

Von Manfred Regitz* und Paul Binger

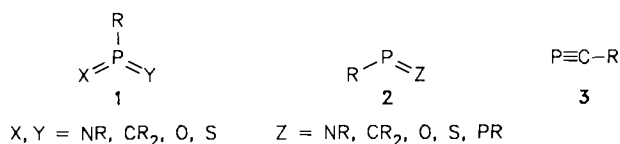
Professor Adolf Steinhöfer zum 80. Geburtstag gewidmet

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 Ligandensysteme 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

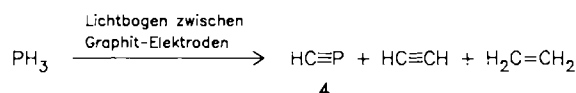
Wer geglaubt hat, daß sich die Chemie der Organophosphorverbindungen mit der Synthese klassischer Strukturtypen wie der Phosphorsäurederivate im weitesten Sinne oder der Phosphanoxide einem vorläufigen Ende nähert, ist eines Besseren belehrt worden. Die Barriere der bis in die sechziger Jahre weitgehend 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 Phosphabenzole (λ^3 -Phosphinine)^[3] hat den Weg in die heute umfassende Chemie der niederkoordinierten 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.

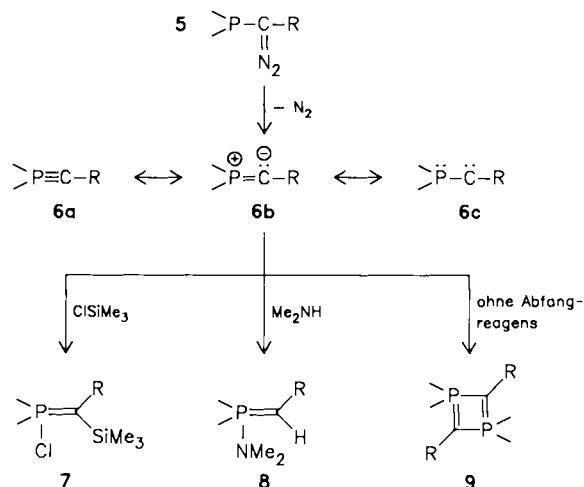


Anfang dieses Jahrzehnts schließlich gelang die Isolierung der ersten stabilen Phosphaalkine^[8,9] (Alkylidiphosphane) 3, die schnell als wertvolle Synthesebausteine

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 Phosphinocarbone 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 zuerkannt^[11]; sie erklärt auch am



besten die bisher bekannten Abfangreaktionen. Appel et al.^[12] haben eine Spezies gemäß 6 als Zwischenstufe der Umwandlung eines Methylenelephosphorans in ein Methylenphosphan postuliert.

[*] 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].

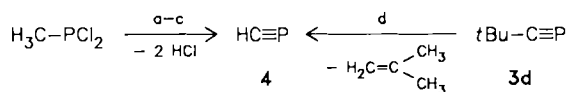
Die photolytische oder thermische N_2 -Eliminierung aus Phosphino-diazoalkanen **5**^[13, 14] ermöglicht die Erzeugung der kurzlebigen Intermediate, die dann durch 1,2-Addition etwa von Chlortrimethylsilan (\rightarrow **7**)^[13] und Dimethylamin (\rightarrow **8**)^[13] abgefangen werden können^[15]. Auch die Dimerisierung von **5** zu $1\lambda^5, 3\lambda^5$ -Diphosphetderivaten **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 \rightarrow 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 $HC\equiv P$ **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 Abfangreaktionen, 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 $Me-PCl_2$) und der Syntheseaufwand für **3d** bei weitem diesen Vorteil.



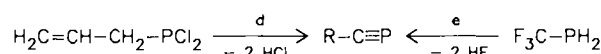
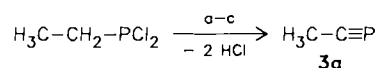
a) 1000°C/0.02 Torr, KOH bei $-78^\circ C$ [19]. b) 900°C/ 10^{-3} Torr, 1,3,5-Tricyclohexyl-(hexahydro)-s-triazin bei $20^\circ C$ [21]. c) 1100°C/ $4 \cdot 10^{-5}$ Torr, KOH/ K_2CO_3 bei $-78^\circ C$ [22]. d) 950°C/ $5 \cdot 10^{-4}$ mbar.

Phosphaacetylen **4** kann als farbloser Feststoff bei $\leq -124^\circ C$ 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 $-70^\circ C$ noch unverändert; beim Auftauen entsteht unter anderem weißer Phosphor^[22]. Unter vermindertem Druck ist **4** selbst bei

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

$HC\equiv N$ hat naturgemäß eine sehr viel kürzere Kohlenstoff-Heteroatom-Bindung (1.155 Å), aber mit $\mu = 2.957$ D ein sehr viel größeres Dipolmoment als $HC\equiv P$ ^[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 -Separation 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 abtrennt^[33]. Einige physikalische Daten von **3a** sind in Tabelle 1 zu finden.



3b, R = $H_2C=CH$

3c, R = F

a) 900°C/0.03 Torr, **3a** wird bei $-120^\circ C$ ausgefrieren [32]. b) 750°C/ 10^{-3} Torr, 1,3,5-Tricyclohexyl-(hexahydro)-s-triazin bei $20^\circ C$ [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].

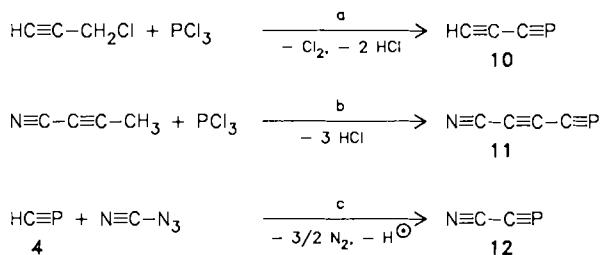
Die Kaliumhydroxid-initiierte Fluorwasserstoff-Abspaltung aus Trifluormethylphosphan (umgekehrte Orientierung der abzuspaltenden Gruppen) erfolgt im Gegensatz zu bisherigen Erfahrungen schon bei Raumtemperatur. 2,2-Difluor-1-phosphaethen kann als Zwischenstufe nachgewiesen werden, wandelt sich aber bei verlängerter Kontaktdauer 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 $HC\equiv P$ **4** und $Me-C\equiv P$ **3a**.

	$HC\equiv P$	Lit.	$Me-C\equiv P$	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_2Cl_2 , $-80^\circ C$, δ) 1H	2.90	[21, 22] [a]	2.20	[21] [c]
^{13}C	158.0	[21] [b]	170.8	[21] [d]
^{31}P	-32	[21, 22] [a]	-60	[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-butadiin **10** ($\mu = 0.745$ D)^[38,44]. Auf vergleichbare Art läßt sich das Heteropolyin **11** erzeugen ($\mu = 4.3\text{--}4.5$ 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** ($\mu = 3.44$ 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 Dieisennonacarbonyl 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.

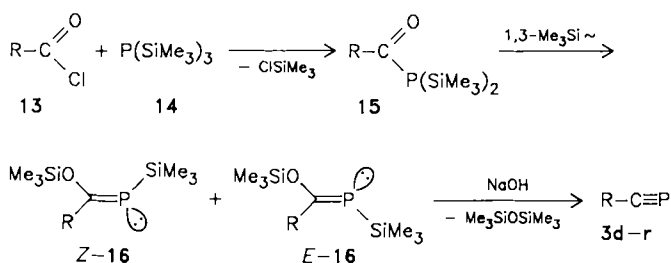
Phosphaalkine sind NMR-spektroskopisch durch ^{31}P - und ^{13}C -Resonanzen sowie $^1\text{J}_{\text{P,C}}$ -Kopplungen ausreichend charakterisiert (siehe Tabelle 2). Im Falle aromatischer Substituenten (**3q, r**) erfährt der Phosphor eine markante Tieffeldverschiebung. Die Gasphasenstruktur von **3d** ist eingehend durch Elektronenbeugung und Mikrowellenspektroskopie ($\text{P}\equiv\text{C} = 1.536(2)$ Å) untersucht worden^[60]; die Ionisationspotentiale (1. $\text{IP} = 9.7$ eV, 2. $\text{IP} = 11.45$ 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 Dimethylmalonsäuredichlorid 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-Diphoshabicyclo[2.1.0]pentan **19**^[62].

Chlor(trimethylsilyl)-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.

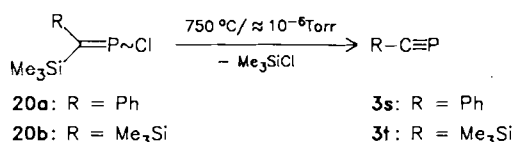
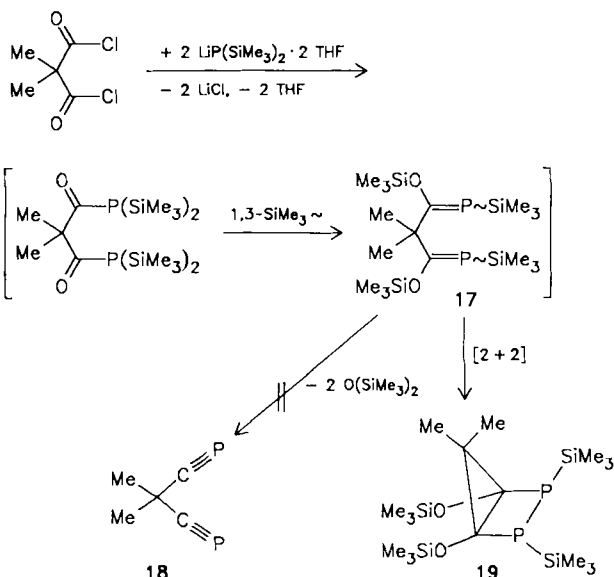


lagern sie sich im allgemeinen durch rasche 1,3-Trimethylsilylverschiebung zum Acylsauerstoff unter Bildung der

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.

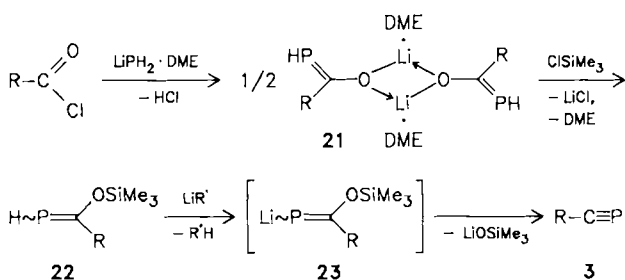
Phosphaalkin	Reaktionsbedingungen	Ausb. [%]	$\delta(^{31}P)$	$\delta(^{13}C)$ ($^1J(C,P)$)	Lit.
3d $tBu-C\equiv P$	DEG, NaOH, 20°C	76	-69.2	184.8 (38.5)	[8]
3e	— NaOH, 160°C — NaOH, 150-200°C	96 80	-62.0	183.8 (37.6)	[49, 54] [55]
3f	— NaOH, 150-200°C	83	-57.7	184.4 (37.5)	[55]
3g	— NaOH, 120-160°C	76	-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, — $nBu_4N^+F^-$ 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 $Me_2CH-C\equiv P$ [c]	— NaOH, 120-160°C	63	-64.3	183.4 (41.3)	[48]
3l $tBu-CH_2-C\equiv P$ [d]	— NaOH, 120-160°C	75	-51.4	173.7 (45.5)	[48]
3m	— NaOH, 160-200°C	41	-59.3	—	[55]
3n $Et_2CH-C\equiv P$ [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	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-Diphospha-1,3-butadiens.



