

Metallophosphaalkene – von Außenseitern zu vielseitigen Bausteinen in der präparativen Chemie

Lothar Weber

Die Chemie von niederkoordinierten Organophosphorverbindungen wie Phosphaalkenen und Phosphaalkinen hat in den vergangenen beiden Jahrzehnten eine stürmische Entwicklung erfahren. Diese Entwicklung umfaßt auch die Koordinationschemie dieser Verbindungen, die als vielfältige Liganden auftreten können. In Metallophosphaalkenen sind einer oder mehrere der organischen Substituenten am P=C-Baustein durch Übergangsmetallkomplex-

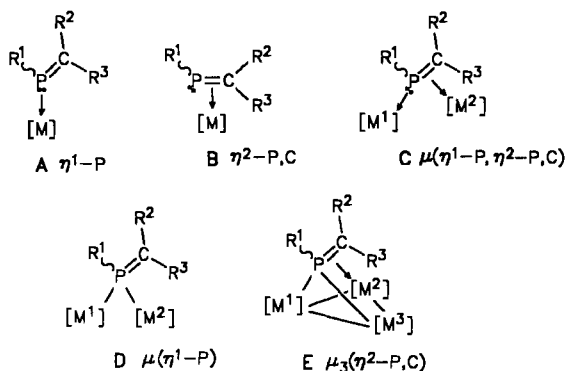
fragmente ersetzt. Diese Verbindungen haben sich von Laborkuriositäten zu Brücken zwischen der Hauptgruppenchemie und der metallorganischen Komplexchemie entwickelt. Ihre reichhaltige Chemie trägt nicht nur die Handschrift der jeweiligen Bausteine, sondern zeigt darüber hinaus neuartige und individuelle Charakterzüge. Hier sind besonders Cycloadditionsreaktionen mit elektronenarmen Alkenen, Alkinen, Azo- und Diazoverbindungen zu nen-

nen. Diese führen nicht selten zu neuartigen Reaktions- und Verbindungstypen. Metallophosphaalkene sind zudem als Intermediate bei allen metallassiierten Cyclooligomerisierungen von Phosphaalkinen von Bedeutung.

Stichworte: Metallophosphaalkene · Phosphaalkene · Übergangsmetallverbindungen

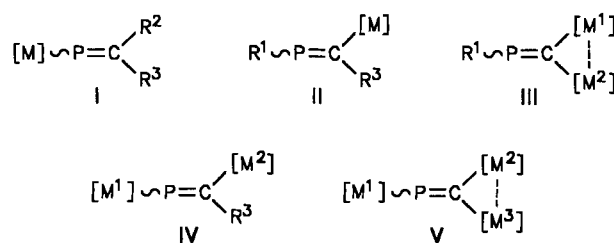
1. Einleitung

Die stürmische Entwicklung der Chemie niederkoordinierter Phosphorverbindungen während der letzten zwanzig Jahre schließt deren Koordinationschemie ein^[1,2]. So kennt man mittlerweile fünf Typen von Komplexen mit Phosphaalken-Liganden (A–E) (Schema 1)^[2]. In diesen Komplexen ist die strukturelle Integrität der Phosphaalken-Liganden weitgehend erhalten geblieben.



Schema 1. Grundtypen von Phosphaalken-Übergangsmetall-Komplexen.

Bei Metallophosphaalkenen dagegen sind Substituenten R am Phosphaalken durch Übergangsmetallkomplexfragmente ersetzt, und es können die fünf Verbindungstypen I–V (Schema 2) unterschieden werden. Derartige Verbindungen verfügen wie die rein organosubstituierten Phosphaalkene über Donorfunktionen am Phosphoratom und an der P=C- π -Bindung und



Schema 2. Grundtypen von metallfunktionalisierten Phosphaalkenen (Metallophosphaalkenen).

sind damit prinzipiell in der Lage, als Liganden mit weiteren Metallzentren in Wechselwirkung zu treten. Darüber hinaus sind Metallophosphaalkene als polyfunktionelle Moleküle wertvolle Edukte für eine Vielfalt chemischer Transformationen mit organischen wie auch anorganischen Reaktionspartnern.

Dieser Bericht gibt (unter besonderer Berücksichtigung präparativer und struktureller Aspekte) einen Überblick über die Chemie metallfunktionalisierter P=C-Systeme.

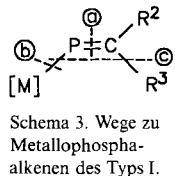
[*] Prof. Dr. L. Weber

Fakultät für Chemie der Universität
Universitätsstraße 25, D-33615 Bielefeld
Telefax: Int. + 521/106-6146

2. Synthesemethoden

2.1. P-Metallophosphaalkene (Typ I)

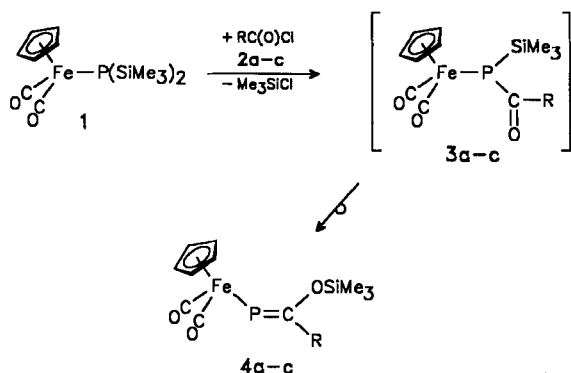
P-Metallophosphaalkene $[M]-P=CR^2R^3$ sind mittlerweile auf mehreren Wegen zugänglich, die den drei allgemeinen Prinzipien a–c (Schema 3) zugeordnet werden können. Bei Synthesen nach (a) wird die $P=C$ -Bindung aus Edukten mit $[M]$ -P-Verknüpfung, z.B. Metallophosphanen, aufgebaut, bei (b) wird die M-P-Bindung zwischen einem P-funktionalisierten Phosphaalken und einem Metallkomplex geknüpft, und bei (c) werden Phosphaalkene in der Koordinationssphäre von Übergangsmetallkomplexen reduziert.



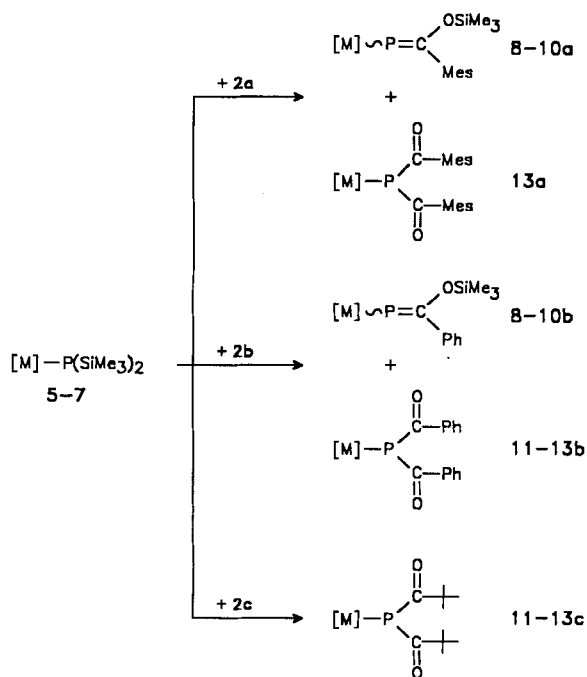
2.1.1. Synthesen auf dem Weg a

Die erste P-Metallophosphaalkene wurden bei der Umsetzung des Metallodisilylphosphans **1** mit Carbonsäurechloriden **2** erhalten (Schema 4)^[3]. Die Reaktionssequenz aus Kondensation und Silatropie findet ihr Vorbild in der Phosphaalken-Synthese aus Carbonsäurechloriden und Organodisilylphosphanen^[4]. Dort waren jedoch – im Gegensatz zu **3** – die primär gebildeten Acyl(silyl)phosphane ³¹P-NMR-spektroskopisch nachweisbar.

Das hier skizzierte Syntheseprinzip kann nicht uneingeschränkt verallgemeinert werden (Schema 5): So führt die Behandlung der Pentamethylcyclopentadienyl(Cp*)-Derivate $[Cp^*(CO)_2M-P(SiMe_3)_2]$ von Eisen (**5**)^[5] und Ruthenium (**6**)^[6]



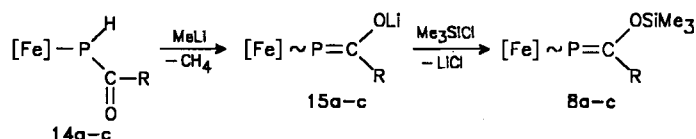
Schema 4. Synthese der Metallophosphaalkene **4**. R = Mesityl (Mes) (a), Ph (b), *t*Bu (c).



Schema 5. Umsetzung von $[Cp^*(CO)_2M-P(SiMe_3)_2]$ mit Carbonsäurechloriden. M = Fe: **5**, **8**, **11**; Ru: **6**, **9**, **12**; Os: **7**, **10**, **13**; R = Mes (a), Ph (b), *t*Bu (c).

nur mit Mesitylchlorid **2a** sauber zu den Metallophosphaalkenen **8a** bzw. **9a**, während mit Benzoylchlorid **2b** Gemische aus **8b** bzw. **9b** und den Dibenzoylphosphidokomplexen **11b** bzw. **12b** entstehen. Mit Pivaloylchlorid **2c** werden ausschließlich die Diacylphosphidokomplexe **11c** bzw. **12c** gebildet. Diese Einschränkungen gelten noch verstärkt für den Osmiumkomplex **7**, der selbst mit **2a** Gemische aus dem Osmiophosphaalken **10a** und dem Dimesitylphosphidokomplex **13a** gibt^[7].

Eine andere effektive Synthese von Ferriophosphaalkenen **4** und **8** auf dem Weg a basiert auf der Lithiierung der Acyl(metallo)phosphane **14a–c** und der Behandlung der dabei gebildeten Enolate **15a–c** mit Chlortrimethylsilan. Auf diesem Weg ist auch **8c** zugänglich (Schema 6).



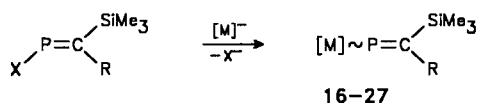
Schema 6. Ferriophosphaalkene aus Acyl(ferrio)phosphanen. R = Mes (a), Ph (b), *t*Bu (c); [Fe] = $Cp^*(CO)_2Fe$.



Lothar Weber wurde 1944 in Langenöls in Schlesien geboren. Er studierte an der Universität Marburg und promovierte 1973 bei Professor Günter Schmid. Als Postdoktorand arbeitete er 1974/75 bei Professor Barry M. Trost an der University of Wisconsin in Madison, USA. Nach Marburg zurückgekehrt, begann er die experimentellen Arbeiten zu seiner Habilitation, die 1982 an der Universität Essen abgeschlossen wurde. In seiner Arbeit beschäftigte er sich mit koordinationschemischen Aspekten von Schwefel-Yliden. Im Jahr 1985 wurde er zum C2-Professor ernannt, bevor er 1988 einem Ruf an die Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld folgte. Seine Forschungsarbeiten umfassen des weiteren die Chemie von Verbindungen mit niederkoordinierten Elementen der fünften Hauptgruppe, die Synthese von kleineren Homo- und Heterocyclen mit schweren Elementen sowie Metallkomplex-katalysierte Reaktionen von Mehrfachbindungssystemen.

2.1.2. Synthesen auf dem Weg b

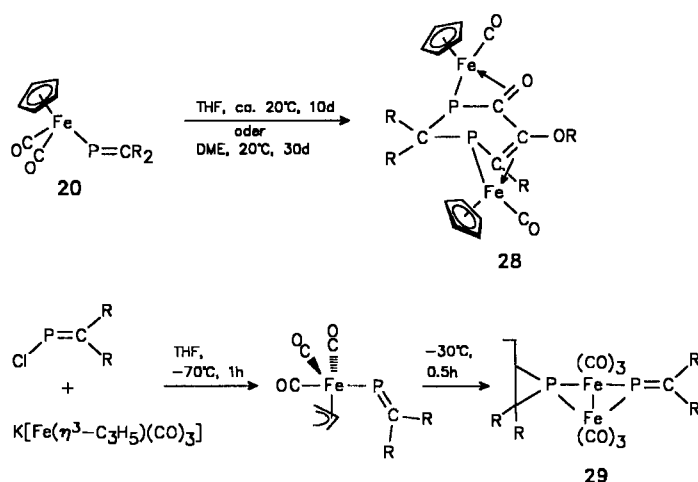
Ein besonders leistungsfähiges Verfahren zur Synthese der Metallophosphaalkene **16–27** macht von der Umsetzung der Halogen(methylen)phosphane $\text{XP}=\text{C}(\text{R})(\text{SiMe}_3)$ mit Carbonylmetailat-Ionen Gebrauch. Die Produkte fallen dabei mit Ausnahme von **16** und **20** als stabile Feststoffe in guter Ausbeute an (Schema 7)^[8–10].



	[M]	R		[M]	R
16	$[\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo}]$	Me_3Si	22	$[\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo}]$	Ph
17	$[\text{Cp}^*(\text{CO})_3\text{Mo}]$	Me_3Si	23	$[\text{Cp}^*(\text{CO})_3\text{Mo}]$	Ph
18	$[\text{Cp}(\text{CO})_3\text{W}]$	Me_3Si	24	$[\text{Cp}(\text{CO})_3\text{W}]$	Ph
19	$[\text{Cp}^*(\text{CO})_3\text{W}]$	Me_3Si	25	$[\text{Cp}^*(\text{CO})_3\text{W}]$	Ph
20	$[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]$	Me_3Si	26	$[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]$	Ph
21	$[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Fe}]$	Me_3Si	27	$[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Fe}]$	Ph

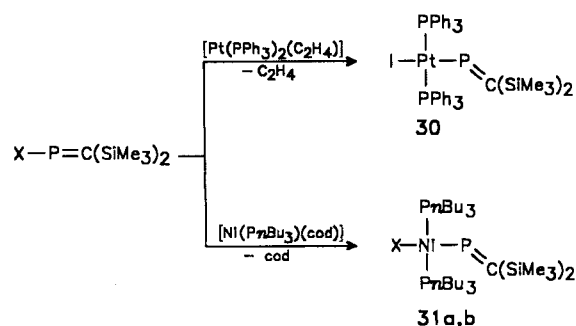
Schema 7. Metallophosphaalkene aus Carbonylmetailaten und Halogenphosphaalkenen. X = Cl, Br.

Die thermische Stabilität dieser Metallophosphaalkene nimmt mit wachsender Elektronendichte am Metall ($\text{Mo}(\text{d}^4) < \text{Fe}(\text{d}^6)$) sowie mit abnehmender Raumerfüllung des π -Liganden ($\text{C}_3\text{H}_5 < \text{Cp} < \text{Cp}^*$) ab. So gehen die thermolabilen Komplexe **20** und $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2]$ bereitwillig Folgereaktionen zu **28** bzw. **29** ein (Schema 8)^[11].



