendungsbreite des Eliminierungsschrittes erwiesen, ohne Solvens und bei hoher Temperatur zu arbeiten und sowohl Phosphaalkin als auch Silylether schnell aus dem Reaktionsraum zu entfernen^[48, 49, 54]. Spezifische Hinweise zu Einzelbeispielen werden im Anschluß oder in den Fußnoten zu Tabelle 2 gegeben.

Phosphaalkine mit tertiärem Rest wie **3d–j** sind thermisch ungewöhnlich stabil; solche mit sekundärem Substituenten oder Neopentylrest wie **3k–p** überstehen zwar gleichfalls die thermische Belastung beim Eliminierungsschritt, doch leidet die Ausbeute offenbar darunter. Bei Raumtemperatur neigen sie auch zur „Oligomerisierung“. Phenylsubstitution allein^[58] (siehe unten) liefert noch ein reichlich instabiles Phosphaalkin; der Einbau von Methyl(→ **3r**)^[55] bzw. von *tert*-Butylgruppen (→ **3q**)^[57] in die 2-, 4- und 6-Position führt zur entscheidenden kinetischen Stabilisierung.

Kürzlich wurde berichtet, daß sich der Eliminierungsschritt **16d** → **3d** auch mit Diesennonacarbonyl ausführen läßt^[59], wobei es keine Rolle spielt, ob man vom *Z*- oder *E*-Phosphaalken ausgeht; diese Isomere lassen sich übrigens selektiv herstellen, wenn man **13d** mit Lithium-bis(trimethylsilyl)phosphid · 2THF zum einen bei +20°C (→ *Z*-**16d**) und zum anderen bei –78°C (→ *E*-**16d**) umsetzt^[59]. Der Eliminierungsschritt **16** → **3** kann, wie für **3i** gezeigt wurde, auch mit Tetrabutylammonium-fluorid auf Kieselgel ausgeführt werden^[53]. Schließlich kann auch ganz auf Zusätze verzichtet werden, wie man an der Herstellung von **3j**^[56] und **3q**^[57] erkennt.

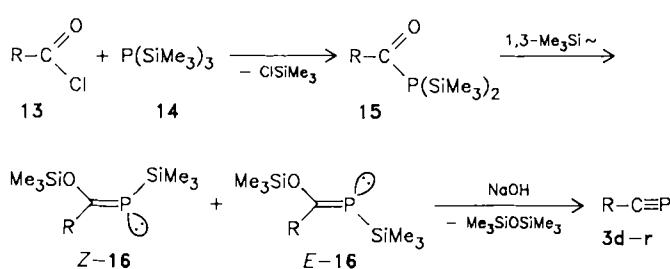
Phosphaalkine sind NMR-spektroskopisch durch ^{31}P - und ^{13}C -Resonanzen sowie $^1\text{J}_{\text{P},\text{C}}$ -Kopplungen ausreichend charakterisiert (siehe Tabelle 2). Im Falle aromatischer Substituenten (**3q, r**) erfährt der Phosphor eine markante Tieffeldverschiebung. Die Gasphasenstruktur von **3d** ist eingehend durch Elektronenbeugung und Mikrowellenspektroskopie ($\text{P}\equiv\text{C} = 1.536(2) \text{ \AA}$) untersucht worden^[60]; die Ionisationspotentiale (1. IP = 9.7 eV, 2. IP = 11.45 eV) wurden bestimmt und mit denen anderer Phosphaalkine verglichen^[31, 61].

Grenzen werden dieser Phosphaalkinsynthese durch die Stabilität von Edukt und Produkt gesetzt. Eine zusätzliche Einschränkung wird bei dem Versuch aufgezeigt, das Bis(phosphaalkin) **18** herzustellen.

So endet die Umsetzung von Dimethylmalonsäure-dichlorid mit zwei Äquivalenten Lithium-bis(trimethylsilyl)phosphid^[51] nicht mit der Bildung des Bis(phosphaalkins) **18**, sondern liefert nach intramolekularer [2+2]-Cycloaddition das 2,3-Diphosphabicyclo[2.1.0]pentan **19**^[62].

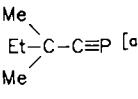
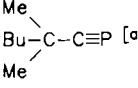
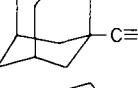
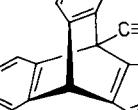
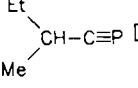
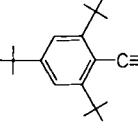
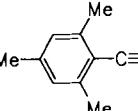
Chlor(trimethylsilan)-Abspaltungen an geeignet substituierten Phosphaalkenen **20** unter Blitzpyrolysebedingungen ermöglichen ebenfalls den Aufbau der PC-Dreifachbindung. Phenyl- **3s**^[58, 63] und Trimethylsilylphosphaacetylen **3t**^[9] sind so zugänglich.

Ihre Halbwertszeiten [**3s**, $\tau/2$ (0°C) = 7 min; **3t**, $\tau/2$ (20°C) = 50 min] zeigen an, daß sie eine mittlere Stellung zwischen kurzlebigen und kinetisch stabilisierten Phosphaalkinen einnehmen.

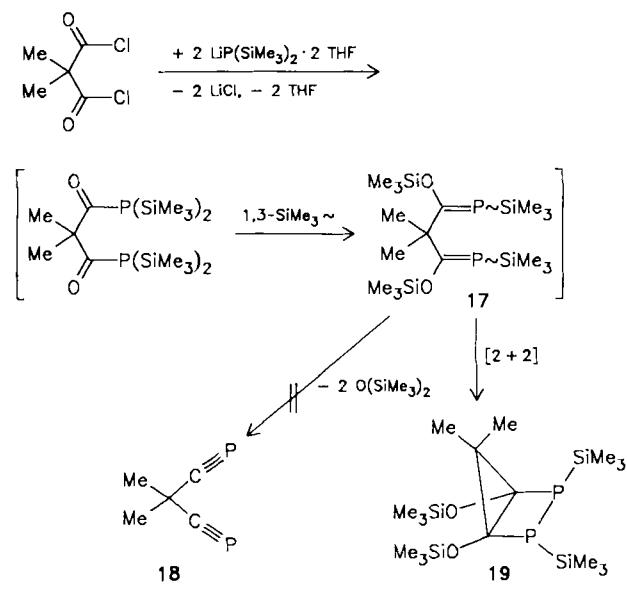


lagern sie sich im allgemeinen durch rasche 1,3-Trimethylsilylverschiebung zum Acylsauerstoff unter Bildung der

Tabelle 2. Kinetisch stabilisierte Phosphaalkine **3d–r** durch Hexamethyldisiloxan-Eliminierung aus Phosphaalkenen **16d–r**. NMR-Daten (C_6D_6 , J in Hz). DEG = Diethylenglycol; DME = 1,2-Dimethoxyethan.

Phosphaalkin	Reaktionsbedingungen	Ausb. [%]	$\delta(^{31}P)$	$\delta(^{13}C)$ ($^1J(C,P)$)	Lit.
3d $t\text{Bu}-\text{C}\equiv\text{P}$	DEG, NaOH, 20°C	76	-69.2	184.8 (38.5)	[8]
3e  [a]	— NaOH, 160°C — NaOH, 150–200°C	96 80	-62.0	183.8 (37.6)	[49, 54] [55]
3f  [a]	— NaOH, 150–200°C	83	-57.7	184.4 (37.5)	[55]
3g 	— NaOH, 120–160°C	76	-57.0	184.9 (37.2)	[48]
3h 	— NaOH, 120–160°C	66	-66.0	184.9 (37.9)	[48]
3i 	DME, NaOH, 20°C, — $n\text{Bu}_4\text{N}^+\text{F}^-$ auf Kieselgel, 90°C	83	-66.9	184.7 (39.0)	[53]
3j 	DME, -85°C	12–18	-17.5	164.6 [b] (46.5)	[56]
3k $\text{Me}_2\text{CH}-\text{C}\equiv\text{P}$ [c]	— NaOH, 120–160°C	63	-64.3	183.4 (41.3)	[48]
3l $t\text{Bu}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{P}$ [d]	— NaOH, 120–160°C	75	-51.4	173.7 (45.5)	[48]
3m  [d]	— NaOH, 160–200°C	41	-59.3	—	[55]
3n $\text{Et}_2\text{CH}-\text{C}\equiv\text{P}$ [d]	— NaOH, 160–200°C	49	-53.9	179.4 (41.3)	[55]
3o 	— NaOH, 160–200°C	28	-60.9	179.7 (41.3)	[55]
3p 	— NaOH, 160–200°C	29	-62.9	179.9 (41.6)	[55]
3q  [e]	DME, -85°C	10–15	+34.4 [b]	168.7 [b] (53.2)	[57]
3r 	— NaOH, 140°C	43	+ 2.5	163.7 (46.0)	[55]

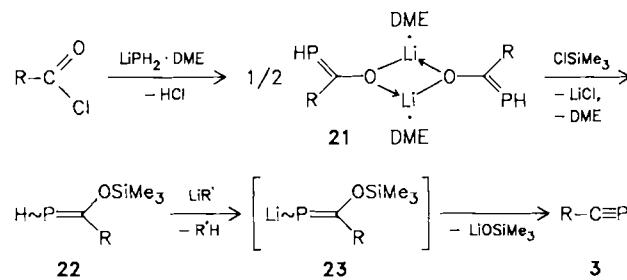
[a] Bei 20°C stabil, doch ist die völlige Abtrennung von Hexamethyldisiloxan bisher nicht gelungen; für Umsetzungen ist dies ohne Bedeutung. [b] Messung in CDCl_3 . [c] Bei -30°C aufbewahren. [d] Im Gemisch mit Hexamethyldisiloxan; bei -30°C aufbewahren. [e] Die bescheidene Ausbeute beruht zum Teil auch auf der konkurrierenden Bildung eines 2,3-Diphospho-1,3-butadiens.



$$\begin{array}{c}
 \text{R} \\
 | \\
 \text{Me}_3\text{Si}-\text{C}=\text{P}\sim\text{Cl} \\
 | \\
 \text{20a: R = Ph} \\
 \text{20b: R = Me}_3\text{Si}
 \end{array}
 \xrightarrow[-\text{Me}_3\text{SiCl}]{750^\circ\text{C} / \approx 10^{-6}\text{Torr}}
 \begin{array}{c}
 \text{R}-\text{C}\equiv\text{P} \\
 | \\
 \text{3s: R =} \\
 \text{3t: R =}
 \end{array}$$

3s, ^{31}P -NMR (keine Angabe über Solvens): $\delta = -32$; ^{13}C -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 164.9$ ($^1J(\text{P},\text{C}) = 48.3$ Hz) [59]. **3t**, ^{31}P -NMR (keine Angabe über Solvens): $\delta = 96$; ^{13}C -NMR (keine Angabe über Solvens): $\delta = 201.4$ ($^1J(\text{P},\text{C}) = 13.9$ Hz) [9].

Abschließend sei eine Variante erwähnt, mit der sich Carbonsäurechloride mit Lithiumphosphid (DME-Komplex)^[64] in Phosphaalkine umwandeln lassen. Primärprodukte der Umsetzung sind die dimeren „Lithium-monoacylphosphide“ **21**, deren Silylierung die Phosphaalkene **22** liefert. Lithiiierung und spontane Abspaltung von Lithium-trimethylsilanolat (**22** → **23** → **3**) schließt die Reaktionsfolge ab^[65].



Auch wenn experimentelle Details und Variationsbreite dieser Folge nicht bekannt sind, fällt es schwer, Vorteile gegenüber der entsprechenden Reaktion von Carbonsäurechloriden **13** mit Tris(trimethylsilyl)phosphoran **14** zu entdecken.

3. Reaktionen

3.1. 1,2-Addition

Die 1,2-Addition von Chlorwasserstoff an ein Phosphaalkin ist so alt wie die Entdeckung von Phosphaacetyl-

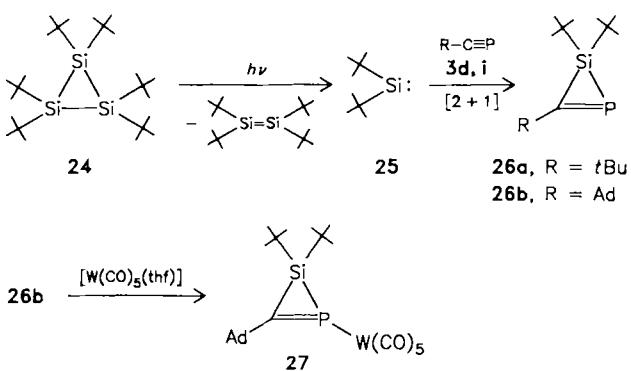
len 4^[10]. Sie liefert Dichlor(methyl)phosphan und spiegelt die Elektronegativitäten nach *Pauling* von Kohlenstoff (2.5) und Phosphor (2.1)^[66] und auch die Ladungsverteilung im Phosphaacetylen wider^[67]. 1-Phospha-1-propin 3a addiert HCl in gleicher Orientierung^[32]. Für 2-Phenyl-1-phosphaacetylen 3s wird zuerst eine stereospezifische *cis*-Addition von Chlorwasserstoff angenommen, der dann bei gleicher Orientierung die Aufnahme eines zweiten Äquivalents zum Benzyl(dichlor)phosphan folgt^[58]. Auch für das silylierte Phosphaalkin 3t ist eine entsprechende Sequenz bekannt^[9].

Die Halogenaddition ist für **3d** untersucht. Sie liefert zunächst ein *cis/trans*-1,2-Dihalogenphosphaalken-Gemisch; es folgen Absättigung der Doppelbindung und schließlich sogar eine PC-Bindungsspaltung mit einem dritten Äquivalent des Halogens^[47, 68].

Auch die 1,2-Addition von Bortribromid und Zinntrabromid an **3d** ist bekannt: Es entstehen *E/Z*-Isomeren-gemische von Phosphaalkenen, in denen der Phosphor halogensubstituiert und der Bor- bzw. Zinnrest am Kohlenstoff gebunden ist^[68].

3.2. [2 + 1]-Cycloaddition

Bisher ist es nicht gelungen, Carbene wie Dichlor-, Chlor(phenyl)- oder Diphenylcarben an das Phosphaacetylen **3d** zu addieren; auch die Simmons-Smith-Reaktion blieb ohne Ergebnis^[69]. Erzeugt man aber das Silandiy (Silylen) **25** photochemisch aus dem Cyclotrisilan **24** in Gegenwart der Phosphaacetylene **3d** und **3i**, so lassen sich glatt die Phosphasilirene **26a** und **26b** isolieren^[70].



Durch Einwirken von $[W(CO)_5 \cdot (thf)]$ auf **26b** wird der Wolfram-Komplex **27** erhalten, dessen Kristallstrukturanalyse eine für Phosphaalkene typische PC-Bindungslänge von 1.686 \AA ergibt.^[70]

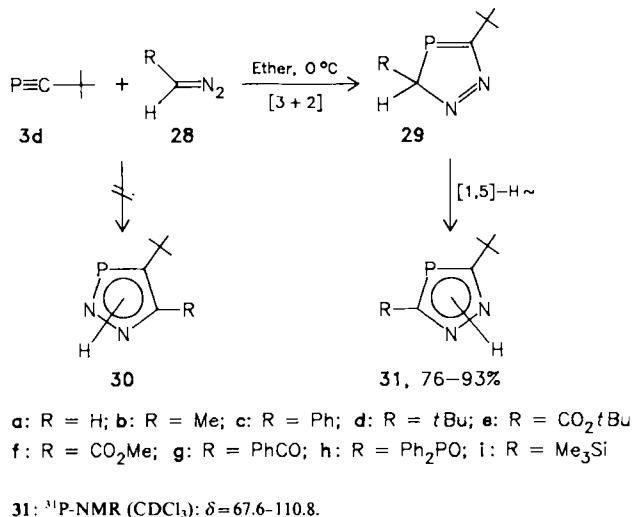
3.3. [3 + 2]-Cycloaddition

Phosphole mit weiteren ringständigen Heteroatomen haben erst vergleichsweise spät das Interesse der Chemiker gefunden^[71, 72]; sie spielen eine wesentliche Rolle bei der Entwicklung der Chemie niederkoordinierter Phosphorverbindungen. Phosphaalkine haben wie Alkine ein ausgeprägtes Cycloadditionspotential^[49, 73, 74] und bereichern die

Phospholsynthese aufgrund der Vielfalt der zur Auswahl stehenden 1,3-Dipole ungemein.

3.3.1. 1H-1,2,4-Diazaphosphole

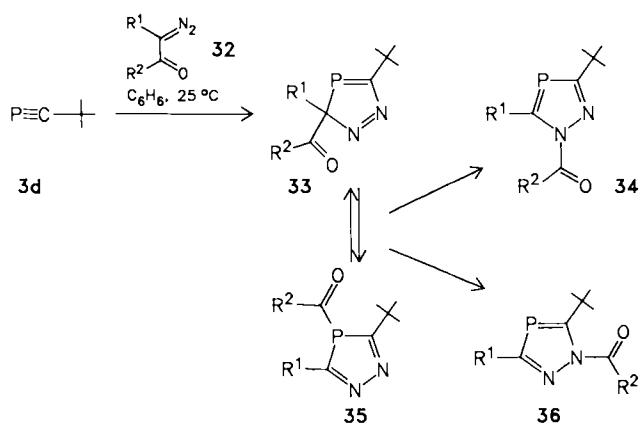
Eingehend untersucht ist das Cycloadditionsverhalten von Diazomethan **28a** sowie der alkyl-, aryl-, alkoxy carbonyl-, acyl-, phosphoryl- und silylsubstituierten Derivate **28b–i** gegenüber **3d**. Alle Reaktionen verlaufen regiospezifisch in dem Sinne, daß primär 1*H*-1,2,4-Diazaphosphole **29a–i** gebildet werden. Die Dipolorientierung ist in Einklang mit den Elektronegativitäten von Kohlenstoff und Phosphor^[66] sowie mit der berechneten Ladungsverteilung im unsubstituierten Phosphaacetylen **4**^[67]. Mit einer elektronischen Reaktionskontrolle harmonieren auch die sterischen Gegebenheiten. NMR-spektroskopisch nachweisbar ist nur **29f**; wie die anderen Primärprodukte aromatisiert es aber ebenfalls rasch unter H-Verschiebung zu **31a–h**. Im Falle von **29i** ist die Silylverschiebung schneller und liefert ein *N*-silyliertes Diazaphosphol (**31i**: R = H, Me₃Si statt H). Innerhalb der ³¹P-NMR-Erfassungsgrenze sind Regioisomere gemäß **30** nicht nachweisbar^[54, 73, 74].



Die kinetisch stabilisierten Phosphaalkine **3e**, **f**^[55], **3g**, **h**^[48] und **3i**^[53] reagieren analog mit Diazomethan **28a**. Hervorzuheben ist, daß sich so auch die nur kurzlebige Stammverbindung HC≡P **4** in 1,2,4-Diazaphosphol umwandeln läßt^[22]. Die Umsetzung von **4** mit **28e** ist bisher die einzige nicht regiospezifisch ablaufende Reaktion dieses Cycloadditionstyps [**31e** : **30e** (H statt *t*Bu) = 6 : 1]^[22]. Auch das in seiner Stabilität mit **4** vergleichbare 1-Phosphapropin **3a** addiert Diazoverbindungen mit der üblichen Dipolorientierung^[33].

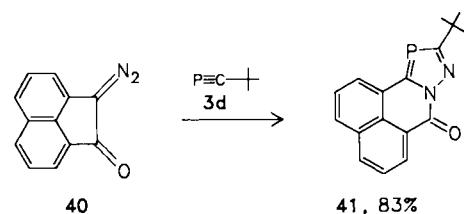
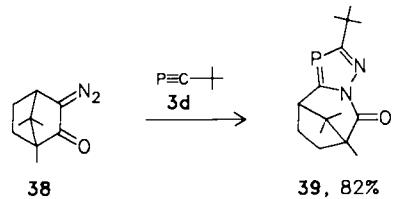
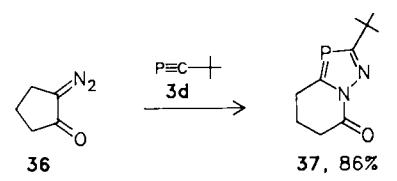
α-Diazoketone **32a–c**, die im Gegensatz zu **28** keinen Diazomethyl-Wasserstoff enthalten, liefern mit **3d** letztlich *N*-acylierte 1,2,4-Diazaphosphol-Gemische **34a–c**/**36a–c**, in denen die Isomere **34** mit ≥ 85% dominieren; sie können abgetrennt werden^[54].

Durch ³¹P-NMR-spektroskopische Verfolgung der Reaktion **3d** + **32a–c** läßt sich zeigen, daß die isomeren 4*H*-1,2,4-Diazaphosphole **35a–c** (δ = 37.0–54.8) Intermediate der Acylwanderung an den Ringstickstoff (→ **34**, **36**) sind. Wegen der schnellen sigmatropen [1,5]-Verschiebung (zunächst zum Phosphor) besteht auch hier keine Chance, die



Primärraddukte **33a–c** nachzuweisen^[54]. Phosphorylsubstituierte Diazoverbindungen (**32**, R²PO statt R²CO) reagieren entsprechend mit **3d**^[54]; sigmatrope Phosphorylverschiebungen an Pyrazolen sind bekannt^[75, 76].

Die Bildung der anellierten *N*-Acyl-1,2,4-diazaphosphole **37**, **39** und **41** aus den cyclischen *α*-Diazoketonen **36**, **38** bzw. **40** und **3d** läßt die enorme Anwendungsbreite des Syntheseprinzips erkennen^[54, 73] (alle Reaktionen in Benzol bei 25°C).

