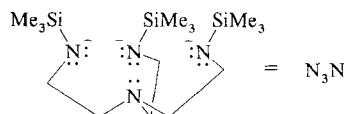
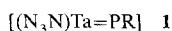


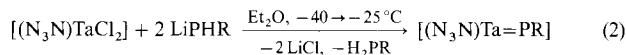
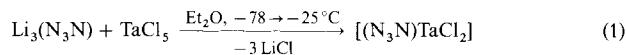
Phosphinidentantal(v)-Komplexe als Phospha-Wittig-Reagentien**

Von Philip P. Power*

Kürzlich berichteten Schrock et al.^[1] über die Synthese von Phosphinidentantal-Komplexen, die als Phospha-Wittig-Reagentien (Phosphinidenüberträger) fungieren können. Diese Arbeit wird die Anorganische und Metallorganische Chemie zweifellos auf vielen Gebieten nachhaltig beeinflussen. Die Titelverbindungen mit der Formel **1**, R = Ph, *cyclo-*



C_6H_{11} (Cy) oder *t*Bu, sind die ersten, die eine elektronenreiche (oder nucleophile) Phosphinideneinheit enthalten. In dieser Hinsicht sind sie analog zu Schrock-Carbenkomplexen^[2] und verschiedenen von Phosphinidenkomplexen niedervalenter Übergangsmetalle, die als Zwischenstufen diskutiert werden^[3]. Die letztgenannten Verbindungen enthalten ein elektrophiles Phosphorzentrum und sind somit analog zu Fischer-Carbenkomplexen, die ein elektrophiles Kohlenstoffzentrum enthalten. Erstmals dargestellt wurden stabile Phosphinidenübergangsmetall-Komplexe von Lappert et al. im Jahre 1987^[5, 6]; in dieser und in den darauf folgenden Arbeiten^[7, 8] war das Phosphoratom zur Stabilisierung mit voluminösen Substituenten wie 2,4,6-*t*Bu₃C₆H₂ versehen. Dagegen reichen bei den neuen Phosphinidentantal-Komplexen **1** viel kleinere Substituenten am Phosphor wie Ph, Cy und *t*Bu zur Stabilisierung aus, was auf den Amidoliganden N₃N zurückzuführen ist. Mit diesem dreifach negativ geladenen, vierzähligen Amidoliganden gelang bereits die Isolierung einiger bemerkenswerter trigonal-monopyramidaler Metallkomplexe mit freien apicalen Koordinationsstellen^[9]. Komplexiert an Tantal, bildet der Ligand dank der drei „nach oben“ weisenden R₃Si-Substituenten eine schützende Tasche; durch die Nischen zwischen den Seitenarmen des Liganden ist jedoch das Tantalzentrum immer noch zugänglich; auch das Phosphoratom kann aufgrund der relativ kleinen organischen Substituenten angegriffen werden. Darüber hinaus verdient die thermische Beständigkeit der Komplexe Beachtung: So lässt sich **1**, R = Ph, ohne sichtbare Zersetzung 12 h auf 100 °C erhitzen. Die Synthese der neuen Komplexe kann entsprechend den Gleichungen (1) und (2)



zusammengefasst werden. Phosphan-Eliminierungen, ähnlich der in Gleichung (2) formulierten, sind auch von Sili-

cium-Phosphor^[10] und Bor-Phosphor-Verbindungen^[11] bekannt.

1, R = Cy, wurde auch durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert (Abb. 1). Die Ta-P-C-Einheit ist nahezu linear, und der Ta-P-Abstand mit 2.145(7) Å kurz. Die ³¹P-NMR-Signale der Komplexe liegen alle im Tieffeldbereich, zwischen $\delta = 175.1$ und $\delta = 227.3$. Die bemerkenswerteste

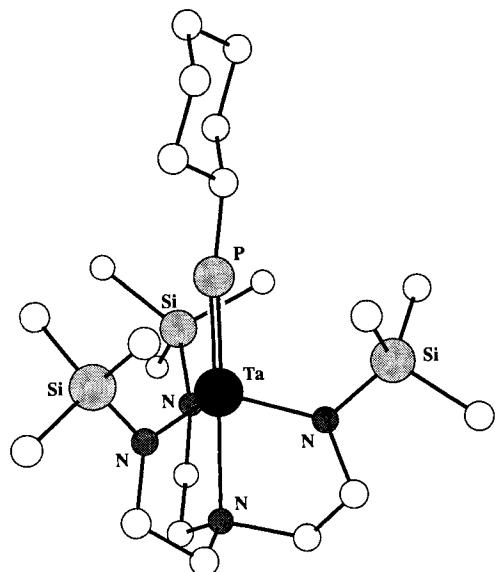
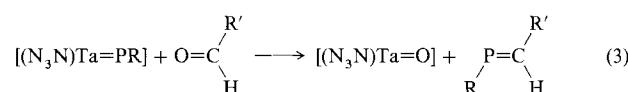


Abb. 1. Struktur von **1**, R = Cy, im Kristall.