Schema 8. Folgereaktionen der instabilen Metallophosphaalkene **20** und $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2]$. R = Me_3Si . DME = 1,2-Dimethoxyethan, THF = Tetrahydrofuran.

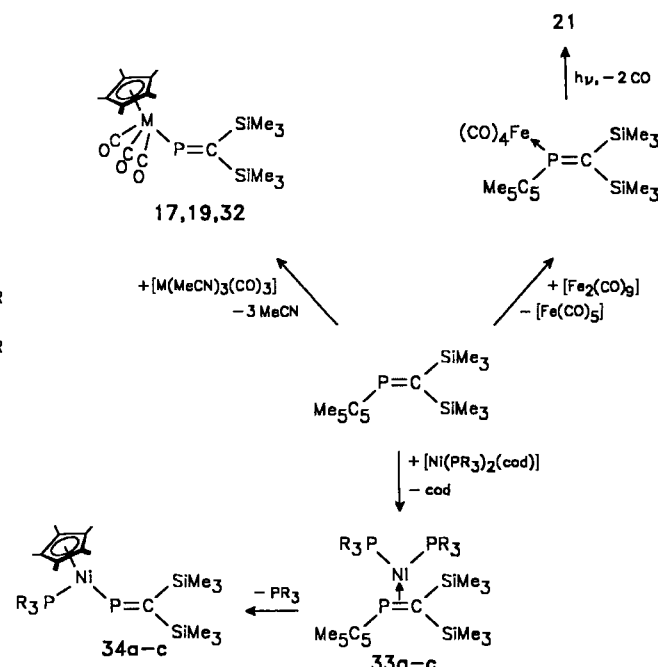
In einigen Fällen wird über die oxidative Addition von *P*-Halogenphosphaalkenen an niedervalente Nickel- und Platinzentren berichtet (Schema 9). Während der Platinkomplex **30** als cremefarbener Feststoff stabil ist, zersetzen sich die Nickelverbindungen **31a** und **31b** in Lösung rasch^[12].



Schema 9. *P*-Nickelio- und -Platiniophosphaalkene durch oxidative Addition. X = Cl (**a**), I (**b**); cod = 1,5-Cyclooctadien.

Die oxidative Addition tritt in Konkurrenz zur η^1 - und η^2 -Koordination des Halogenphosphaalkens und ist bei der reaktiven P-I-Bindung (184 kJ mol^{-1}) besonders begünstigt. Das Phosphaalken $\text{FP}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ mit einer starken P-F-Bindung (490 kJ mol^{-1}) wurde dagegen bislang ausschließlich als η^1 - und η^2 -Ligand, z.B. in *trans*- $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2(\text{Cl})\{\eta^1\text{-P}(\text{F})=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ bzw. $[\text{Ni}(\text{PnBu}_3)_2\{\eta^2\text{-P}(\text{F})=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ ^[13], beobachtet. Die Natur des Übergangsmetallkomplexfragmentes beeinflusst deutlich das Reaktionsverhalten des Chlorphosphaalkens (P-Cl -Dissoziationsenergie = 319 kJ mol^{-1}). Hier sind neben **31a** η^1 -Komplexe wie *trans*- $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2\{\eta^1\text{-P}(\text{Cl})=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ ^[13] und η^2 -Komplexe wie $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\{\eta^2\text{-P}(\text{Cl})=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ ^[12] bekannt.

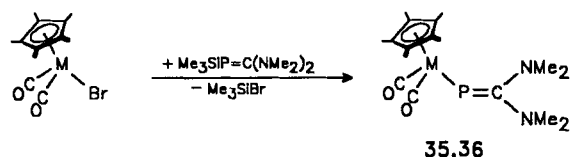
Alternativ zu der in Schema 7 beschriebenen Methode ist die Synthese der Pentamethylcyclopentadienylmetall-Derivate **17** und **19** aus $\text{Cp}^*\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ und den kinetisch labilen Komplexen $[\text{M}(\text{MeCN})_3(\text{CO})_3]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$). Hierbei schiebt sich das Metallkomplexfragment formal in die labile P-C(Cp^*)-Bindung ($1.931(4) \text{ \AA}$)^[14] ein (Schema 10).



Schema 10. Oxidative Additionen mit $\text{Cp}^*\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$. M = Mo (**17**), W (**19**), Cr (**32**); R = Ph (**a**), Et (**b**), *n*Bu (**c**).

Die Komplexe **17** und **19** werden photochemisch synthetisiert, das analoge Chromiophosphaalken **32** dagegen wird durch Thermolyse der Reaktanten gewonnen. Die Bildung von **21** aus $\text{Cp}^*\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ und $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ gelingt durch Photolyse des isolierbaren Komplexes $[\text{Fe}(\eta^1\text{-Cp}^*\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2)(\text{CO})_4]$. Diese auf $\text{Cp}^*\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ basierenden Syntheseverfahren für **17**, **19** und **21** bieten gegenüber der in Schema 7 vorgestellten ausbeutestärkeren Methode keine Vorteile, da das Organophosphoredukt zuvor aus $\text{ClP}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ hergestellt werden muß. Für die Synthese des Chromkomplexes **32** und der Nickelio-phosphaalkene **34a–c** existieren jedoch keine Alternativen^[10].

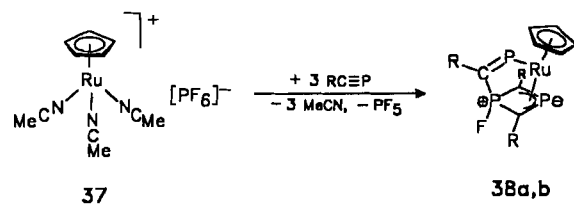
Die besonders elektronenreichen Metallophosphaalkene **35** und **36** entstehen durch Kondensation der Bromokomplexe $[\text{MCp}^*(\text{CO})_2\text{Br}]$ mit $\text{Me}_3\text{SiP}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ (Schema 11)^[15].



Schema 11. Metallophosphaalkene aus $\text{Me}_3\text{SiP}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ durch Kondensation. M = Fe (**35**), Ru (**36**).

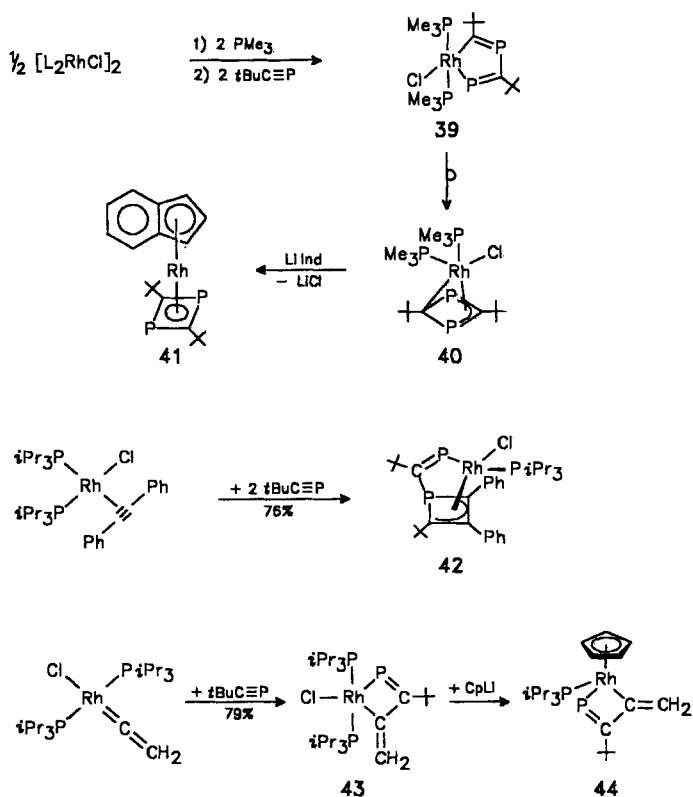
2.1.3. Synthesen auf dem Weg c

Phosphaalkine oligomerisieren in der Koordinationssphäre von Übergangsmetallen zu einer Vielfalt neuer Verbindungen^[16, 21], von denen einige die Strukturmerkmale von *P*-Metallophosphaalkenen aufweisen. So führt die Cyclotrimerisierung von $t\text{BuC}\equiv\text{P}$ und 1-AdC $\equiv\text{P}$ am $[\text{RuCp}]^+$ -Fragment von **37** zu den Komplexen **38a** bzw. **38b**, wobei sämtliche Acetonitril-Liganden durch das Phosphaalkin verdrängt werden. Das Fluoratom in den Produkten stammt aus dem Hexafluorophosphat-Ion (Schema 12)^[16].



Schema 12. Synthese eines *P*-Ruthenophosphaalkens via Cyclotrimerisierung von Phosphaalkinen. R = *t*Bu (**a**), 1-Adamantyl (**1-Ad**) (**b**).

Bei der Umsetzung von $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}]_2$ mit Trimethylphosphan und *tert*-Butylphosphaacetylen im Molverhältnis 1:4:4 wird ein 1:2-Gemisch aus dem 1,4-Diphospha-2-rhodacyclopentadien **39** und dem 1,3-Diphosphacyclobutadien-Derivat **40** erhalten. Verbindung **40** läßt sich mit Indenyllithium glatt in den Sandwichkomplex **41** überführen (Schema 13)^[17]. Das Rhodio-phosphaalken **39** hat Modellcharakter für ein wichtiges Zwischenprodukt bei metallinduzierten Cyclooligomerisierungen von Phosphaalkinen. An Cobalt-, Rhodium^[17] und Eisenzentren^[18] führen diese gewöhnlich zu η^4 -gebundenen 1,3-Diphosphacyclobutadienen. Die Cyclodimerisierung von $t\text{BuC}\equiv\text{P}$ an $[\text{ZrCp}_2]$ - und $[\text{HfCp}_2]$ -Fragmenten liefert dagegen Komplexe mit 1,3-Diphosphabicyclo[1.1.0]butandiyl-Liganden^[19]. Am



Schema 13. Synthese von cyclischen Rhodiphosphaalkenen. Ind = Indenyl.

(η^8 -Cyclooctatetraen)zirconium-Komplexfragment findet eine hocheffiziente Cyclotetramerisierung des Phosphaalkins zu einem (η^4 -1,3,5,7-Tetraphosphabarralen)zirconiumkomplex statt, wobei ebenfalls reaktive Metallophosphaalkene als Intermediate postuliert werden^[20].

Der Tolanrhodiumkomplex $[\text{Rh}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2(\text{Cl})(\eta^2\text{-PhC}\equiv\text{CPh})]$ reagiert mit zwei Äquivalenten $t\text{BuC}\equiv\text{P}$ unter Cyclodimerisierung zu **42**. Dabei tritt ein Molekül Phosphaalkin mit dem Alkin zu einem η^3 -Phosphacyclobutenyl-Liganden zusammen. Das zweite Molekül Phosphaalkin verbrückt das P-Atom des Vierlings mit dem Metallzentrum unter Bildung eines Rhodio-phosphaalkens (Schema 13)^[21].

Die Cyclo-Cooligomerisierung von Alkinen mit Phosphaalkinen hängt empfindlich von der Natur der weiteren Liganden am Metallzentrum ab. So wird bei der Umsetzung von $[\text{RhCp}(\text{P}i\text{Pr}_3)(\eta^2\text{-PhC}\equiv\text{CPh})]$ mit $t\text{BuC}\equiv\text{P}$ nur ein Molekül des Phosphaalkins zum η^4 -Phosphacyclobutadienrhodiumkomplex $[\text{RhCp}(\eta^4\text{-PC(Ph)C(Ph)C}t\text{Bu})]$ eingebaut^[21].

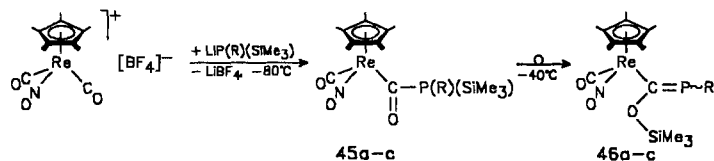
Eine [2 + 2]-Cycloaddition anderer Art findet zwischen dem Vinylidenkomplex $[(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\text{Cl}]\text{Rh}=\text{C}=\text{CH}_2$ und $t\text{BuC}\equiv\text{P}$ statt. Hierbei entsteht das cyclische Rhodiphosphaalken **43**, das mit Cyclopentadienyllithium problemlos zu **44** weiterreagiert (Schema 13)^[21].

2.2. C-Metallophosphaalkene (Typ II)

2.2.1. Aus Lithiosilylphosphanen und Carbonylmetall-Kationen

Die Synthese der ersten C-Metallophosphaalkene **46a–c** gelang durch die Addition von Lithiosilylphosphanen an das Carbonylrhenium-Kation $[\text{ReCp}^*(\text{CO})_2(\text{NO})]^+$ in Ether bei

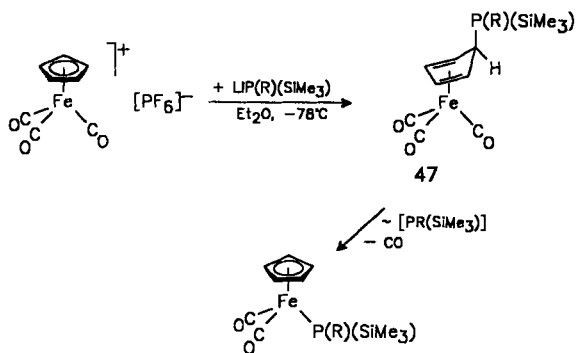
–80 °C (Schema 14). Die primär entstehenden Komplexe **45a–c** lassen sich ^{31}P -NMR-spektroskopisch nachweisen und lagern ab –40 °C in die Produkte **46a–c** um. Analog wird die extrem empfindliche Verbindung $[\text{Cp}(\text{CO})(\text{NO})\text{Re}-\text{C}(\text{OSiMe}_3)=\text{PrBu}]$ durch die Umsetzung von $[\text{ReCp}(\text{CO})_2(\text{NO})]\text{BF}_4$ mit $\text{LiP}(\text{tBu})(\text{SiMe}_3)$ gewonnen^[22].



Schema 14. Synthese von C-Rheniophosphaalkenen. R = SiMe₃ (a), tBu (b), Ph (c).

Dieses Syntheseprinzip ist jedoch nur begrenzt anwendbar. So liefert die Behandlung des Mangankomplex-Kations $[\text{MnCp}^*(\text{CO})_2(\text{NO})]^+$ mit $\text{LiP}(\text{SiMe}_3)_2$ anstelle eines C-Manganiophosphaalkens den Komplex $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Mn}-\text{P}(\text{SiMe}_3)_2]$ ^[23].