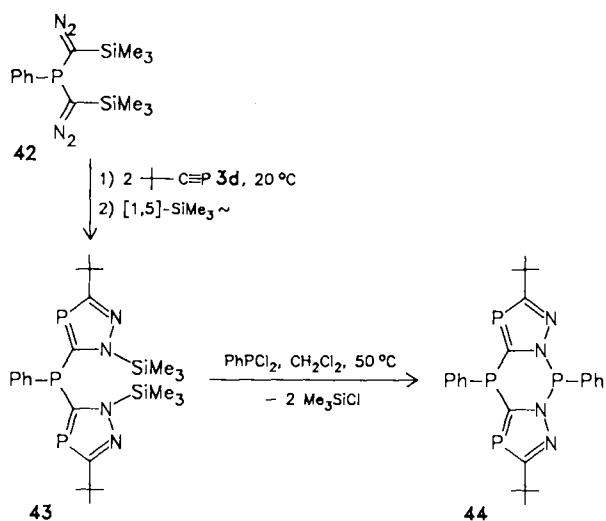


37: ³¹P-NMR (C₆D₆): δ = 95.9. **39**: ³¹P-NMR (CDCl₃): δ = 90.5. **41**: ³¹P-NMR (CDCl₃): δ = 98.2.

In Analogie zu **33** entstehen hier zuerst Spirocyclen. Nach der kinetisch bedingten Acylverschiebung zum Phosphor kommt es zur Bildung der thermodynamisch stabilen Isomere^[54].

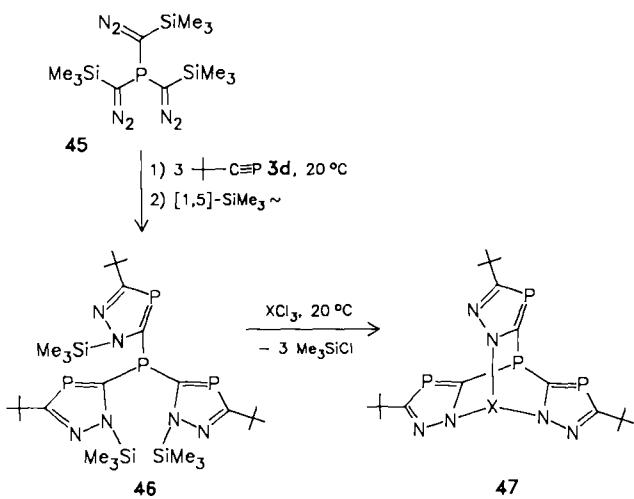
Cycloadditionsreaktionen von Bis[diazo(trimethylsilyl)methyl]phosphanen **42**^[77] sowie von Tris[diazo(trimethylsilyl)methyl]phosphan **45**^[77] mit dem Phosphaalkin **3d** sind der Ausgangspunkt einer vielversprechenden Synthese komplexer Moleküle mit zahlreichen Heteroatomen. So addiert sich **42** – aus Dichlor(phenyl)phosphan und zwei Äquivalenten Diazo(trimethylsilyl)methylolithium gut

zugänglich - glatt an **3d** bei üblicher Orientierung und nachfolgender Trimethylsilylverschiebung zum Bis(1,2,4-diazaphospholyl)phosphan **43**.



Kondensation mit weiterem Dichlor(phenyl)phosphan unter Abspaltung von Chlor(trimethyl)silan liefert **44**^[77]; die entsprechende Reaktion mit Tetrachlorsilan endet mit der Bildung einer spirocyclischen Siliciumverbindung^[77].

Das aus Phosphortrichlorid und Diazo(trimethylsilyl)methylolithium erhaltene, leidlich stabile **45** addiert **3d** im Molverhältnis 1:3 bei üblicher Silylverschiebung zum Tris(1,2,4-diazaphospholyl)phosphan **46**. Cyclokondensation mit Phosphor-, Arsen- und Antimontrichlorid sowie mit Trichlor(methyl)silan und -german in Ether oder CH_2Cl_2 macht die Heteroatom-substituierten Barrelenen **47a–e** glatt zugänglich^[77].

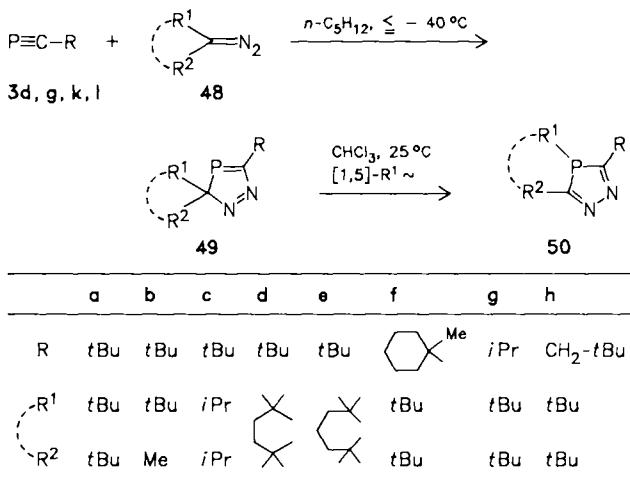


a: $X = \text{P}$; b: $X = \text{As}$; c: $X = \text{Sb}$; d: $X = \text{MeSi}$; e: $X = \text{MeGe}$

3.3.2. 3*H*-1,2,4-Diazaphosphole

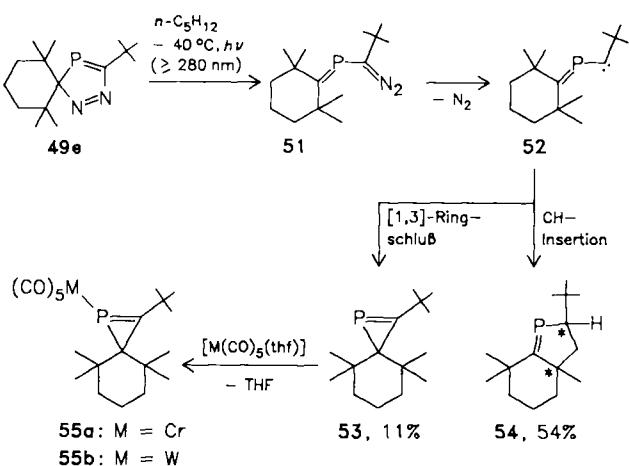
Zuvor wurde deutlich, daß die primär aus Diazoverbindungen und Phosphaalkinen gebildeten 3*H*-1,2,4-Diazaphosphole rasch unter sigmatroper H-, Acyl-, Phosphoryl- oder Silylverschiebung aromatisieren. Damit geht die Chance verloren, durch photochemische N_2 -Eliminierung

in die Chemie der Phosphavinylcarbene vorzustoßen, es sei denn, man verhindert die Verschiebung der Substituenten, etwa durch Cycloaddition dialkylsubstituierter Diazoverbindungen^[78].



So erhält man denn auch die 3*H*-1,2,4-Diazaphosphole **49a–c** und **49e–h** [Ausbeuten 92–100%; ${}^{31}\text{P}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 263$ –304] als farblose bis blaßgelbe Öle, wenn man **3d**, **g**, **k**, **l** mit Diazoverbindungen des Typs **48** bei tiefen Temperaturen umsetzt^[49, 69, 79–81]. Das Cycloaddukt **49d** ist so nicht zu erhalten, da es sich bereits bei -40°C durch sigmatrope Alkylwanderung zum 4*H*-1,2,4-Diazaphosphol **50d** umlagert^[80]. Die gleiche R^1 -Verschiebung zu **50** gehen auch alle anderen Diazaphosphole **49** ein, wenn man sie bei 25°C in Chloroform beläßt [Ausbeuten 82–100%; ${}^{31}\text{P}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 38$ –58]^[69, 79–81]. Daß der sterische Aufwand die Umlagerung fördert, geht indirekt daraus hervor, daß sich **49b** nicht umlagert, selbst wenn es destilliert wird^[79]. 4*H*-1,2,4-Diazaphosphole mit *tert*-Butylgruppe in 4-Position wie **50a**, **f**, **g**, **h** spalten die *tert*-Butylgruppe R^1 bei thermischer Belastung als Isobutylene ab und gehen in Heterocyclen des Typs **31** über^[79, 80].

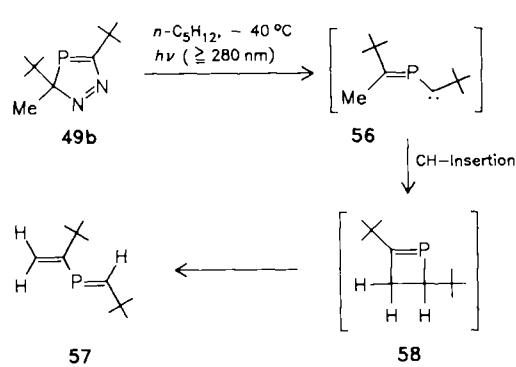
Will man also 3*H*-1,2,4-Diazaphosphole wie **49** in Phosphavinylcarbene umwandeln, so bestrahlt man z.B. **49e** bei -40°C , wobei sich zunächst der Ring zum Diazoisomer **51** öffnet^[82] und schließlich unter N_2 -Abspaltung das gesuchte Carben **52** entsteht. Reaktionsverzweigung auf dieser Stufe liefert unter CH-Insertion das Phosphacyclopenten **54** sowie durch 1,3-Ringschluß das 2*H*-Phosphiren



53 das erste Phosphacyclopropen mit PC-Doppelbindung^[81].

Um letzte Zweifel an der Konstitution von **53** auszuschließen – die Phosphorresonanz liegt mit $\delta = 71.7$ (CDCl_3) bei reichlich hohem Feld (vgl. z. B. die Phosphasilirene **26a** und **26b**) – wurden die Metallkomplexe **55a** und **55b** hergestellt und das Wolframderivat **55b** durch Kristallstrukturanalyse abgesichert. Die $\text{P}=\text{C}$ -Bindung ist mit $1.634(4)$ Å kürzer als die im Wolframkomplex **27**^[70] oder in komplexgebundenen offenkettigen Phosphaalkenen^[83, 84].

Andere $3H$ -1,2,4-Diazaphosphole wie **49a**^[79] und **49f**–**h**^[80] liefern bei der Photolyse die **54** entsprechenden Phosphaalkene in hohen Ausbeuten [63–81%; ^{31}P -NMR (CDCl_3): $\delta = 250$ –263].



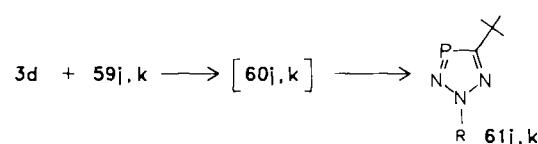
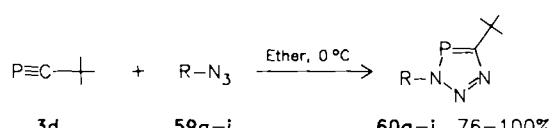
Die Belichtung von **49b** führt zu einem anderen Produktbild. Zwar entsteht noch ein Carben (\rightarrow **56**), doch findet dann die CH-Insertion an der Methyl- und nicht an der *tert*-Butylgruppe statt. Isolieren lässt sich aber erst das 2-Phospha-1,3-butadien **57**, das durch elektrocyclische Ringöffnung des Insertionsproduktes **58** entstanden ist^[80]. Die gleiche Reaktionsfolge lässt sich mit **49c** realisieren^[69].

3.3.3. $3H$ -1,2,3,4-Triazaphosphole

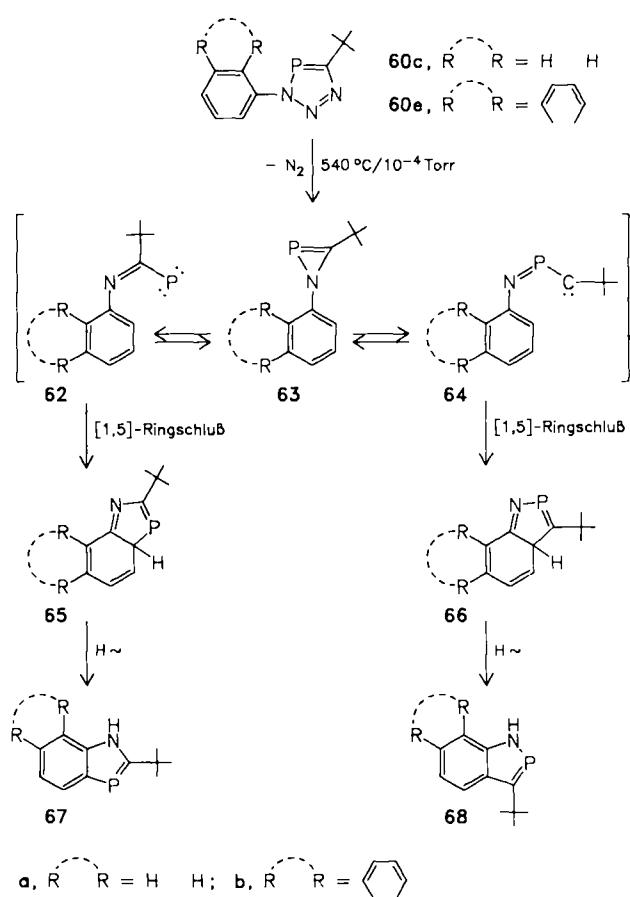
$3H$ -1,2,3,4-Triazaphosphole sind erst 1984 durch 1,3-Dipolare Cycloaddition von Aziden an Phosphaalkine zugänglich geworden^[73, 74]. So addieren sich **59a**–**i** regiospezifisch bei gleicher Orientierung wie die isoelektronischen Diazoverbindungen (siehe Abschnitt 3.3.1 und 3.3.2) an **3d** zu den $3H$ -1,2,3,4-Triazaphospholen **60a**–**i**^[85]; sie zeigen keine Neigung zur Substituentenverschiebung gemäß **60**–**61**. Diese Umlagerung beobachtet man nur bei der Umsetzung von **3d** mit Trimethylsilylazid **59j** und Stickstoffwasserstoffssäure **59k**, die **61j** bzw. **61k** liefert^[85].

Azidadditionen sind nicht auf **3d** beschränkt: Methylazid-Addukte vom Typ **60** sind von der Stammverbindung **4**^[22] und den Phosphaalkinen **3e**, **f**^[55], **3g**, **h**^[48], **3i**^[53], **3k**, **l**^[48], **3m**–**p**^[55] sowie **3r**^[55] bekannt geworden.

Die $3H$ -1,2,3,4-Triazaphosphole sind thermisch außerordentlich stabil und verlieren Stickstoff erst unter Blitzpyrolysebedingungen. Modellreaktionen mit **60c** und **60e** liefern Isomerengemische der benzoanellierten Azaphosphole **67a**/**68a** (95%, 1:4) und **67b**/**68b** (99%, 1:3)^[85].



a: R = Me; b: R = *t*Bu; c: R = Ph; d: R = 4-EtO₂C-C₆H₄; e: R = 1-Naphthyl; f: R = CH=CH₂; g: R = CO₂Me; h: R = CH₂CN; i: R = CH₂SiMe₃; j: R = SiMe₃; k: R = H
60a–**i**: ^{31}P -NMR (CDCl_3 , **60d**, **e** C₆D₆): $\delta = 161.8$ –180.7.



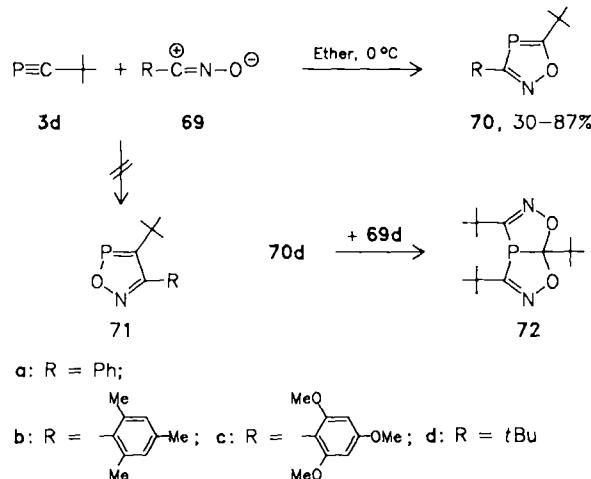
^{31}P -NMR (CDCl_3): **67a**: $\delta = 66.3$; **67b**: $\delta = 74.4$; **68a**: $\delta = 210.3$; **68b**: $\delta = 180.1$.

Das Resultat kann als das Ergebnis konkurrierender Phosphandiyil-(Phosphiniden-) und Carbenreaktionen interpretiert werden, wobei die Reaktionsverzweigung von den Azaphosphiren aus geht ($60 \rightarrow 63 \rightleftharpoons 62$ bzw. **64**). [1,5]-Elektrocyclisierungen^[86] der Sextett-Intermediate (**62**–**65**, **64**–**66**) und nachfolgende H-Verschiebungen liefern die Produkte **67** und **68**^[85]. Für Styryl-^[87] und Aryliminocarbene^[88] sind analoge Reaktionsabläufe bekannt.

3.3.4. $1,2,4$ -Oxazaphosphole

Gefühlsmäßig erwartet man – schon aufgrund der sprichwörtlichen Sauerstoffaffinität des Phosphors – die

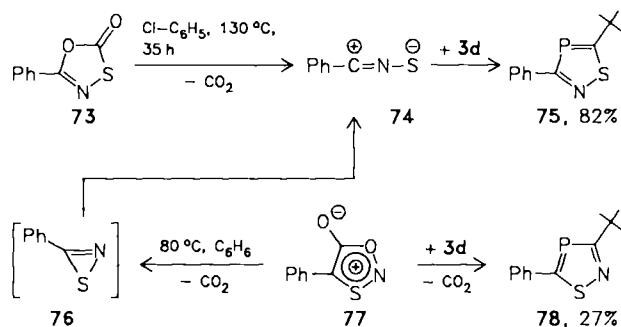
Bildung von 1,2,5-Oxazaphospholen 70 bei der Cycloaddition von Nitriloxiden 69 an Phosphaalkine. In Wahrheit vollzieht sich aber der Prozeß 3d + 69 spezifisch im entgegengesetzten Sinne zu 70^[73,89]. Dies kommt zweifellos den sterischen Gegebenheiten entgegen. Andere Phosphaalkine wie 3e, f^[55], 3g, h^[48], 3i^[53], 3k, l^[48] sowie 3r^[55] weisen die gleiche Orientierung bei [3+2]-Cycloadditionen mit Nitriloxiden auf.



Die PC-Doppelbindung in 70d ist trotz sterisch aufwendiger Substitution so reaktiv, daß 70d mit einem weiteren mol Dipol 69d zum Heterobicyclus 72 reagiert^[89]. Eine entsprechende Umsetzung von 3d ist auch mit 4-Chlorphenylnitriloxid bekannt^[74]; als 1:2-Addition verläuft auch die Afsangreaktion von HC≡P 4 mit 69a^[22].

3.3.5. 1,2,4-Thiazaphosphole

Phenylnitrilsulfid 74 – durch thermische Cycloeliminierung von Kohlendioxid aus dem Oxathiazolon 73^[90] erzeugt – addiert sich mit gleicher Orientierung wie Nitriloxide an 3d und liefert das Thiazaphosphol 75^[89]; dies ist unseres Wissens die erste Verbindung ihrer Art.

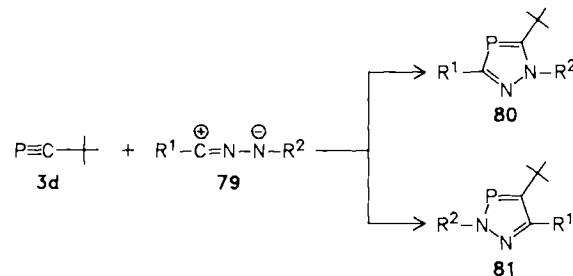


Überraschenderweise entsteht 75 auch, allerdings nur zu 3%, wenn man das mesoionische Oxathiazolylium-5-olat 77^[91] in Benzol mit 3d erhitzt. Hauptprodukt der mit CO₂-Abspaltung verbundenen Cycloaddition ist das isomere 78^[92]. Die Bildung des ungewöhnlichen Thiazaphosphols

75 könnte sich dadurch interpretieren lassen, daß 77 in geringem Ausmaß über das Thiazirin 76 zum Nitrilsulfid 74 reagiert, das sich dann „ganz normal“ an 3d addiert.

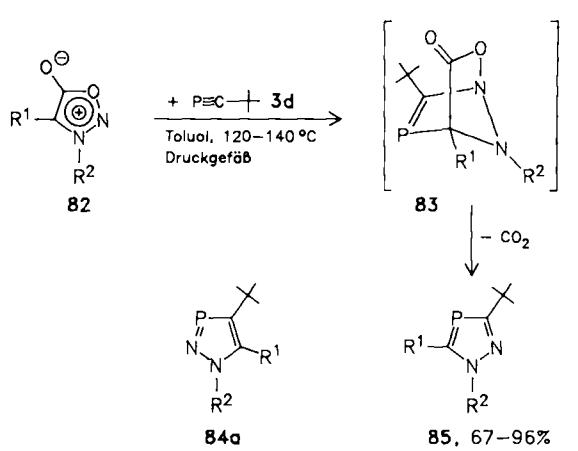
3.3.6. N-Substituierte 1,2,4- und 1,2,3-Diazaphosphole

Nitrilimin-Dipole wie 79a und 79b addieren sich nicht mehr regiospezifisch an 3d: Das ^{31}P -NMR-spektroskopisch ermittelte Produktverhältnis 80a : 81a sowie 80b : 81b beträgt in beiden Fällen 98 : 2, wobei die große Differenz der chemischen Verschiebungen [80a, b : ^{31}P -NMR (CDCl₃): δ = 86.7, 91.9; 81a, b : δ = 224.4, 218.5] eindeutige Zuordnungen ermöglicht^[89]. Durch fraktionierende Kristallisation können 81a und 81b angereichert, aber nicht rein erhalten werden. Bei der Reaktion 3d + 79c konnte neben 80c durch ^{31}P -NMR-Spektroskopie kein Regiosomer 81c entdeckt werden^[89].