3s, ³¹P-NMR (keine Angabe über Solvens): δ = -32; ¹³C-NMR (CD₂Cl₂): δ = 164.9 (¹J(P,C) = 48.3 Hz) [59]. 3t, ³¹P-NMR (keine Angabe über Solvens): δ = 96; ¹³C-NMR (keine Angabe über Solvens): δ = 201.4 (¹J(P,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. Lithiierung 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)phosphan **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 Phosphaacetylen

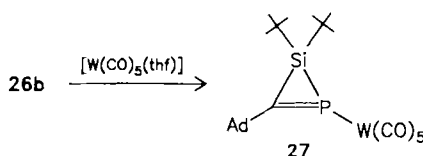
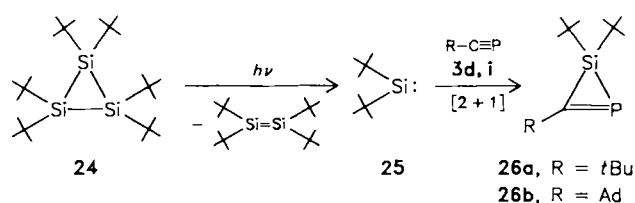
len **4**^[10]. Sie liefert Dichlor(methyl)phosphan und spiegelt die Elektronegativitäten nach *Pauling* von Kohlenstoff (2.5) und Phosphor (2.1)^[66] und auch die Ladungsverteilung im Phosphaacetylen wider^[67]. 1-Phospha-1-propin **3a** addiert HCl in gleicher Orientierung^[32]. Für 2-Phenyl-1-phosphaacetylen **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 Silandiyl (Silylen) **25** photochemisch aus dem Cyclotrisilan **24** in Gegenwart der Phosphaacetylene **3d** und **3i**, so lassen sich glatt die Phoshasilirene **26a** und **26b** isolieren^[70].



26a: ³¹P-NMR (C₆D₆): δ = 274.0; **26b**: ³¹P-NMR (C₆D₆): δ = 272.6; Ad = 1-Adamantyl.

Durch Einwirken von [W(CO)₅·(thf)] auf **26b** wird der Wolfram-Komplex **27** erhalten, dessen Kristallstrukturanalyse eine für Phosphaalkene typische PC-Bindungslänge von 1.686 Å ergibt^[70].

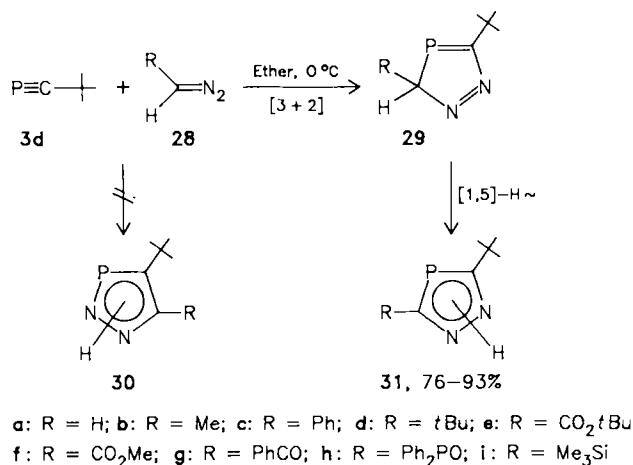
3.3. [3 + 2]-Cycloaddition

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 ungemain.

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

Eingehend untersucht ist das Cycloadditionsverhalten von Diazomethan **28a** sowie der alkyl-, aryl-, alkoxycarbonyl-, acyl-, phosphoryl- und silylsubstituierten Derivate **28b-i** gegenüber **3d**. Alle Reaktionen verlaufen regiospezifisch in dem Sinne, daß primär 3*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 harmonisieren 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].

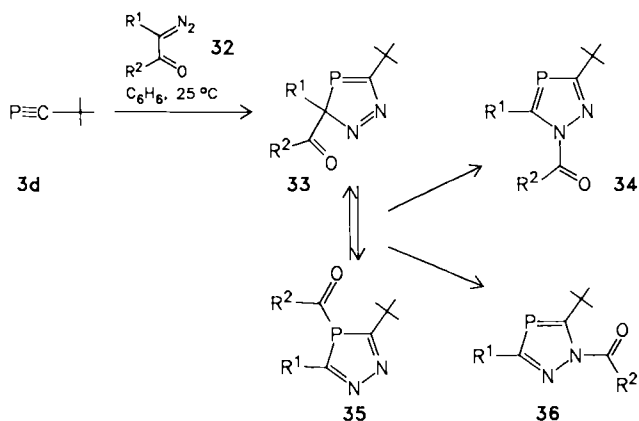


31: ³¹P-NMR (CDCl₃): δ = 67.6–110.8.

Die kinetisch stabilisierten Phosphaalkyne **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].

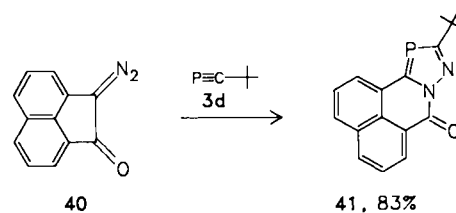
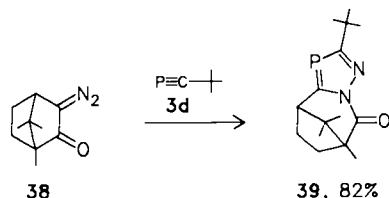
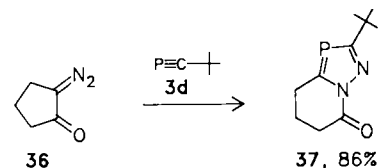
Durch ³¹P-NMR-spektroskopische Verfolgung der Reaktion **3d** + **32a-c** läßt sich zeigen, daß die isomeren 4*H*-1,2,4-Diazaphosphole **35a-c** (δ = 37.0–54.8) Intermediate der Acylwanderung an den Ringstickstoff (→ **34**, **36**) sind. Wegen der schnellen sigmatropen [1,5]-Verschiebung (zunächst zum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



a: R¹ = R² = Me; b: R¹ = Me, R² = Ph; c: R¹ = R² = Ph

Primäraddukte **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 Synthesprinzips erkennen^[54,73] (alle Reaktionen in Benzol bei 25 °C).

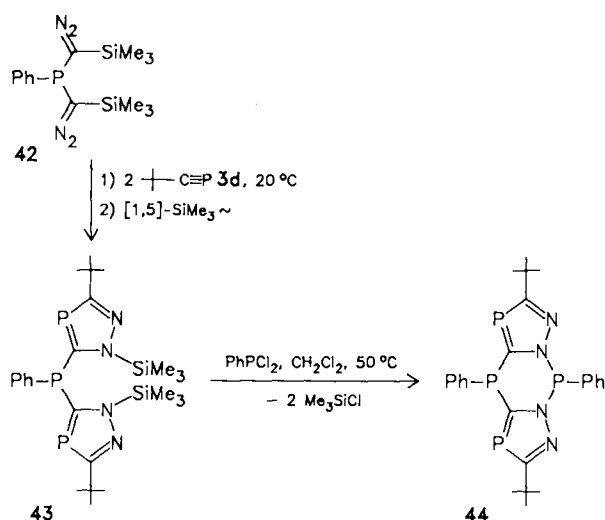


37: ³¹P-NMR (C₆D₆): δ = 95.9. **39**: ³¹P-NMR (CDCl₃): δ = 90.5. **41**: ³¹P-NMR (CDCl₃): δ = 98.2.

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

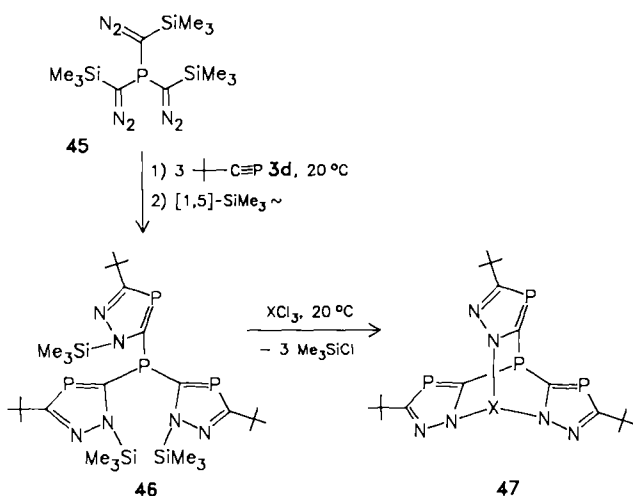
Cycloadditionsreaktionen von Bis[diazo(trimethylsilyl)methyl]phosphanen **42**^[77] sowie von Tris[diazo(trimethylsilyl)methyl]phosphan **45**^[77] mit dem Phosphaalkin **3d** sind der Ausgangspunkt einer vielversprechenden Synthese komplexer Moleküle mit zahlreichen Heteroatomen. So addiert sich **42** – 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, lediglich 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 CH₂Cl₂ macht die Heteroatom-substituierten Barrelene **47a–e** glatt zugänglich^[77].

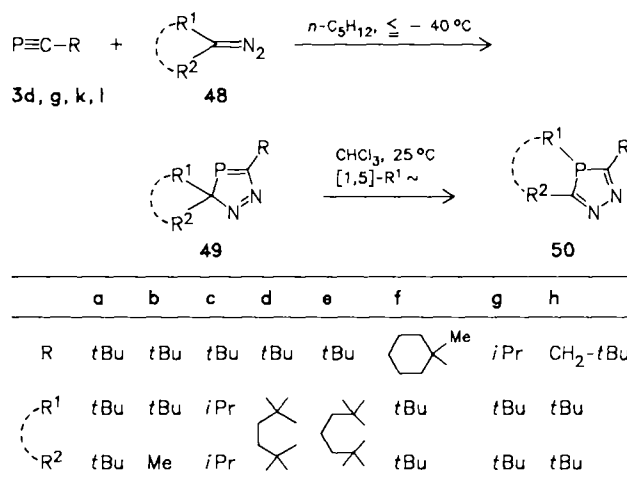


a: X = P; b: X = As; c: X = Sb; d: X = MeSi; e: X = MeGe

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

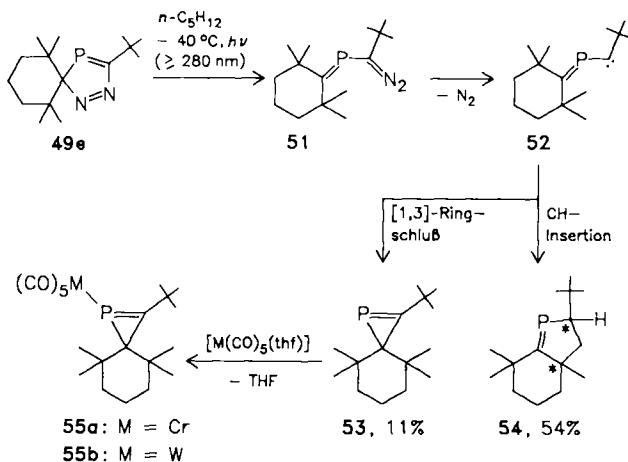
Zuvor wurde deutlich, daß die primär aus Diazoverbindungen und Phosphaalkinen gebildeten 3H-1,2,4-Diazaphosphole rasch unter sigmatroper H-, Acyl-, Phosphoryl- oder Silylverschiebung aromatisieren. Damit geht die Chance verloren, durch photochemische N₂-Eliminierung

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 3H-1,2,4-Diazaphosphole **49a–c** und **49e–h** [Ausbeuten 92–100%; ³¹P-NMR (C₆D₆): δ = 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 4H-1,2,4-Diazaphosphol **50d** umlagert^[80]. Die gleiche R¹-Verschiebung zu **50** gehen auch alle anderen Diazaphosphole **49** ein, wenn man sie bei 25 °C in Chloroform beläßt [Ausbeuten 82–100%; ³¹P-NMR (CDCl₃): δ = 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]. 4H-1,2,4-Diazaphosphole mit *tert*-Butylgruppe in 4-Position wie **50a**, **f**, **g**, **h** spalten die *tert*-Butylgruppe R¹ bei thermischer Belastung als Isobutylen ab und gehen in Heterocyclen des Typs **31** über^[79, 80].