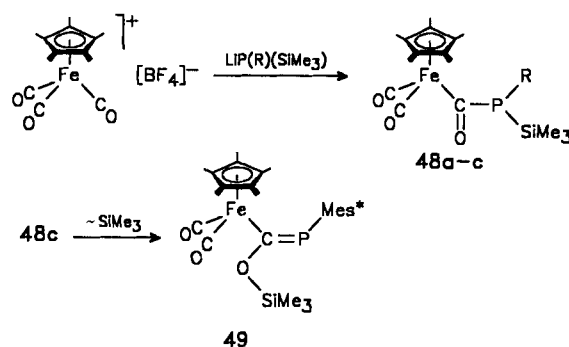
Bildungstendenz und Stabilität von C-Metallophosphaalkenen werden auch durch den Raumanpruch der in den Komplexen befindlichen Liganden und des P-Substituenten empfindlich beeinflusst. Dies wird besonders in der Chemie der entsprechenden Eisen- und Rutheniumverbindungen deutlich. Das Kation $[\text{FeCp}(\text{CO})_3]^+$ wird von $\text{LiP}(\text{R})(\text{SiMe}_3)$ (R = SiMe₃, tBu) bei –78 °C in Ether am Cyclopentadienyl-Liganden angegriffen. Die dabei gebildeten exo-Phosphinocyclopentadienkomplexe **47** lagern bei Raumtemperatur zu den Metallophosphanen $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{P}(\text{R})(\text{SiMe}_3)]$ um (Schema 15)^[24].



Schema 15. Reaktion von $[\text{FeCp}(\text{CO})_3]^+$ mit Lithiosilylphosphanen. R = SiMe₃ (a), tBu (b).

Bei der Anwendung des analogen Pentamethylcyclopentadienyl-Kations $[\text{FeCp}^*(\text{CO})_3]^+$ unterbleibt zwar der Angriff des Phosphids auf den Ringliganden, doch entsteht das gewünschte C-Metallophosphaalken **49** nur im Falle des sperrigen Supermesitylrestes ($\text{Mes}^* = 2,4,6\text{-tBu}_3\text{C}_6\text{H}_2$) am P-Atom^[25] (Schema 16).

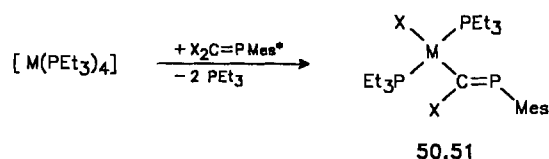
Für R = SiMe₃ und tBu bleibt die 1,3-Silylverschiebung aus, und die Komplexe **48a** bzw. **48b** werden als stabile Endprodukte isoliert (Schema 16)^[26]. Ähnliches wird in der Chemie des Rutheniumderivates $[\text{RuCp}^*(\text{CO})_3]^+$ beobachtet^[25, 27].



Schema 16. Synthese von (Phosphinocarbonyl)komplexen und einem C-Ferriophosphaalken. R = Me₃Si (a), tBu (b), Mes* (c).

2.2.2. Aus C-funktionalisierten Phosphaalkenen

In zwei Arbeitsgruppen gelang die Synthese von C-Metallophosphaalkenen aus Phosphaalkenen, die am Methylenkohlenstoffatom Halogensubstituenten tragen^[28, 30]. So resultieren die *trans*-konfigurierten Verbindungen **50a** und **51** aus der Umsetzung äquimolarer Mengen an $\text{Cl}_2\text{C}=\text{PMes}^*$ und $[\text{M}(\text{PEt}_3)_4]$ in Benzol oder Hexan bei 20 °C (Schema 17). Entsprechend entsteht das Bromoplatinderivat **50b** aus $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_4]$ und $\text{Br}_2\text{C}=\text{PMes}^*$. Die analoge Bromopalladiumverbindung war wegen Zersetzung zu *trans*- $[\text{Pd}(\text{PEt}_3)_2\text{Br}_2]$ und $\text{Mes}^*\text{C}\equiv\text{P}$ nicht zu isolieren^[28a, c].



Schema 17. Synthese von C-Palladio- und C-Platiniophosphaalkenen. M = Pt, X = Cl (**50a**), X = Br (**50b**); M = Pd, X = Cl (**51**).

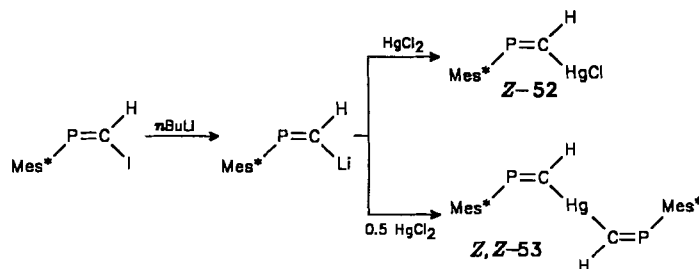
Das **50a** entsprechende *cis*-Isomer bildet sich aus $\text{Cl}_2\text{C}=\text{PMes}^*$ und $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_4]$ in Hexan bei –50 °C und kann durch Kristallisation bei dieser Temperatur analytisch rein isoliert werden. In Lösung jedoch lagert es sich in Gegenwart von PEt_3 schon ab –30 °C in das *trans*-Isomer um^[28c]. Eine alternative Synthese von **50a** macht vom Ligandenaustausch zwischen *trans*- $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2\text{Cl}_2]$ und $\text{LiCl}(\text{Cl})=\text{PMes}^*$ Gebrauch^[28c].

Auch dem in Schema 17 skizzierten Syntheseprinzip sind enge Grenzen gesetzt:

1. Es gibt bis heute nur recht wenige C-Halogenmethylenphosphane, und diese tragen neben dem Supermesitylrest nur 2,2,6,6-Tetramethylpiperidino- und Bis(trimethylsilyl)-amino-Substituenten am Phosphor.
2. Für die Stabilität der hier diskutierten Produkte gilt: $\text{Pt} > \text{Pd}$; $\text{Cl} > \text{Br}$; $\text{PEt}_3 > \text{PPh}_3$.

In Einklang hiermit führen Umsetzungen von $[\text{Pt}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$ ^[28c] oder $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ ^[29] mit $\text{Cl}_2\text{C}=\text{PMes}^*$ nicht zu stabilen C-Metallophosphaalkenen, sondern lediglich zum Phosphaalkin $\text{Mes}^*\text{C}\equiv\text{P}$ und zu *cis*- $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ bzw. *trans*- $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$.

Die Organolithiumverbindung $(Z)\text{-Mes}^*\text{P=CHLi}$ reagiert mit einem Äquivalent HgCl_2 zum Mercuriophosphaalken $(Z)\text{-52}$, während die Behandlung mit nur 0.5 Äquiv. HgCl_2 das Bis(phosphaalkenyl)quecksilber-Derivat $(Z/Z)\text{-53}$ liefert (Schema 18)^[30]. Verwendet man statt der isomerenreinen Lithiumverbindung das Gemisch $(E/Z)\text{-Mes}^*\text{P=CHLi}$, wie es bei der Lithiierung des Phosphaalkengemisches $(E/Z)\text{-Mes}^*\text{P=CH}$ (80:20) anfällt, so entsteht die Quecksilberverbindung ebenfalls als Gemisch aus $(E/E)\text{-53}$ und $(Z/Z)\text{-53}$. Die Isomere lassen sich durch Kristallisation trennen^[30].

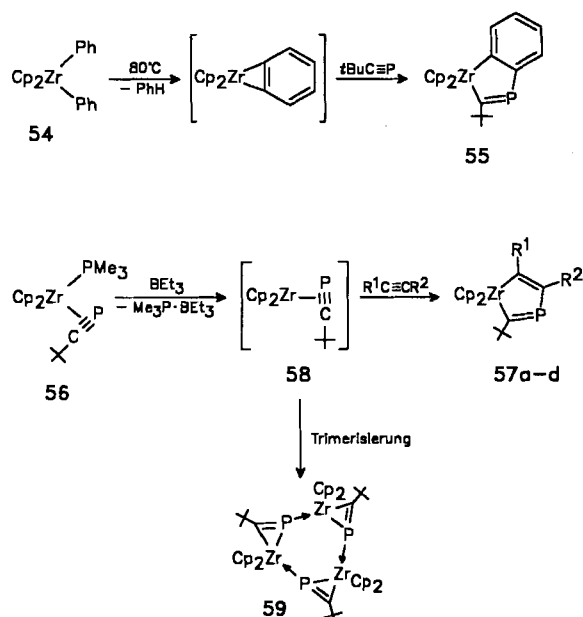


Schema 18. Synthese von C-Mercuriophosphaalkenen.

2.2.3. Aus Phosphaalkinen oder η^2 -Phosphaalkinkomplexen

Cyclo-Codimerisierungen von $t\text{BuC}\equiv\text{P}$ mit Alkenen und Alkinen in der Koordinationssphäre von Titan- und Zirconocenen führen zu Metallaheterocyclen mit den Strukturmerkmalen von C-Metallophosphaalkenen. Erhitzt man z.B. eine *n*-Heptan-Lösung von **54** mit dem Phosphaalkin mehrere Stunden auf 80 °C, so erhält man das Zirconio-phosphaalken **55** als rotes Pulver, wobei ein η^2 -Dehydrobenzolkomplex als Intermediat postuliert wird (Schema 19). Über ein zu **55** analoges Titanderivat wird ebenfalls berichtet^[31].

Die C-Metallophosphaalkene **57 a–d** sind bequem aus dem Phosphaalkinkomplex **56** durch Umsetzung mit den Alkinen $\text{HC}\equiv\text{CH}$, $\text{MeC}\equiv\text{CMe}$, $\text{PhC}\equiv\text{CPh}$ und $\text{PhC}\equiv\text{CH}$ zugänglich,

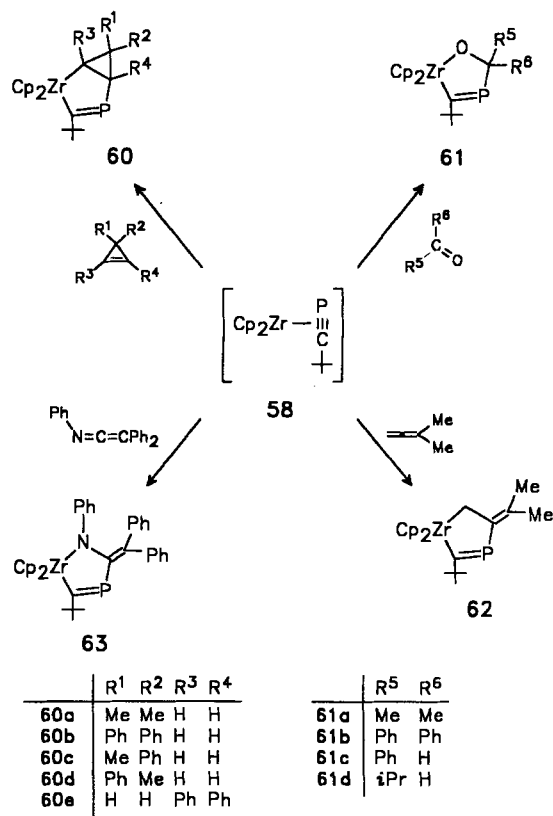


Schema 19. C-Zirconio-phosphaalkene aus Alkin-, Phosphaalkin- und Zirconocen-Bausteinen. $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$ (a), Me (b), Ph (c); $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{Ph}$ (d).

wenn man das freiwerdende Phosphan durch Adduktbildung mit Triethylboran aus dem Gleichgewicht entfernt (Schema 19). Die Codimerisierung versagt allerdings mit silylierten Alkinen wie $\text{HC}\equiv\text{CSiMe}_3$, $\text{PhC}\equiv\text{CSiMe}_3$, $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3$ sowie mit Acetylendicarbonsäuredimethylester. In Abwesenheit von Abfangreagentien trimerisiert der aus **56** durch Phosphanabstraktion gebildete, koordinativ ungesättigte Komplex **58** zu **59**^[32].

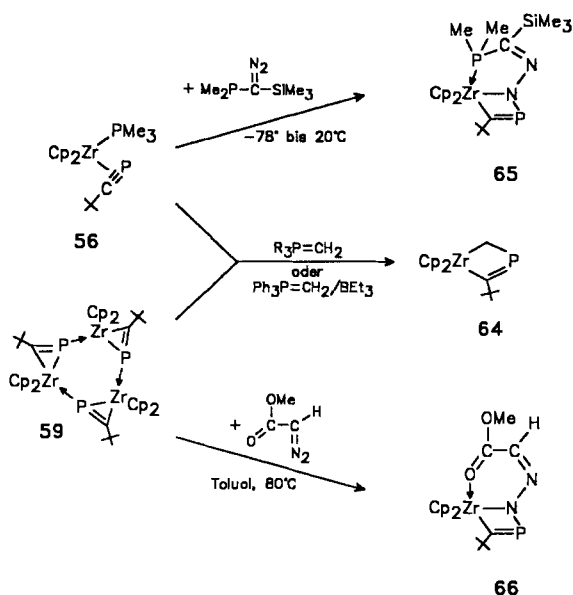
Die hier vorgestellten cyclischen C-Metallophosphaalkene **55** und **57** sind die ersten stabilen Vertreter einer Verbindungsklasse, die höchstwahrscheinlich als Intermediate bei allen metallinduzierten Cyclo-Cooligomerisierungen eine essentielle Rolle spielt, sich aber bislang nicht nachweisen ließ. Dies gilt für die Bildung von $(\eta^4\text{-Phosphacyclobutadien})\text{cobalt}$ -^[33] und -rhodiumkomplexen^[21] ebenso wie für die Synthese von (1,3-Diphosphinin)eisenverbindungen^[18]. Ein hochreaktives Nickelophosphaalken wird als Intermediat bei der Synthese eines Tetraphosphatricyclooctadiens vermutet^[34].

Die Synthese der 1-Phospha-3-zirconia[3.1.0]bicyclohex-1-ene **60 a–e** gelingt aus **58** und Cyclopropenderivaten. Setzt man in situ generiertes **58** mit Aceton, Benzophenon, Benzaldehyd oder Isobutyraldehyd um, so werden die Metallaheterocyclen **61** erhalten. Von 1,1-Dimethylallen und Triphenylketenimin wird **58** in die Komplexe **62** bzw. **63** überführt (Schema 20)^[32]. Die zu **60 a–c** sowie **61 c, d** analogen Titanderivate wurden ebenfalls hergestellt^[32].



Schema 20. Synthese von cyclischen C-Zirconio-phosphaalkenen.

Die Insertion einer Methylengruppe in die Metall-Phosphor-Bindung erfolgt bei der Behandlung von **56** oder dem Trimer **59** mit den Yliden $\text{Ph}_3\text{P=CH}_2$ oder $\text{Me}_3\text{P=CH}_2$ sowie mit dem Addukt $\text{Ph}_3\text{P=CH}_2 \cdot \text{BEt}_3$ (Schema 21)^[32].