	R ¹	R ²	80 : 81	Ausb. 80 + 81 [%]
a	Ph	Me	98 : 2	85
b	Me	Ph	98 : 2	55
c	Ph	Ph	100 : 0	72

Zu Diazaphopholen, die 80 strukturell nahe verwandt sind und den N-Substituenten lediglich am anderen Stickstoffatom haben, gelangt man durch Reaktion von 3d mit Sydnonen 82a–e; ohne daß Primärprodukte des Typs 83 nachgewiesen werden können, sind direkt 85a–e zu isolieren^[92]. Nur bei der Reaktion 3d + 82a entsteht ein Gemisch der Regioisomere 85a/84a im Verhältnis 87 : 13 (^{31}P -NMR). Beim Versuch, die Isomere durch MPLC zu trennen, zerstellt sich 84a^[92].

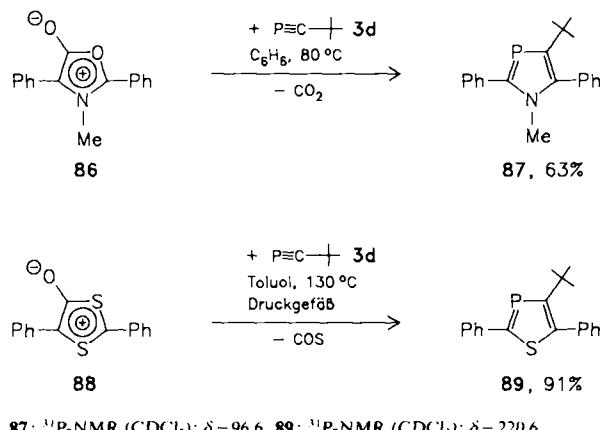


a: R¹ = H, R² = Me; b: R¹ = H, R² = Ph; c: R¹ = R² = Me; d: R¹ = Me, R² = Ph; e: R¹ = Ph, R² = Me

Grundsätzlich kann man Diazaphosphole des Typs **85** auch durch Lithiierung der *N*-unsubstituierten Diazaphosphole **31** und anschließende Alkylierung erhalten^[54].

3.3.7. 1,3-Aza- und 1,3-Thiaphosphole

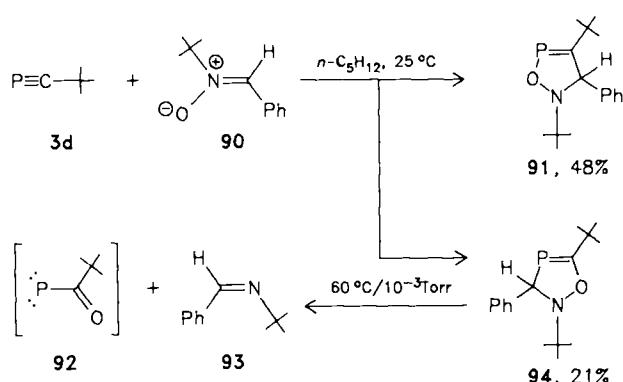
Das Münchnon **86** ist gegenüber **3d** wesentlich reaktiver als die Sydnone **82** und liefert das 1,3-Azaphosphol **87**^[92]. Erste Mitglieder dieser Stoffklasse sind erst kürzlich bekannt geworden^[93, 94]. Auch Phosphaacetylenen **4** reagiert glatt mit **86** zu 1-Methyl-2,5-diphenyl-1,3-azaphosphol (**87**, H statt *t*Bu), wobei sich Addition und CO₂-Abspaltung bereits im aufstauenden Eisbad abspielen^[22].



Ein Derivat des bisher kaum bekannten 1,3-Thiaphospholsystems^[95], nämlich **89**, erhält man unter drastischeren Bedingungen aus **3d** und dem 1,3-Dithiolylium-4-olat **88**; die Phosphorresonanz von **89** liegt bei bemerkenswert tiefem Feld^[92].

3.3.8. Dihydro-1,2,4- und -1,2,5-oxazaphosphole

Im Vergleich zur Reaktion **3d** + **79** → **80** + **81** beobachtet man bei der Cycloaddition des Nitrons **90** an **3d** einen weiteren Verlust an Regioselektivität. Nach chromatographischer Aufarbeitung werden die Dihydro-oxazaphosphole **91** und **94** im Verhältnis ≈ 2:1 erhalten^[79].



Bei einem ersten Versuch, das Regiosomergemisch durch Kugelrohrdestillation zu trennen, hat sich **94** durch

[3+2]-Cycloreversion – allerdings nicht im Sinne einer Umkehr seiner Bildung – zersetzt: Die Schiff-Base **93** wurde eindeutig identifiziert, das Schicksal des Pivaloylphosphandiyls **92** bleibt unklar^[79].

3.4. [4+2]-Cycloaddition

Bisher sind vor allem offenketige Phosphaalkene synthetisiert worden^[4a, 7b]. Diels-Alder-Reaktionen mit Phosphaalkinen dagegen eröffnen vielfältige Möglichkeiten, in den Bereich von Mono- und Polycyclen mit PC-Doppelbindung vorzustoßen; sie waren bisher unbekannt.

3.4.1. Die Valenzisomere der Phosphinine

Phosphinine (Phosphabenzole) sind eine Klasse gut untersuchter Heteroarene^[96]. Über ihre Valenzisomere wie Dewar-Phosphinine, Phosphaprismane oder Phosphabenzvalene ist bisher nicht zusammenfassend berichtet worden. Ebenso wie sich mit dem Reaktantenpaar „Cyclobutadien/Acetylen“ die Chemie der Benzol-Valenzisomere erschließen lässt^[97], kann mit Phosphaalkinen und den gleichen cyclischen 1,3-Dienen das Problem der Synthese valenzisomerer Phosphabenzole gelöst werden^[49].

1- und 2-Dewar-Phosphinine: Setzt man die kinetisch stabilisierten Cyclobutadiene **95a** und **95b** mit den Phosphaalkinen **3d**, **g**, **i**, **k**, **l** um, so entstehen in einer regioselektiven Reaktion (nur **95a** + **3i** verläuft regiospezifisch) die 2-Dewar-Phosphinine **96** (≥ 85%) und **97** (≤ 15%) (Tabelle 3)^[98].

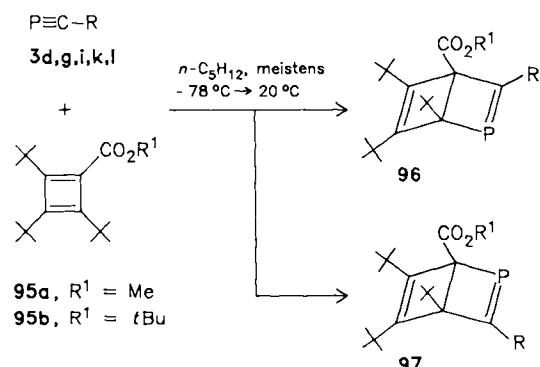


Tabelle 3. Regiosomere 2-Dewar-Phosphinine **96**, **97** aus Phosphaalkinen **3** und Cyclobutadienen **95**. ³¹P-NMR (C₆D₆).

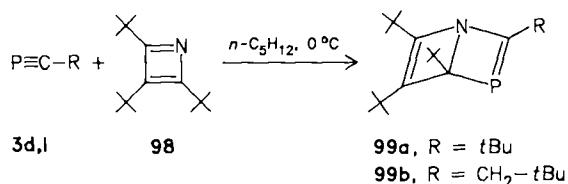
R [a]	R ¹	96 : 97	δ(³¹ P)
3d + 95a → 96a	<i>t</i> Bu	Me	96 : 4
3g + 95a → 96b	C ₇ H ₁₃	Me	98 : 2
3i + 95a → 96c	Ad	Me	100 : 0
3k + 95a → 96d	<i>i</i> Pr	Me	97 : 3
3l + 95a → 96e	CH ₂ - <i>t</i> Bu	Me	93 : 7
3d + 95b → 96f	<i>t</i> Bu	<i>t</i> Bu	85 : 15
3g + 95b → 96g	C ₇ H ₁₃	<i>t</i> Bu	85 : 15
3i + 95b → 96h	Ad	<i>t</i> Bu	85 : 15

[a] C₇H₁₃ = 1-Methylcyclohexyl; Ad = 1-Adamantyl.

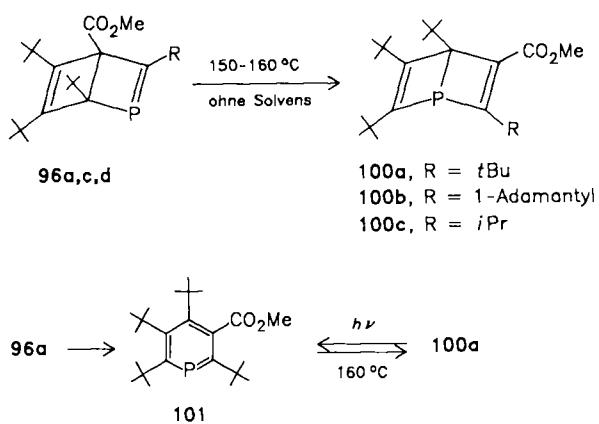
Die Reaktion ist also hauptsächlich kinetisch kontrolliert (→ **96**), was man auch daran erkennt, daß der Anteil an **97** beim Übergang von **95a** zu **95b** deutlich ansteigt^[98]. Für **96c** liegt eine Kristallstrukturanalyse vor [PC-Doppelbindungsänge: 1.68(1) Å]^[98]. Bezeichnend für alle Phos-

phabicylen des Typs **96** sind ^{31}P -Resonanzen im engen Bereich von $\delta = 312\text{--}317$, während die Phosphorsignale bei den Isomeren **97** bei höherem Feld ($\delta = 285\text{--}300$) auftreten^[98].

Unsubstituiertes Cyclobutadien – oxidativ aus dem Tricarbonyleisenkomplex freigesetzt^[99] – addiert gleichfalls **3d**, doch isomerisiert das bicyclische Primärprodukt spontan zum 2-*tert*-Butylphosphinin **113d**^[79]. Auch das erst kürzlich dargestellte Azet **98**^[100] geht Diels-Alder-Reaktionen mit **3d** und **3l** ein, die ebenfalls kinetisch kontrolliert verlaufen und orientierungsspezifisch die Dewar-Isomere **99a** und **99b** von 1,3-Azaphosphininen liefern^[101, 102].



Erhitzt man die 2-Dewar-Phosphinine **96a**, **c**, **d**, so isomerisieren sie zu den 1-Phosphabicylen **100a**–**c**^[79, 103–105]. Der Übergang vom $\lambda^3\sigma^2$ - zum $\lambda^3\sigma^3$ -Phosphor ist mit einer markanten Hochfeldverschiebung der ^{31}P -Resonanzen verbunden [96]: siehe Tabelle 3; **100** (CDCl_3): $\delta = -19$ bis -25 . Man darf wohl davon ausgehen, daß die 1-Isomere **100** thermodynamisch stabiler als die 2-Isomere **96** sind. Zwischenstufen der Isomerisierung sollten λ^3 -Phosphinine sein, wie zumindest für den Prozeß **96a** → **100a** plausibel gemacht werden konnte. Bestrahlte man nämlich das 1-Dewar-Phosphinin **100a** ($\geq 280 \text{ nm}, \text{CHCl}_3, 25^\circ\text{C}$), so entsteht das Heteroaren **101**, das – wie erwartet – beim Erwärmen auf 160°C zu **100a** rückisomerisiert^[103].



Diese auf den ersten Blick überraschende elektrocyclische Reaktion hat sicher sterische Gründe: So ist **101** aufgrund der Häufung voluminöser Gruppen nicht mehr planar, sondern liegt in einer verdrillten Bootform mit Bug- und Heckwinkeln von 33.7 und 17.9° vor, wie die Kristallstrukturanalyse zeigt^[106]. Das Phosphinin **101** ist das am stärksten deformierte, nicht anellierte und nicht verbrückte 6π -System, das man bisher kennt.

Phosphaprismane und Phosphabenzvalene: Bestrahlte man die 2-Dewar-Phosphinine **96a**, **c**–**e** in Pentan oder CDCl_3 , so gehen sie vergleichsweise schnelle intramolekulare [2 + 2]-Cycloadditionen zu den Phosphaprismen **102a**–**d** ein^[79, 103–105]. Es folgt die ebenfalls photochemisch ablauf-

fende weitere Isomerisierung zu Phosphabenzvalenen **105** und **106**. Will man Phosphaprismane erhalten, muß man die Photolyse abbrechen, was nicht zu optimalen Ausbeuten führt (siehe Tabelle 4).

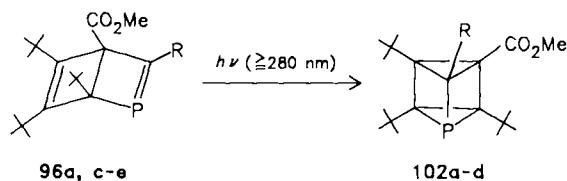


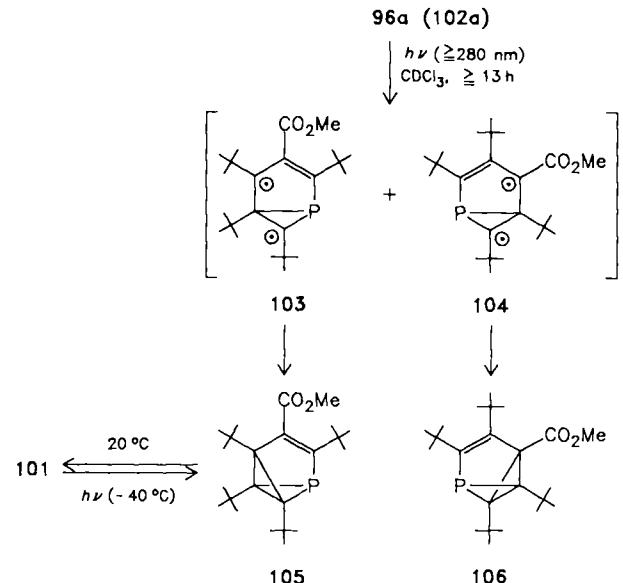
Tabelle 4. Phosphaprismane **102** aus 2-Dewar-Phosphininen **96**. ^{31}P -NMR (CDCl_3).

R [a]	t [b]	Ausb. [%]	$\delta(^{31}\text{P})$	Lit.
96a → 102a	<i>t</i> Bu	4 h	-130.2	[103]
96c → 102b	Ad	30 min	-133.0	[104]
96d → 102c	<i>i</i> Pr	45 min	-128.4	[79]
96e → 102d	CH_2-tBu	45 min	-101.3	[105]

[a] Ad = 1-Adamantyl. [b] Reaktionsdauer.

Der Einbau des $\lambda^3\sigma^2$ -Phosphors von **96** in den Phosphiranring des Tetracyclus **102** ist mit einer enormen Hochfeldverschiebung verbunden (vgl. die Werte in den Tabellen 3 und 4).

Bei der Langzeitphotolyse isomerisiert das 2-Dewar-Phosphinin **96a** (oder auch das Phosphaprismen **102a**) zu zwei Phosphabenzvalenen. **106** ist thermisch stabil und läßt sich isolieren, **105** dagegen wandelt sich schon bei Raumtemperatur in das Phosphinin **101** um^[103].

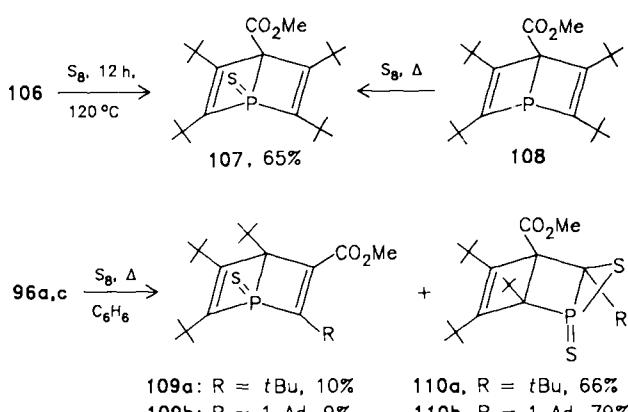


105: ^{31}P -NMR (CDCl_3): $\delta = -89.8$. **106:** ^{31}P -NMR (CDCl_3): $\delta = -83.3$.

Die Richtigkeit dieser Vorstellung ergibt sich teils aus der photochemischen Rückisomerisierung des Phosphabenzols **101** zum Phosphabenzvalen **105** bei -40°C , teils aus der thermischen Umkehrung dieser Isomerisierung bei Raumtemperatur. Ferner läßt sich konsequenterweise das Phosphabenzvalen **105** (neben **106**) bei der Tieftemperatur-Photolyse von **96a** problemlos durch ^{31}P -NMR-Spektroskopie nachweisen^[103]. Für die zuvor beschriebene

Phosphaprisman/Phosphabenzvalen-Isomerisierung werden die diradikalischen Zwischenstufen **103** und **104** angenommen^[103]. **106** entsprechende, stabile Phosphabenzvalene entstehen auch bei der Langzeitphotolyse von **96d** und **96e**^[79].

Oxidationsreaktionen von Phosphinin-Valenzisomeren: Erhitzt man das stabile Phosphabenzvalen **106** mit Schwefel, so wird das bicyclische Phosphansulfid **107** gebildet, das durch Kristallstrukturanalyse abgesichert ist^[103]. Der Annahme, daß der Oxidation die Isomerisierung **106** → **108** vorgeschaltet ist, widerspricht der Befund, daß dieser Schritt 160°C erfordert^[79]. Aus der Tatsache, daß sich **108** mit Schwefel zu **107** oxidieren läßt, kann kein mechanistischer Schluß gezogen werden. Plausibler erscheint dagegen die einleitende Oxidation von **106** zum entsprechenden Sulfid, das dann den Bicyclus **107** bildet^[79].



107; ${}^3\text{H}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 30.3$

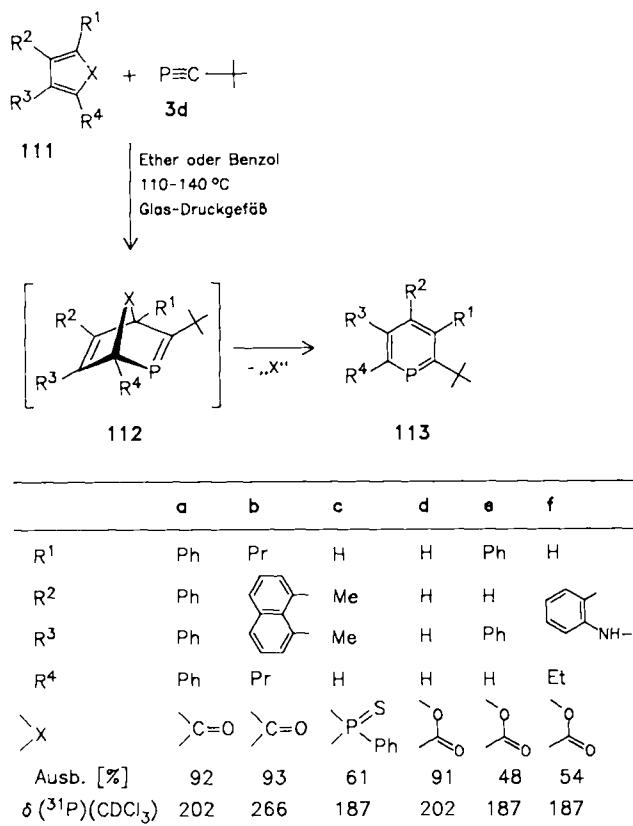
Komplexer bezüglich des Produktbildes verläuft die Oxidation der 2-Dewar-Phosphinine **96a** und **96c** mit Schwefel: Neben den 1-Dewar-Phosphininsulfiden **109a** und **109b** (Nebenprodukte) entstehen die Thiaphosphiran-sulfide **110a** und **110b** (Hauptprodukte), in denen zwei Schwefeläquivalente ohne Gerüstumlagerung eingebaut sind^[104]. Die letztgenannte Reaktion bereitet keine Schwierigkeiten bei der mechanistischen Interpretation; **110b** ist auch durch Kristallstrukturanalyse abgesichert^[104, 107].

Die Umwandlung 96 → 109 versteht man am ehesten, wenn man annimmt, daß zunächst ein Phosphininsulfid (101, P=S anstatt P) entsteht, das dann den elektrocyclischen Ringschluß eingeht^[104].

3.4.2. Neue Phosphinine

Phosphinine mit $\lambda^3\sigma^2$ -Phosphor werden hauptsächlich aus Pyryliumsalzen und einem PH_3 -Äquivalent synthetisiert^[96]. Die Diels-Alder-Reaktion von Phosphaalkinen mit cyclischen 1,3-Dienen, bei denen C-1 und C-4 durch eine gut zu eliminierende Gruppe verbunden sind, eröffnet neue, vielfältige Synthesemöglichkeiten^[49]. Alle Umsetzungen erfordern allerdings reichlich hohe Temperaturen, die das Phosphaalkin **3d** aber problemlos übersteht.