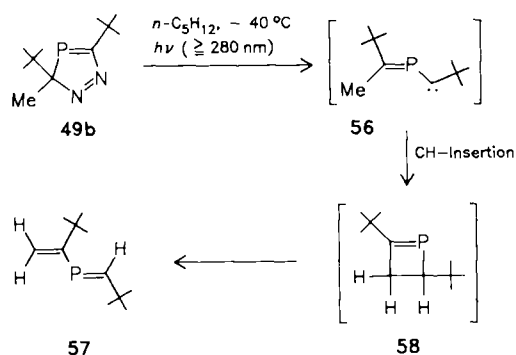
Will man also 3H-1,2,4-Diazaphosphole wie **49** in Phosphavinylcarbene umwandeln, so bestrahlt man z. B. **49e** bei –40 °C, wobei sich zunächst der Ring zum Diazoisomer **51** öffnet^[82] und schließlich unter N₂-Abspaltung das gesuchte Carben **52** entsteht. Reaktionsverzweigung auf dieser Stufe liefert unter CH-Insertion das Phosphacyclopenten **54** sowie durch 1,3-Ringschluß das 2H-Phosphiren



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

Um letzte Zweifel an der Konstitution von **53** auszu-schließen – die Phosphoresonanz liegt mit $\delta = 71.7$ (CDCl₃) 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 P=C-Bindung ist mit 1.634(4) Å kürzer als die im Wolframkomplex **27**^[70] oder in komplexgebundenen offenkettigen Phosphaalkenen^[83, 84].

Andere 3*H*-1,2,4-Diazaphosphole wie **49a**^[79] und **49f-h**^[80] liefern bei der Photolyse die **54** entsprechenden Phosphaalkene in hohen Ausbeuten [63–81%; ³¹P-NMR (CDCl₃): $\delta = 250$ –263].



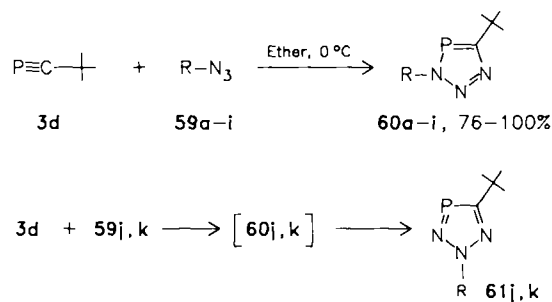
Die Belichtung von **49b** führt zu einem anderen Produktbild. Zwar entsteht noch ein Carben (\rightarrow **56**), doch findet dann die CH-Insertion an der Methyl- und nicht an der *tert*-Butylgruppe statt. Isolieren läßt sich aber erst das 2-Phospha-1,3-butadien **57**, das durch electrocyclische Ringöffnung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

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

3*H*-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 3*H*-1,2,3,4-Triazaphospholen **60a-i**^[85]; sie zeigen keine Neigung zur Substituentenverschiebung gemäß **60** \rightarrow **61**. Diese Umlagerung beobachtet man nur bei der Umsetzung von **3d** mit Trimethylsilylazid **59j** und Stickstoffwasserstoffsäure **59k**, die **61j** bzw. **61k** liefert^[85].

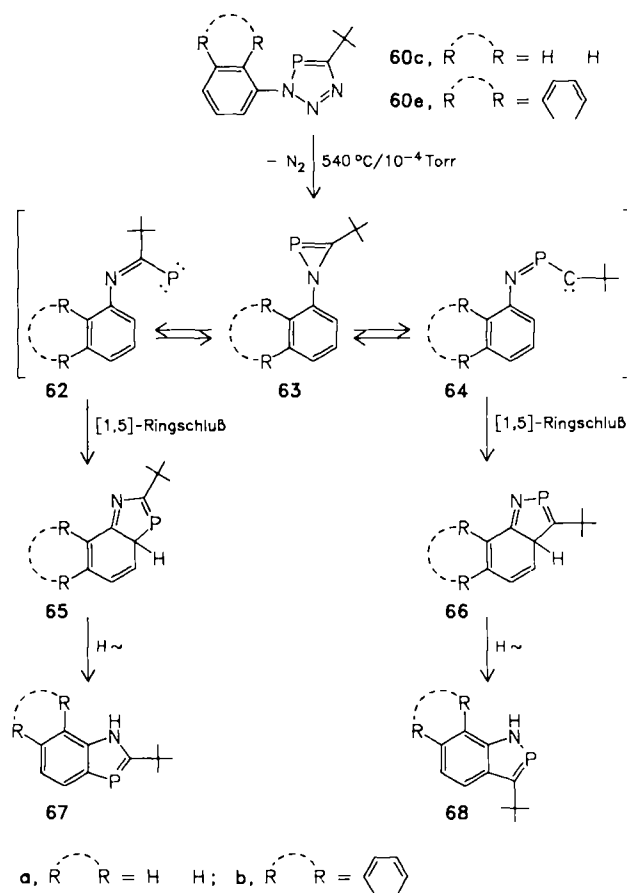
Azidadditionen sind nicht auf **3d** beschränkt: Methylazid-Addukte vom Typ **60** sind von der Stammverbindung **4**^[22] und den Phosphaalkinen **3e**, **f**^[55], **3g**, **h**^[48], **3i**^[53], **3k**, **1**^[48], **3m-p**^[55] sowie **3r**^[55] bekannt geworden.

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



α : 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: ³¹P-NMR (CDCl₃, **60d**, **e** C₆D₆): $\delta = 161.8$ –180.7.



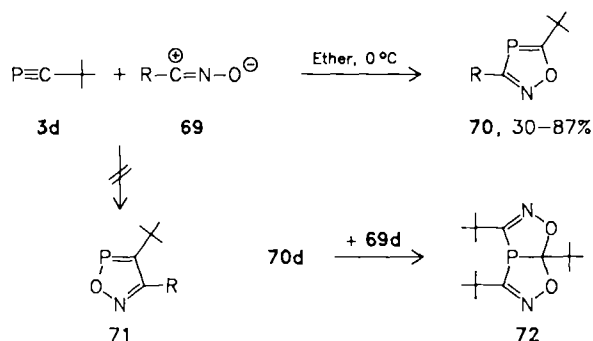
³¹P-NMR (CDCl₃): **67a**: $\delta = 66.3$; **67b**: $\delta = 74.4$; **68a**: $\delta = 210.3$; **68b**: $\delta = 180.1$.

Das Resultat kann als das Ergebnis konkurrierender Phosphandiyl-(Phosphiniden-) und Carbenreaktionen interpretiert werden, wobei die Reaktionsverzweigung von den Azaphosphiren ausgeht (**60** \rightarrow **63** \rightleftharpoons **62** bzw. **64**). [1,5]-Elektrocyclisierungen^[86] der Sextett-Intermediate (**62** \rightarrow **65**, **64** \rightarrow **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 **71** 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.



a: R = Ph;

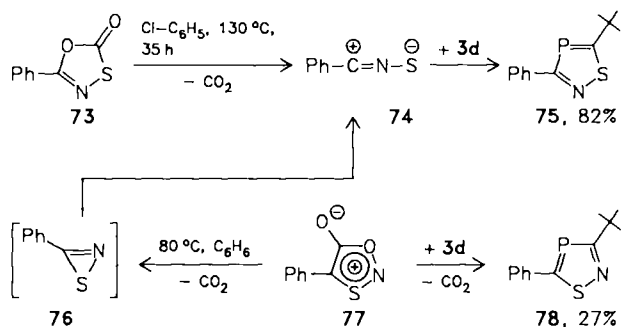
b: R = , c: R = , d: R = tBu

70a–c: ³¹P-NMR (CDCl₃, **70a** C₆D₆): δ = 66.8–81.9.

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 Abfangreaktion von HC≡P **4** mit **69a**^[22].

3.3.5. 1,2,4-Thiazaphosphole

Phenylnitrilsulfid **74** – durch thermische Cycloeliminiierung 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.

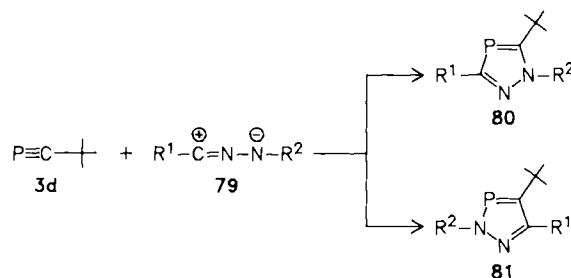


Überraschenderweise entsteht **75** auch, allerdings nur zu 3%, wenn man das mesoionische Oxathiazolylium-5-olat **77**^[91] in Benzol mit **3d** erhitzt. Hauptprodukt der mit CO₂-Abspaltung verbundenen Cycloaddition ist das isomere **78**^[92]. Die Bildung des ungewöhnlichen Thiazaphosphols

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.

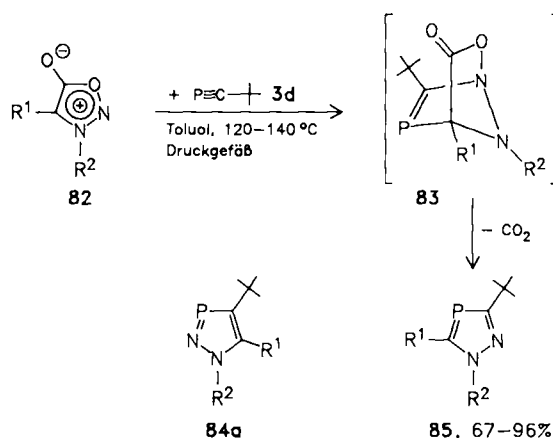
3.3.6. N-Substituierte 1,2,4- und 1,2,3-Diazaphosphole

Nitrilimin-Dipole wie **79a** und **79b** addieren sich nicht mehr regiospezifisch an **3d**: Das ³¹P-NMR-spektroskopisch ermittelte Produktverhältnis **80a**:**81a** sowie **80b**:**81b** beträgt in beiden Fällen 98:2, wobei die große Differenz der chemischen Verschiebungen [**80a**, **b**: ³¹P-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 ³¹P-NMR-Spektroskopie kein Regioisomer **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 Diazaphospholen, 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 (³¹P-NMR). Beim Versuch, die Isomere durch MPLC zu trennen, zersetzt sich **84a**^[92].