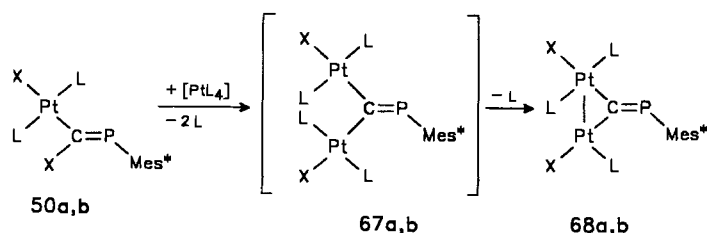
Schema 21. Reaktion von $(\eta^2\text{-Phosphaalkin})$ zirconocenkomplexen mit Yliden und Diazoverbindungen. R = Me, Ph.

Bei der Reaktion von **56** oder **59** mit Diazoverbindungen unterbleibt die erwartete N_2 -Abspaltung und Insertion des Carbenbausteins in die Zr-P-Bindung. Statt dessen entstehen im Zuge einer Cycloaddition die 2-Aza-1-phospha-3-zirconiacyclobut-4-ene **65** bzw. **66**, die im Heterocyclen ebenso wie **64** das Strukturmotiv eines C-Metallphosphaalkens aufweisen (Schema 21)^[32].

2.3. C,C-Dimetallphosphaalkene (Typ III)

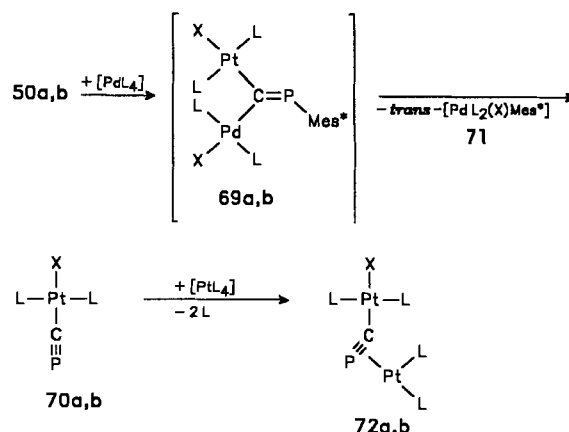
Für Verbindungen dieses Typs, die sich auch als μ -Isophosphaalkin- und Phosphonitrilkomplexe auffassen lassen, stehen bislang zwei Synthesemethoden zur Verfügung. Diese Komplexe verdienen auch deshalb besondere Beachtung, als die in ihnen fixierten Isophosphaalkine $\text{C}\equiv\text{PAr}$ im freien Zustand unbekannt sind und alle bisherigen Versuche zu ihrer Synthese lediglich die isomeren und mittlerweile wohlstudierten Phosphaalkine $\text{ArylC}\equiv\text{P}$ ergaben. Die ersten Komplexe dieser Art, **68** (Schema 22), resultierten aus der oxidativen Addition eines Äquivalents $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_4]$ an die C-Metallphosphaalkene **50**, wobei die Zweikernkomplexe **67** als Primärprodukte vermutet wurden^[28a-d].

Versuche, Heterodimetallkomplexe vom Typ **68** mit Pt und Pd zu erzeugen, nahmen einen anderen Verlauf^[28d]: Nach 24stündiger Reaktion von **50** mit $[\text{Pd}(\text{PEt}_3)_4]$ waren die Komple-



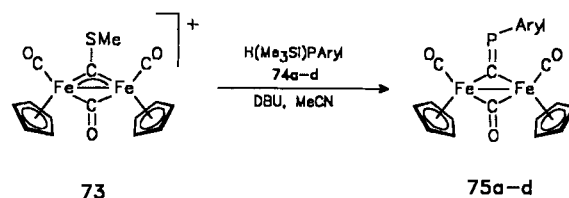
Schema 22. Synthese von C,C-Diplatiniophosphaalkenen. X = Cl (a), Br (b); L = PEt_3 .

xe **70** und **71** als einzige metallorganische Produkte nachweisbar. Die Metallphosphaalkene **70** konnten jedoch nicht isoliert werden. Ihre nachfolgende Behandlung mit $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_4]$ führte zu **72** mit dem neuartigen $\mu(\eta^1:\eta^2)$ -Phosphaethinyl(Phosphocyanid)-Liganden (Schema 23)^[28d].



Schema 23. Synthese von $\mu(\eta^1:\eta^2)$ -Phosphaethinylkomplexen. X = Cl (a), Br (b); L = PEt_3 .

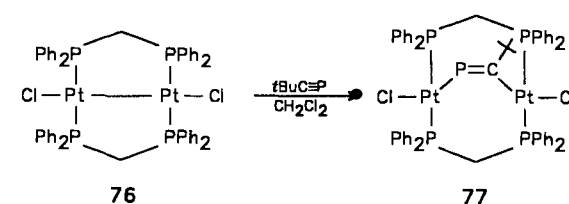
Eine alternative Methode zur Synthese von C,C-Dimetallphosphaalkenen beruht auf der baseninduzierten Kondensation von Aryl(silyl)phosphanen **74a-d** mit dem μ -Carbindeisenkomplex **73** (Schema 24)^[35, 36]. Die Verbindungen **75a-c** wurden säulenchromatographisch als dunkelrote, luftstabile, kristalline Substanzen gewonnen, während **75d** bisher nicht unzersetzt zu isolieren war. Nach bisherigen Erkenntnissen ist die hier beschriebene Kondensation auf sperrige Aryl(silyl)phospane beschränkt.



Schema 24. Synthese von C,C-Diferriophosphaalkenen. Aryl = Mes (a), 2,4,6- $\text{iPr}_3\text{C}_6\text{H}_2$ (b), Mes* (c), 2,4,6- $(\text{CF}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2$ (d); DBU = Diazabicycloundecen.

2.4. C,P-Dimetallphosphaalkene (Typ IV)

Die bisher einzige Verbindung dieses Strukturtyps, **77**, wurde durch Addition von $\text{tBuC}\equiv\text{P}$ an die Pt-Pt-Einheit des Diplatinkomplexes **76** hergestellt (Schema 25)^[37].

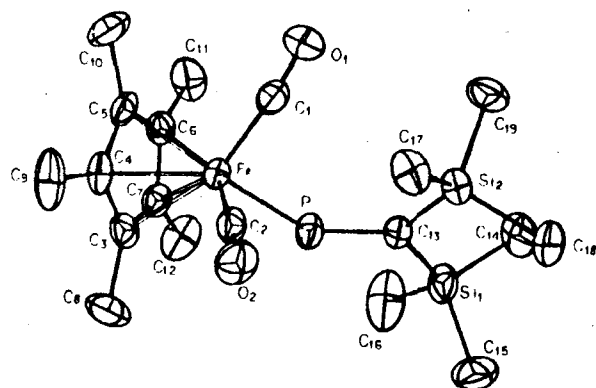


Schema 25. Synthese eines C,P-Diplatiniophosphaalkens.

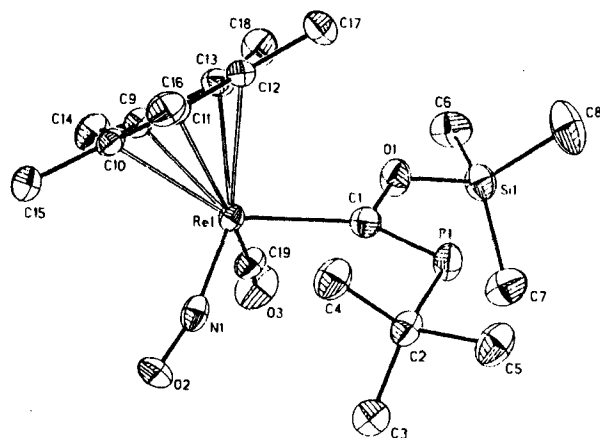
3. Strukturen und Bindungsverhältnisse

3.1. Molekülstrukturen von Metallophosphaalkenen

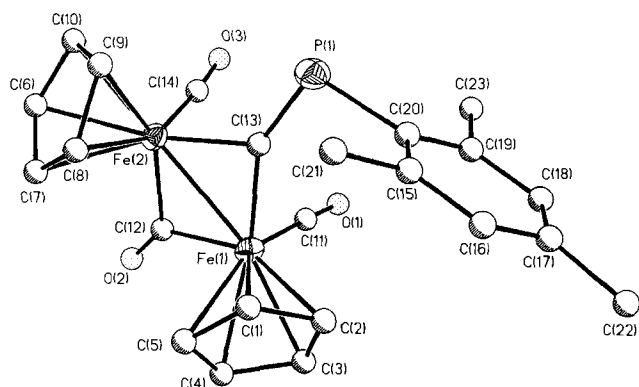
Die auffälligste strukturelle Veränderung, die ein klassisches Phosphaalken beim Austausch des organischen Restes am Phosphoratom gegen ein Übergangsmetallkomplexfragment erfährt, ist die Aufweitung des Valenzwinkels an diesem Atom. Der Winkel M-P-C variiert von $113.8(2)^\circ$ im [FeCp]-Komplex **4c** (Schema 4)^[3] bis $126.2(3)^\circ$ im [FeCp*]-Komplex **21**^[9] (Abb. 1).



21



46b



75a

Abb. 1. Molekülstruktur der Metallophosphaalkene **21**, **46b** und **75a** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **21**: P-C13 1.680(9), Fe-P 2.256(2); Fe-P-C13 $126.2(3)^\circ$; **46b**: P1-C1 1.704(4), Re1-C1 2.138(4), C1-O1 1.399(5); C1-P1-C2 $112.3(2)^\circ$; **75a**: P1-C13 1.683(12), C13-Fe1 1.903(16), C13-Fe2 1.927(16); C13-P1-C20 $104.5(7)^\circ$.

In der Stammverbindung $\text{HP}=\text{CH}_2$ wurde der Winkel H-P-C zu 97.4° berechnet^[38, 39], während er in organosubstituierten Phosphaalkenen gewöhnlich in Abhängigkeit von der Raumerfüllung der Substituenten von 100 bis 114° variiert^[40]. Der ungewöhnlich große Valenzwinkel N-P-C in $\text{Mes}^*(\text{Me}_3\text{Si})\text{N}-\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ ($121.38(6)^\circ$) resultiert zweifellos aus der sterischen Spannung des Moleküls^[41]. Für die Winkel aufweitung in Metallophosphaalkenen sind neben sterischen auch elektronische Gründe, die auf der geringen Elektronegativität des Metallsubstituenten beruhen, ursächlich. In der Stammverbindung hat das Orbital des freien Elektronenpaares am Phosphor weitgehend 3s-Charakter. Dies verändert sich in den Metallophosphaalkenen: Der p-Charakter nimmt zu. Damit geht eine Aufweitung des Winkels am Phosphor und eine Verringerung der Ionisierungsenergie des n-Orbitals einher. Im Metallophosphaalken ist dieses Orbital somit energetisch das HOMO, während das π -Orbital zum HOMO - 1 wird. Insgesamt wird der Energieabstand HOMO-LUMO (letzteres ist ein π^* -Orbital) gegenüber dem in $\text{HP}=\text{CH}_2$ kleiner^[38, 39].

Im C-Rheniophosphaalken **46b**^[22] und im C,C-Diferriophosphaalken **75a**^[35] werden für die entsprechenden Bindungswinkel $112.3(2)$ bzw. $104.5(7)^\circ$ gemessen (Abb. 1).

Das Molybdäniophosphaalken **16** (Schema 7) weist den bisher kürzesten P=C-Abstand, der in einem P-Metallophosphaalken gefunden wurde, auf^[8] ($1.665(3)$ Å, ber. 1.673 Å^[38]). π -Konjugation mit den freien Elektronenpaaren an Sauerstoff- oder Stickstoffatomen von Heterosubstituenten führt in der Regel zu einer geringfügigen Verlängerung der P=C-Bindung (z.B. $1.701(4)$ Å im $t\text{Bu}(\text{Me}_3\text{SiO})\text{C}=\text{P}$ -Komplex **4c**^[3] oder $1.709(5)$ Å im $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{C}=\text{P}$ -Komplex **35**^[15]). Ähnliches gilt für die P=C-Bindungslängen in **46b** ($1.704(4)$ Å) und **75a** ($1.683(17)$ Å). Die Metall-Phosphor-Abstände in P-Metallophosphaalkenen sind mit Einfachbindungen ohne nennenswerten π -Bindungsanteil vereinbar.

3.2. NMR-Spektren

Für ausgewählte Verbindungen sind in Tabelle 1 die charakteristischen ^{31}P - und ^{13}C -NMR-Verschiebungen angegeben. Die ^{31}P -NMR-chemischen Verschiebungen von Phosphaalkenen variieren im weiten Bereich von $\delta = -62.0$ für $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{C}=\text{PH}$ ^[42] bis $\delta = 740.5$ im Nickelkomplex **34b**^[9, 10]. Die bis 1987 publizierten ^{31}P -NMR-Daten von niederkoordinierten Phosphorverbindungen sind in einer Übersicht zusammengefaßt^[43]. Trotz der großen Probleme bei der theoretischen Erfassung und Deutung dieser starken Verschiebungsdifferenzen, die generell bei Verbindungen mit zweifach koordiniertem Phosphor auftreten, lassen sich für Metallophosphaalkene einige Trends erkennen. So sind bei ihnen starke Tieffeldverschiebungen der ^{31}P -NMR-Signale relativ zu den Signalen der analogen, rein organosubstituierten Verbindungen typisch, was auf eine kleine HOMO-LUMO-Differenz hinweist. Das Ausmaß ist mit der σ -Donorwirkung des Komplexfragments korrelierbar, die sowohl von der Donorstärke des 3d-Metalls (Cr in **32** ($\delta = 605.4$) < Fe in **21** ($\delta = 641.5$) < Ni in **34b** ($\delta = 740.5$)) als auch vom Ringliganden abhängt. So bedingt der Austausch des Cp- gegen den Cp*-Liganden Entschirmungen $\Delta\delta(^{31}\text{P})$ von 42.9 bis 60.3 .

Tabelle 1. ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Daten ausgewählter *P*-Metallophosphaalkene und Phosphaalkene [a].