Neben Cyclopentadienonen (**111a**, **b**; CO-Abspaltung) und dem Phosphorsulfid **111c** [Ph-P(=S)-Abspaltung]^[108] wurden α -Pyrone (**111d-f**; CO₂-Abspaltung) eingesetzt.



wobei in allen Fällen gute bis sehr gute Ausbeuten an Phosphinin (**113a**^[109], **113b**^[110], **113c**, **d**^[109], **113e**, **f**^[110]) erhalten werden. Die bicyclischen Zwischenstufen **112a-f** konnten unter den drastischen Reaktionsbedingungen nicht nachgewiesen werden.

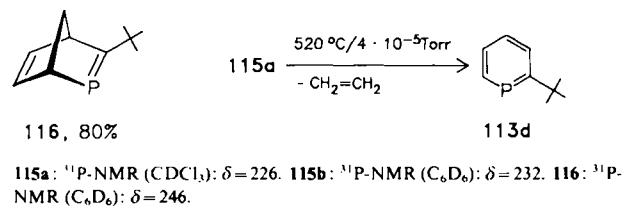
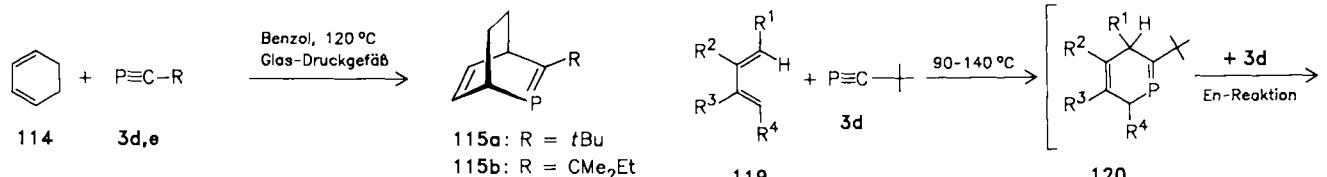
Das hochreaktive Phosphaacetylen **4** reagiert mit **111a** schon im aufstauenden Kältebad zu 2,3,4,5-Tetraphenyl- λ^3 -phosphinin^[111]. Auch 1,3 λ^3 -Azaphosphinine sind auf dem Diels-Alder-Weg aus **3d** und **3i** sowie dem 2-Trifluormethyl-1,3-oxazin-6-on zugänglich^[112].

3.4.3 Polycyclische Phosphorverbindungen

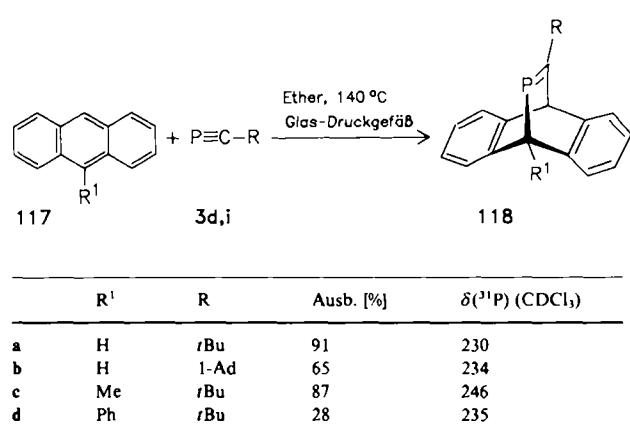
Bi-, Tri- und Tetracylen mit dreibindigem, zweifach oder auch dreifach koordiniertem Phosphor sind ebenfalls durch Cycloaddition an Phosphaalkine zugänglich; die primär eingesetzten 1,3-Diene dürfen allerdings keine leicht abzuspaltende X"-Gruppe wie 111 enthalten.

Bicyclen: Sieht man einmal von den Reaktionen mit Cyclobutadienen wie **95a**, **b** ab, so bieten [4 + 2]-Cycloadditionen mit homologen Cycloalka-1,3-dienen gute Chancen zur Herstellung von 2-Phosphabicylen mit Methano- oder auch Ethanobrücke. Die aus **114** und den Phosphaalkinen **3d**^[109] und **3e**^[113] erhaltenen 2-Phosphabicyclo[2.2.2]octa-2,5-diene **115a** und **115b** sind thermisch so stabil, daß sie sich destillativ reinigen lassen. Das aus Cyclopentadien und **3d** gebildete 2-Phosphabicycloheptadien **116** (Ether, 20°C) hingegen läßt sich nur in Lösung handhaben, bei Isolierungsversuchen oligomerisiert es.

Unter Blitzpyrolysebedingungen geht **115a** eine Retro-Diels-Alder-Reaktion ein: Sie findet allerdings nicht im Sinne einer Umkehr der Bildungsreaktion statt, sondern führt unter Ethylenabspaltung zum Phosphabenzol **113d**^[109].



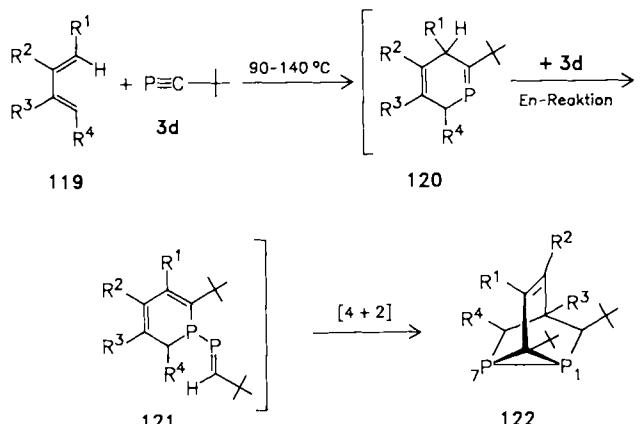
Phosphabarrelene mit $\lambda^3\sigma^3$ -Phosphor sind hinlänglich bekannt^[114], solche mit einer Phosphaalken-Einheit gibt es bisher nicht. Der Versuch, eine solche Verbindung durch [4+2]-Cycloaddition von Hexafluor-2-butin an 3-Methyl-2-phosphanaphthalin zu synthetisieren, scheiterte, da das offenbar zunächst gebildete Benzobarrelen unter den drastischen Reaktionsbedingungen in 2,3-Bis(trifluormethyl)naphthalin und das Phosphaalkin 3a zerfällt^[115].



Keine Schwierigkeiten dagegen bereitet die Diels-Alder-Reaktion von Anthracen und 9-substituierten Derivaten 117 mit den Phosphaalkinen 3d und 3i, die die Barrelene 118a-d mit dem niederkoordinierten Phosphor zugänglich macht^[116].

Tricyclen: Ein unerwartetes Resultat liefert die Umsetzung des Phosphaalkins 3d mit acyclischen 1,3-Dienen 119a-d insofern, als unabhängig vom Reaktantenverhältnis Tricyclooctene 122a-d mit einer Diphosphiran-Einheit gebildet werden; in 122 sind Dienophil und Dien im Verhältnis 2:1 eingebaut. Die Produktstruktur basiert auf der Kristallstrukturanalyse von 122a; ferner spiegelt die Hochfeldlage der beiden P-Kerne in den NMR-Spektren von 122 den Übergang von $\lambda^3\sigma^1$ - in $\lambda^3\sigma^3$ -Phosphor wider^[117].

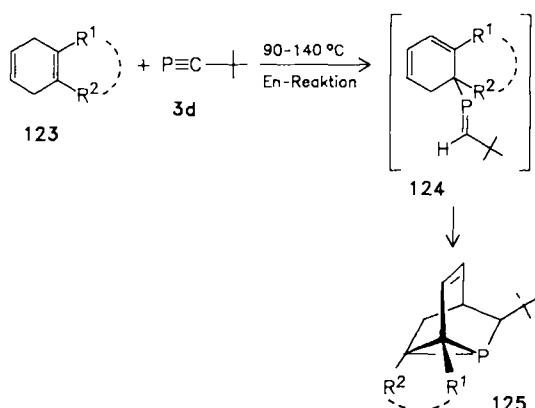
Mechanistisch läßt sich die Tricyclen-Bildung so verstehen, daß der einleitenden Diels-Alder-Reaktion 119 + 3d → 120 die bisher bei Phosphaalkinen nicht beobachtete En-Reaktion 120 + 3d → 121 (siehe auch Abschnitt 3.5) folgt und schließlich die intramolekulare [4+2]-Cycloaddition 121 → 122 die Reaktionsfolge abschließt. Der erste Schritt ist nicht regiospezifisch: Im Falle der 1,3-Butadiene 119b und 119d erhält man nämlich neben den



R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Ausb. [%]	P-1	$\delta(^{31}\text{P})$ / P-7
a	H	H	H	90	-190	/ -195 [a]
b	H	H	Me	85	-166	/ -202 [a]
c	H	Me	Me	86	-166	/ -211 [b]
d	H	H	Me	66	-174	/ -176 [b]

[a] In C_6D_6 . [b] In CDCl_3 .

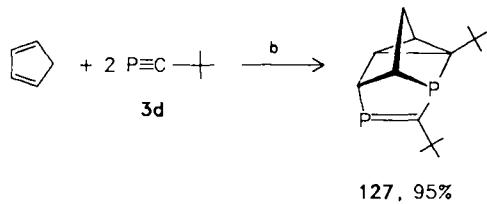
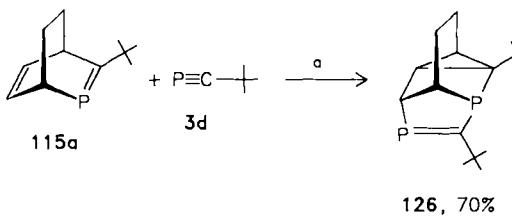
Hauptprodukten 122b bzw. 122d noch Nebenprodukte mit umgekehrter Reihenfolge der Substituenten R¹ bis R⁴. Bei der nachfolgenden En-Reaktion dagegen bildet sich immer eine PP-Bindung^[117].



R ¹ ----- R ²	Ausb. [%]	$\delta(^{31}\text{P})$ (CDCl_3)
a H H 90 -234		
b CH ₂ -CH=CH-CH ₂ 33 -197		
c Me Me 60 -192		
d CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ 46 -205		

Diese Aussagen über den Reaktionsverlauf werden auch dadurch bestätigt, daß die Cyclohexa-1,4-diene 123a-d mit 3d unter vergleichbaren Bedingungen zu Phosphatri-cyclooctenen 125a-d reagieren, wobei es auch hier nicht möglich ist, die Produkte 124 der En-Reaktion unmittelbar nachzuweisen; sie muß aber, wie man am Produktbild sieht, streng spezifisch erfolgt sein^[117].

Tetracylen (Homo-Diels-Alder-Reaktion): Homo-Diels-Alder-Reaktionen haben in der Kohlenstoffchemie (gemessen an der Diels-Alder-Reaktion selbst) Seltenheitswert^[118]. Sie bereichern aber ungemein die Synthese phosphorhaltiger Tetracylen.



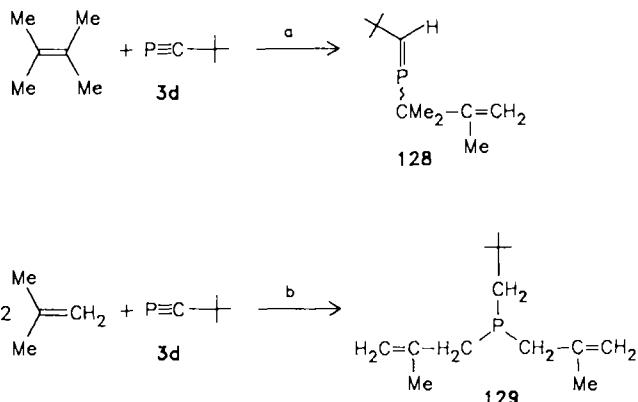
a) C₆H₆, 140°C/5 bar. b) Ether, 180°C/5 bar. 126: ³¹P-NMR (C₆D₆): δ = -16, 316. 127: ³¹P-NMR (C₆D₆): δ = 5, 322.

So addiert sich das Phosphaalkin **3d** unter thermischen Bedingungen regiospezifisch an **115a** zum Tetracyclus **126**. Drei- und zweifach koordinierter Phosphor geben sich an der Hoch- und Tieffeldlage beider Kerne eindeutig zu erkennen^[119]. Das Diphasphatetracyclodecen **126** wurde letztlich aus Cyclohexa-1,3-dien **114** und zwei Äquivalenten Phosphaalkin **3d** aufgebaut. Eine entsprechende Sequenz gelang mit Cyclopentadien und **3d** in einer Eintopsreaktion, die zu **127** führte^[119].

3.5. En-Reaktion

En-Reaktionen mit Phosphaalkinen wurden bisher postuliert, um die Reaktionen von **119** mit **3d** (Molverhältnis 1:2) zu **122** und von **123** mit **3d** zu **125** plausibel deuten zu können^[117]. Sie geben den eigentlichen Anlaß, diesen Reaktionstyp mit Phosphaalkinen auch unmittelbar zu realisieren.

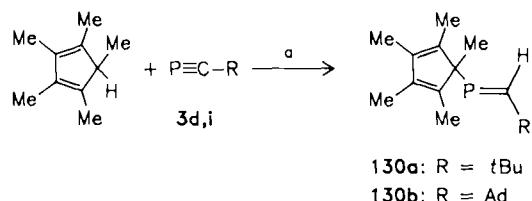
Die En-Reaktion mit 2,3-Dimethyl-2-butene und **3d** liefert das kinetisch stabilisierte Phosphaalken **128**^[117]. Isobuten addiert sich zunächst an **3d** und anschließend an das intermedier gebildete Phosphaalken; es entsteht das Phosphan **129**^[117].



a) C₆H₆, 130°C, Druckgefäß. b) 120°C, Druckgefäß.

Besonders reizvoll ist die Umsetzung von 1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadien mit den Phosphaalkinen **3d** und

3i, bei der die Diels-Alder-Reaktion völlig zugunsten der En-Reaktion zu **130a** bzw. **130b** umgangen wird^[119]. Im Raumtemperatur-¹H-NMR-Spektrum weist **130a** nur eine Resonanz für die 15 Methyl-H-Atome auf, was wohl nur so

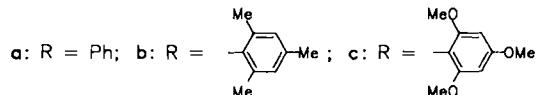
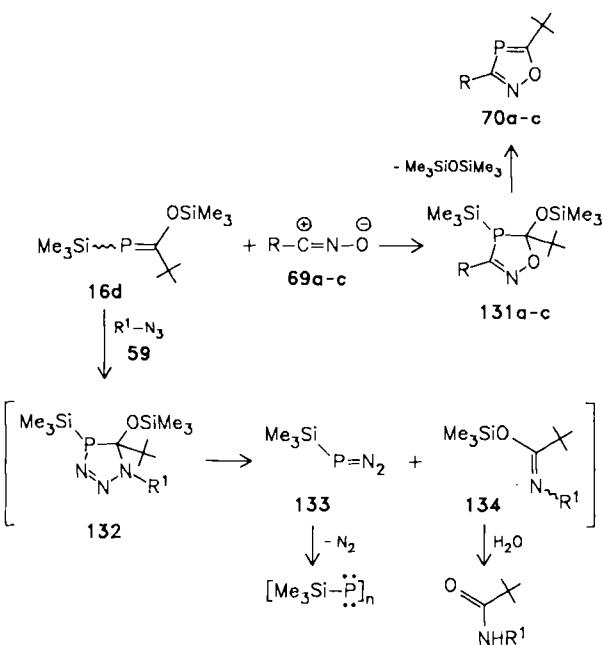


a) Ether, 80°C/5 bar.

verstanden werden kann, daß die Phosphaalken-Einheit einer schnellen entarteten sigmatropen [1,5]-Verschiebung unterliegt. Beim Abkühlen durchläuft man bei ca. -40°C den Koaleszenzpunkt; bei -70°C (CD₂Cl₂) erscheinen dann die drei Signale, wie man sie für nicht dynamisches **130a** (δ = 1.27, 1.77 und 1.85, Verhältnis 3:6:6) erwartet^[119].

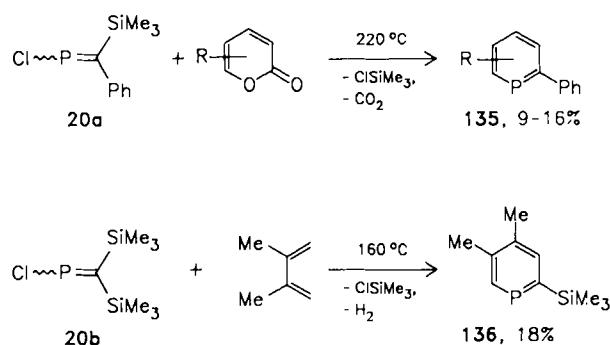
3.6. Syntheseäquivalente für Phosphaalkine

Als Syntheseäquivalente für Phosphaalkine bei Cycloadditionen eignen sich deren Phosphaalken-Vorläufer. So addieren sich die Nitriloxide **69a-c** in Ether oder Pentan bei 25°C an das Phosphaalken **16d** zu entsprechenden Dihydro-1,2,4-oxazaphospholen **131**, die dann spontan (**131a,b**) oder Natriumhydroxid-katalysiert (**131c**) unter Hexamethyldisiloxan-Eliminierung zu **70a-c** aromatisieren^[120]; letztere sind auch direkt aus **3d** und den gleichen Dipolen zugänglich (siehe Abschnitt 3.3.4). 1*H*-1,2,4-Diazaphosphole mit Phenyl- und Trimethylsilyl-Substituent in 5-Position sind auf vergleichbare Art aus den Phosphaalkenen **20a** und **20b** sowie Diazomethylverbindungen zugänglich; hier ist die Chlor(trimethyl)silan-Abspaltung für die Bildung der Heteroarene maßgeblich^[22, 121, 122].

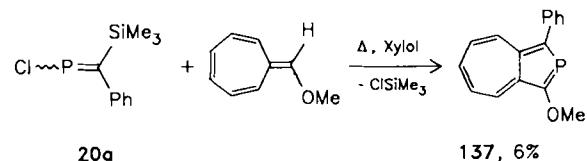


Grenzen der Anwendung werden dann offenbar, wenn die Dipolorientierung für Phosphaalken und Phosphaalkin nicht mehr übereinstimmt. So sind aus **16d** und Aziden **59** (bei -15 bis $+25^\circ\text{C}$ in Ether) keine $3H$ -1,2,3,4-Triazaphosphole **60** erhältlich, da der Primärschritt bei umgekehrter Dipolorientierung erfolgt (siehe Abschnitt 3.3.3). Die regiosomeren Addukte **132** reagieren schnell unter Cycloreversion zum „Phosphaazid“ **133** (das thermisch instabil ist und zerfällt) und den Imidoestern **134** (die bei der Aufarbeitung hydrolysierten)^[120].

Phosphaalkene mit eliminierungsfähigen Gruppen lassen sich auch zur Phosphininsynthese heranziehen. So erhält man aus **20a** und Pyronen im Beisein von Kaliumfluorid und [18]Krone-6 bei hoher thermischer Belastung die Phosphinine **135**^[123]. Im Falle der Umsetzung von **20b** mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien in *o*-Dichlorbenzol entsteht zunächst bei Raumtemperatur das übliche Diels-Alder-Addukt. Dessen Aromatisierung zu **136** erfordert aber dann ähnlich drastische Bedingungen wie die zuvor diskutierte Reaktion^[122].



Bei der Synthese des ersten Phosphaazulens **137** geht man vom Phosphaalken **20a** als Äquivalent für $\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{P}$ **3s** aus; entscheidend ist eine [8+2]-Cycloaddition an Methoxyheptafulven, der die Eliminierung von Chlortrimethylsilan und Wasserstoff zu **137** folgen^[124]. Bei den bei-



den Cycloadditionen mit **20a** ist a priori nicht auszuschließen, daß die Produkte ganz oder teilweise über vorab gebildetes Phosphaalkin **3s** entstanden sind (siehe Abschnitt 2.2). Auch für diese beiden Reaktionen ist der Zusatz von [18]Krone-6 notwendig.

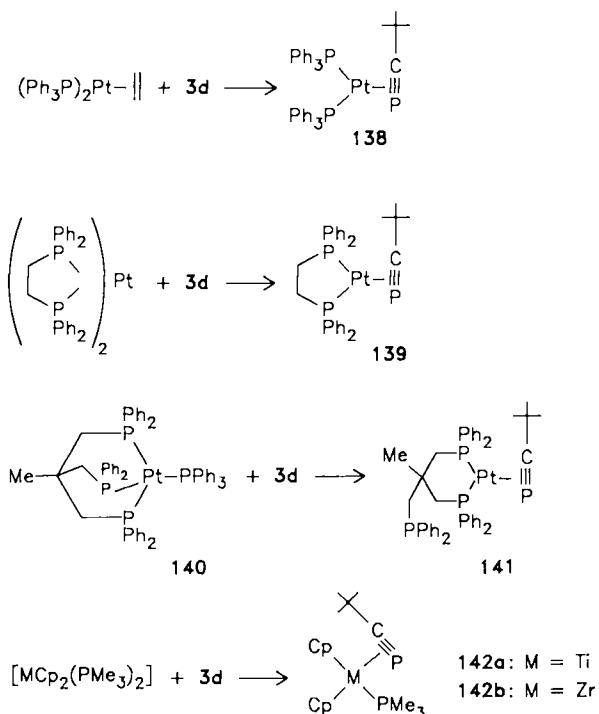
3.7. Metallkomplexe

Die zuvor besprochenen Reaktionen zeigen, daß Phosphaalkine den Acetylenen sehr viel näher stehen als den Nitrilen. Die photoelektronenspektroskopischen Eigenschaften der Phosphaalkine^[31,61] geben Anlaß zu der Erwartung, daß sie sich als günstige Metallkomplex-Liganden erweisen^[61]. Grundsätzlich kommen sie als 2e-, 4e-

und 6e-Donoren in Frage; „side-on“-, „end-on“- und verbrückende Koordination sind denkbar und auch realisiert worden. Als Ligand ist fast immer das thermisch stabile $t\text{BuC}\equiv\text{P}$ **3d** eingesetzt worden.