Eigenschaft dieser neuen Verbindungen ist ihre Reaktivität gegenüber Aldehyden. Bei den entsprechenden Umsetzungen [Gl. (3)] entstehen Phosphaalkene, eine Verbindungs-



klasse, die zuerst von Becker im Jahre 1976 beschrieben wurde^[12]. Diese Umwandlung, die unter milden Bedingungen abläuft, ist analog zur wohlbekannten Reaktion zwischen Alkylidentantal-Komplexen und Aldehyden, die zu Alkenen^[13] führt. Sie könnte auch ähnlich, d.h. über einen viergliedrigen Metallacyclus, ablaufen.

Diese Umsetzung ist auch in anderer Hinsicht äußerst reizvoll. So ist sie ein neuer, allgemein gangbarer Syntheseweg zu Phosphaalkenen mit ganz unterschiedlichen Substituenten. Die enge Verwandtschaft zwischen der Reaktivität von Alkylidentantal- und Phosphinidentantal-Komplexen ist ein weiterer Beleg für die Schrägbeziehung Kohlenstoff-Phosphor. Möglicherweise können auch die zu diesem neuen Verbindungstyp analogen Arsiden- und Stibinenkomplexe hergestellt werden, die bei entsprechenden Umsetzungen mit Aldehyden zu einer Vielzahl von Ars- bzw. Stibaalkenen führen könnten. Aufgrund der Verwandtschaft Alkylden-Phosphiniden sind sogar Komplexe mit terminalem

[*] Prof. P. P. Power

Department of Chemistry, University of California
Davis, CA 95616 (USA)
Telefax: Int. + 916/752-8995

[**] Die eingeführte Bezeichnung Phosphiniden wird hier anstelle der wenig gebräuchlichen, IUPAC-konformen Bezeichnung λ^3 -Phosphandiyl verwendet.

Phosphidoliganden, also mit einer M≡P-Einheit, denkbar,^[14] entweder mit Tantal oder einem der Nachbarelemente Wolfram oder Molybdän als Metallzentrum. Metathesereaktionen^[15] zwischen diesen Komplexen und Alkinen könnten zu Phosphaalkinen führen.

- [1] C. C. Cummins, R. R. Schrock, W. M. Davis. *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 758; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 756.
- [2] R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 6796.
- [3] F. Mathey. *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 90.
- [4] E. O. Fischer, A. Maasböhl. *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 645; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, *3*, 580.

- [5] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, W.-P. Leung, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1282.
- [6] R. Bohra, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, W.-P. Leung. *Polyhedron* **1989**, *8*, 1884.
- [7] A. H. Cowley, B. Pellerin, J. L. Atwood, S. G. Bott, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6734.
- [8] A. H. Cowley, A. R. Barron, *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 81.
- [9] C. C. Cummins, J. Lee, R. R. Schrock, W. M. Davis. *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1510; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1501.
- [10] G. Fritz, R. Uhlmann. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, *442*, 95.
- [11] H. V. R. Dias, P. P. Power. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 114.
- [12] G. Becker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, *423*, 242.
- [13] R. R. Schrock. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 5399.
- [14] Die koordinative Stabilisierung einer Phosphido-Phosphiniden-Einheit wurde kürzlich von Scherer et al. beschrieben: O. J. Scherer, R. Winter, G. Wolmershäuser. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 313.
- [15] R. R. Schrock, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *300*, 249.

... meine
ANGEWANDTE
CHEMIE
gehört ^{zu} mir !



Adelheid T., Dr., Syntheschemikerin,
und ihr Weltbild der Chemie,
so persönlich wie ihr Exemplar der
ANGEWANDTEN

Bestellen auch Sie gleich Ihr
persönliches Abonnement der Angewandten!
Anruf beim VCH-Leserservice genügt:
0 62 01/ 606-199 (Fax -117).