Verbindung	$\delta(^{31}\text{P})$	$\delta(^{13}\text{C})$	$^1J(\text{P,C})/\text{Hz}$	Lit.
(<i>Z</i>)- <i>t</i> Bu-P=C(OSiMe ₃)(<i>t</i> Bu)	176.0	213.0	76.5	[44]
(<i>Z</i>)-[Cp(CO) ₂ Fe-P=C(OSiMe ₃)(<i>t</i> Bu)] 4c	215.2	213.5	95.7	[3]
(<i>Z</i>)-[Cp*(CO) ₂ Fe-P=C(OSiMe ₃)(<i>t</i> Bu)] 8c	258.1	211.2	87.7	[5]
(<i>Z</i>)- <i>t</i> Bu-P=C(OSiMe ₃)(Ph)	188.0	199.6	59.0	[45]
(<i>Z</i>)-[Cp(CO) ₂ Fe-P=C(OSiMe ₃)(Ph)] 4b	237.7	202.1	78.2	[3]
(<i>Z</i>)-[Cp*(CO) ₂ Fe-P=C(OSiMe ₃)(Ph)] 8b	287.1	199.7	72.6	[5]
(<i>Z</i>)-[Cp*(CO) ₂ Ru-P=C(OSiMe ₃)(Ph)] 9b	264.1	196.7	72.6	[6]
(<i>Z</i>)-[Cp*(CO) ₂ Os-P=C(OSiMe ₃)(Ph)] 10b	225.7			[7]
(<i>Z</i>)-[Cp(CO) ₂ Fe-P=C(OSiMe ₃)(Mes)] 4a	208.2	198.6	71.8	[3]
(<i>Z</i>)-[Cp*(CO) ₂ Fe-P=C(OSiMe ₃)(Mes)] 8a	251.9	196.1	65.4	[5]
(<i>E</i>)-[Cp*(CO) ₂ Ru-P=C(OSiMe ₃)(Mes)] (<i>E</i>)- 9a	254.8			[6]
(<i>Z</i>)-[Cp*(CO) ₂ Ru-P=C(OSiMe ₃)(Mes)] (<i>Z</i>)- 9a	230.0	192.6	64.3	[6]
(<i>Z</i>)-[Cp*(CO) ₂ Os-P=C(OSiMe ₃)(Mes)] (<i>Z</i>)- 10a	193.7	189.8	58.8	[7]
<i>t</i> Bu-P=C(SiMe ₃) ₂	438.7	194.4	94.3	[46]
[Cp(CO) ₂ Fe-P=C(SiMe ₃) ₂] 20	593.2	211.2	110.9	[10]
[Cp*(CO) ₂ Fe-P=C(SiMe ₃) ₂] 21	641.5	208.9	106.1	[10]
[Cp(CO) ₃ Mo-P=C(SiMe ₃) ₂] 16	528.5	213.6	109.5	[10]
[Cp(CO) ₃ W-P=C(SiMe ₃) ₂] 18	505.2	210.1	106.4	[10]
[Cp*(CO) ₂ Cr-P=C(SiMe ₃) ₂] 32	605.4	222.2	107.6	[10]
[Cp*(CO) ₃ Mo-P=C(SiMe ₃) ₂] 17	588.8	218.0	106.9	[10]
[Cp*(CO) ₃ W-P=C(SiMe ₃) ₂] 19	564.3	210.6	105.0	[10]
[Cp*(PEt ₃)Ni-P=C(SiMe ₃) ₂] 34b	740.5	202.6	94.7	[10]
<i>trans</i> -[(Bu ₃ P) ₂ (Cl)Ni-P=C(SiMe ₃) ₂] 31a	633.4			[12]
<i>trans</i> -[(Bu ₃ P) ₂ (I)Ni-P=C(SiMe ₃) ₂] 31b	645.4			[12]
<i>trans</i> -[(Ph ₃ P) ₂ (I)Pt-P=C(SiMe ₃) ₂] 30	585.0			[12]
Mes-P=C(NMe ₂) ₂	8.05	197.8	72.5	[47]
[Cp*(CO) ₂ Fe-P=C(NMe ₂) ₂] 35	135.5	202.4	97.0	[15]
[Cp*(CO) ₂ Ru-P=C(NMe ₂) ₂] 36	121.2	201.4	92.6	[15]

[a] In C₆D₆, 85proz. H₃PO₄ als externer Standard für die ^{31}P -NMR-Signale.

Der Austausch des Eisens in **8b** gegen die schwereren Homologen Ru und Os ist dagegen mit Hochfeldverschiebungen ($\Delta\delta(^{31}\text{P}) = -23.0$ bzw. -38.4) verknüpft. Ähnliches beobachtet man bei den Mo- und W-Cp-Komplexen **16** und **18** ($\Delta\delta = -23.3$) sowie bei den Cr-, Mo- und W-Cp*-Komplexen **32**, **17** und **19** ($\Delta\delta = -16.6$ bzw. -24.5). Wie in nicht metallierten Phosphaalkenen führen Heteroatomsubstituenten via Konjugation des freien Elektronenpaares mit der P=C-Bindung zu einer verstärkten Abschirmung des Phosphorkerns.

Es sind bisher nur wenige Beispiele von (*E*/*Z*)-Isomerie bei *P*-Metallophosphaalkenen bekannt. Bei diesen Verbindungen treten die sterisch stärker gehinderten (*E*)-Isomere bei etwas tieferem Feld in Resonanz als die (*Z*)-Isomere (z.B. $\delta((E)-\mathbf{9a}) - \delta((Z)-\mathbf{9a}) = 24.8^{[6]}$).

Auch für *C*-Metallophosphaalkene des Typs [RP=C[M]-(OSiMe₃)] beobachtet man Tieffeldverschiebungen der ^{31}P -NMR-Signale beim Austausch einer *tert*-Butylgruppe am Methylenkohlenstoffatom gegen Carbonylcyclopentadienylmetall-Komplexfragmente, was im wesentlichen auf Änderungen des paramagnetischen Verschiebungsbeitrages zurückgeführt wird. So tritt das Singulett von (*E*)-[Cp*(CO)(NO)Re-C(OSiMe₃)=PPh] (*E*)-**46b**^[22] bei $\delta = 194.4$ auf und ist damit gegenüber dem von (*E*)-PhP=C(OSiMe₃)(*t*Bu) ($\delta = 135.0^{[44]}$) um $\Delta\delta = 59.4$ tieffeldverschoben. Für das Verbindungspaar (*E*)-[Cp*(CO)(NO)Re-C(OSiMe₃)=PSiMe₃] (*E*)-**46a** ($\delta = 214.4^{[22]}$) und (*E*)-Me₃SiP=C(OSiMe₃)(*t*Bu)^[48] beträgt die entsprechende Tieffeldverschiebung $\Delta\delta = 99.4$. Die *P*-Aryl-, *C*,*C*-dimetallophosphaalkene **68a**^[28] und **75c**^[35] geben Anlaß zu Singulett bei $\delta(^{31}\text{P}) = 151.3$ bzw. 258.0.

Die ^{13}C -NMR-Spektren von Phosphaalkenen zeigen für die Methylenkohlenstoffatome charakteristische Dubletts im δ -Be-

reich von 170 bis 210, wobei die *P*-Metallophosphaalkene im oberen Bereich der Skala zu finden sind. Mit wachsender Elektronendichte am Metallatom nimmt die ^{13}C -NMR-chemische Verschiebung ab. Dies gilt bei gleichbleibendem Substitutionsmuster am Phosphaalkenylrest sowohl innerhalb einer Triade (d^4 : Cr > Mo > W; d^6 : Fe > Ru > Os) als auch bei den 3d-Metallen mit wachsender Ordnungszahl (Cr(d^4) > Fe(d^6) > Ni(d^8)).

In den *C*-Metallophosphaalkenen **46**^[22] und **49**^[25] liegen die ^{13}C -NMR-Signale bei deutlich tieferem Feld ($\delta = 210.0$ –252.5 (d), $^1J_{\text{C,P}} = 80.7$ –113.5 Hz). Die entsprechenden Signale in den ^{13}C -NMR-Spektren der *C*,*C*-Dimetallophosphaalkene **75a**–**c** sind Dubletts bei noch tieferem Feld ($\delta = 338.8$ –345.8 (d), $^1J_{\text{P,C}} = 92$ –97 Hz)^[35] und damit im Bereich der Signale von Carbenium-Ionen^[49].

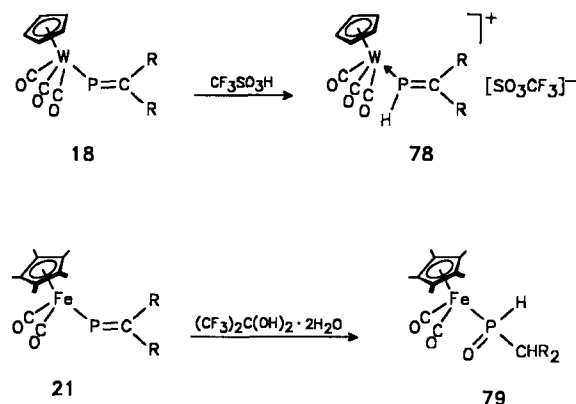
4. Reaktivität

Metallophosphaalkene der Typen I–IV sind polyfunktionelle Moleküle mit einer Reihe von reaktiven Zentren, an denen chemische Transformationen durchführbar sind. Dies wurde an *P*-Metallophosphaalkenen (Typ I) bisher am eingehendsten untersucht. Sie reagieren bereitwillig mit Elektrophilen, wobei oft mehrere Reaktionstypen und Produkte beobachtet werden. Häufig besteht der einleitende Schritt in einer Lewis-Säure-Base-Wechselwirkung, bei der das Phosphaalken mit dem freien Elektronenpaar am Phosphor die Rolle der Lewis-Base übernimmt. Es scheint daher sinnvoll, diesen Abschnitt nicht anhand des Reaktionstyps, sondern anhand der Natur des jeweiligen Reaktionspartners zu gliedern. Die Strukturierung bezüglich der Metallophosphaalken-Klassen I–IV bleibt davon unberührt.

4.1. Reaktivität der *P*-Metallophosphaalkene (Typ I)

4.1.1. Protische Reagentien

Das Wolframio-phosphaalken **18** wird von Trifluormethansulfonsäure in CH₂Cl₂ bei -78°C am P-Atom unter Bildung des kationischen η^1 -Phosphaalkenkomplexes **78** protoniert (Schema 26)^[8].

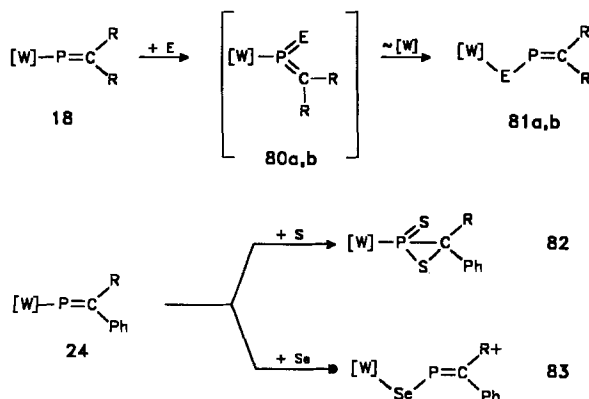


Schema 26. Reaktion der Metallophosphaalkene **18** und **21** mit protischen Reagentien. R = SiMe₃.

Äquimolare Mengen von **21** und 1,1,1,3,3,3-Hexafluorpropan-2,2-dioldihydrat (Hexafluoraceton-Trihydrat) reagieren in Benzol zum Ferriphosphanoxid **79**, das sich in Form blaßgelber Kristalle in 30% Ausbeute isolieren läßt^[50]. Die fluororganische Verbindung katalysiert die Hydratisierung als schwache Protonensäure ($pK_a = 6.58$)^[51].

4.1.2. Chalkogene

Einen unerwarteten Verlauf nehmen die Reaktionen von **18** und **24** mit Schwefel und Selen (Schema 27). Statt der erwarteten Oxidation zu Produkten vom Typ **80** erfolgt die Insertion des Chalkogens in die Phosphor-Metall-Bindung zu den Komplexen **81** und **83**. Die zweifache Schwefelung von **24** liefert das 1,2 λ^5 -Thiaphosphiran **82** unter Erhaltung der P-W-Bindung. Die Verbindungen **80a** bzw. **80b** werden dabei als Intermediate postuliert^[10].

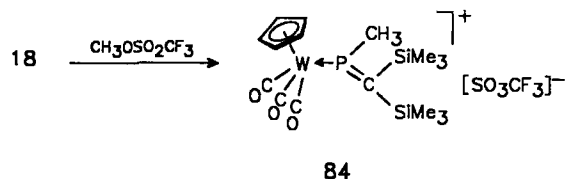


Schema 27. Chalkogenierung von Wolframiophosphaalkenen. [W] = $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{W}$; E = S (a), Se (b); R = SiMe_3 .

4.1.3. C_1 -Bausteine

4.1.3.1. Alkylierungsmittel

Die Synthese des kationischen η^1 -[Bis(trimethylsilyl)methylen]methylphosphan-Komplexes **84** gelingt durch Alkylierung von **18** mit Trifluormethansulfonsäuremethylester^[10] (Schema 28).

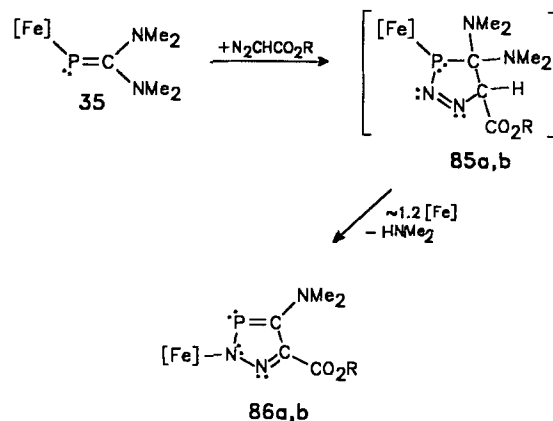


Schema 28. Methylierung von $[\text{Cp}(\text{CO})_3\text{W}-\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2]$ **18**.

4.1.3.2. Diazoalkane

Diphosphene werden von Diazoalkanen unter N_2 -Eliminierung glatt in Diphosphirane überführt^[1b]. Über eine vergleichbare Phosphiransynthese aus Phosphaalkenen und Diazoverbindungen wurde bisher nicht berichtet. Die ersten am Stickstoff metallfunktionalisierten 1,2,3-Diazaphosphole,

86a, b, entstanden überraschend bei der Umsetzung äquimolarer Mengen von **35** und Diazoessigestern^[52] (Schema 29). Die Reaktion verläuft über eine 1,3-Dipolare Cycloaddition, wobei das P-Atom von **35** negativ polarisiert ist^[52]. Gewöhnlich führen 1,3-Dipolare Cycloadditionen zwischen Acyldiazoalkanen und Phosphaalkenen wie $\text{Me}_3\text{SiP}=\text{C}(\text{R})(\text{OSiMe}_3)$ oder $\text{ClP}=\text{C}(\text{R})(\text{SiMe}_3)$, die positiv polarisierte Phosphorzentren aufweisen, zu 1,2,4-Diazaphospholen^[53]. Intermediate wie **85** sind nicht nachweisbar.