3.7.1. Die „side-on“-Koordination

Einkernige Komplexe mit η^2 -gebundenem Phosphaalkin sind bisher mit Platin, Titan und Zirconium als Zentralmetall synthetisiert worden. So erhält man die Komplexe **138**, **139** und **141** aus **3d** und Ethen-bis(triphenylphosphan)platin^[125], $[\text{Pt}(\text{diphos})_2]$ ^[126] bzw. dem Komplex **140**^[127]. Aus Bis(η^5 -cyclopentadienyl)-bis(trimethylphosphan)titan bzw. -zirconium sind durch Austausch eines Phosphanliganden gegen **3d** die Komplexe **142a** und **142b** zugänglich^[128].

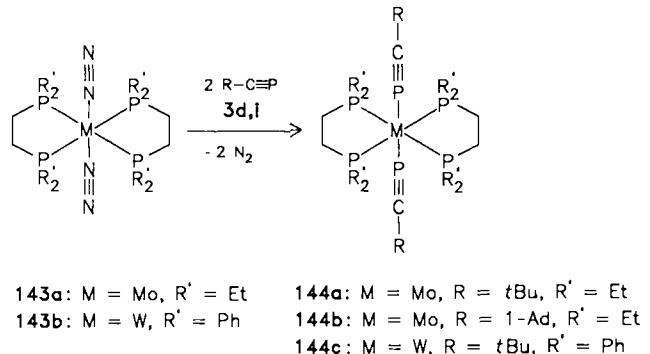


Die „side-on“-Koordination des Phosphaalkins in den Komplexen **138**^[125] und **142a**^[129] ist durch Kristallstrukturanalysen eindeutig belegt. Charakteristisch für beide Verbindungen ist die Aufweitung der PC-Bindung von 1.54 \AA im nicht koordinierten **3d** auf 1.672 (**138**) bzw. 1.636 \AA (**142a**) im Komplex.

3.7.2. Die „end-on“-Koordination

Die bis vor kurzem unbekannte „end-on“-Koordination über das nichtbindende Elektronenpaar am Phosphor der Phosphaalkine tritt offensichtlich nur dann ein, wenn die sterischen Gegebenheiten eine η^2 -Bindung nicht gestatten.

So konnten bisher nur an den Distickstoffmetallkomplexen **143a** und **143b** die „end-on“-gebundenen N_2 -Liganden gegen die Phosphaalkine **3d** und **3i** unter Bildung der 2:1-Komplexe **144a-c** ausgetauscht werden^[130]; auch die Synthese eines gemischten Komplexes [**143**, $\text{M} = \text{Mo}$, $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}(4)$, $t\text{Bu}-\text{C}\equiv\text{P}$ anstatt eines $\text{N}\equiv\text{N}$] durch nur einfache Substitution ist gelungen^[130].

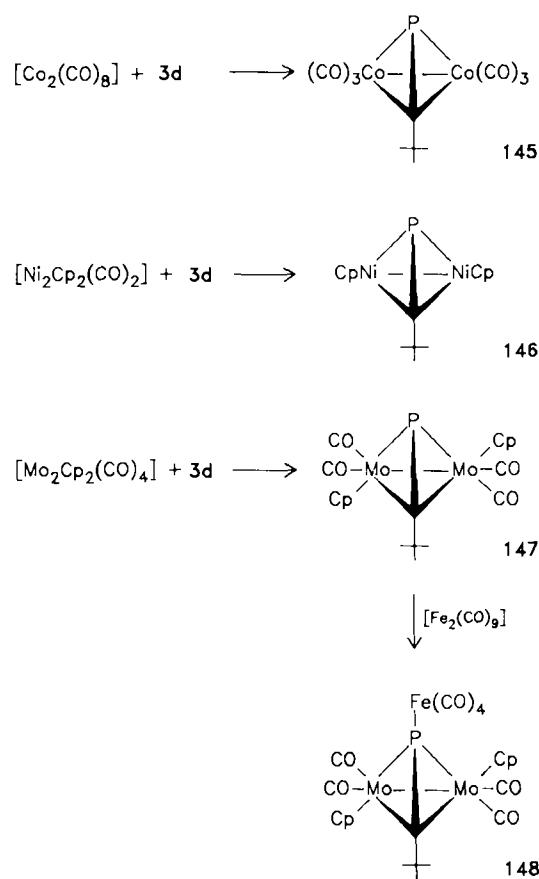


Charakteristisch für die Kristallstruktur von **144b** ist die lineare, siebenatomige CCPMoPCC-Kette, an der die beiden *trans*-koordinierten Phosphaalkine beteiligt sind. Mit 1.520 Å ist die PC-Bindung in **144b** kürzer als im „freien“ **3d** und auch in den „side-on“-Komplexen **138** und **142a** (siehe Abschnitt 3.7.1).

3.7.3. Die verbrückende Koordination

Einige zweikernige Carbonylmetallkomplexe, die mit Alkinen unter η^4 -Koordination zu tetraedrischen, dimetallischen Verbindungen reagieren^[131], verhalten sich analog gegenüber dem Phosphaalkin **3d**. So konnten die zweikernigen Komplexe **145**^[132, 133], **146**^[133] und **147**^[132, 134] erhalten werden, die alle ein Tetrahedran-Gerüst haben.

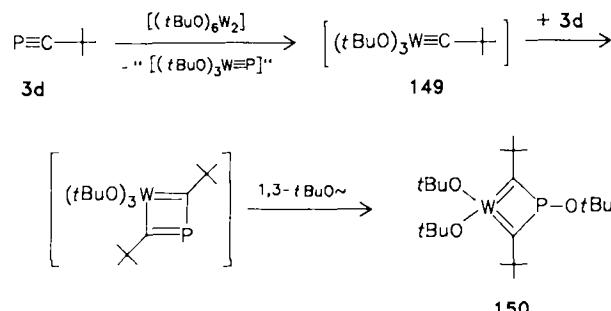
Aus der Kristallstrukturanalyse von **147** geht hervor, daß die PC-Bindung nicht die typische Einfachbindungs-länge aufweist (\approx 1.82–1.87 Å), sondern mit 1.719 Å eher die Länge einer entsprechenden Doppelbindung hat^[134]. In



den Komplexen **145**, **146** und **147** ist der Phosphor aufgrund seines nichtbindenden Elektronenpaars zur Koordination eines Metallkomplexfragmentes befähigt. So erhält man aus dem Dimolybdenumkomplex **147** und $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ die Verbindung **148**^[135], in der das Phosphaalkin letzlich als 6e-Donor eingebaut ist. Durch vergleichbare Verdrängungsreaktionen können auch Liganden mit Wolfram^[132], Platin und Palladium^[136] als Zentralatom an den Phosphor von **147** koordiniert werden. Auch am Dicobaltkomplex **145** läßt sich entsprechend die Koordinationszahl am Phosphor erhöhen^[132, 137].

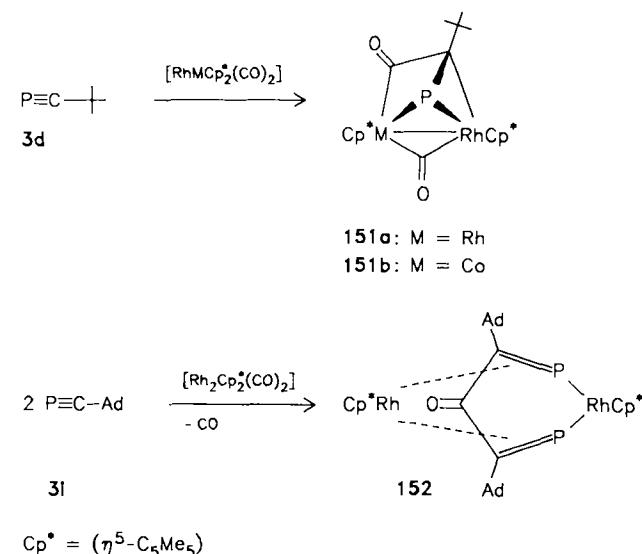
Anstelle eines Phosphaalkins als 4e-Donor zum Aufbau von Dicobaltkomplexen mit Tetrahedranstruktur können auch Syntheseäquivalente herangezogen werden. So liefert die Reaktion von $[\text{Co}_2(\text{CO})_4]$ mit Dichlor(dichlormethyl)phosphanen ($\text{RCCl}_2-\text{PCl}_2$, R = Me, Ph, SiMe₃) unter Enthalogenierung Komplexe des Typs **149** (R statt tBu) in bescheidenen Ausbeuten^[137].

Im Gegensatz zu $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_4]$ reagiert Hexa-*tert*-butyoxidiwolfram, das ebenfalls eine Metall-Metall-Dreifachbindung enthält, zunächst im Metathesessinn mit **3d** zur Zwischenstufe **149**.



Cycloaddition des Phosphaalkins **3d** an die Wolfram-Kohlenstoff-Dreifachbindung wird für die Bildung eines weiteren Intermediats mit Antiarencharakter verantwortlich gemacht, das durch 1,3-Verschiebung eines *tert*-Butyloxrestes vom Wolfram an den Phosphor das stabile Endprodukt **150** liefert^[47, 68].

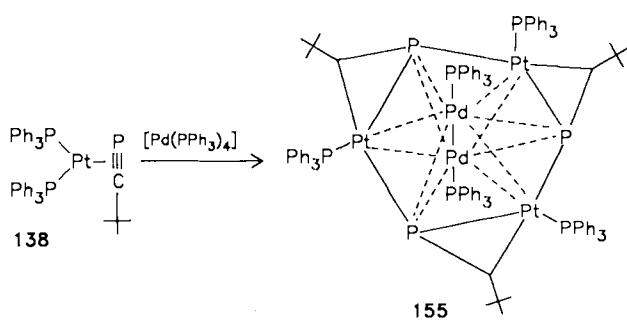
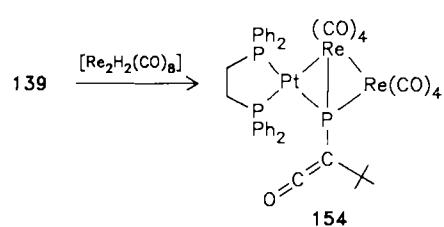
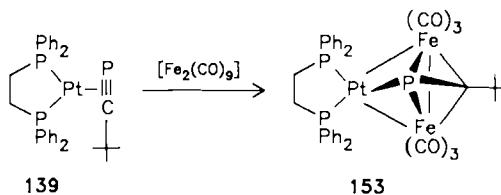
Bei der Umsetzung der CO-verbrückten Metallkomplexe $[\text{RhMCP}_2^*(\text{CO})_2]$, M = Rh, Co, mit dem Phosphaalkin **3d**



wird die durchaus denkbare Bildung von Komplexen mit Tetrahedranstruktur zugunsten der Bildung von **151a**^[134] und **151b**^[138] umgangen. Wie bei entsprechenden Reaktionen mit Alkinen^[139] geht mit der Addition des Phosphaalkin-Phosphors an die Rh-Rh- bzw. Rh-Co-Doppelbindung eine Insertion des Phosphaalkin-Kohlenstoffs in eine der beiden Rh-M-Bindungen einher; die zweite bleibt intakt.

Wird das Phosphaalkin **3i** im Überschuß mit $[\text{Rh}_2\text{Cp}_2^*(\text{CO})_2]$ zur Reaktion gebracht, so entsteht neben **151a**, 1-Adamantyl (Ad) anstatt *t*Bu, noch der Komplex **152**, der als erster die Ligandeneinheit $\text{P}=\text{CR}-\text{C}(=\text{O})-\text{CR}=\text{P}$ enthält. Die Kristallstrukturanalyse liefert einen PC-Abstand von 1.783 Å^[138]. Auch für diese Komplexbildung gibt es eine Parallelie in der Alkinchemie^[140].

Metallverbindungen mit verbrückendem Phosphaalkinliganden sind auch aus den eingangs erwähnten „side-on“-Komplexen erhältlich. So entsteht die dreikernige Clusterverbindung **153** aus **139** und $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ ^[126]; aus der strukturenanalytischen Untersuchung weiß man, daß bindende Wechselwirkungen zwischen allen Metallatomen bestehen^[126].



Neu und ungewöhnlich ist das Resultat der Umsetzung von **139** mit $[\text{Re}_2\text{H}_2(\text{CO})_8]$, bei der in bescheidener Ausbeute der Phosphandiylkomplex **154** (10%) gebildet wird^[141]. Entscheidend für den Einbau des ursprünglich η^2 -koordinierten Phosphaalkins als Phosphandiylligand in das Produkt (bindende Wechselwirkung mit allen drei Metallatomen) ist die Angliederung von CO an den Phosphaalkin-Kohlenstoff.

Schließlich sei noch die aus **138** und $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ zugängliche Clusterverbindung **155** erwähnt, in die fünf Metallatome eingebaut sind^[142]. Die beiden Palladiumatome (Abstand: 2.679 Å) besetzen axiale, die drei Platinatome äquatoriale Positionen. Jedes Metallatom hat einen Tri-

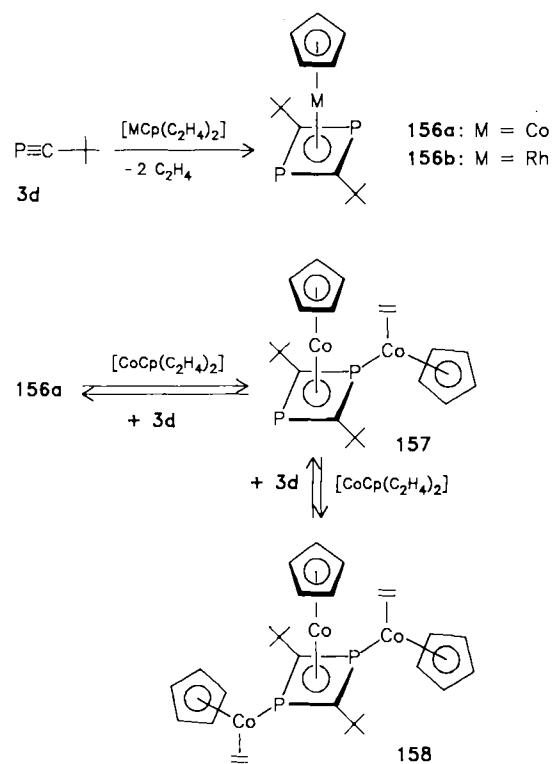
phenylphosphanliganden. Die drei Phosphaalkineinheiten verbrücken jeweils zwei Pt-Atome, wobei sie an eines η^2 -koordiniert bleiben, während das andere mit dem nichtbindenden Elektronenpaar des Phosphors eine σ -Bindung eingeht.

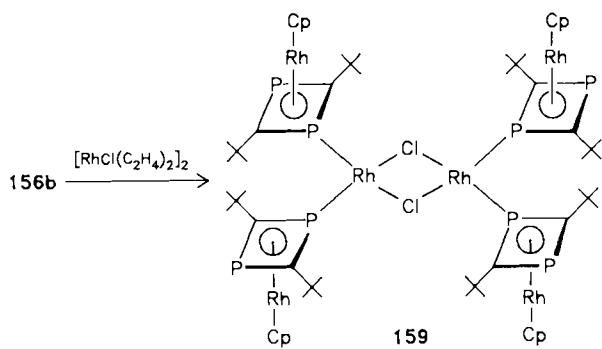
3.7.4. Cycloaddition in der Koordinationssphäre eines Metalls

In den vorhergehenden Abschnitten wurde gezeigt, daß Phosphaalkine als 2-, 4- und 6-Liganden in Metallkomplexe eingebaut werden können. Ob sie sich auch in der Koordinationssphäre eines geeigneten Metalls cyclooligomeren lassen, war bis vor kurzem nicht bekannt. Auch diese Di- und Trimerisierungsreaktionen, die zu neuen Ligandensystemen führen, wurden weitestgehend mit dem Phosphaalkin **3d** realisiert.

Cyclodimerkomplexe: In Anlehnung an Erfahrungen über die Cyclooligomerisierung von Alkinen mit $[\text{CoCp}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ ^[143] war es möglich, auch das Phosphaalkin **3d** zu cyclodimerisieren. Die bei -30°C in Ether/Pentan verlaufende Umsetzung ist regiospezifisch und liefert η^5 -Cyclopentadienyl(η^4 -1,3-diphosphacyclobutadien)-cobalt (**156a**, 67%)^[144-146]. Verschiebt man das Reaktantenverhältnis deutlich zugunsten von $[\text{CoCp}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$, so bilden sich – von **156a** ausgehend – die zwei- und dreikernigen Komplexe **157** bzw. **158**. Mit **3d** lassen sich die an den Phosphor gebundenen Cobaltliganden unter Rückbildung von **156a** wieder entfernen^[145, 146].

$[\text{RhCp}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ läßt sich ebenfalls zur Cyclodimerisierung von **3d** heranziehen (\rightarrow **156b**); die Ausbeuten überzeugen nicht^[144]. Die Bildung von Bis- und Tris(rhodium)verbindungen (**157** und **158**, Rh anstatt Co) wird nicht beobachtet. Mit $[\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]_2$ gelang es aber, **156b** in einem vergleichbaren Substitutionsprozeß in den Hexa(rhodium)komplex **159** umzuwandeln^[147].

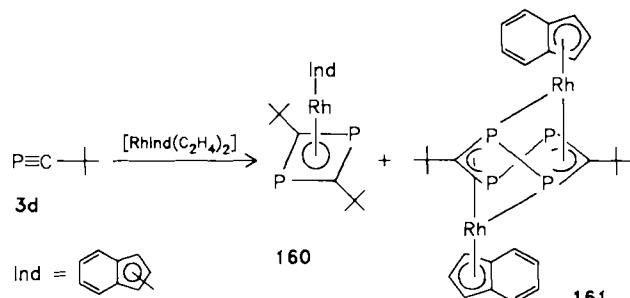




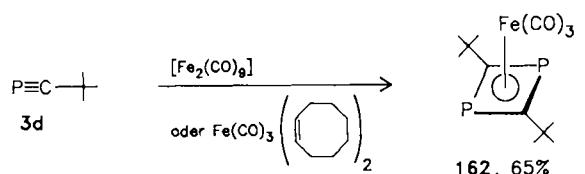
Cyclodimerisierungen mit Bis(ethen)pentamethylcyclopentadienyl-Komplexen von Cobalt, Rhodium und Iridium^[144] lassen keine Vorteile gegenüber der Reaktion **3d** → **156a** erkennen.

Während der Indenylkomplex $[\text{CoInd}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ ganz normal mit **3d** und **3k** die erwarteten 1,3-Diphosphacyclobutadienkomplexe vom Typ **156** liefert^[145, 146], weist die entsprechende Reaktion mit $[\text{RhInd}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ eine Besonderheit auf.

Zwar wird auch in diesem Fall der Dimerkomplex **160** gebildet, doch kann daneben noch ein Zweikernkomplex der Struktur **161** isoliert werden^[148]. Der Sechsring ist stark verzerrt, wie aus der Kristallstrukturanalyse hervorgeht. Die scheinbar „verlorengegangenen“ *t*Bu-C-Bruchstücke bilden Di-*tert*-butylacetylen. Vermutlich lassen sich aus allgemeinen sterischen Gründen an η^4 -Diphosphacyclobutadien(η^5 -indenyl)cobalt- und -rhodium-Komplexe keine weiteren $M\text{Ind}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ -Liganden zu Komplexen vom Typ **157** und **158** binden^[146].

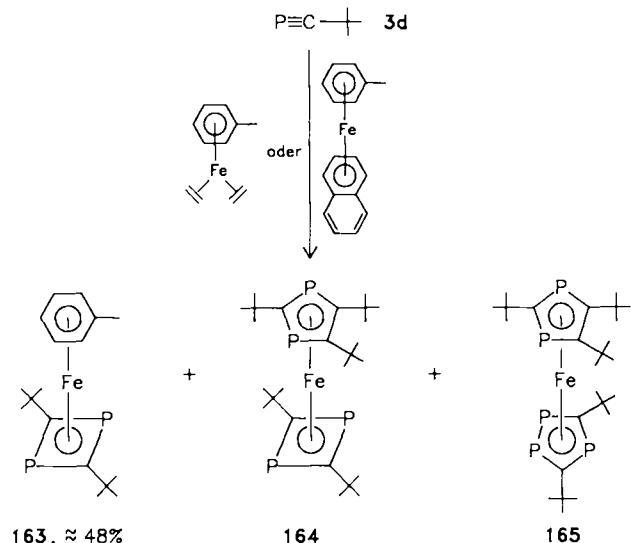


In der Cyclobutadienchemie spielen Tricarbonyleisenkomplexe eine besondere Rolle, da sich hieraus die Antiarene auf mehreren Wegen freisetzen lassen^[149]. Zu einem entsprechenden Eisenkomplex **162** gelangt man durch Cyclodimerisierung von **3d** mit Nonacarbonyldiesen bei 100°C oder mit Tricarbonylbis(cycloocten)eisen bereits bei –30°C^[150].