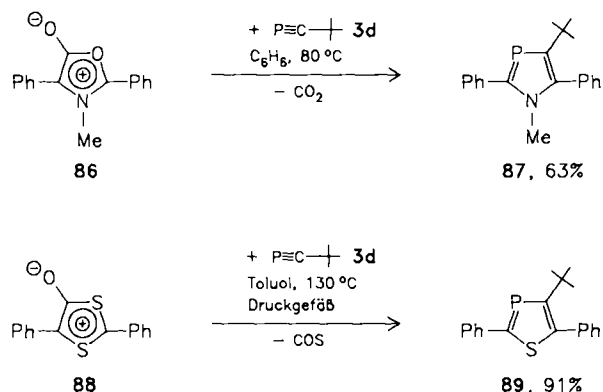


a: R¹ = H, R² = Me; b: R¹ = H, R² = Ph; c: R¹ = R² = Me; d: R¹ = Me, R² = Ph; e: R¹ = Ph, R² = Me

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 Phosphaacetylen **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 auftauenden Eisbad abspielen^[22].

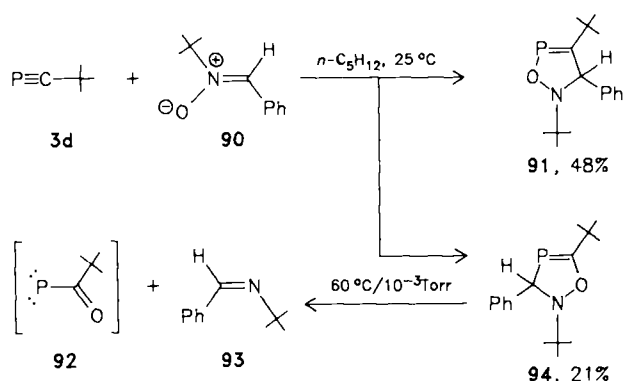


87: ³¹P-NMR (CDCl₃): δ = 96.6. **89**: ³¹P-NMR (CDCl₃): δ = 220.6.

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].



91: ³¹P-NMR (CDCl₃): δ = 260.1. **94**: ³¹P-NMR (CDCl₃): δ = 130.2.

Bei einem ersten Versuch, das Regioisomergemisch 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 offenkettige 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].

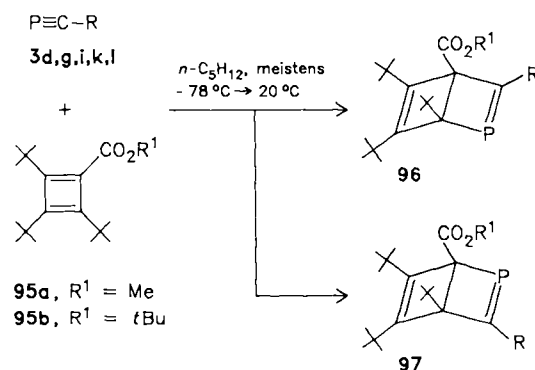


Tabelle 3. Regioisomere 2-Dewar-Phosphinine **96**, **97** aus Phosphaalkinen **3** und Cyclobutadienen **95**. ³¹P-NMR (C₆D₆).

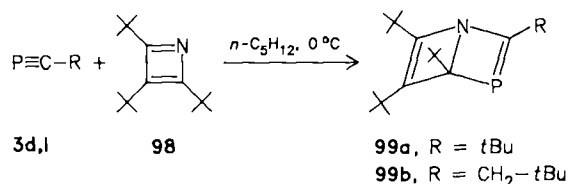
	R [a]	R ¹	96 : 97	δ(³¹ P)
3d + 95a → 96a	<i>t</i> Bu	Me	96 : 4	315
3g + 95a → 96b	C ₇ H ₁₃	Me	98 : 2	315
3i + 95a → 96c	Ad	Me	100 : 0	314
3k + 95a → 96d	<i>i</i> Pr	Me	97 : 3	312
3l + 95a → 96e	CH ₂ - <i>t</i> Bu	Me	93 : 7	314
3d + 95b → 96f	<i>t</i> Bu	<i>t</i> Bu	85 : 15	316
3g + 95b → 96g	C ₇ H ₁₃	<i>t</i> Bu	85 : 15	316
3i + 95b → 96h	Ad	<i>t</i> Bu	85 : 15	317

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

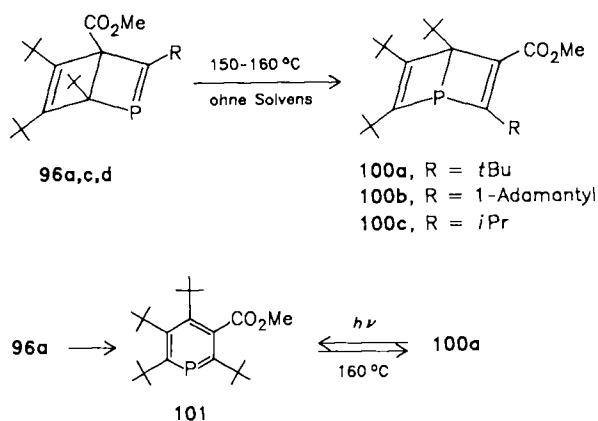
Die Reaktion ist also hauptsächlich kinetisch kontrolliert (→ **96**), was man auch daran erkennt, daß der Anteil an **97** beim Übergang von **95a** zu **95b** deutlich ansteigt^[98]. Für **96c** liegt eine Kristallstrukturanalyse vor [PC-Doppelbindungs-länge: 1.68(1) Å]^[98]. Bezeichnend für alle Phos-

phabicyclen 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 Tricarbonylisenkomplex 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-Phosphabicyclen **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. Bestrahlt man nämlich das 1-Dewar-Phosphinin **100a** ($\geq 280\text{ nm}$, CHCl_3 , 25°C), so entsteht das Heteroaren **101**, das – wie erwartet – beim Erwärmen auf 160°C zu **100a** rückisomerisiert^[103].



Diese auf den ersten Blick überraschende electrocyclische Reaktion hat sicher sterische Gründe: So ist **101** aufgrund der Häufung voluminöser Gruppen nicht mehr planar, sondern liegt in einer verdrehten 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 6 π -System, das man bisher kennt.

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

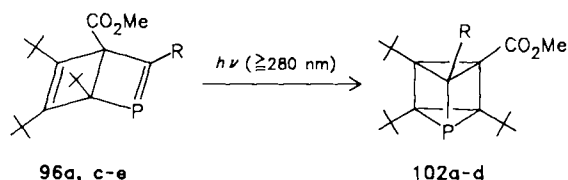


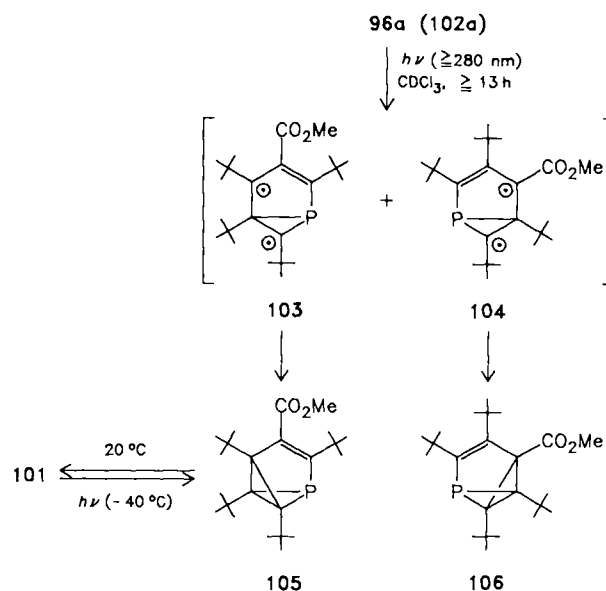
Tabelle 4. Phosphaprismane **102** aus 2-Dewar-Phosphininen **96**. ^{31}P -NMR (CDCl_3).

R [a]	t [b]	Ausb. [%]	$\delta(^{31}\text{P})$	Lit.
96a → 102a	<i>t</i> Bu	4 h	40	– 130.2 [103]
96c → 102b	Ad	30 min	59	– 133.0 [104]
96d → 102c	<i>i</i> Pr	45 min	63	– 128.4 [79]
96e → 102d	CH_2-tBu	45 min	70	– 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 Phosphaprisman **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].

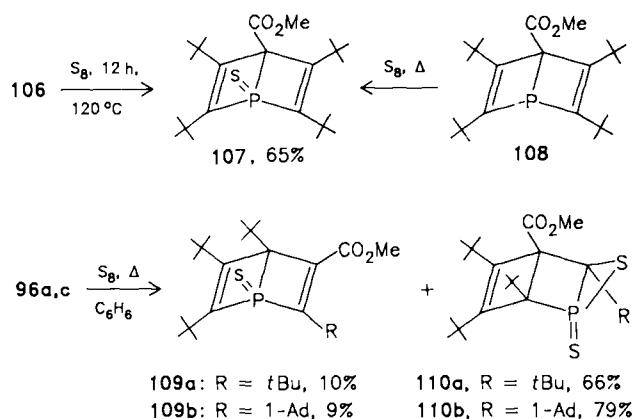


105: ^{31}P -NMR (CDCl_3): $\delta = -89.8$. **106:** ^{31}P -NMR (CDCl_3): $\delta = -83.3$.

Die Richtigkeit dieser Vorstellung ergibt sich teils aus der photochemischen Rückisomerisierung des Phosphabenzvals **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: ^{31}P -NMR (CDCl_3): $\delta = 39.3$.

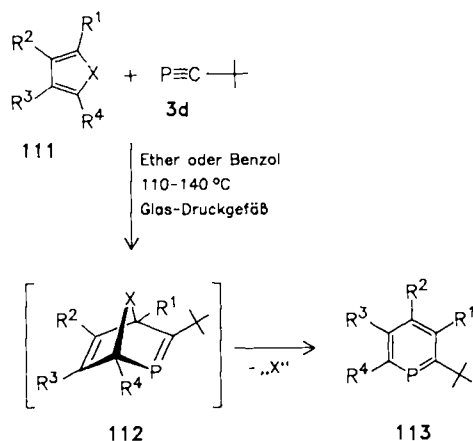
Komplexer bezüglich des Produktbildes verläuft die Oxidation der 2-Dewar-Phosphinine **96a** und **96c** mit Schwefel: Neben den 1-Dewar-Phosphininsulfiden **109a** und **109b** (Nebenprodukte) entstehen die Thiaphosphiransulfide **110a** und **110b** (Hauptprodukte), in denen zwei Schwefeläquivalente 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 electrocyclischen Ringschluß eingeht^[104].

3.4.2. Neue Phosphinine

Phosphinine mit $\lambda^3\sigma^2$ -Phosphor werden hauptsächlich aus Perylumsalzen 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 Cyclopentadienenonen (**111a, b**; CO-Abspaltung) und dem Phospholsulfid **111c** [$\text{Ph}-\text{P}(=\text{S})$ -Abspaltung]^[108] wurden α -Pyrone (**111d-f**; CO_2 -Abspaltung) eingesetzt,



	a	b	c	d	e	f
R ¹	Ph	Pr	H	H	Ph	H
R ²	Ph		Me	H	H	
R ³	Ph		Me	H	Ph	
R ⁴	Ph	Pr	H	H	H	Et
X						
Ausb. [%]	92	93	61	91	48	54
$\delta(^{31}\text{P})(\text{CDCl}_3)$	202	266	187	202	187	187

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.