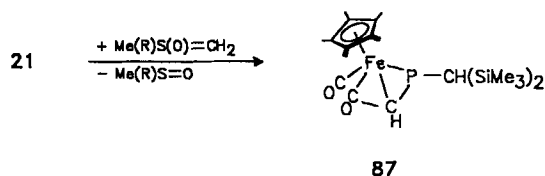


Schema 29. [3+2]-Cycloaddition zwischen **35** und Diazoessigestern. [Fe] = $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Fe}$; R = Et (a), *t*Bu (b).

Offensichtlich folgt der Cycloaddition der Edukte zu **85** rasch eine Dimethylamin-Eliminierung und eine 1,2-Metallverschiebung (Schema 29). **35** und Trimethylsilyldiazomethan reagieren nicht miteinander.

4.1.3.3. Schwefel-Ylide

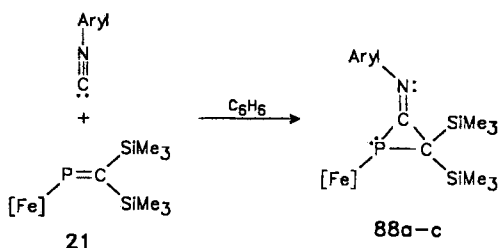
Schwefel-Ylide sind als hervorragende Alkyldentransfer-Reagentien bekannt, die unter anderem auch Diphosphene in Diphosphirane umwandeln^[1b]. Bei der Reaktion von **21** mit $\text{Me}_2\text{S}(\text{O})=\text{CH}_2$ oder $\text{Me}(\text{Me}_2\text{N})\text{S}(\text{O})=\text{CH}_2$ bildet sich jedoch statt des erwarteten *P*-Metallophosphirans der „Schmetterlings“-komplex **87** (Schema 30)^[54].



Schema 30. Reaktion von **21** mit Schwefel-Yliden. R = Me, Me_2N .

4.1.3.4. Isocyanide

Die roten, kristallinen 2-Imino-*P*-metallophosphirane **88a–c** sind das Ergebnis einer formalen [2+1]-Cycloaddition von Arylisocyaniden an **21** (Schema 31)^[55]. Bei der Molekülstruktur von **88a** (Abb. 2) fällt die relativ zur P(1)-C(13)-Bindung stark gedehnte P(1)-C(14)-Bindung auf. Der endocyclische Winkel am Phosphoratom ist gegenüber jenen an den Ringkohlenstoffatomen C(13) und C(14) stark komprimiert^[55].



Schema 31. Reaktion von **21** mit Arylisocyaniden. Aryl = Ph (**a**), *o*-MeC₆H₄ (**b**), 2,6-Me₂C₆H₃ (**c**); [Fe] = Cp*(CO)₂Fe.

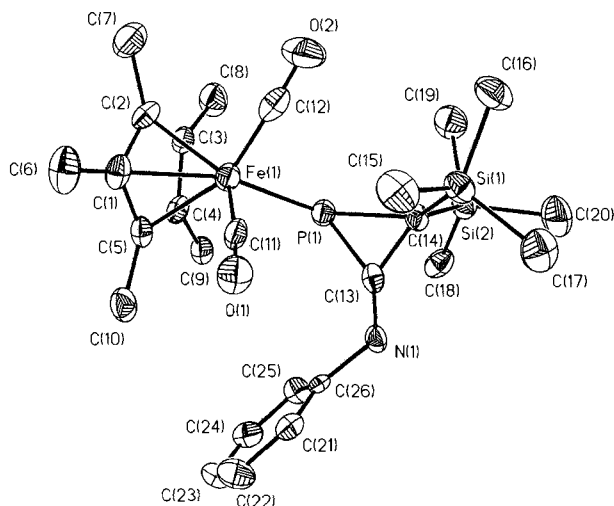


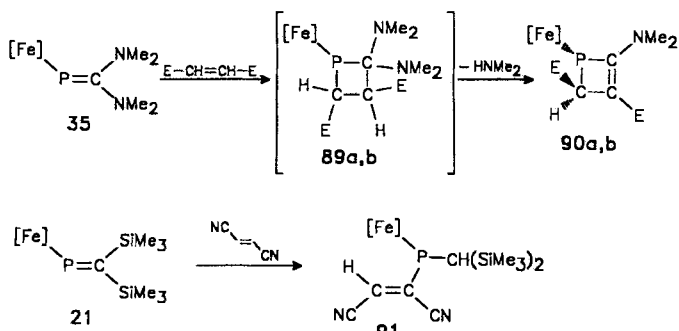
Abb. 2. Molekülstruktur von **88a** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel [°]: Fe(1)-P(1) 2.279(2), P(1)-C(13) 1.799(7), P(1)-C(14) 1.990(7), C(13)-C(14) 1.469(8), N(1)-C(13) 1.273(7); C(13)-P(1)-C(14) 45.3(3), P(1)-C(14)-C(13) 60.9(3), P(1)-C(13)-C(14) 74.3(4).

Dagegen wird das Ferriphosphaalken **35** von Isocyaniden unter ähnlichen Bedingungen nicht an der P-C-Doppelbindung angegriffen, sondern reagiert unter CO-Substitution zu [Cp*(CO)(RNC)Fe-P=C(NMe₂)] (R = *t*Bu, *c*-C₆H₁₁, 2,6-Me₂C₆H₃)^[56a].

4.1.4. C₂-Bausteine

4.1.4.1. Alkene

α,β-ungesättigte Carbonsäureester und Nitrile sind als Elektrophile geeignete Reaktionspartner für die Umsetzung mit den elektronenreichen Metallophosphaalkenen. Hierbei sind a priori *P*-Metallophosphetane vom Typ **89** als Resultat einer zweistufigen [2 + 2]-Cycloaddition zu erwarten (Schema 32). Bei der

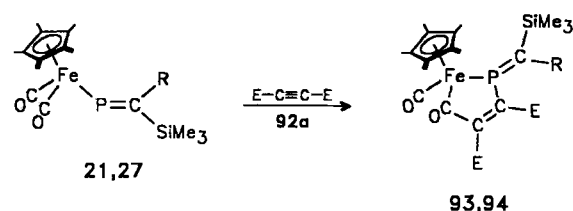


Schema 32. Zur Reaktivität von Ferriphosphaalkenen gegenüber elektronenarmen Alkenen. [Fe] = Cp*(CO)₂Fe; E = CO₂Me (**a**), CN (**b**).

Behandlung von **35** mit Fumarsäuredinitril und Fumarsäuredimethylester werden jedoch statt dessen die *P*-Metallo-1,2-dihydrophosphate **90** erhalten, ohne daß die Primärprodukte **89** spektroskopisch nachweisbar sind^[15]. Die Reaktion des Ferriphosphaalkens **21** mit Fumarsäuredinitril nimmt einen völlig anderen Verlauf: Die Röntgenstrukturanalyse ergab, daß im tiefvioletten **91** beide Cyanofunktionen in *cis*-Position zueinander stehen^[56b].

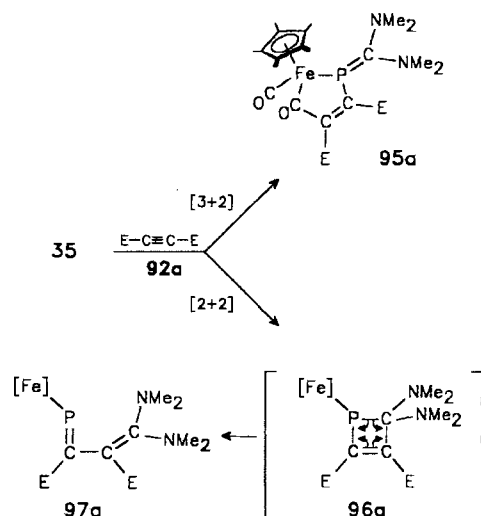
4.1.4.2. Alkine

Die Reaktivität von Metallophosphaalkenen gegenüber carbonylaktivierten Alkinen wird erheblich vom Substitutionsmuster an den Reaktionspartnern, aber auch vom Lösungsmittel und von der Stöchiometrie der Reaktanten bestimmt. In keinem Fall wurden dabei *P*-Metallo-1,2-dihydrophosphate, wie sie aus einer formalen [2 + 2]-Cycloaddition resultieren sollten, isoliert. So treten die *C*-silylierten Metallophosphaalkene **21** und **27** mit jeweils einem Äquivalent Acetylendicarbonsäuredimethylester **92a** zu den [3 + 2]-Cycloaddukten **93** bzw. **94** zusammen (Schema 33). Die Rolle des 1,3-Dipols wird dabei formal vom OC-Fe-P-Baustein übernommen, der am Phosphoratom negativ und am Carbonylkohlenstoffatom positiv polarisiert ist^[57].



Schema 33. Reaktion der Ferriphosphaalkene **21** und **27** mit Acetylendicarbonsäuredimethylester. E = CO₂Me; R = Ph: **27**, **94**; R = SiMe₃: **21**, **93**.

Der mit **93** und **94** vergleichbare Metallaheterocyclus **95a** dagegen bildet sich bei der Reaktion von **35** mit **92a** nur in untergeordnetem Ausmaß. Als Hauptprodukt entsteht das 1-Metallo-1-phospha-1,3-butadien **97a**, das als stabiler, rotbrauner Feststoff isoliert wird^[58] (Schema 34). Die Synthese von **97a** aus **35** und dem Alkin wird plausibel, wenn man als einlei-



Schema 34. Reaktion von **35** mit Acetylendicarbonsäuredimethylester. [Fe] = Cp*(CO)₂Fe, E = CO₂Me.

tenden Reaktionsschritt eine nichtkonzertierte [2+2]-Cycloadition zum 1,2-Dihydrophosphet **96a** annimmt. Der Vierring entzieht sich dem spektroskopischen Nachweis durch die spontane Cycloreversion zu **97a** (Schema 34)^[58]. Dieser Befund ist ungewöhnlich, denn Heterobutadiene mit Phosphorbausteinen sind in der Regel nur dann isolierbar, wenn die P=C-Bindung durch sperrige Substituenten kinetisch stabilisiert wird^[1a, 59]. Bei ungenügender sterischer Abschirmung cyclisieren 1-Phosphabutadiene spontan zu 1,2-Dihydrophospheten. Mathey et al. postulierten ein Gleichgewicht zwischen 1,2-Dihydrophospheten und 1-Phosphabutadienen (Schema 35). Bei hohen Temperaturen ist dies so weit auf die Seite der niederkoordinierten Verbindung verlagert, daß diese durch Abfangreaktionen nachzuweisen war^[60].



Schema 35. Gleichgewicht zwischen 1-Phosphabutadienen und 1,2-Dihydrophospheten.

Bei der Synthese von **97a** wurde jedoch erstmals der Weg vom Ring zur acyclischen Verbindung realisiert, ohne daß sich das resultierende Heterodien durch besonders raumerfüllende Substituenten auszeichnet.

Die Röntgenstrukturanalyse von **97a** zeigt das Molekül in cisoider Konformation mit einer lokalisierten P=C-Bindung (Abb. 3). Die Abstände C4-C5 und C4-C8 sind ähnlich groß und belegen die ausgeprägte Delokalisierung der C=C-Bindung im Dienteil des Moleküls.

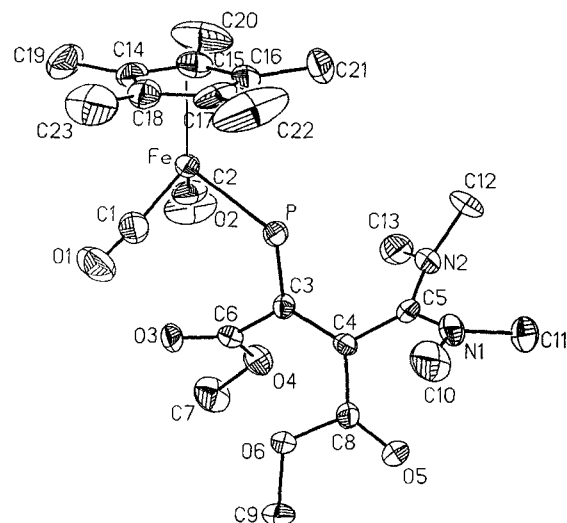
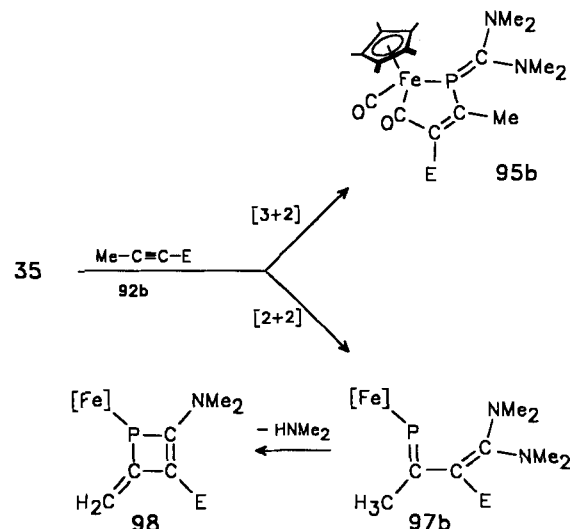


Abb. 3. Molekülstruktur von **97a** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Fe-P 2.259(2), P-C3 1.688(7), C3-C4 1.451(9), C4-C5 1.427(10), C3-C6 1.513(11), C4-C8 1.428(10); Fe-P-C3 119.3(3).

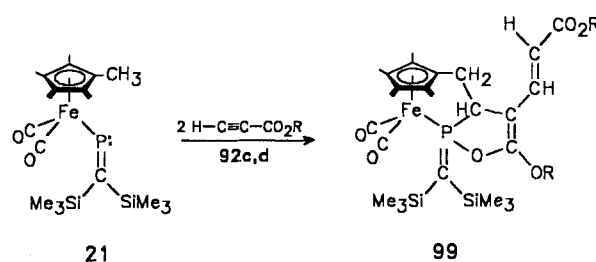
Die Ferriphosphaalkene **21** und **27** werden von 2-Butinsäuremethylester **92b** nicht angegriffen. Bringt man jedoch äquimolare Mengen an **35** und **92b** in *n*-Pentan zur Umsetzung (Schema 36), so fällt das 1-Phosphabutadien **97b** als rotbrauner Feststoff (42% Ausbeute) aus. In der Mutterlauge lassen sich **95b** und das 2-Methylen-1,2-dihydrophosphet **98** zu etwa gleichen Teilen nachweisen. In Ether wie in Benzol cyclisiert **97b** rasch unter Freisetzung von Dimethylamin zu **98**. In Einklang hiermit führt die Umsetzung von **35** mit dem Alkin **92b** in Ether direkt zum orangefarbenen, mikrokristallinen **98** als Hauptprodukt (41%)^[58].