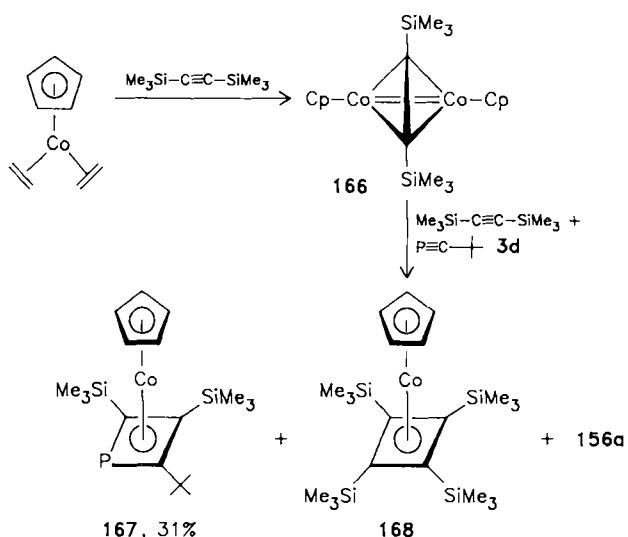
Etwas komplexer spielt sich dagegen die Umsetzung von **3d** mit Bis(ethen)(toluol)eisen und Naphthalin(toluol)eisen^[151] ab. In beiden Fällen entsteht als Hauptprodukt der 1,3-Diphosphacyclobutadieneisen-Komplex **163**; daneben

wird noch ein Gemisch aus den beiden neuartigen Sandwich-Komplexen **164** und **165** gebildet^[152]. Die Entstehung der Di- und Triphosphacyclopentadienylliganden in diesen beiden Komplexen setzt die metatheseartige Spaltung von **3d** voraus, für die noch keine mechanistischen Untersuchungen vorliegen^[153]. Übrigens kann das in den Komplex eingebaute 3,5-Di-*tert*-butyl-1,2,4-triphosphacyclopentadienid als Lithiumsalz (mit drei mol 1,2-Dimethoxyethan koordiniert) isoliert werden, wenn man die zur Herstellung von **3d** herangezogene Phosphaalken-Vorstufe **16d** mit $\text{LiP}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot 2\text{THF}$ umsetzt^[47, 68].



Der Versuch zur Codimerisierung von **3d** und 2-Butin mit Hilfe von $[\text{CoInd}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ blieb erfolglos, da beide Dreifachbindungssysteme unabhängig voneinander reagieren: Das Phosphaalkin dimerisiert zu dem bereits erwähnten 1,3-Diphosphacyclobutadienkomplex vom Typ **156**, das Alkin trimerisiert zu Hexamethylbenzol, wahrscheinlich über η^6 -Hexamethylbenzol(η^5 -indenyl)cobalt^[146].

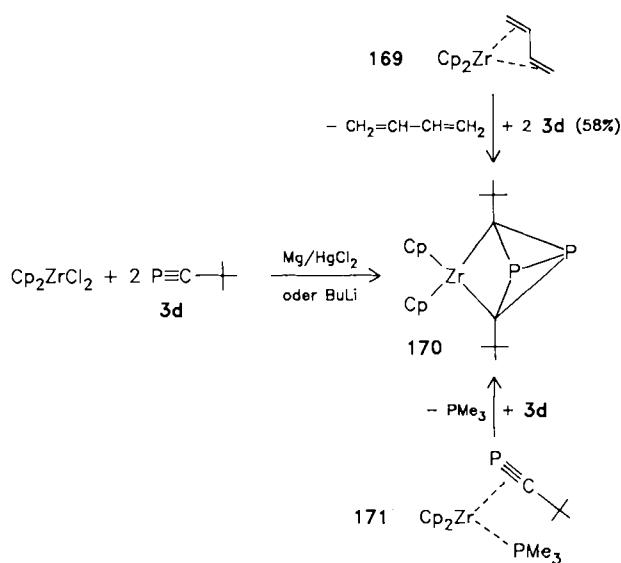
Erfolgreich ist dagegen das Codimerisierungsexperiment mit $[\text{CoCp}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$, **3d** und dem sterisch anspruchsvollen Bis(trimethylsilyl)acetylen (das offenbar nicht mehr trimerisieren kann). Neben dem gesuchten Phosphacyclobutadienkomplex **167** entstehen noch die „reinen“ Dimerkomplexe **168** und **156a**^[154]. Man muß davon ausgehen,



daß die Reaktion über den Cobaltkomplex **166** verläuft^[143, 155], der dann mit den Dreifachbindungskomponenten zur Produktbildung führt.

Einige spektroskopische und strukturelle Eigenschaften der 1,3-Diphosphacyclobutadienkomplexe seien am Beispiel von **156a** und **160** (Co statt Rh) erwähnt. Aus der Kristallstrukturanalyse von **160** (Co statt Rh) geht hervor, daß die Bindungsverhältnisse denen der Cyclobutadienmetallkomplexe^[149] entsprechen. Die Elektronendelokalisierung im Vierring gibt sich durch die gleichlangen PC-Bindungen (1.797 Å)^[146] zu erkennen (vgl. auch^[144]). Die ³¹P-NMR-Signale beider Komplexe erscheinen bei $\delta = 38.1$ bzw. 38.0 ^[146]. Bei der elektronenstoßinduzierten Fragmentierung fallen vor allem die Zerfallsmassen $M^{\oplus} - P_2$ und $M^{\oplus} - t\text{Bu}-C \equiv C - t\text{Bu}$ ^[146] auf. Ob die Komplexe **156a** und **160** (Co statt Rh) vor der Fragmentierung zu tetrahedranartigen oder mit **170** vergleichbaren Komplexen isomerisieren, sei dahingestellt.

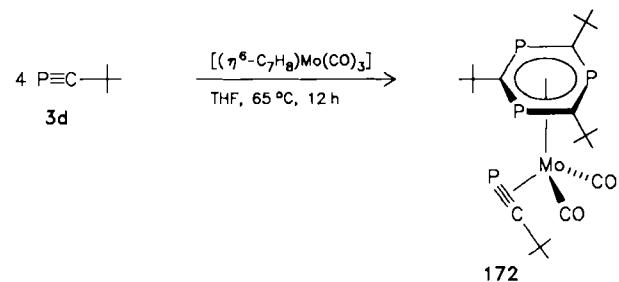
Einem völlig neuen Typ der Dimerisierung von Phosphaalkinen begegnet man bei der Umsetzung von $[\text{ZrCp}_2\text{Cl}_2]$ mit **3d** in Anwesenheit von Magnesium oder Butyllithium. Diese Reaktion geht vermutlich von dem koordinativ ungesättigten Zirconocen Cp_2Zr aus und liefert den 1,3-Diphosphabicyclo[1.1.0]butan-2,4-diyli-Komplex **170** (53 bzw. 26%)^[156]; die entsprechende Hafniumverbindung ist unter vergleichbaren Bedingungen nur in geringer (7%) Ausbeute zu erhalten^[128].



Aus den Komplexen **169** und **171**, die beide ebenfalls bereits das Cp_2Zr -Fragment enthalten, entsteht **170** durch Verdrängung der Liganden unter Einbau von **3d**^[156, 128]. Der PP-Abstand (2.147 Å) ist relativ kurz; keine Wechselwirkung besteht zwischen Zr und den P-Atomen (2.906 bzw. 2.909 Å)^[156]. Interessanterweise gibt es hier keine Parallelen zur Alkinchemie: Alkinkomplexe liefern keine Bicyclodimerkomplexe, sondern Metallacyclopentadiene^[157].

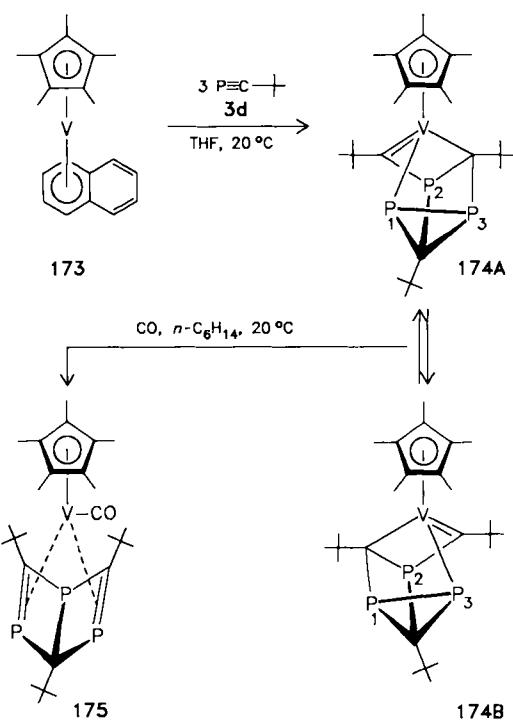
Cyclotrimerkomplexe: Von Alkinen weiß man, daß sie an Übergangsmetallzentren bevorzugt zu Benzolderivaten trimerisieren^[158]. Die von wenigen Ausnahmen abgesehen frappierende Ähnlichkeit von Alkinen und Phosphaalkinen auch im komplexchemischen Verhalten läßt die Trimerisierung der Heteroanaloga zu 1,3,5-Triphosphabenzolen durchaus möglich erscheinen. Sie gelingt aber nicht,

wie man vordergründig erwartet, an klassischen Katalysatoren mit Co^{\oplus} -, Ni^{\oplus} -, Ni^{II} - oder Pd^{\oplus} -Verbindungen, sondern mit Derivaten von Metallen der Vanadium- und Chromgruppe.



Erhitzt man Tricarbonyl(η^6 -cycloheptatrienyl)molybdän mit **3d** in Tetrahydrofuran, so entsteht der Heteroarenkomplex **172**^[159]. Die Konstitutionszuordnung stützt sich vor allem auf hochauflösende Massenspektrometrie und ³¹P-NMR-Spektroskopie ($\delta = +25.2$, -228.2 , Verhältnis 3:1).

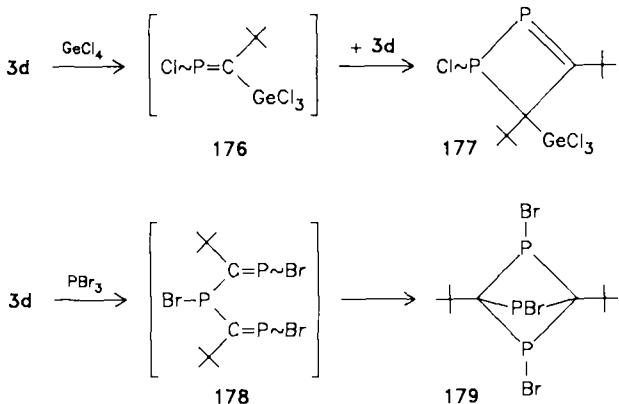
Gleichzeitig gelang die Cyclotrimerisierung von **3d** in der Koordinationssphäre von Vanadium^[160]. Primärprodukt der Umsetzung mit dem Arenkomplex **173**^[161] bei Raumtemperatur ist der 14e-Trimerkomplex **174**, der durch Kristallstrukturanalyse abgesichert ist^[160]. Da man aber in Lösung im ³¹P-NMR-Spektrum nur ein Signal für P-1 und P-3 findet ($\delta = -58.2$ bei 20°C), das beim Abkühlen aufspaltet ($\delta = +140.4$ und -234.4 bei -100°C), und die Resonanz für P-2 lagekonstant ist ($\delta = -130.9$), muß eine Valenzisomerisierung gemäß $174\text{A} \rightleftharpoons 174\text{B}$ stattfinden.



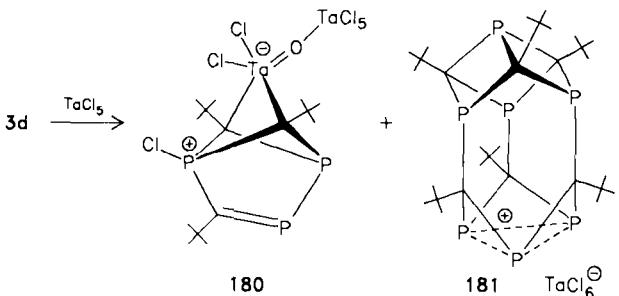
Kohlenmonoxid wird von **174** unter Umlagerung im Trimergerüst an Vanadium gebunden. Im hierbei gebildeten neuen Produkt **175** ist erstmals ein Dewar-1,3,5-Triphosphabenzol an einem Metall fixiert (Kristallstrukturanalyse)^[160].

3.7.5. Verschiedenes

Daß Halogenide von Hauptgruppenelementen unter 1,2-Addition mit der PC-Dreifachbindung reagieren, wurde bereits in Abschnitt 3.1 erwähnt. Grundsätzlich gilt dies auch für die Umsetzung von Germaniumtetrachlorid und Phosphortribromid mit **3d**, doch gehen in beiden Fällen die primär gebildeten Phosphaalkene (**176** bzw. **178**) Folgereaktionen ein^[47, 68].



An **176** addiert sich in einem [2 + 2]-Prozeß ein weiteres Äquivalent **3d** zum 1,2-Diphospha-2-cyclobuten **177**^[68]. Daß dieses keine elektrocyclische Ringöffnung zum Vinyl-diphosphhen eingeht, hat sicher energetische Gründe. Das Bis(phosphaalkenyl)phosphan **178** isomerisiert unter Umwandlung von $\lambda^3\sigma^2$ - in $\lambda^3\sigma^3$ -Phosphor zum Triphosphabicyclo[1.1.1]pentan **179**^[47, 68]. Wolframhexachlorid und Molybdänpentachlorid reagieren insofern ungewöhnlich mit **3d**, als dessen PC-Dreifachbindung gespalten wird und („phosphorfreie“) Di-*tert*-butylacetylenkomplexe des vierwertigen Wolframs^[47, 68, 162] und des dreiwertigen Molybdäns^[47, 68, 163] gebildet werden, in denen noch verfügbare Koordinationsstellen durch das Solvens (Cl_3PO) besetzt sind.



Völlig anders verläuft dagegen die Umsetzung von **3d** mit Tantalpentachlorid: Als Hauptprodukt entsteht das aus drei *t*BuCP-Einheiten enthaltene, zwitterionische Chlor-phosphonio-oxotantalat **180**^[47, 68]. Das Nebenprodukt, die gleichfalls durch Kristallstrukturanalyse abgesicherte Verbindung **181**, enthält sechs Phosphaalkineinheiten und ein zusätzliches Phosphoratom und hat Triphosphatrishomo-cyclopropenylum-Charakter^[47, 68].

4. Ausblick

Zweifellos ist der Einstieg in die Phosphaalkinchemie geschafft; das Verhalten der Heteroalkine bei 1,2-Additionen, 1,3-dipolaren Cycloadditionen, Diels-Alder-Reaktionen und bei der Fixierung an Metallzentren ist grundsätzlich bekannt. Hat man aber das Synthesepotential der Acetylene vor Augen, so bleiben noch manche Fragen offen: Sind bisher fast alle Reaktionen mit kinetisch stabilisierten (also sterisch aufwendig substituierten) Phosphaalkinen ausgeführt worden, so wird man in Zukunft auch kurzlebigen Mitgliedern dieser Stoffklasse mehr Aufmerksamkeit entgegenbringen müssen. Die Einführung von Donor- und Acceptor-substituenten, die bisher vernachlässigt wurde, wird mechanistische Rückschlüsse auf die Reaktivität ermöglichen. Das Ligandenverhalten der Phosphaalkine schließlich ist ebensowenig voll erforscht wie deren Cyclo-oligomerisierung, die noch überraschende Resultate verspricht. Die eingangs erwähnten $\lambda^3\sigma^3$ -Phosphaalkine **6** sind ein noch weitgehend unbeschriebenes Blatt. Man muß kein Prophet sein, um Überraschungen gerade aus dieser Ecke vorherzusagen.

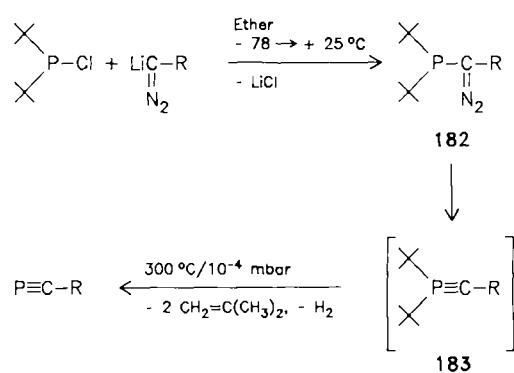
5. Addendum

Die Dynamik der Entwicklung der Phosphaalkinchemie spiegelt sich auch im Erscheinen wichtiger Publikationen zwischen Einreichung dieses Fortschrittsberichts und Fertigstellung der Korrekturfahnen wider; dies rechtfertigt eine Ergänzung.

5.1. Synthese

Eine neue Synthese von λ^3 -Phosphaalkinen geht von Phosphino-diazoverbindungen aus, die – wie in Abschnitt 1 erwähnt – auch zur Erzeugung von λ^5 -Phosphaalkinen (**5** → **6**) geeignet sind; die Herstellung von Phosphaalkinen des Typs **3** setzt allerdings eliminierungsfähige Reste am Phosphor voraus.

Hierzu läßt man lithiierte Diazomethyl-Verbindungen unter elektrophiler Diazoalkansubstitution^[164] mit Di-*tert*-butyl(chlor)phosphan reagieren, wobei die thermisch recht beständigen (Diazomethyl)phosphane **182** gebildet werden^[165]. Deren Blitzpyrolyse wurde ursprünglich in der Absicht ausgeführt, kinetisch stabilisierte λ^5 -Phosphaalkine **183** isolieren zu können. Dies mißlang, da selbst un-



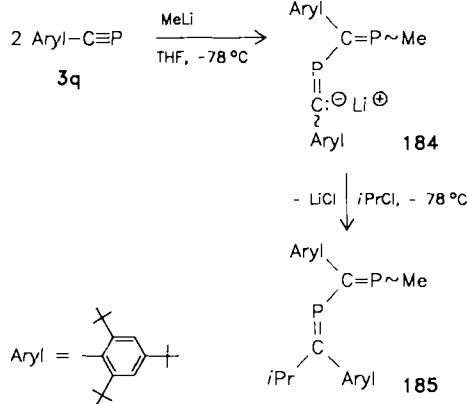
3d: R = *t*Bu, 55%

3t: R = SiMe₃, 30%

ter vergleichsweise moderater thermischer Belastung Isobutenen und Wasserstoff zu den λ^3 -Phosphaalkinen **3d** und **3t** abgespalten werden^[165].

5.2. 1,2-Addition

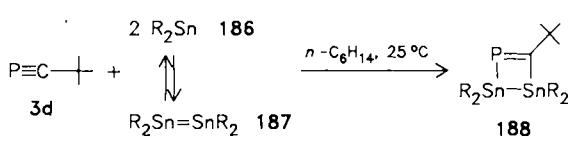
Halogenwasserstoff-, Bortribromid- und Zinntetrabromid-Addition an Phosphaalkine (siehe Abschnitt 3.1) lassen zwar die Polarisierung der PC-Dreifachbindung erkennen, sind aber präparativ bedeutungslos. Ansätze für eine präparative Nutzung der 1,2-Addition ergeben sich eher aus der Umsetzung von **3q** mit Methylolithium, deren Ergebnis vom Reaktantenverhältnis abhängig ist.



Die 1:1-Reaktion liefert nach hydrolytischer Aufarbeitung wie vorhersehbar 2,4,6-Tri-*tert*-butylbenzyliden(methyl)phosphan, also ein Phosphaalken^[166]. Führt man dagegen die gleiche Umsetzung im Molverhältnis 2:1 aus, so addiert das zunächst entstandene Methylolithium-Addukt das „überschüssige“ **3q** zum Lithiumderivat **184**. Dieses lässt sich mit Isopropylchlorid zum 1,3-Diphosphorane-1,3-dien **185** alkylieren^[166].

5.3. [2+1]-, [2+2]- und [2+3]-Cycloaddition

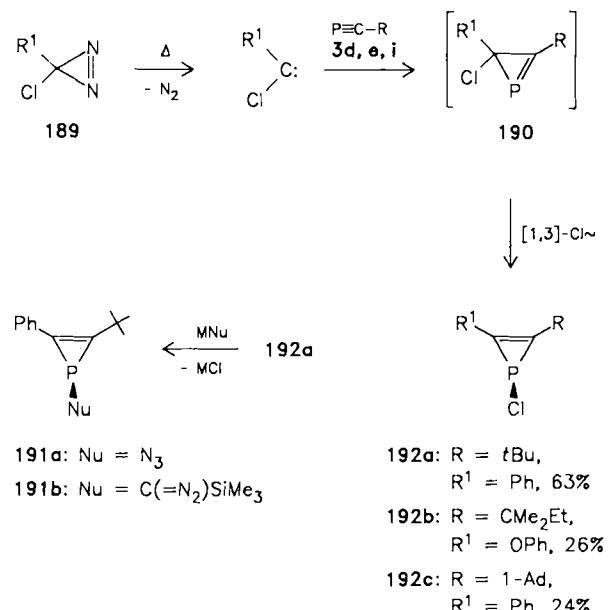
Das Cycloadditionspotential der Phosphaalkine gegenüber elektronendefizienten Spezies ist substantiell erweitert worden: Ge[CH(SiMe₃)₂]₂, ein Germaniyl (Germilylen), addiert sich glatt an **3d**, wie bereits für Si-Analoga bekannt ist (siehe Abschnitt 3.2), zum entsprechenden Phosphagermiren (**26a**, Ge[CH(SiMe₃)₂] statt SiBu₂, 80%). Der kristallstrukturanalytisch ermittelte P-C-Abstand beträgt 1.661(11) Å^[167].