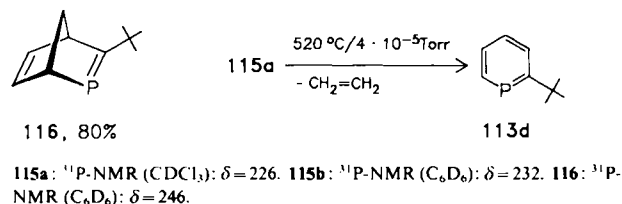
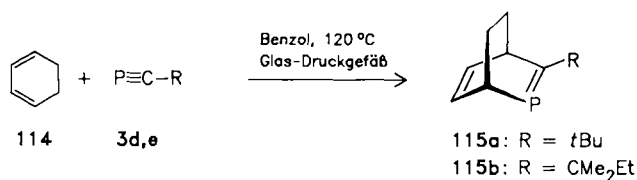
Das hochreaktive Phosphaacetylen **4** reagiert mit **111a** schon im auftauenden Kältebad zu 2,3,4,5-Tetraphenyl- λ^3 -phosphinin^[111]. Auch 1,3 λ^3 -Azaphosphinine sind auf dem Diels-Alder-Weg aus **3d** und **3i** sowie dem 2-Trifluormethyl-1,3-oxazin-6-on zugänglich^[112].

3.4.3. Polycyclische Phosphorverbindungen

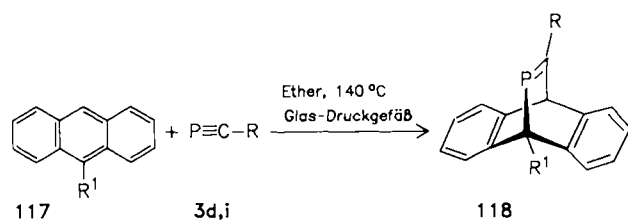
Bi-, Tri- und Tetracyclen mit dreibindigem, zweifach oder auch dreifach koordiniertem Phosphor sind ebenfalls durch Cycloaddition an Phosphaalkine zugänglich; die primär eingesetzten 1,3-Diene dürfen allerdings keine leicht abzusplattende „X“-Gruppe wie **111** enthalten.

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-Phosphabicyclen 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 Ethenabspaltung 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-buten 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].

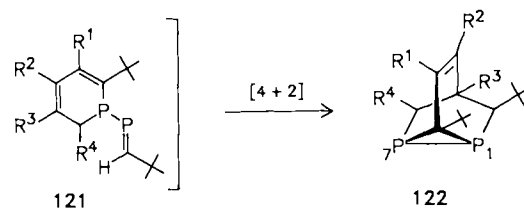
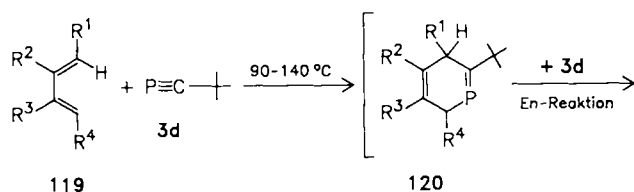


	R ¹	R	Ausb. [%]	$\delta(^{31}\text{P})$ (CDCl_3)
a	H	<i>t</i> Bu	91	230
b	H	1-Ad	65	234
c	Me	<i>t</i> Bu	87	246
d	Ph	<i>t</i> Bu	28	235

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].

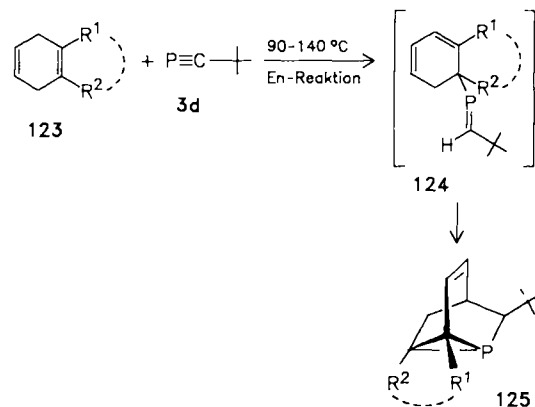
Mechanistisch läßt sich die Tricyclen-Bildung so verstehen, daß der einleitenden Diels-Alder-Reaktion **119** + **3d** → **120** die bisher bei Phosphaalkinen nicht beobachtete En-Reaktion **120** + **3d** → **121** (siehe auch Abschnitt 3.5) folgt und schließlich die intramolekulare [4+2]-Cycloaddition **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	H	90	–190	/ –195 [a]
b	H	H	Me	H	85	–166	/ –202 [a]
c	H	Me	Me	H	86	–166	/ –211 [b]
d	H	H	H	Me	66	–174	/ –176 [b]

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

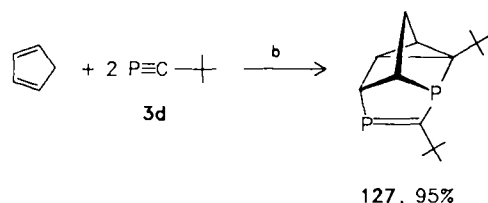
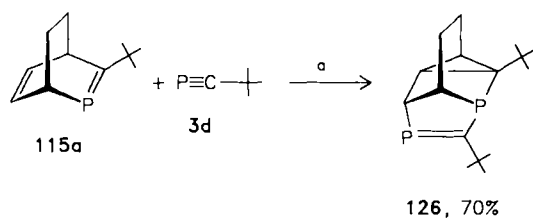
Hauptprodukten **122b** bzw. **122d** noch Nebenprodukte mit umgekehrter Reihenfolge der Substituenten R¹ bis R⁴. Bei der nachfolgenden En-Reaktion dagegen bildet sich immer eine PP-Bindung^[117].



	R ¹	R ²	Ausb. [%]	$\delta(^{31}\text{P})$ (CDCl_3)
a	H	H	90	–234
b	$\text{CH}_2=\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2$		33	–197
c	Me	Me	60	–192
d	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$		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 Phosphatricyclooctenen **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].

Tetracyclen (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 Tetracyclen.



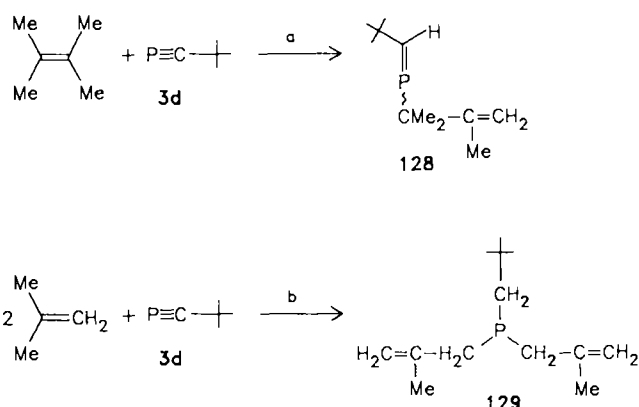
a) C_6H_6 , $140^\circ C/5$ bar. b) Ether, $180^\circ C/5$ bar. 126: ^{31}P -NMR (C_6D_6): $\delta = -16, 316$. 127: ^{31}P -NMR (C_6D_6): $\delta = 5, 322$.

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 Diphosphatetracyclododec **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 Eintopfreaktion, 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 gaben den eigentlichen Anlaß, diesen Reaktionstyp mit Phosphaalkinen auch unmittelbar zu realisieren.

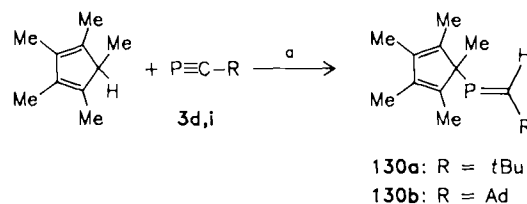
Die En-Reaktion mit 2,3-Dimethyl-2-buten und **3d** liefert das kinetisch stabilisierte Phosphaalken **128**^[117]. Isobuten addiert sich zunächst an **3d** und anschließend an das intermediär gebildete Phosphaalken; es entsteht das Phosphan **129**^[117].



a) C_6H_6 , $130^\circ C$, Druckgefäß. b) $120^\circ C$, 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

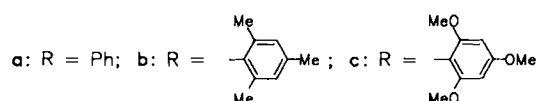
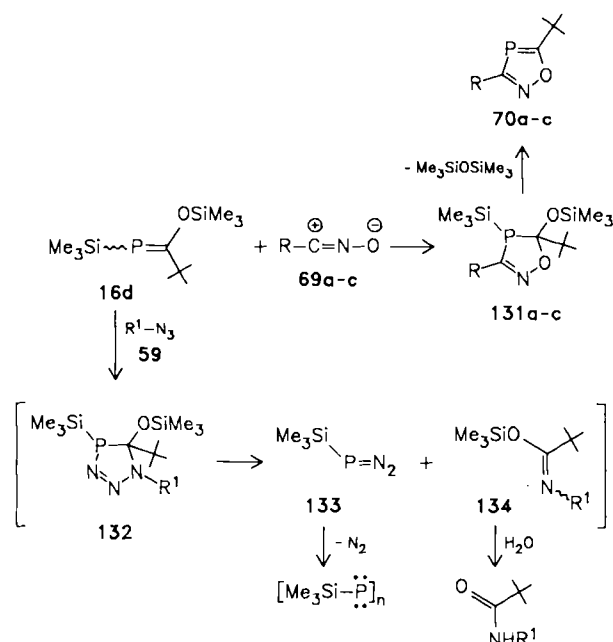


a) Ether, $80^\circ C/5$ bar.

verstanden werden kann, daß die Phosphaalken-Einheit einer schnellen entarteten sigmatropen [1,5]-Verschiebung unterliegt. Beim Abkühlen durchläuft man bei ca. $-40^\circ C$ den Koaleszenzpunkt; bei $-70^\circ C$ (CD_2Cl_2) erscheinen dann die drei Signale, wie man sie für nicht dynamisches **130a** ($\delta = 1.27, 1.77$ und 1.85 , Verhältnis 3:6:6) erwartet^[119].

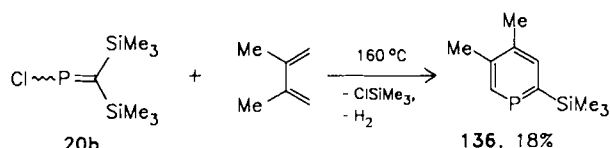
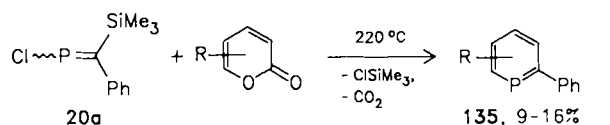
3.6. Syntheseäquivalente für Phosphaalkine

Als Syntheseäquivalente für Phosphaalkine bei Cycloaditionen eignen sich deren Phosphaalken-Vorläufer. So addieren sich die Nitriloxide **69a-c** in Ether oder Pentan bei $25^\circ C$ 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 Abschnitte 3.3.4). 1H-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].