Völlig anders wiederum verhalten sich Propiolsäureester HC≡CCO₂R gegenüber Ferriphosphaalkenen. Verbindung **21**



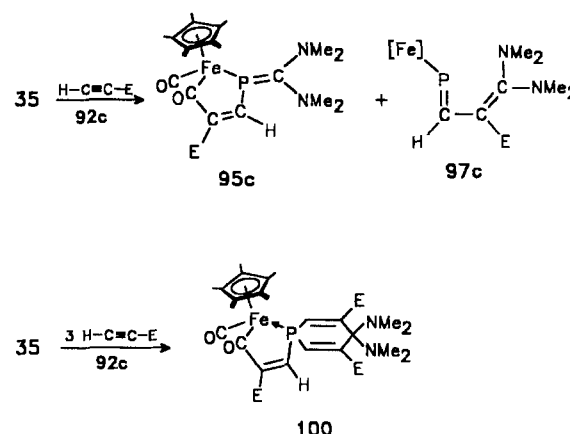
Schema 36. Reaktion von **35** mit 2-Butinsäuremethylester. E = CO₂Me; [Fe] = Cp*Fe(CO)₂.

addiert in Pentan zwei Äquivalente des Alkins unter Bildung der bicyclischen, roten, kristallinen *P*-Metall-Ylide **99** (Schema 37), ohne daß dabei ³¹P-NMR-spektroskopisch Zwischenprodukte zu beobachten sind^[61]. Der Produktbildung geht offensichtlich die Addition von zwei Äquivalenten des Esters an das P-Atom von **21** und eine Protonenwanderung von der Ringmethylgruppe auf das Ende der Dienkette voraus^[61].



Schema 37. Reaktion von **21** mit Propiolsäureestern. R = Me (**92c**), Et (**92d**).

Äquimolare Mengen an **35** und Propiolsäuremethylester **92c** reagieren in *n*-Pentan zu einem Gemisch aus dem Metallaeterocyclus **95c** und dem 1-Phosphabutadien **97c** (Schema 38).

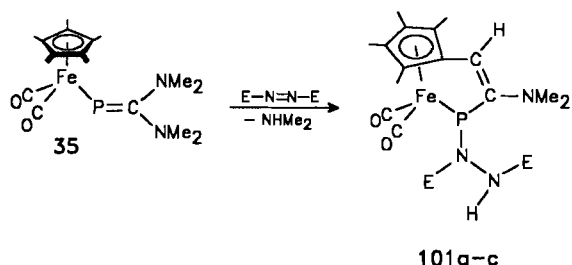


Schema 38. Reaktionen von **35** mit Propiolsäuremethylester. E = CO₂Me; [Fe] = Cp*(CO)₂Fe.

Übersichtlicher gestaltet sich die Reaktion zwischen dem Ferriphosphaalken und drei Moläquivalenten Alkin, bei der der Bicyclus **100** als einziges Produkt in guter Ausbeute gewonnen wird. Es ist denkbar, daß **97c** mit dem zweiten Äquivalent **92c** ein reaktives [4 + 2]-Cycloaddukt bildet, das rasch vom dritten Äquivalent Alkin in das Endprodukt umgewandelt wird^[61].

4.1.5. Azoverbindungen

Azodicarbonsäureester E-N=N-E induzieren die intramolekulare Kondensation eines Ringmethylsubstituenten mit der P=C-Funktion am Metallophosphaalken **35**, wobei die Komplexe **101a–c** in 48–54% Ausbeute entstehen (Schema 39). Diese Reaktion verdient deshalb Beachtung, weil Kondensationen am η^5 -C₅Me₅-Liganden sonst unbekannt sind. Als besonderer Vorzug dieses Ringliganden wird bekanntlich neben der Donorqualität und der Raumerfüllung gerade auch die Reaktionsträgheit geschätzt^[62].



Schema 39. Umsetzung von **35** mit Azodicarbonsäureestern. E = CO₂Et (**a**), CO₂tBu (**b**), CO₂CH₂Ph (**c**).

Die Röntgenstrukturanalyse von **101b** (Abb. 4) zeigt, daß der η^5 -Ringligand mit dem Metallatom zusätzlich über einen C=C–P-Henkel verknüpft ist. Der Abstand C3–C4 von 1.338(9) Å entspricht dabei einer Doppelbindung. Das trigonal-pyramidal umgebene Phosphoratom trägt darüber hinaus einen Hydrazidosubstituenten (N2–N3 1.399(6) Å)^[62].

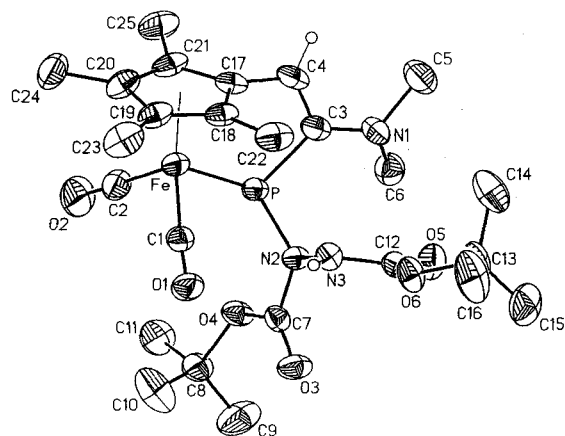
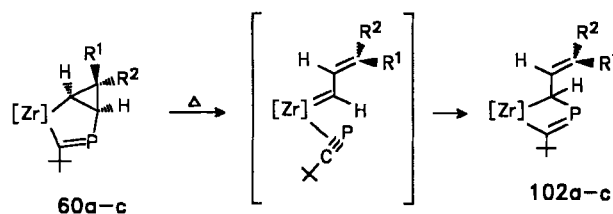


Abb. 4. Molekülstruktur von **101b** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Fe–P 2.307(2), P–C3 1.843(5), P–N2 1.781(5), C3–C4 1.338(9); Fe–P–C3 102.1(2), P–C3–C4 113.3(4), P–C3–N1 121.4(5), N1–C3–C4 124.7(5).

4.2. Reaktivität der Metallophosphaalkene vom Typ II und III

4.2.1. Umlagerung von Phosphametallabicyclohexenen

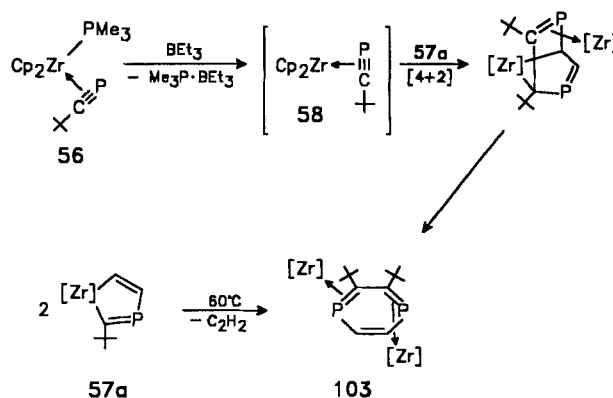
Erhitzt man die Phosphazirconiabicyclen **60a–c** in Toluol auf 60 °C, so erfahren sie eine Ringöffnung zu instabilen Vinylcarbenkomplexen. Anschließend „Dimerisierung“ des Carbenmetallkomplexfragments mit dem Phosphaalkin-Liganden liefert Vierringverbindungen vom Typ **102**, die wiederum die Strukturmerkmale von C-Metallophosphaalkenen zeigen (Schema 40). Entsprechende Titaninderivate sind ebenfalls zugänglich^[32].



Schema 40. Thermische Umlagerung der Bicyclen **60a–c**. [Zr] = Cp₂Zr; **a**: R¹ = R² = Me (89%), **b**: R¹ = R² = Ph (97%), **c**: R¹ = Me, R² = Ph (64%).

4.2.2. Thermolyse des Phosphazirconiacyclopentadiens **57a**

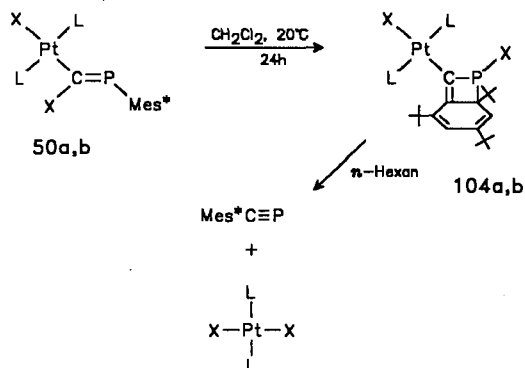
Beim Erwärmen einer gelben Lösung von **57a** in Toluol auf 60 °C verfärbt sich diese während 72 h unter Bildung des 1,4-Diphosphininkomplexes **103** tiefrot (92% Ausbeute)^[32] (Schema 41). Das gleiche Produkt entsteht nahezu quantitativ aus einer äquimolaren Mischung von **57a**, **56** und BEt₃ beim Erwärmen von –78 auf 20 °C^[32].



Schema 41. Synthese eines (1,4-Diphosphinid)zirconiumkomplexes. [Zr] = Cp₂Zr.

4.2.3. Thermolyse der C-Platiniophosphaalkene

Die Metallophosphaalkene **50a, b** lagern bei 20 °C in Dichlormethan binnen 24 h in die Bicyclen **104a, b** um, die aus dem polaren Solvens unzerlegt isoliert werden können (Schema 42). In *n*-Hexan zersetzen sich die Produkte jedoch rasch zu Mes*C≡P und *trans*-[Pt(PEt₃)₂X₂]^[28c].

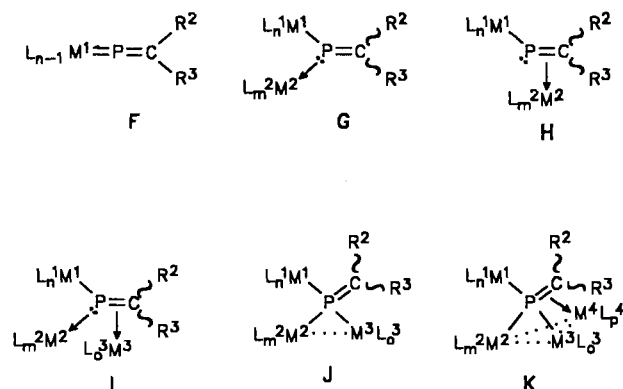


Schema 42. Intramolekulare Cyclisierung der C-Platiniophosphaalkene **50a, b**. L = PEt₃; X = Cl (**a**), Br (**b**).

5. Koordinationschemie von Metallophosphaalkenen

5.1. P-Metallophosphaalkene als Liganden

Wie die organosubstituierten Prototypen können auch Metallophosphaalkene L_nMP=CR²R³ (Typ I) als Liganden in Übergangsmetallkomplexen fungieren. Prinzipiell sind dabei die Koordinationsmoden G–K denkbar (Schema 43).

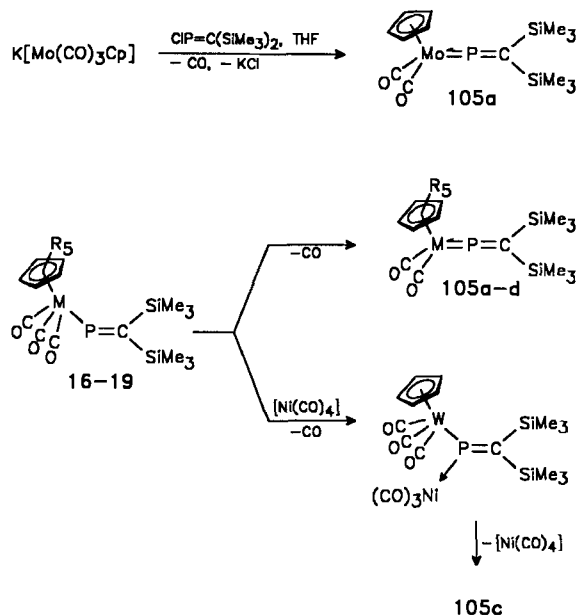


Schema 43. Koordinationsmöglichkeiten von Metallophosphaalkenen in Übergangsmetallkomplexen.

Die Metallophosphaalkene der vier anderen Strukturtypen (II–V) sollten ähnliche Ligandeneigenschaften aufweisen. In Abweichung vom Koordinationsverhalten herkömmlicher Phosphaalkene kann bei P-Metallophosphaalkenen das freie Elektronenpaar am Phosphoratom einen labil gebundenen Zweielektronendonator (2e-Donor) intramolekular vom Metall verdrängen, wobei das Organophosphorfragment zum 3e-Ligand wird. Ähnliches ist von Phosphido- und Phosphenium-Liganden PR₂^[63], aber natürlich auch vom NO-Liganden bekannt. Im hier diskutierten Fall werden Phosphavinylidenkomplexe F gebildet.

5.1.1. Phosphavinylidenkomplexe (Typ F)

Komplexe dieser Art sind von Molybdän, Wolfram und Nickel bekannt. Der erste, der Mo-Komplex **105a**, wurde durch die Reaktion von K[Mo(CO)₃Cp] mit ClP=C(SiMe₃)₂ in THF hergestellt (Schema 44)^[64].

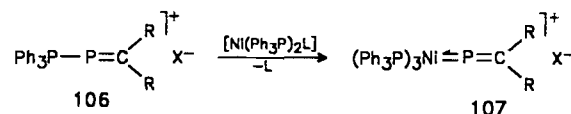


Schema 44. Synthesen von Phosphavinylidenkomplexen des Molybdäns und Wolframs. a: M = Mo, R = H; b: Mo, Me; c: W, H; d: W, Me.

Die Metallophosphaalkene **16–19** unterliegen in Lösung einer thermischen Decarbonylierung zu den Phosphavinylidenkomplexen **105a–d** (Schema 44). Die zur Abspaltung des CO-Liganden erforderlichen Reaktionsbedingungen orientieren sich an der Stabilität der Metall-CO-Bindung sowie am Substitutionsmuster des Phosphaalkenylfragments. So setzt die CO-Abspaltung aus den Molybdäniophosphaalkenen **16** und **17** in unpolaren Solventien bereits bei Raumtemperatur ein, während zur Bildung der Wolframerivate **105c, d** mehrstündiges Erhitzen unter Rückfluß in Benzol erforderlich ist. Beim Ferriophosphaalken **21** sowie bei den phenylsubstituierten Metallophosphaalkenen **22–27** werden weder unter thermischen noch unter photochemischen Bedingungen CO-Eliminierungen unter Bildung von Phosphavinylidenkomplexen beobachtet^[10].

Die CO-Abstraktion läßt sich auch chemisch realisieren. So zerfällt das aus **18** und Nickeltetracarbonyl bei tiefen Temperaturen zugängliche Addukt in Lösung bei 20 °C rasch zu **105c** und [Ni(CO)₄] (Schema 44)^[10].

Ein interessanter Zugang zum (Phosphavinyliden)nickel-Kation **107** basiert auf der Behandlung von [Ni(PPh₃)₂(cod)] mit dem Triphenyl(phosphaalkenyl)phosphonium-Ion **106** (Schema 45). Intermediate sind spektroskopisch dabei nicht nachzuweisen^[65].