Die vielleicht erwartete Analogie in der Umsetzung von **3d** mit dem Stannandiyl (Stannyliden) **186**, das vermutlich, zumindest in Lösung, ein Gleichgewichtspartner des ent-

sprechenden Distannens **187** ist^[168], trifft nicht zu: Statt einer [2+1]- findet eine [2+2]-Cycloaddition unter Bildung des Phosphadistannacyclobutens **188** statt^[169]. Die P=C-Bindungslänge [1.697(15) Å] ist in Einklang mit dem Strukturvorschlag^[169].

Völlig neue Perspektiven eröffnet die Addition von Carbiken an Phosphaalkine **3**. Diazoverbindungen verbieten sich als Carbenvorstufen, da sie schnell 1,3-Dipolare Cycloaddition mit den Dreifachbindungssystemen eingehen (siehe die Abschnitte 3.3.1 und 3.3.2). Cycloisomere Diaziine dagegen erfüllen den Zweck.



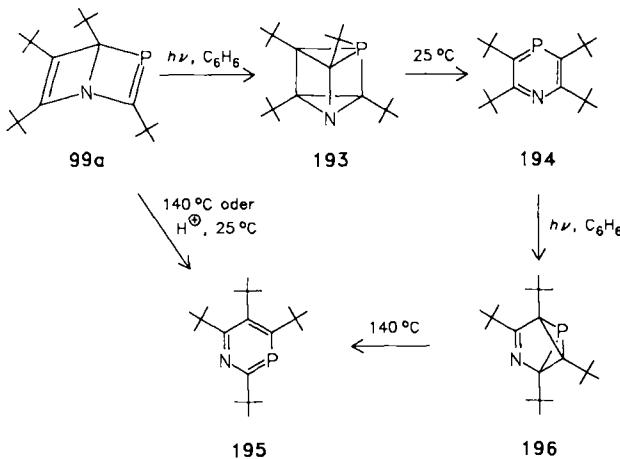
Erwärmst man z. B. chlorsubstituierte Diazirine **189** in überschüssigem **3d**, **3e** oder **3i**, so reagieren primär gebildete Carbene unter [2+1]-Cycloaddition zu 2*H*-Phosphiren **190**, die allerdings nicht isoliert werden können. An ihrer Stelle erhält man die durch [1,3]-Chlorverschiebung entstehenden 1*H*-Isomere **192a–c**, die thermodynamisch offenbar stabiler als die Isomere mit PC-Doppelbindung sind^[170]. Vermutlich liegt der Chlorsubstituent nicht mehr in der Dreiringebene, so daß der denkbare antiaromatische Charakter verlorengeht^[171].

Nucleophiler Halogenau austausch ermöglicht zahlreiche Substituentenvariationen am Phosphor. So kann **192a** mit Trimethylsilylazid in CDCl₃ bei Raumtemperatur in das 1-Azido-1*H*-phosphiren **191a** übergeführt werden; mit lithiiertem Diazo(trimethylsilyl)methan (Ether, -78 °C) gelangt man ebenso glatt zu **191b**^[170].

Nachgetragen worden ist die Cycloaddition von Nitrilylliden [Ph—C⁺=N—CH⁰—p-C₆H₄NO₂] an die Phosphaalkine **3d,e,i**, die bisher unbekannt war^[172]. Sie ist regiospezifisch, mit einer [1,5]-H-Verschiebung zum Ringstickstoff verbunden und ergänzt sinnvoll die 1,3-Azaphosphol-synthese aus **3d** und dem Münchnon **86** (siehe Abschnitt 3.3.7). Schließlich ist die ungewöhnliche 1,5-Substituenten-Verschiebung an **3H**-1,2,4-Diazaphospholen (siehe Abschnitt 3.3.2) vom sp³-hybridisierten Kohlenstoff zum benachbarten Phosphor durch Kristallstrukturanalyse für **50** (R¹=R²=Ph, R=tBu) bestätigt worden^[173].

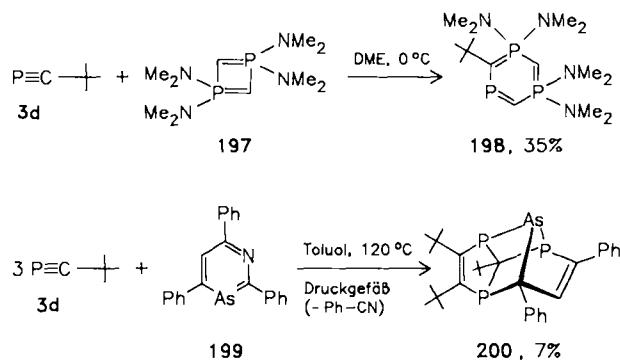
5.4. [4 + 2]-Cycloaddition

1,3-Azaphosphinine sind aus 1,3-Oxazinium(„3-Azapyrylium“)salzen durch O/P-Austausch mit Tris(trimethylsilyl)phosphan **14** gut zugänglich^[174]; weitgehend unbekannt sind dagegen ihre klassischen Valenzisomere, die sich vom Dewar-Isomer **99a** ausgehend erschließen lassen^[175] (siehe auch Abschnitt 3.4.1).



Die Photolyse von **99a** führt zunächst zum Azaphosphaprismen **193**, das thermisch wesentlich instabiler als Aza-^[176] und Phosphaprismane^[103] ist und schon bei Raumtemperatur zum 1,4-Azaphosphinin **194** isomerisiert. Photochemische Anregung von **194** führt zum ersten Azaphosphabenzvalen **196**, das thermisch „enorm“ stabil ist^[175]: Erst bei 140°C isomerisiert es weiter zum Heteroaren, allerdings nicht unter Rückbildung von **194**, sondern zum 1,3-Azaphosphinin **195**. Letzteres ist auch direkt aus dem Dewar-Isomer **99a** zugänglich, wobei man entweder hoch erhitzt oder aber den Isomerisierungsprozeß säurekatalysiert schon bei Raumtemperatur ablaufen lässt^[175].

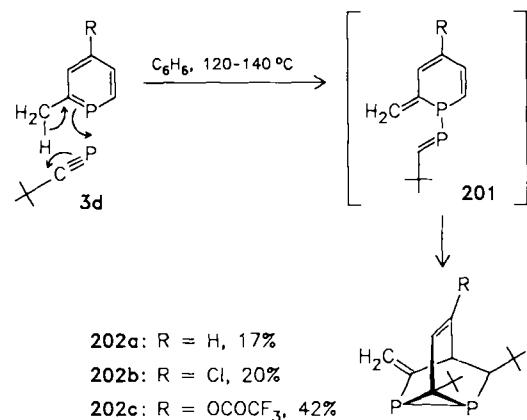
Das 1,3,5-Triphosphabenzol **198** mit zwei $\lambda^5\sigma^4$ -Phosphoratomen und einem $\lambda^3\sigma^2$ -Phosphoratom entsteht unmittelbar aus **3d** und dem $1\lambda^5,3\lambda^5$ -Diphosphet **197**^[177]; ein sicher einleitend gebildetes Dewar-Isomer ist nicht nachweisbar.



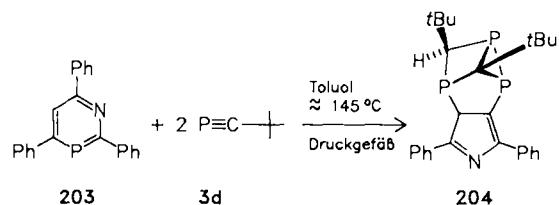
Auch die Bildung des Triphosphaaarsatetracyclooctadiens **200** bei der Umsetzung des 1,3-Arsazins **199** mit **3d** im Molverhältnis 1:3 beginnt mit einer [4 + 2]-Cycloaddition an die 1,4-Positionen des Heteroarens, der dann die Cycloeliminierung von Benzonitril folgt^[178]. Von dem so erhaltenen 1,3-Phosphaaarsinin geht dann die Produktbildung (\rightarrow **200**) aus^[178].

5.5. En-Reaktion

Die En-Reaktion des Phosphaalkins **3d** ist entscheidend für die Bildung der Diphospha- und Monophosphatricyclooctene **122** bzw. **125** (siehe Abschnitt 3.4.3). Die unmittelbare Realisierung dieser Reaktion mit Pentamethylcyclopentadien (\rightarrow **130**, Abschnitt 3.5) ließ auch 2-Methylphosphinane als geeignete Enophile erscheinen. Das Experiment mit **3d** bestätigt die Vermutung; zuerst entstandene Produkte der En-Reaktion (**201**) gehen nachträglich noch intramolekulare Diels-Alder-Reaktion zu den Diphosphatricyclooctenen **202a–c** ein^[113].



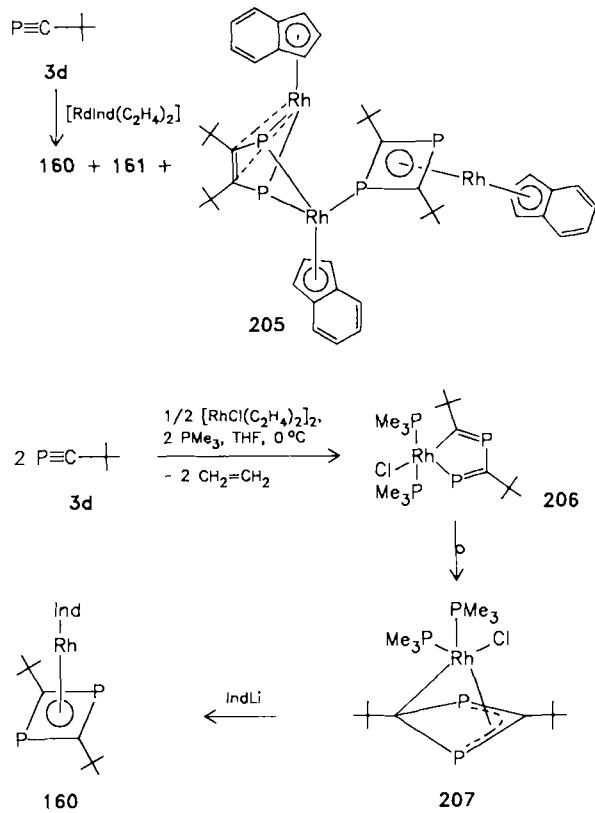
Abschließend sei noch auf die Bildung des Azatriphosphatetracyclodecadiens **204** aus dem 1,3-Azaphosphinin **203** und **3d** im Molverhältnis 1:2 verwiesen^[179]. Entscheidend für den Aufbau der Diphosphiran-Einheit ist erneut eine En-Reaktion, durch die das zweite Äquivalent **3d** eingebaut wird^[179].



5.6. Metallkomplexe

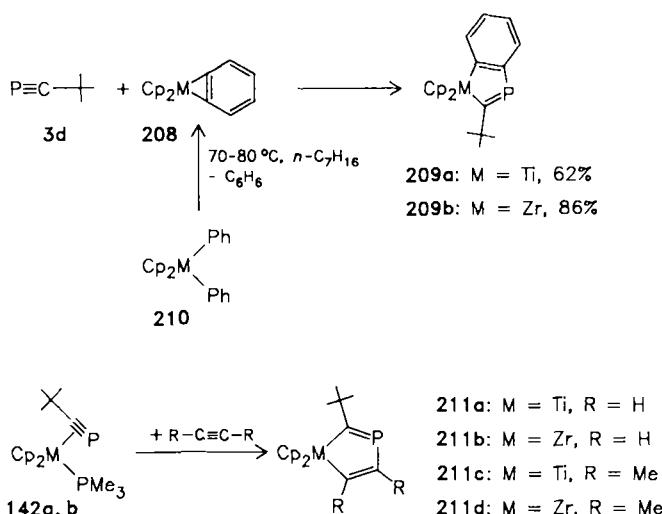
Die Struktur eines dritten Produktes, das neben **160** und **161** aus der Reaktion von **3d** mit $[\text{RhInd}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ hervorgeht (siehe Abschnitt 3.7.4)^[148], ist aufgeklärt: Es handelt sich – wie die Kristallstrukturanalyse zeigt – um den ungewöhnlichen Dreikernkomplex **205**, der vier Phosphaalkin-Einheiten enthält^[128].

Eine weitere Möglichkeit, Rhodiumkomplexe von 1,3-Diphosphacyclobutadien (siehe Abschnitt 3.7.4) aufzubauen, beginnt mit der Umsetzung von **3d** mit dimerem Bis(ethylen)rhodiumchlorid im Beisein von Trimethylphosphan. Aus dieser Reaktion konnte erstmals ein Diphospharhodacyclopentadien **206** isoliert und durch Kristallstrukturanalyse abgesichert werden^[180]. Bei Raumtemperatur isomerisiert es langsam zu **207**, in dem der Vierring aus zwei Phosphaalkinen vorgebildet ist^[180]. Reaktion von **207** mit Indenyllithium führt zum Cyclodimerkom-



plex **160**^[180], in dem der Vierring η^1,η^3 -koordiniert ist. Das Ergebnis rechtfertigt die Annahme, daß Diphosphametallacyclopentadiene im allgemeinen Zwischenstufen der Phosphaalkin-Cyclodimerisierung sind.

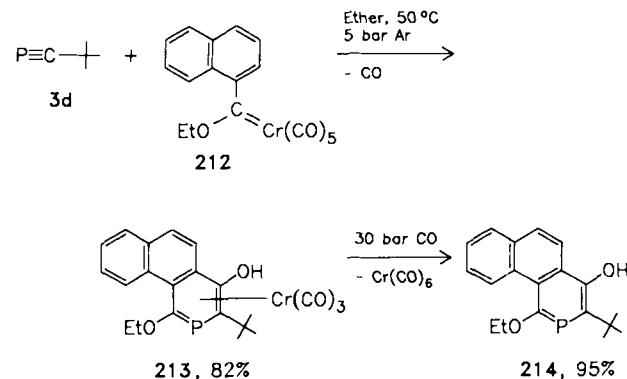
1-Phospha-3-metallacyclopentadiene vom Typ **209** und **211** mit Titan und Zirconium als Ringatom sind nach zwei Verfahren gut zugänglich geworden. Zum einen erhitzt man die Diphenylmetallocene **210** ($M = \text{Ti}, \text{Zr}$) mit **3d**, wobei die Indenderivate **209** in guten Ausbeuten entstehen^[181]. Man darf vermuten, daß der eigentlichen Umsetzung mit dem Phosphaalkin noch die Bildung der Dehydrobenzolkomplexe **208** vorausgeht.



Zum anderen geht man von den Komplexen **142a, b** aus, die „side-on“ koordiniertes **3d** enthalten, und setzt sie mit Alkinen um. Mit Acetylen selbst spielen sich die Verdrängung des Trimethylphosphantiganden und die Ring-

bildung (\rightarrow **211a, b**) schon bei 0°C ab, mit 2-Butin dagegen erst nach Erwärmen auf 60°C (\rightarrow **211c, d**)^[128].

Eine Reaktion zwischen zwei Molekülen **3d** und komplex gebundenem Kohlenmonoxid, das aus $[(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{CO})_2]$ stammt, gelang kürzlich; sie liefert ein Diphosphatricyclo[2.1.0.0^{2,5}]pentan (**170**, $\text{O}=\text{C}$ statt Cp_2Zr)^[182].



Ein weiteres Mal offenbart sich vergleichbares Verhalten von Alkinen und Phosphaalkinen in der Anellierung von Carbenliganden. Vom Carbenchromkomplex **212** und **3d** ausgehend kann man in hoher Ausbeute den funktionalisierten Phosphaphhenanthrenkomplex **213** isolieren^[183], aus dem sich mit CO das metallfreie Heteroaren **214** gewinnen läßt^[183].

Die hier zitierten eigenen Ergebnisse sind von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Stiftung Volkswagenwerk, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Lande Rheinland-Pfalz großzügig gefördert worden. Wir danken an dieser Stelle auch ganz besonders unseren Mitarbeitern, deren Arbeiten zuvor referiert wurden. Ihr Engagement hat nachdrücklich zur Entwicklung der Phosphaalkinchemie beigetragen.

Eingegangen am 25. Januar,
Addendum am 12. Oktober 1988 [A 696]

- [1] K. S. Pitzer, *J. Am. Chem. Soc.* **70** (1948) 2140; R. S. Mulliken, *ibid.* **72** (1950) 4493.
- [2] K. Dimroth, P. Hoffmann, *Angew. Chem.* **76** (1964) 433; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **3** (1964) 384.
- [3] G. Märkl, *Angew. Chem.* **78** (1966) 907; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **5** (1966) 846.
- [4] Zur historischen Entwicklung siehe auch a) R. Appel, F. Knoll, I. Ruppert, *Angew. Chem.* **93** (1981) 771; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 731; b) J. I. G. Cadogan, P. K. G. Hodgson, *Phosphorus Sulfur* **20** (1987) 3.
- [5] Übersichten: a) M. Regitz, G. Maas, *Top. Curr. Chem.* **97** (1981) 71; b) F. H. Westheimer, *Chem. Rev.* **81** (1981) 313.
- [6] Übersichten: a) M. Regitz in *Houben-Weyl: Methoden der Organischen Chemie, Bd. E1*, Thieme, Stuttgart 1982, S. 583; b) H. Germa, J. Navech, *Phosphorus Sulfur* **26** (1986) 327.
- [7] Übersichten: a) E. Niecke, O. J. Scherer, *Nachr. Chem. Tech.* **23** (1975) 395 (Iminophosphane); b) B. Weber, M. Regitz in *Houben-Weyl: Methoden der Organischen Chemie, Bd. E1*, Thieme, Stuttgart 1982, S. 27 (Methylenphosphane, siehe hierzu auch [4a]), S. 51 (Oxo- und Thioxophosphane), S. 56 (Iminophosphane); c) A. Cowley, *Polyhedron* **3** (1984) 389 (Diphosphene).
- [8] G. Becker, G. Gresser, W. Uhl, *Z. Naturforsch. B Anorg. Chem. Org. Chem.* **36** (1981) 16.
- [9] R. Appel, A. Westerhaus, *Tetrahedron Lett.* **22** (1981) 2159.
- [10] T. E. Gier, *J. Am. Chem. Soc.* **83** (1961) 1769.