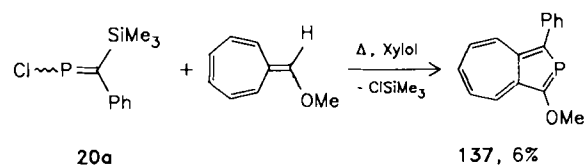


Grenzen der Anwendung werden dann offenbar, wenn die Dipolorientierung für Phosphaalken und Phosphaalkin nicht mehr übereinstimmt. So sind aus **16d** und Aziden **59** (bei -15 bis $+25^\circ\text{C}$ in Ether) keine 3*H*-1,2,3,4-Triaza-phosphole **60** erhältlich, da der Primärschritt bei umgekehrter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

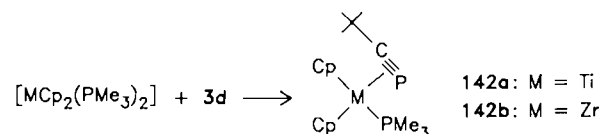
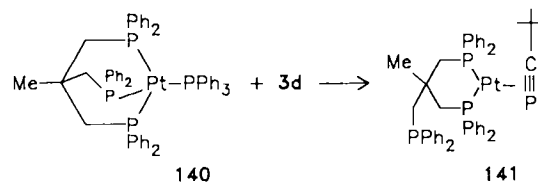
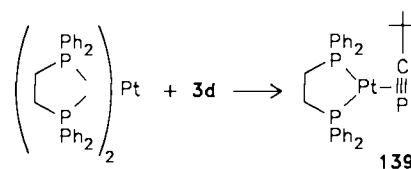
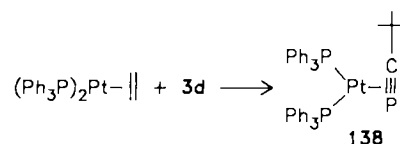
3.7. Metallkomplexe

Die zuvor besprochenen Reaktionen zeigen, daß Phosphaalkine den Acetylenen sehr viel näher stehen als den Nitrilen. Die photoelektronenspektroskopischen Eigenschaften der Phosphaalkine^[31, 61] gaben 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 Zirkonium 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. -zirkonium sind durch Austausch eines Phosphanliganden gegen **3d** die Komplexe **142a** und **142b** zugänglich^[128].

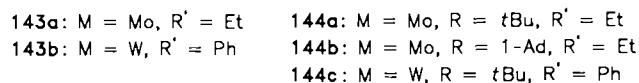
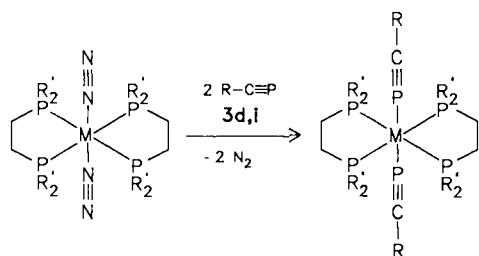


Die „side-on“-Koordination des Phosphaalkins in den Komplexen **138**^[125] und **142a**^[129] ist durch Kristallstrukturanalysen eindeutig belegt. Charakteristisch für beide Verbindungen ist die Aufweitung der PC-Bindung von 1.54 Å im nicht koordinierten **3d** auf 1.672 (**138**) bzw. 1.636 Å (**142a**)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

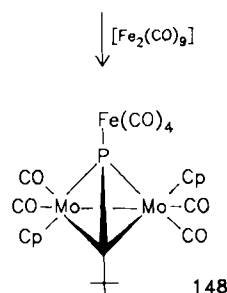
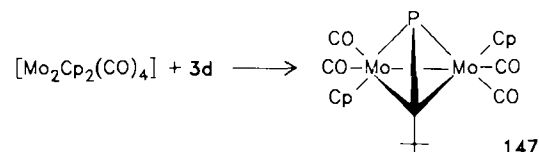
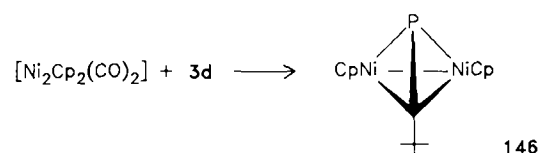
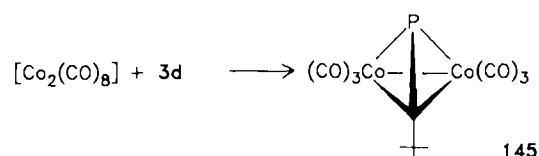
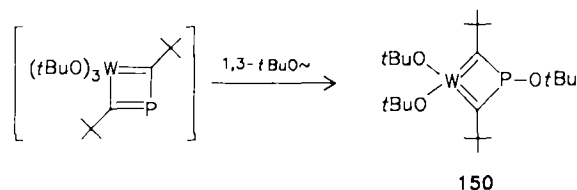
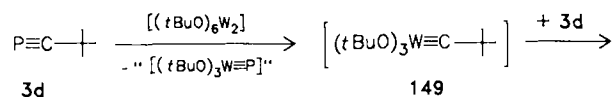
Einige zweikernige Carbonylmittelkomplexe, die mit Alkinen unter η^4 -Koordination zu tetraedrischen, dimetalischen Verbindungen reagieren^[131], verhalten sich analog gegenüber dem Phosphaalkin **3d**. So konnten die zweikernigen Komplexe **145**^[125, 132], **146**^[133] und **147**^[132, 134] erhalten werden, die alle ein Tetraeder-Gerüst haben.

Aus der Kristallstrukturanalyse von **147** geht hervor, daß die PC-Bindung nicht die typische Einfachbindungs-länge aufweist (≈ 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 Elektronenpaares zur Koordination eines Metallkomplexfragmentes befähigt. So erhält man aus dem Dimolybdänkomplex **147** und $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ die Verbindung **148**^[135], in der das Phosphaalkin letztlich 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^[137].

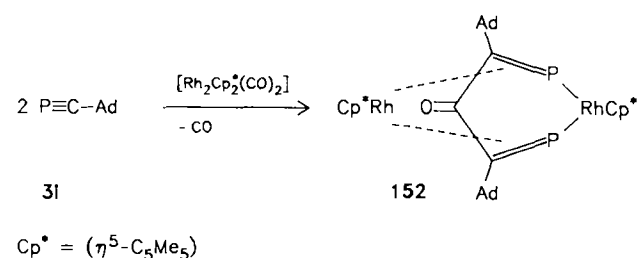
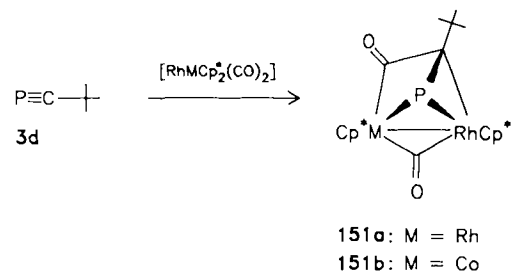
Anstelle eines Phosphaalkins als 4e-Donor zum Aufbau von Dicobaltkomplexen mit Tetraederstruktur können auch Synthesäquivalente herangezogen werden. So liefert die Reaktion von $[\text{Co}_2(\text{CO})_4]$ mit Dichlor(dichlormethyl)phosphanen ($\text{RCCl}_2\text{-PCl}_2$, R = Me, Ph, SiMe_3) unter Enthalogenierung Komplexe des Typs **145** (R statt *t*Bu) in bescheidenen Ausbeuten^[137].

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



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

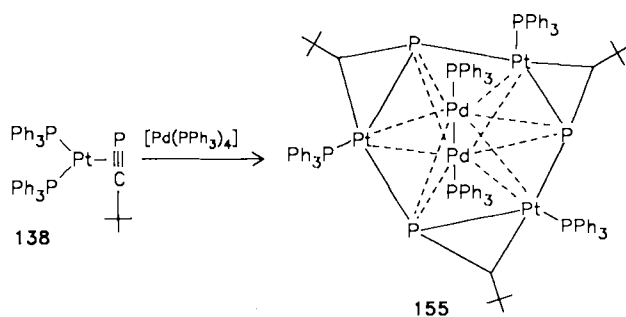
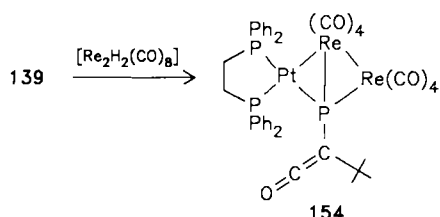
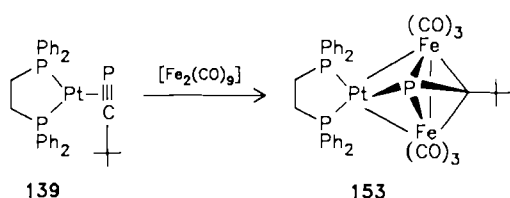
Bei der Umsetzung der CO-verbrückten Metallkomplexe $[\text{RhMCp}_2^*(\text{CO})_2]$, M = Rh, Co, mit dem Phosphaalkin **3d**



wird die durchaus denkbare Bildung von Komplexen mit Tetraedranstruktur 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 Parallele 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 strukturanalytischen 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 Phosphandiyliligand 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-

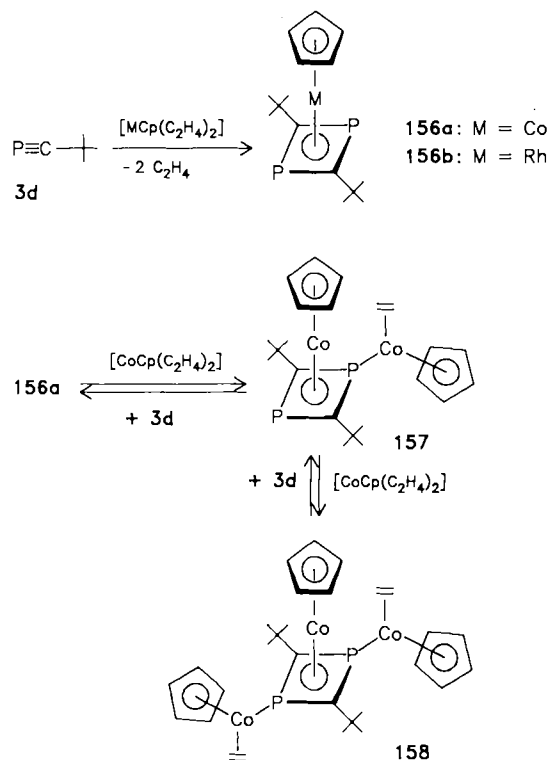
phenylphosphanliganden. Die drei Phosphaalkineinheiten verbrücken jeweils zwei Pt-Atome, wobei sie an eines η^2 -koordiniert bleiben, während das andere mit dem nichtbindenden Elektronenpaar des Phosphors eine σ -Bindung eingeht.

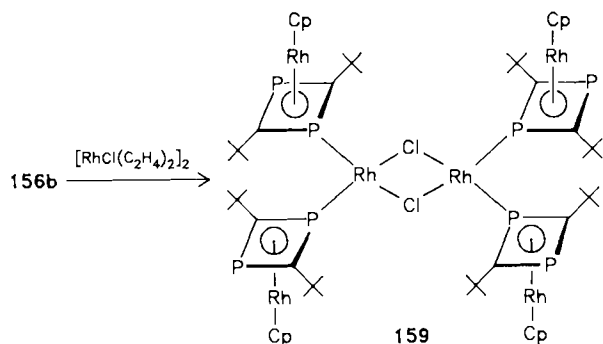
3.7.4. Cycloaddition in der Koordinationssphäre eines Metalls

In den vorhergehenden Abschnitten wurde gezeigt, daß Phosphaalkine als 2e-, 4e- und 6e-Liganden in Metallkomplexe eingebaut werden können. Ob sie sich auch in der Koordinationssphäre eines geeigneten Metalls cyclooligomerisieren 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].

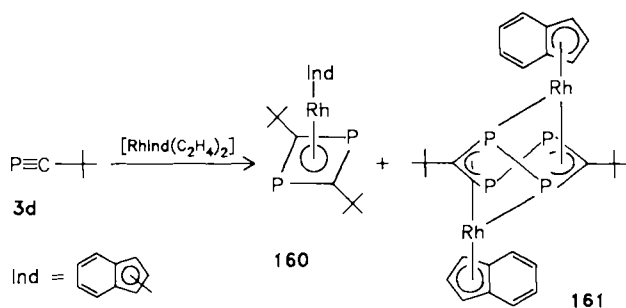




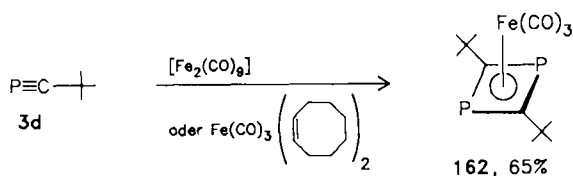
Cyclodimerisierungen mit Bis(ethen)pentamethylcyclopentadienyl-Komplexen von Cobalt, Rhodium und Iridium^[144] lassen keine Vorteile gegenüber der Reaktion $3d \rightarrow 156a$ erkennen.

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 $\text{MInd}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ -Liganden zu Komplexen vom Typ **157** und **158** binden^[146].

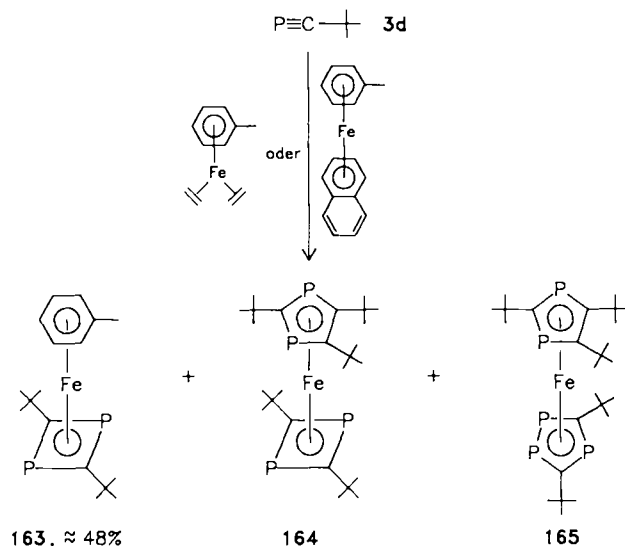


In der Cyclobutadienchemie spielen Tricarbonylisenkomplexe eine besondere Rolle, da sich hieraus die Antiarene auf mehreren Wegen freisetzen lassen^[149]. Zu einem entsprechenden Eisenkomplex **162** gelangt man durch Cyclodimerisierung von $3d$ mit Nonacarbonyldisen bei 100°C oder mit Tricarbonylbis(cycloocten)eisen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



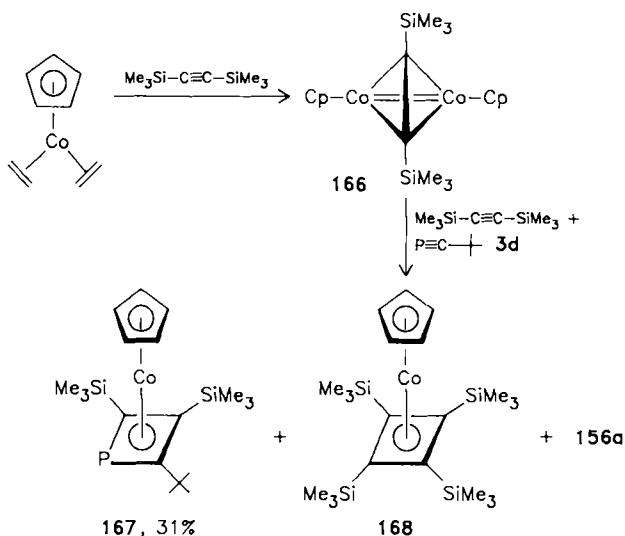
Etwas komplexer spielt sich dagegen die Umsetzung von $3d$ mit Bis(ethen)(toluol)eisen und Naphthalin(toluol)eisen^[151] ab. In beiden Fällen entsteht als Hauptprodukt der 1,3-Diphosphacyclobutadieneisen-Komplex **163**; daneben

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].

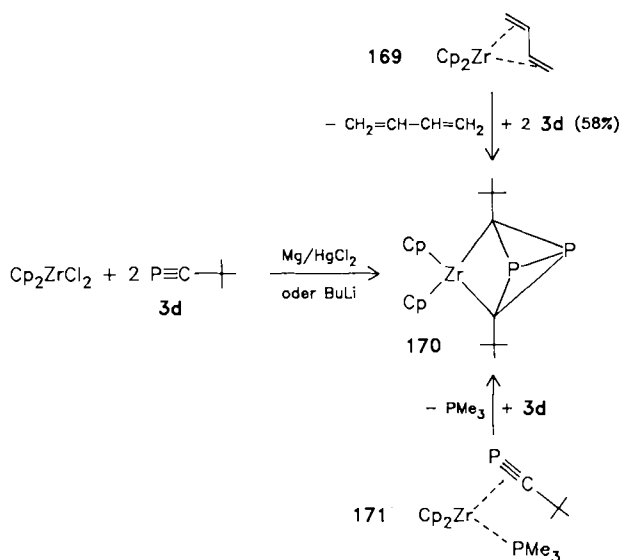
Erfolgreich ist dagegen das Codimerisierungsexperiment mit $[\text{CoCp}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$, $3d$ und dem sterisch anspruchsvollen Bis(trimethylsilyl)acetylen (das offenbar nicht mehr trimerisieren kann). Neben dem gesuchten Phosphacyclobutadienkomplex **167** entstehen noch die „reinen“ Dimerkomplexe **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 $M^+ - P_2$ und $M^+ - tBu-C\equiv C-tBu$ ^[146] auf. Ob die Komplexe **156a** und **160** (Co statt Rh) vor der Fragmentierung zu tetraedranartigen oder mit **170** vergleichbaren Komplexen isomerisieren, sei dahingestellt.

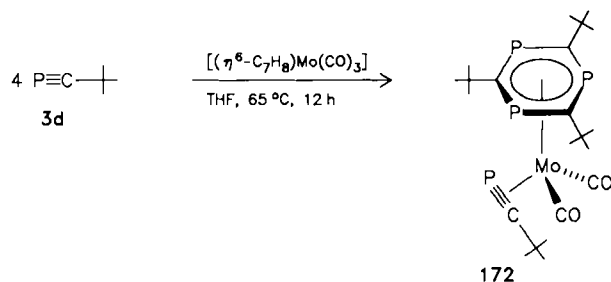
Einem völlig neuen Typ der Dimerisierung von Phosphaalkinen begegnet man bei der Umsetzung von [ZrCp₂Cl₂] mit **3d** in Anwesenheit von Magnesium oder Butyllithium. Diese Reaktion geht vermutlich von dem koordinativ ungesättigten Zirconocen Cp₂Zr aus und liefert den 1,3-Diphoshabicyclo[1.1.0]butan-2,4-diyl-Komplex **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 Cp₂Zr-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: Alkin Komplexe liefern keine Bicyclodimerkomplexe, sondern Metallacyclopentadiene^[157].

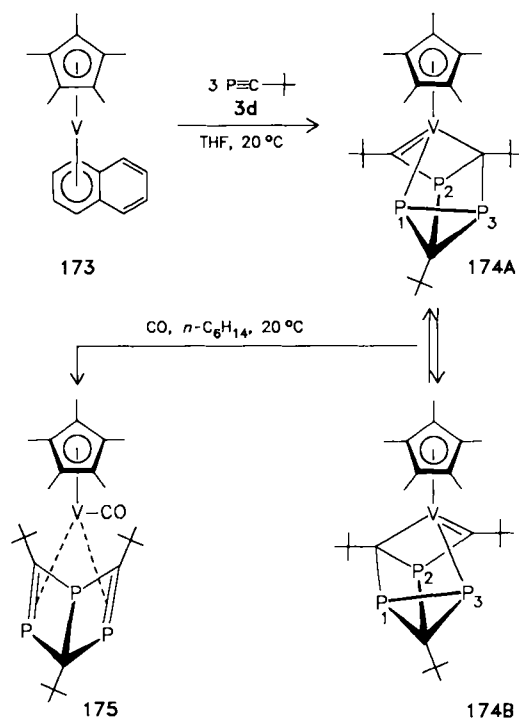
Cyclotrimerkomplexe: Von Alkinen weiß man, daß sie an Übergangsmetallzentren bevorzugt zu Benzolderivaten trimerisieren^[158]. Die von wenigen Ausnahmen abgesehen frappierende Ähnlichkeit von Alkinen und Phosphaalkinen auch im komplexchemischen Verhalten läßt die Trimerisierung der Heteroanaloga zu 1,3,5-Triphospha-benzolen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

wie man vordergründig erwartet, an klassischen Katalysatoren mit Co^I-, Ni⁰-, Ni^{II}- oder Pd⁰-Verbindungen, sondern mit Derivaten von Metallen der Vanadium- und Chromgruppe.



Erhitzt man Tricarbonyl(η⁶-cycloheptatrienyl)molybdän mit **3d** in Tetrahydrofuran, so entsteht der Heteroarenenkomplex **172**^[159]. Die Konstitutionszuordnung stützt sich vor allem auf hochauflösende Massenspektrometrie und ³¹P-NMR-Spektroskopie ($\delta = +25.2$, -228.2 , Verhältnis 3 : 1).

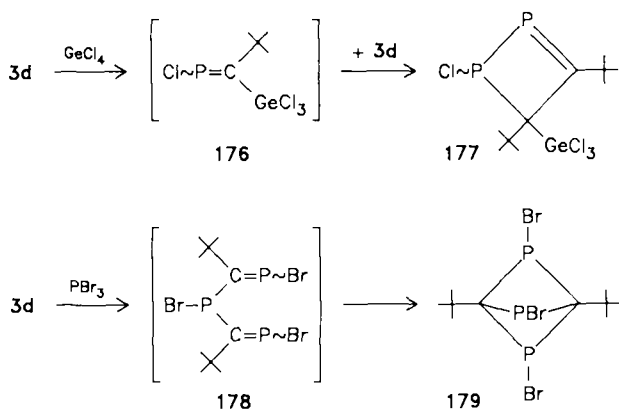
Gleichzeitig gelang die Cyclotrimerisierung von **3d** in der Koordinationssphäre von Vanadium^[160]. Primärprodukt der Umsetzung mit dem Arenkomplex **173**^[161] bei Raumtemperatur ist der 14e-Trimerkomplex **174**, der durch Kristallstrukturanalyse abgesichert ist^[160]. Da man aber in Lösung im ³¹P-NMR-Spektrum 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 **174A** \rightleftharpoons **174B** stattfinden.



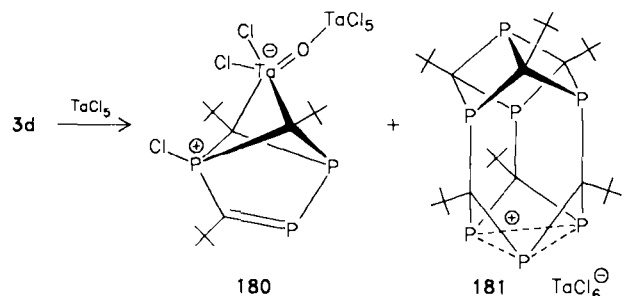
Kohlenmonoxid wird von **174** unter Umlagerung im Trimergerüst an Vanadium gebunden. Im hierbei gebildeten neuen Produkt **175** ist erstmals ein Dewar-1,3,5-Triphospha-benzol an einem Metall fixiert (Kristallstrukturanalyse)^[160].