- [11] M. T. Nguyen, M. A. McGinn, A. F. Hegarty, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 2185.
- [12] R. Appel, J. Peters, R. Schmitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 475 (1981) 18.
- [13] A. Baceiredo, G. Bertrand, G. Sicard, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 4781.
- [14] H. Keller, G. Maas, M. Regitz, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 1903.
- [15] Phosphonitrene reagieren entsprechend: G. Sicard, A. Baceiredo, G. Bertrand, J.-P. Majoral, *Angew. Chem.* 96 (1984) 450; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 459; J.-P. Majoral, G. Bertrand, A. Baceiredo, E. O. Mavarez, *Phosphorus Sulfur* 27 (1986) 75.
- [16] J. Svara, E. Fluck, H. Riffel, *Z. Naturforsch. B Anorg. Chem. Org. Chem.* 40 (1985) 1258.
- [17] A. Baceiredo, A. Igau, G. Bertrand, M. J. Menu, Y. Dartiguenave, J. J. Bonnet, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 7868.
- [18] Kurze Übersichten: a) [4a]; b) M. Regitz in *Houben-Weyl: Methoden der Organischen Chemie, Bd. E1*, Thieme, Stuttgart 1982, S. 28; c) G. Becker, W. Becker, O. Mundt, *Phosphorus Sulfur* 14 (1983) 267.
- [19] T. A. Cooper, H. W. Kroto, J. F. Nixon, O. Ohno, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1980, 333.
- [20] HCl-Eliminierung von Dichlor(methyl)phosphan erstmals erwähnt in: M. J. Hopkinson, H. W. Kroto, J.-F. Nixon, N. P. C. Simmons, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1976, 513.
- [21] B. Pellerin, J.-M. Denis, J. Perrocheau, R. Carrié, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 723.
- [22] E. P. O. Fuchs, M. Hermesdorf, W. Schnurr, W. Rösch, H. Heydt, M. Regitz, *J. Organomet. Chem.* 338 (1987) 329.
- [23] K. K. Lehmann, S. C. Ross, L. L. Lohr, *J. Chem. Phys.* 82 (1985) 4460.
- [24] E. Lelouch, J. L. Destombes, *Astron. Astrophys.* 152 (1985) 405.
- [25] J. A. Kaye, D. F. Strobel, *Icarus* 59 (1984) 314.
- [26] J. K. Tyler, *J. Chem. Phys.* 40 (1964) 1170.
- [27] D. C. Frost, S. T. Lee, C. A. McDowell, *Chem. Phys. Lett.* 23 (1973) 472.
- [28] J.-M. Garneau, A. Cabona, *J. Mol. Spectrosc.* 79 (1980) 502.
- [29] S.-N. Ghosh, R. Trambarulo, W. Gordy, *J. Chem. Phys.* 21 (1953) 308.
- [30] J. B. Robert, H. Marsmann, J. Obsar, J. R. van Wazer, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 3320.
- [31] J. C. T. R. Burckett-St. Laurent, M. A. King, H. W. Kroto, J. F. Nixon, R. J. Suffolk, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1983, 755.
- [32] M. J. Hopkinson, H. W. Kroto, J. F. Nixon, N. P. C. Simmons, *Chem. Phys. Lett.* 42 (1976) 460.
- [33] M. Hermesdorf, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern 1988; M. Hermesdorf, H. Heydt, M. Regitz, *Phosphorus Sulfur* 29 (1989), im Druck.
- [34] H. W. Kroto, J. F. Nixon, N. P. C. Simmons, *J. Mol. Spectrosc.* 77 (1979) 270 (Vergleich mit Me-C≡N).
- [35] N. P. C. Westwood, H. W. Kroto, J. F. Nixon, N. P. C. Simmons, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1979, 1405.
- [36] K. Ohno, Y. Yamamoto, H. Matsuura, H. Murata, *Chem. Lett.* 1984, 413.
- [37] K. Ohno, H. W. Kroto, J. F. Nixon, *J. Mol. Spectrosc.* 90 (1981) 507.
- [38] J. C. T. R. Burckett-St. Laurent, T. A. Cooper, H. W. Kroto, J. F. Nixon, O. Ohashi, K. Ohno, *J. Mol. Struct.* 79 (1982) 215.
- [39] H. W. Kroto, J. F. Nixon, N. P. C. Simmons, N. P. C. Westwood, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 446.
- [40] H. Eshtiagh-Hosseini, H. W. Kroto, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979, 653.
- [41] K. Ohno, H. Matsuura, H. W. Kroto, H. Murata, *Chem. Lett.* 1982, 981.
- [42] K. Ohno, H. Matsuura, D. McNaughton, H. W. Kroto, *J. Mol. Spectrosc.* 111 (1985) 415.
- [43] H. W. Kroto, J. F. Nixon, N. P. C. Simmons, *J. Mol. Spectrosc.* 82 (1980) 185.
- [44] H. W. Kroto, J. F. Nixon, K. Ohno, *J. Mol. Spectrosc.* 90 (1981) 512.
- [45] M. C. Durrant, H. W. Kroto, D. McNaughton, J. F. Nixon, *J. Mol. Spectrosc.* 109 (1985) 8.
- [46] T. A. Cooper, H. W. Kroto, J. F. Nixon, O. Ohashi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1980, 333.
- [47] G. Becker, W. Becker, R. Knebl, H. Schmidt, U. Weeber, M. Westerhausen, *Nova Acta Leopold. (neue Folge)* 59 (1985) 55.
- [48] W. Rösch, U. Vogelbacher, T. Allspach, M. Regitz, *J. Organomet. Chem.* 306 (1986) 39.
- [49] M. Regitz, W. Rösch, T. Allspach, U. Annen, K. Blatter, J. Fink, M. Hermesdorf, H. Heydt, U. Vogelbacher, O. Wagner, *Phosphorus Sulfur* 30 (1987) 479.
- [50] G. Becker, W. Hölderich, *Chem. Ber.* 108 (1975) 2484.
- [51] G. Fritz, W. Hölderich, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 422 (1976) 104; die Verbindung kristallisiert mit 2 mol Tetrahydrofuran.
- [52] G. Becker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 430 (1977) 66; R = tBu, $^{31}\text{P-NMR}$: $\delta = -107.0$.
- [53] T. Allspach, M. Regitz, G. Becker, W. Becker, *Synthesis* 1986, 31; R = 1-Ad, $^{31}\text{P-NMR}$: $\delta = 110.6$.
- [54] W. Rösch, U. Hees, M. Regitz, *Chem. Ber.* 120 (1987) 1645.
- [55] T. Allspach, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern 1986.
- [56] G. Märkl, H. Sejpka, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 5507.
- [57] G. Märkl, H. Sejpka, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 171.
- [58] R. Appel, G. Maier, H.-P. Reisenauer, A. Westerhaus, *Angew. Chem.* 93 (1981) 215; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 197.
- [59] A. R. Barron, A. H. Cowley, S. W. Hall, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 980.
- [60] H. Oberhammer, G. Becker, G. Gresser, *J. Mol. Struct.* 75 (1981) 283.
- [61] B. Solouki, H. Bock, R. Appel, A. Westerhaus, G. Becker, G. Uhl, *Chem. Ber.* 115 (1982) 3747.
- [62] M. Regitz, T. Allspach, *Chem. Ber.* 120 (1987) 1269.
- [63] J. C. T. R. Burckett-St. Laurent, H. W. Kroto, J. F. Nixon, K. Ohno, *J. Mol. Spectrosc.* 92 (1982) 158.
- [64] H. Schäfer, G. Fritz, W. Hölderich, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 428 (1977) 222.
- [65] Siehe [48], dort zitiert unter G. Becker, M. Westerhausen, unveröffentlicht.
- [66] O.-A. Neumüller: *Römpps Chemie-Lexikon*, 8. Aufl., Bd. 2, Franckh, Stuttgart 1981, S. 1097.
- [67] J. B. Robert, H. Marsmann, J. Absar, J. R. van Wazer, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 3320.
- [68] G. Becker, W. Becker, R. Knebl, H. Schmidt, M. Mildenbrand, M. Westerhausen, *Phosphorus Sulfur* 30 (1987) 349.
- [69] O. Wagner, M. Regitz, unveröffentlicht.
- [70] A. Schäfer, M. Weidenbruch, W. Saak, S. Pohl, *Angew. Chem.* 99 (1987) 806; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 776.
- [71] Zusammenfassung: A. Schmidpeter, K. Karaghiosoff, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 33 (1985) 793.
- [72] Siehe insbesondere auch S. Kerschel, B. Wrackmeyer, A. Willhalm, A. Schmidpeter, *J. Organomet. Chem.* 319 (1987) 49, sowie die vorhergehenden Arbeiten dieser Serie.
- [73] W. Rösch, M. Regitz, *Angew. Chem.* 96 (1984) 898; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 900.
- [74] Y. Y. C. Yeng Lam Ko, R. Carrié, A. Münch, G. Becker, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 1634.
- [75] U. Felcht, M. Regitz, *Angew. Chem.* 88 (1976) 377; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 378.
- [76] U. Felcht, M. Regitz, *Chem. Ber.* 109 (1976) 3675.
- [77] H. Keller, M. Regitz, *Tetrahedron Lett.* 29 (1988) 925.
- [78] M. Regitz, H. Heydt in A. Padwa (Hrsg.): *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry*, Vol. 1, Wiley, New York 1984, S. 393.
- [79] W. Rösch, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern 1986.
- [80] O. Wagner, *Diplomarbeit*, Universität Kaiserslautern 1986.
- [81] O. Wagner, G. Maas, M. Regitz, *Angew. Chem.* 99 (1987) 1328; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 1257.
- [82] Bei der Belichtung von 49b läßt sich das Diazoisomer als rotes Öl isolieren [IR (Film): $\tilde{\nu} = 2030 \text{ cm}^{-1}$ ($=\text{N}_2\text{I}$)] [81].
- [83] T. C. Klebach, R. Lourens, F. Bickelhaupt, C. H. Stam, A. van Herk, *J. Organomet. Chem.* 210 (1981) 211.
- [84] R. Appel, C. Casser, M. Immenkeppel, F. Knoch, *Angew. Chem.* 96 (1984) 905; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 895.
- [85] W. Rösch, T. Facklam, M. Regitz, *Tetrahedron* 43 (1987) 3247.
- [86] Übersicht: R. Huisgen, *Angew. Chem.* 92 (1980) 979; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 947.
- [87] W. Welter, A. Hartmann, M. Regitz, *Chem. Ber.* 111 (1978) 3068.
- [88] G. Mitchel, C. W. Rees, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1987, 413.
- [89] W. Rösch, M. Regitz, *Synthesis* 1987, 689.
- [90] J. E. Franz, L. L. Black, *Tetrahedron Lett.* 1970, 1381.
- [91] H. Gotthardt, *Chem. Ber.* 105 (1972) 188.
- [92] W. Rösch, H. Richter, M. Regitz, *Chem. Ber.* 120 (1987) 1809.
- [93] H. Heinicke, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 5699.
- [94] G. Märkl, G. Dorfmeister, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 4419.
- [95] K. Isseleib, R. Vollmer, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 3483.
- [96] Übersicht: G. Märkl in *Houben-Weyl: Methoden der Organischen Chemie, Bd. E1*, Thieme, Stuttgart 1982, S. 72.
- [97] H. Wingert, M. Regitz, *Chem. Ber.* 119 (1986) 244; G. Maier, J. Bauer, U. Huber-Patz, R. Jahn, D. Kallfaß, H. Rodewald, H. Irngartinger, *ibid.* 119 (1986) 1111; H. Wingert, M. Regitz, *Z. Naturforsch. B Anorg. Chem. Org. Chem.* 41 (1986) 1306; H. Wingert, G. Maas, M. Regitz, *Tetrahedron* 42 (1986) 5341.
- [98] J. Fink, W. Rösch, U.-J. Vogelbacher, M. Regitz, *Angew. Chem.* 98 (1986) 265; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 280.
- [99] G. F. Emerson, L. Watts, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* 87 (1965) 131; L. Watts, J. D. Fitzpatrick, R. Pettit, *ibid.* 87 (1965) 3253.
- [100] U.-J. Vogelbacher, M. Regitz, R. Myntott, *Angew. Chem.* 98 (1986) 835; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 842.
- [101] U.-J. Vogelbacher, M. Ledermann, T. Schach, G. Michels, U. Hees, M. Regitz, *Angew. Chem.* 100 (1988) 304; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 272.
- [102] U.-J. Vogelbacher, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern 1986.
- [103] K. Blatter, W. Rösch, U.-J. Vogelbacher, J. Fink, M. Regitz, *Angew. Chem.* 99 (1987) 67; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 85.
- [104] J. Schneider, *Diplomarbeit*, Universität Kaiserslautern 1987.
- [105] K. Blatter, *Diplomarbeit*, Universität Kaiserslautern 1987.
- [106] G. Maas, J. Fink, H. Wingert, K. Blatter, M. Regitz, *Chem. Ber.* 120 (1987) 819.

- [107] Siehe hierzu auch: M. Caira, R. H. Neilson, W. H. Watson, P. Wisian-Neilson, Ze-Min Xie, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 698.
- [108] Grundsätzlich kann durch Cycloeliminierung erzeugtes Phenyl(thioxo)phosphan abgefangen werden: R. Hussong, H. Heydt, M. Regitz, *Phosphorus Sulfur* 25 (1985) 201 (Addition von Alkoholen); Z. Naturforsch. B Anorg. Chem. Org. Chem. 41 (1986) 915 ([4+1]-Cycloaddition); R. Hussong, H. Heydt, G. Maas, M. Regitz, *Chem. Ber.* 120 (1987) 1263 (Ablangreaktion mit Hexacarbonylbis(cyclopentadienyl)dimolybdän).
- [109] W. Rösch, M. Regitz, Z. Naturforsch. B Anorg. Chem. Org. Chem. 41 (1986) 931.
- [110] U. Annen, *Diplomarbeit*, Universität Kaiserslautern 1986.
- [111] E. P. O. Fuchs, H. Heydt, M. Regitz, unveröffentlichte Versuche, Universität Kaiserslautern 1986.
- [112] R. Appel, M. Große-Bley, H. Souady, W. Steglich, *Phosphorus Sulfur* 30 (1987) 757.
- [113] U. Annen, M. Regitz, unveröffentlicht.
- [114] G. Märkl, F. Lieb, *Angew. Chem.* 80 (1968) 702; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 7 (1968) 733; A. J. Ashe, M. D. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 7596; G. Märkl, K. H. Heier, *Tetrahedron Lett.* 1974, 4369; G. Märkl, F. Lieb, C. Martin, *ibid.* 1971, 1249.
- [115] T. C. Klebach, L. A. M. Turkenburg, F. Bickelhaupt, *Tetrahedron Lett.* 1978, 1099.
- [116] U. Annen, M. Regitz, *Tetrahedron Lett.* 28 (1987) 5141.
- [117] E. P. O. Fuchs, W. Rösch, M. Regitz, *Angew. Chem.* 99 (1987) 1058; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 1011.
- [118] Zusammenfassung: M. Wollweber in *Houben-Weyl: Methoden der Organischen Chemie. Bd. V/1c*, Thieme, Stuttgart 1970, S. 1125.
- [119] U. Annen, M. Regitz, *Tetrahedron Lett.* 29 (1988) 1681.
- [120] F. Zürmühlen, W. Rösch, M. Regitz, Z. Naturforsch. B Anorg. Chem. Org. Chem. 40 (1985) 1077.
- [121] G. Märkl, J. Trötsch, *Angew. Chem.* 96 (1984) 899; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 901.
- [122] Y. Y. C. Yeng Lam Ko, R. Carrié, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 1640.
- [123] G. Märkl, G. Yu Jin, E. Silbereisen, *Angew. Chem.* 94 (1982) 383; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 370.
- [124] G. Märkl, E. Seidl, I. Trötsch, *Angew. Chem.* 95 (1983) 891; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 879.
- [125] J. C. T. R. Burckett-St. Laurent, P. B. Hitchcock, H. W. Kroto, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 1141.
- [126] S. I. Al-Reayes, P. B. Hitchcock, M. F. Meidine, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 1080.
- [127] S. I. Al-Reayes, S. I. Klein, H. W. Kroto, M. F. Meidine, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 930.
- [128] P. Binger, B. Biedenbach, unveröffentlichte Versuche, MPI für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr 1987; B. Biedenbach, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern 1988.
- [129] C. Krüger, K. Angermund, unveröffentlichte Versuche, MPI für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr 1987.
- [130] P. B. Hitchcock, M. J. Maah, J. F. Nixon, J. A. Zora, G. Heffery Leigh, M. Abu Bakar, *Angew. Chem.* 99 (1987) 497; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 474.
- [131] a) G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel (Hrsg.): *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon, Oxford 1982; b) Co: R. D. W. Kemmitt, D. R. Russell in [131a], Vol. 5, S. 239; c) Ni: W. P. Jolly in [131a], Vol. 6, S. 135; d) Mo: R. Davis, L. A. P. Kane-Maguire in [131a], Vol. 3, S. 1176.
- [132] J. C. T. R. Burckett-St. Laurent, P. B. Hitchcock, H. W. Kroto, M. F. Meidine, J. F. Nixon, *J. Organomet. Chem.* 238 (1982) C82.
- [133] R. Bartsch, J. F. Nixon, N. Sarjudeen, *J. Organomet. Chem.* 294 (1985) 267.
- [134] G. Becker, W. A. Herrmann, W. Kalcher, G. W. Kriechbaum, C. Pahl, C. T. Wagner, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* 95 (1983) 417; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 413; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 501.
- [135] P. B. Hitchcock, M. F. Meidine, J. F. Nixon, *J. Organomet. Chem.* 333 (1987) 337.
- [136] M. F. Meidine, C. J. Meir, S. Morton, J. F. Nixon, *J. Organomet. Chem.* 297 (1985) 255.
- [137] D. Seyerth, J. S. Merola, R. S. Henderson, *Organometallics* 1 (1982) 859.
- [138] P. B. Hitchcock, M. J. Maah, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 658.
- [139] Siehe die Übersicht: W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* 250 (1983) 319, zit. Lit.
- [140] R. S. Dickson: *Organometal Chemistry of Rhodium and Iridium*. Academic Press, New York 1983, S. 265ff.
- [141] S. I. Al-Reayes, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 928.
- [142] S. I. Al-Reayes, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, D. M. P. Mingos, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 365.
- [143] K. Jonas, *Angew. Chem.* 97 (1985) 292; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 295.
- [144] P. B. Hitchcock, M. J. Maah, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 737.
- [145] P. Binger, R. Milczarek, R. Mynott, M. Regitz, W. Rösch, *Angew. Chem.* 98 (1986) 645; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 644.
- [146] P. Binger, R. Milczarek, R. Mynott, Yi-Hung Tsai, E. Raabe, C. Krüger, M. Regitz, *Chem. Ber.* 121 (1988) 637.
- [147] P. B. Hitchcock, M. J. Maah, J. F. Nixon, C. Woodward, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 844.
- [148] Siehe [128]; ein drittes Produkt hat die Zusammensetzung $[Rh_3Ind_3P_4C_4(tBu)_4]$, ist aber strukturell noch nicht aufgeklärt.
- [149] Zusammenfassung: A. Efraty, *Chem. Rev.* 77 (1977) 691.
- [150] P. Binger, R. Schneider, M. Regitz, unveröffentlicht.
- [151] Zur entsprechenden Alkintrimerisierung siehe U. Zenneck, W. Frank, *Angew. Chem.* 98 (1986) 806; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 831.
- [152] M. Driess, D. Hu, H. Pritzlow, H. Schäufele, U. Zenneck, M. Regitz, W. Rösch, *J. Organomet. Chem.* 334 (1987) C35.
- [153] Weitere Ferrocene mit Per- oder Oligophosphacyclopentadienylresten siehe O. J. Scherer, T. Brück, *Angew. Chem.* 99 (1987) 59; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 59; R. Bartsch, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 1146.
- [154] P. Binger, R. Milczarek, R. Mynott, M. Regitz, *J. Organomet. Chem.* 323 (1987) C35.
- [155] B. Eaton, J. M. O'Connor, K. P. C. Vollhardt, *Organometallics* 5 (1986) 394.
- [156] P. Binger, B. Biedenbach, C. Krüger, M. Regitz, *Angew. Chem.* 99 (1987) 798; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 764.
- [157] S. Thanedar, M. F. Farona, *J. Organomet. Chem.* 235 (1982) 65; V. Skibbe, G. Erker, *ibid.* 241 (1983) 15; M. B. Sabade, M. F. Farona, *ibid.* 310 (1986) 311.
- [158] G. W. Parshall: *Homogeneous Catalysis*, Wiley, London 1980, S. 165. In diesem Zusammenhang sei auch auf die formale Cyclotrimerisierung von P_2 verwiesen: O. J. Scherer, H. Sitzmann, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* 97 (1985) 358; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 351.
- [159] A. R. Barron, A. H. Cowley, *Angew. Chem.* 99 (1987) 956; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 907.
- [160] R. Milczarek, W. Rüsseler, P. Binger, K. Jonas, K. Angermund, C. Krüger, M. Regitz, *Angew. Chem.* 99 (1987) 957; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 907.
- [161] K. Jonas, W. Rüsseler, C. Krüger, E. Raabe, *Angew. Chem.* 98 (1986) 902; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 908.
- [162] G. Uhl, E. Hey, G. Becker, F. Weller, K. Dehncke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 497 (1983) 213.
- [163] E. Hey, F. Weller, B. Simon, G. Becker, K. Dehncke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 501 (1983) 61.
- [164] Übersicht: M. Regitz, G. Maas: *Diazo Compounds – Properties and Synthesis*, Academic Press, Orlando 1986, S. 436ff.
- [165] T. Facklam, M. Regitz, unveröffentlicht.
- [166] A. M. Arif, A. R. Barron, A. H. Cowley, S. W. Hall, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 171. Dort wird auch die Kristallstrukturanalyse von $3q$ beschrieben: $P\equiv C = 1.516(13)$ Å.
- [167] A. H. Cowley, S. W. Hall, C. M. Nunn, J. M. Power, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 753.
- [168] P. J. Davidson, D. H. Harris, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1976, 2268; D. E. Goldberg, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, K. M. Thomas, T. Fjelberg, A. Haaland, B. E. R. Schilling, *ibid.* 1986, 2387; K. W. Zilm, G. A. Lawless, R. M. Merrill, J. M. Millar, G. G. Webb, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 7236.
- [169] A. H. Cowley, S. W. Hall, C. M. Nunn, J. M. Power, *Angew. Chem.* 100 (1988) 874; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 838.
- [170] O. Wagner, M. Ehle, M. Regitz, *Angew. Chem.* 101 (1989), im Druck; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989), im Druck.
- [171] Siehe hierzu die Verhältnisse am Triphenyl-1*H*-Phosphiren: A. Marinetti, F. Mathey, J. Fischer, A. Mitschler, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 45.
- [172] B. Burkhart, M. Regitz, unveröffentlicht.
- [173] A. H. Cowley, S. W. Hall, R. A. Jones, C. M. Nunn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 867.
- [174] G. Märkl, G. Dorfmeister, *Tetrahedron Lett.* 28 (1987) 1093.
- [175] S. Haber, U. Hees, M. Regitz, *Tetrahedron Lett.* 30 (1989), im Druck.
- [176] U. Hees, U.-J. Vogelbacher, G. Michels, M. Regitz, *Tetrahedron* 45 (1989), im Druck.
- [177] E. Fluck, G. Becker, B. Neumüller, R. Knebl, G. Heckmann, H. Riffel, *Angew. Chem.* 98 (1986) 1018; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 1002.
- [178] G. Märkl, S. Dietl, M. L. Ziegler, B. Nuber, *Angew. Chem.* 100 (1988) 720; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 709.
- [179] G. Märkl, S. Dietl, M. L. Ziegler, B. Nuber, *Angew. Chem.* 100 (1988) 426; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 389.
- [180] P. Binger, B. Biedenbach, R. Mynott, C. Krüger, P. Betz, M. Regitz, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1219; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1157.
- [181] P. Binger, B. Biedenbach, R. Mynott, M. Regitz, *Chem. Ber.* 121 (1988) 1455.
- [182] A. R. Baron, A. H. Cowley, S. W. Hall, C. M. Nunn, *Angew. Chem.* 100 (1988) 873; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 837.
- [183] K. H. Dötz, A. Tirilomis, K. Harms, M. Regitz, U. Annen, *Angew. Chem.* 100 (1988) 725; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 713.