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 electrocyclische Ringöffnung zum Vinyl-diphosphen 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 erhaltene, zwitterionische Chlorphosphonio-oxotantalat **180**^[47, 68]. Das Nebenprodukt, die gleichfalls durch Kristallstrukturanalyse abgesicherte Verbindung **181**, enthält sechs Phosphaalkeneinheiten und ein zusätzliches Phosphoratom und hat Triphosphatrishomocyclopropenyl-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 Acceptorsubstituenten, die bisher vernachlässigt wurde, wird mechanistische Rückschlüsse auf die Reaktivität ermöglichen. Das Ligandenverhalten der Phosphaalkine schließlich ist ebensowenig voll erforscht wie deren Cyclooligomerisierung, die noch überraschende Resultate verspricht. Die eingangs erwähnten $\lambda^5\sigma^3$ -Phosphaalkine **6** sind ein noch weitgehend unbeschriebenes Blatt. Man muß kein Prophet sein, um Überraschungen gerade aus dieser Ecke vorherzusagen.

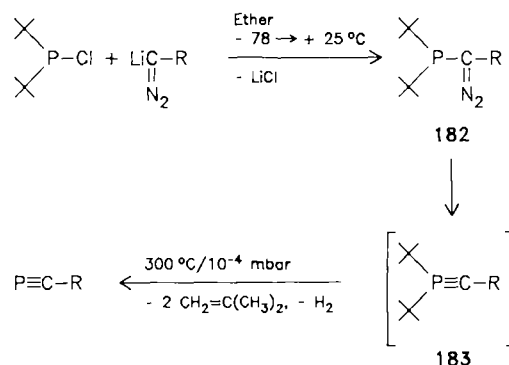
5. Addendum

Die Dynamik der Entwicklung der Phosphaalkinchemie spiegelt sich auch im Erscheinen wichtiger Publikationen zwischen Einreichung dieses Fortschrittsberichts und Fertigstellung der Korrekturfahren 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-

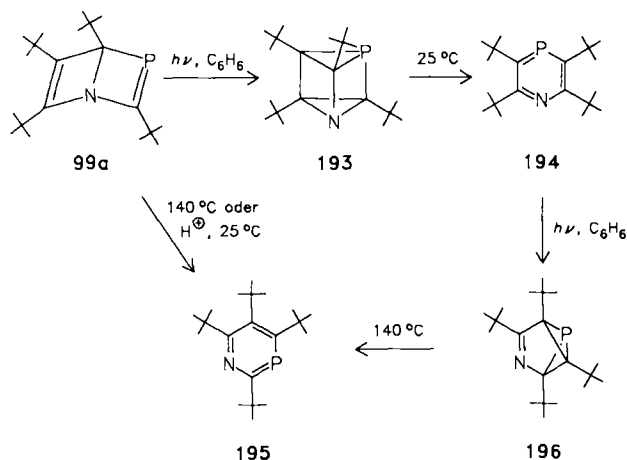


3d: R = *t*Bu, 55%

3t: R = SiMe₃, 30%

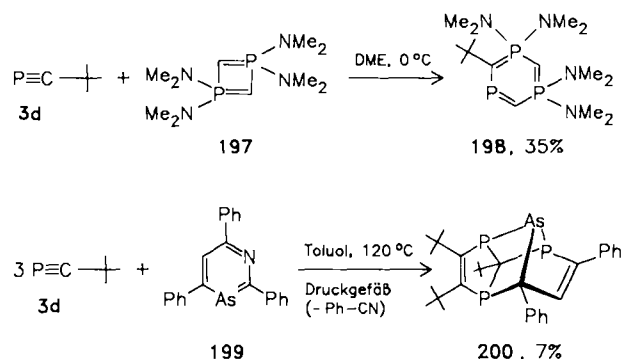
5.4. [4 + 2]-Cycloaddition

1,3-Azaphosphinine sind aus 1,3-Oxazinylium („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 Azaphosphaprisman **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].

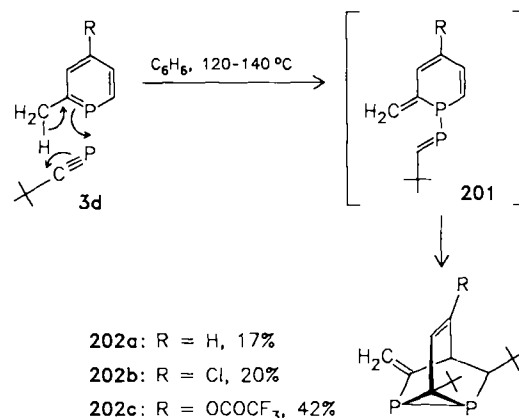
Das 1,3,5-Triphosphabenzol **198** mit zwei $\lambda^5\sigma^4$ -Phosphoratomen und einem $\lambda^3\sigma^2$ -Phosphoratom entsteht unmittelbar aus **3d** und dem $1\lambda^5,3\lambda^5$ -Diphosphet **197**^[177]; ein sicher einleitend gebildetes Dewar-Isomer ist nicht nachweisbar.



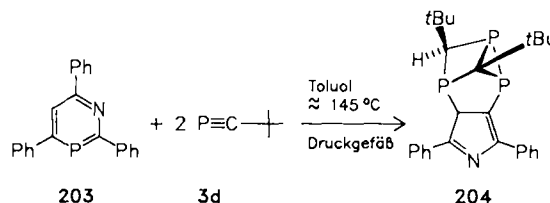
Auch die Bildung des Triphosphaarsatetracyclodecadiens **200** bei der Umsetzung des 1,3-Azarsinins **199** mit **3d** im Molverhältnis 1:3 beginnt mit einer [4 + 2]-Cycloaddition an die 1,4-Positionen des Heteroarens, der dann die Cycloelimination von Benzonitril folgt^[178]. Von dem so erhaltenen 1,3-Phosphaarsinin 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-Methylphosphinine 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].



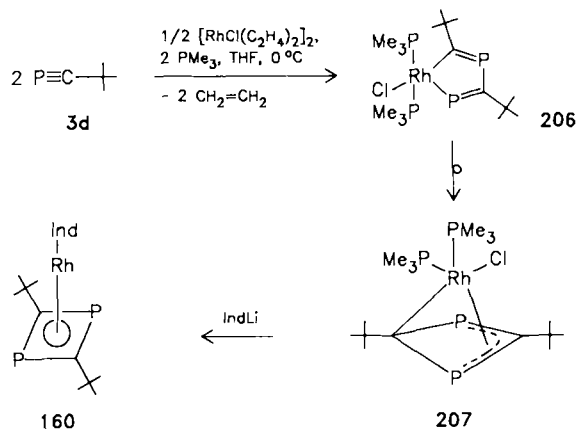
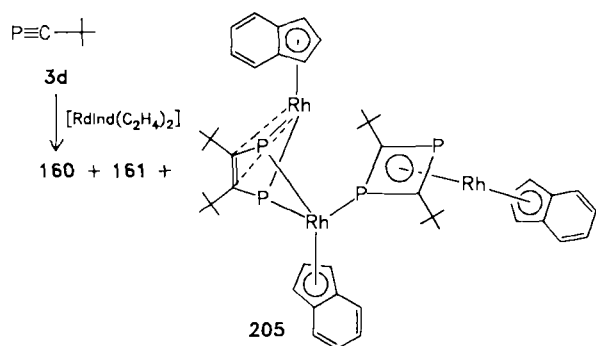
Abschließend sei noch auf die Bildung des Azatriphosphatetracyclodecadiens **204** aus dem 1,3-Azaphosphinin **203** und **3d** im Molverhältnis 1:2 verwiesen^[179]. Entscheidend für den Aufbau der Diphosphiraneinheit ist erneut eine En-Reaktion, durch die das zweite Äquivalent **3d** eingebaut wird^[179].



5.6. Metallkomplexe

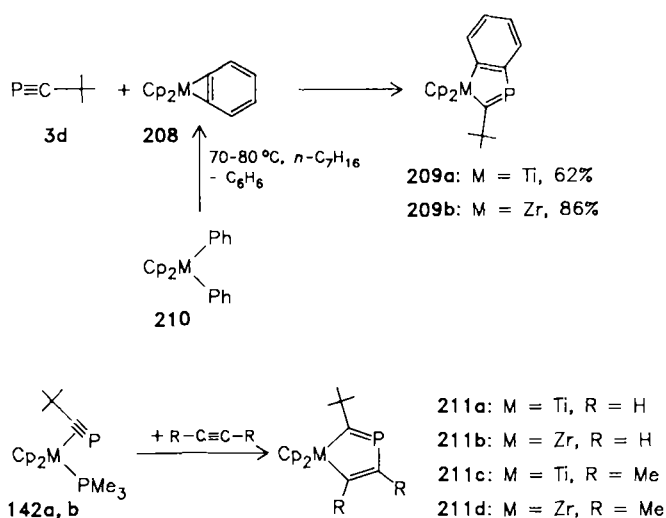
Die Struktur eines dritten Produktes, das neben **160** und **161** aus der Reaktion von **3d** mit [RhInd(C₂H₄)₂] hervorgeht (siehe Abschnitt 3.7.4)^[148], ist aufgeklärt: Es handelt sich – wie die Kristallstrukturanalyse zeigt – um den ungewöhnlichen Dreikernkomplex **205**, der vier Phosphaalkin-Einheiten 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 Vierling 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.

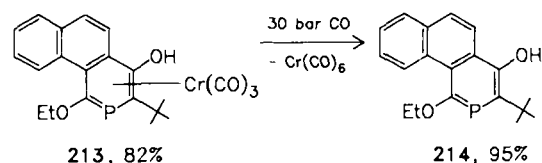
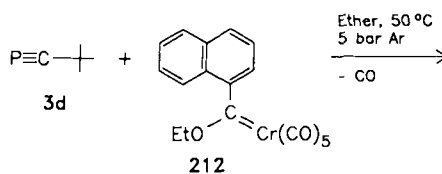
1-Phospha-3-metallacyclopentadiene vom Typ **209** und **211** mit Titan und Zirkonium als Ringatom sind nach zwei Verfahren gut zugänglich geworden. Zum einen erhitzt man die Diphenylmetallocene **210** ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$) mit **3d**, wobei die Indenderivate **209** in guten Ausbeuten 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 Trimethylphosphanliganden 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 Phosphaphenanthrenkomplex **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. Rupert, *Angew. Chem.* 93 (1981) 771; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 731; b) J. I. G. Cadogan, P. K. G. Hodgson, *Phosphorus Sulfur* 30 (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 (Diphosphane).
- [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. Ohashi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1980, 333.
- [20] HCl-Eliminierung an 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. Lellouch, 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, ³¹P-NMR: δ = -107.0.
- [53] T. Allspach, M. Regitz, G. Becker, W. Becker, *Synthesis* 1986, 31; R = 1-Ad, ³¹P-NMR: δ = 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. Knebel, 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): ν̄ = 2030 cm⁻¹ (C=N₂)] [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. 1* 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. Issleib, 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. Mynott, *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-Nelson, Ze-Min Xie, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 698.
- [108] Grundsätzlich kann durch Cycloeliminierung erzeugtes Phenyl(thio)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 [Abfangreaktion 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/Ic*, Thieme, Stuttgart 1970, S. 1125.
- [119] U. Annen, M. Regitz, *Tetrahedron Lett.* 29 (1988) 1681.
- [120] F. Zurmühlen, 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. Kemmit, 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. Seyferth, 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 $[\text{Rh}_2\text{Ind}_2\text{P}_2\text{C}_4(\text{tBu})_4]$, 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. Pritzkow, 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. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 497 (1983) 213.
- [163] E. Hey, F. Weller, B. Simon, G. Becker, K. Dehnicke, *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: $\text{P}=\text{C} = 1.516(13) \text{ \AA}$.
- [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. Mathay, 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.