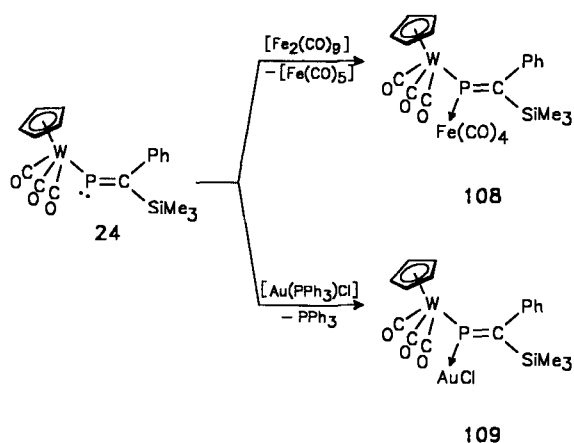


Schema 45. Synthese eines (Phosphavinyliden)nickelkomplexes. L = 1,5-Cyclooctadien, R = Me₃Si, X = AlCl₄.

5.1.2. Metallophosphaalkene als η¹-Liganden (Typ G)

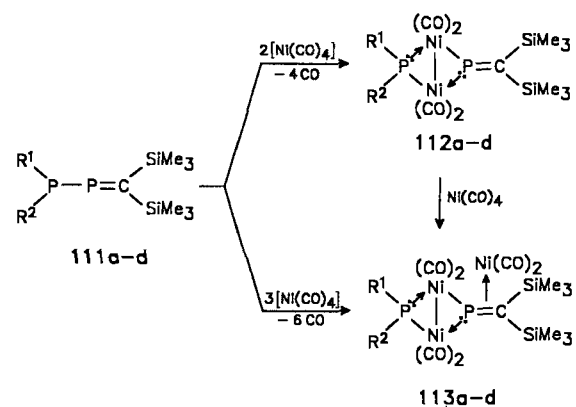
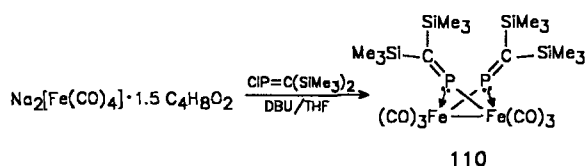
Bei Übergangsmetallkomplexen mit η¹-Metallophosphaalkenliganden vom Typ G unterscheiden wir formal solche ohne Metall-Metall-Wechselwirkungen (z.B. **108** und **109**) von sol-

chen mit Metall-Metall-Bindung (z.B. **110** und **112**). Erstere entstehen gewöhnlich durch die Umsetzung von Metallophosphaalkenen wie **24** mit substitutionslabilen Übergangsmetallkomplexen^[110] (Schema 46).



Schema 46. *P*-Metallophosphaalkene als η^1 -Liganden ohne M-M-Bindung.

Die Synthese des zweikernigen Komplexes **110** mit Fe-Fe-Bindung gelingt durch die Reaktion von $\text{ClP}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ mit $[\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CO})_4] \cdot 1.5 \text{Dioxan}$ im Überschuß in Gegenwart von Diazabicycloundecen^[66] (Schema 47).



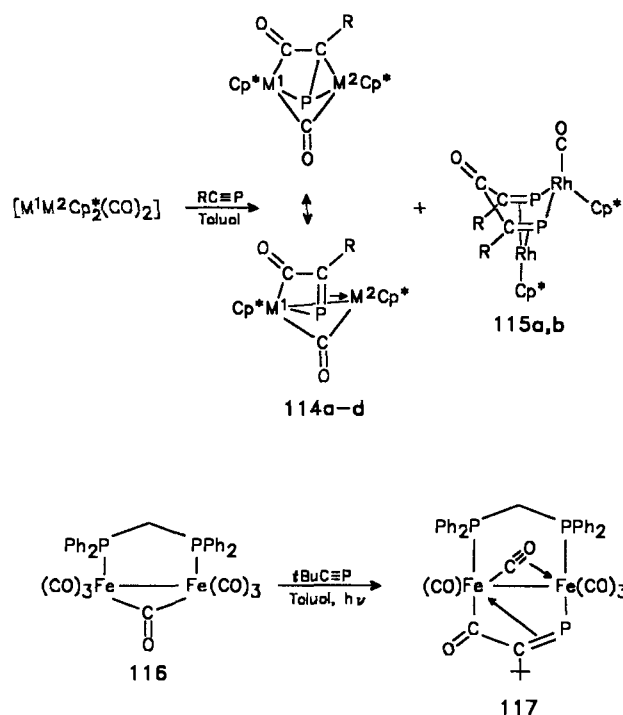
Schema 47. *P*-Metallophosphaalkene als η^1 -Liganden mit M-M-Bindung. $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{c-C}_6\text{H}_{11}$ (a), *t*Bu (b), Me_3Si (c); $\text{R}^1 = \text{tBu}$, $\text{R}^2 = \text{Me}_3\text{Si}$ (d).

Die zweikernigen Carbonylnickelkomplexe **112a–d** mit μ -Phosphaalkenyl- und μ -Phosphidoliganden resultieren aus der Behandlung der 1,2-Diphosphapropene **111a–d** mit zwei Äquivalenten $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ (Schema 47). Werden größere Überschüsse an Nickelcarbonyl eingesetzt, kommt es zur Bildung der dreikernigen Verbindungen **113a–d**, in denen zusätzlich die $\text{P}=\text{C}$ -Bindung Donorfunktionen übernimmt. Unabhängig davon las-

sen sich auch die Verbindungen **112a–d** mit $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ in **113a–d** überführen^[67]. Derivate vom Typ **112** sind auch mit Eisen- und Molybdänzentren bekannt^[67].

5.1.3. *P*-Metallophosphaalkene als η^2 -Liganden (Typ H)

Verbindungen mit diesem Koordinationsmodus eines Metallophosphaalkens entstehen gewöhnlich bei Peripheriereaktionen von Phosphaalkinen mit Übergangsmetallkomplexen. So liefert die Umsetzung von $[\text{Rh}_2\text{Cp}_2^*(\text{CO})_2]$ oder $[\text{CoRhCp}_2^*(\text{CO})_2]$ mit $\text{tBuC}\equiv\text{P}$ einfach die Komplexe **114** (Schema 48)^[68, 69]. Daneben bildet sich der Komplex **115a**, der als ein Metallodiphosphadien aufzufassen ist, das zusätzlich über beide $\text{C}=\text{P}$ -Bindungen an ein Cp^*Rh -Fragment π -gebunden ist. Ähnlich verläuft die Reaktion von $[\text{Rh}_2\text{Cp}_2^*(\text{CO})_2]$ mit $\text{AdC}\equiv\text{P}$.

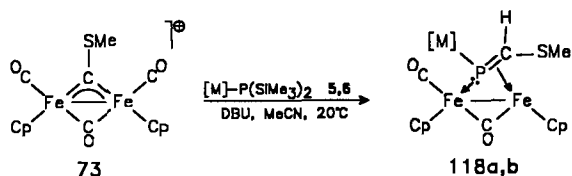


Schema 48. Metallophosphaalkene als η^2 -Liganden. a: $\text{M}^1 = \text{M}^2 = \text{Rh}$, $\text{R} = \text{tBu}$; b: $\text{M}^1 = \text{M}^2 = \text{Rh}$, $\text{R} = 1\text{-Adamantyl}$; c: $\text{M}^1 = \text{Rh}$, $\text{M}^2 = \text{Co}$, $\text{R} = \text{tBu}$; d: $\text{M}^1 = \text{Co}$, $\text{M}^2 = \text{Rh}$, $\text{R} = \text{tBu}$.

Ähnliche Koordinationsverhältnisse wie in **114** liegen im zweikernigen Eisenkomplex **117** vor, der bei der Photolyse von **116** in Gegenwart von $\text{tBuC}\equiv\text{P}$ anfällt (Schema 48)^[70].

5.1.4. Metallophosphaalkene als $\eta^1:\eta^2$ -Liganden (Typ I)

Es war naheliegend, das Syntheseprinzip für *C,C*-Dimetallophosphaalkene aus Schema 24 auf die Herstellung von *C,C,P*-Trimetallophosphaalkene $[[\text{M}^1]-\text{P}=\text{C}([\text{M}^2])[\text{M}^3]]$ (Typ V, Schema 2) auszudehnen. Bei der Kondensation des Kations **73** mit den Metallodisilylphosphanen **5** oder **6** wurden statt der erwarteten dreifach metallfunktionalisierten Phosphaalkene die dreikernigen Komplexe **118a** bzw. **118b** erhalten, bei denen ein

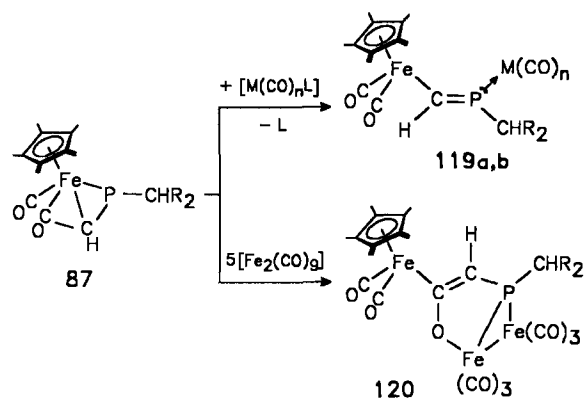


Schema 49. Synthese von Komplexen mit $\eta^1:\eta^2$ -Metallophosphaalken-Liganden. a: $[M] = \text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Fe}$; b: $[M] = \text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Ru}$.

$\eta^1:\eta^2$ -Metallophosphaalken-Ligand das $[\text{Fe}_2\text{Cp}_2(\text{CO})(\mu\text{-CO})]$ -Gerüst überspannt (Schema 49). Verbindung **118a** läßt sich auch aus $[\text{FeCp}^*(\text{CO})_2(\text{PH}_2)]$ und **73** unter analogen Reaktionsbedingungen gewinnen^[71].

5.2. Verschiedenes

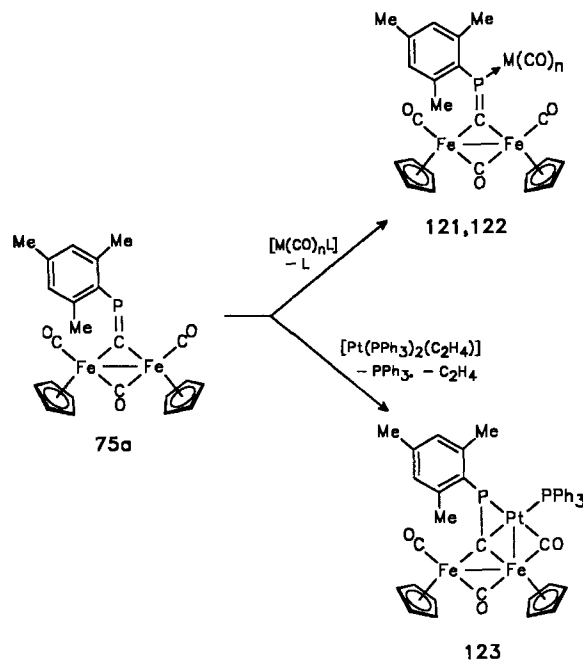
Auch Metallophosphaalkene der Typen II und IV (Schema 2) vermögen Ligandenfunktionen in Übergangsmetallkomplexen zu übernehmen. So entstehen die η^1 -Komplexe **119** mit einem C-Metallophosphaalken-Liganden bei der Einwirkung thermolabiler Carbonylmittelkomplexe wie $[\text{Cr}(\text{cycloocten})(\text{CO})_5]$ ^[72] oder $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ ^[73] auf Verbindung **87** (Schema 50). Setzt man dagegen **87** oder auch **119b** mit $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ im Überschuß um, so wird der dreikernige Komplex **120**, der formal über einen μ_3 -1-Oxa-4-phosphabutadien-Liganden verfügt, isoliert^[73].



Schema 50. Reaktion von **87** mit Carbonylmittelkomplexen. R = SiMe₃; a: L = Cycloocten, $\text{M}(\text{CO})_n = \text{Cr}(\text{CO})_5$; b: L = Fe(CO)₅, $\text{M}(\text{CO})_n = \text{Fe}(\text{CO})_4$.

Die Art der Koordination des Dimetallophosphaalkens **75a** an Übergangsmetallkomplexfragmenten wird von der Natur des Komplexbausteins gesteuert. Die Umsetzung mit äquimolaren Mengen an $[\text{Cr}\{\text{(Z)-cycloocten}\}(\text{CO})_5]$ oder $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ führt zu den schwarzbraunen, mikrokristallinen Verbindungen **121** bzw. **122** (Schema 51). Im Komplex **123**, der aus der Behandlung von **75a** mit $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ resultiert, läßt sich das Dimetallophosphaalken als η^3 -1-Phospha-3-ferraallyl-Ligand gegenüber einem $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)]$ -Baustein beschreiben.

Die Röntgenstrukturanalyse von **123** zeigt, daß das Molekülgerüst von **75a** weitgehend intakt geblieben ist (Abb. 5). Das trigonal-planar umgebene Donoratom C(12) (Winkelsumme 359.2°) verbrückt symmetrisch beide Eisenatome. Wegen der π -Koordination zum Pt-Atom ist die P=C-Bindung auf 1.737(10) Å verlängert. Zur koordinativen Absättigung unter-



Schema 51. Das C,C'-Diferraphosphaalken **75a** als Ligand in Cr-, Fe- und Pt-Komplexen. **121**: $\text{M}(\text{CO})_n = \text{Cr}(\text{CO})_5$, L = Cycloocten; **122**: $\text{M}(\text{CO})_n = \text{Fe}(\text{CO})_4$, L = Fe(CO)₅.

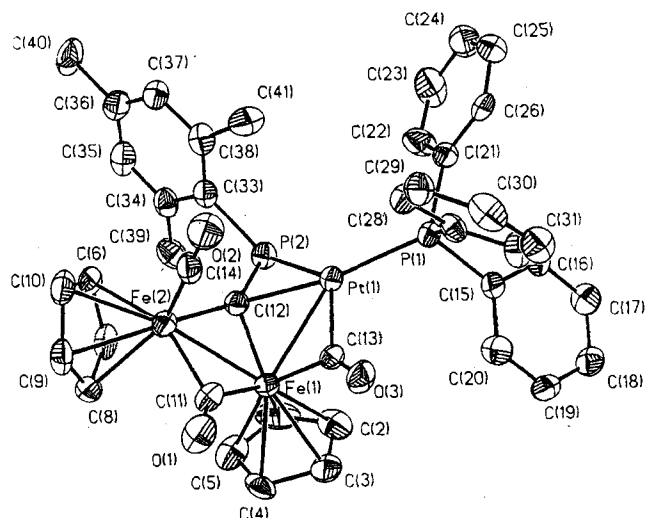
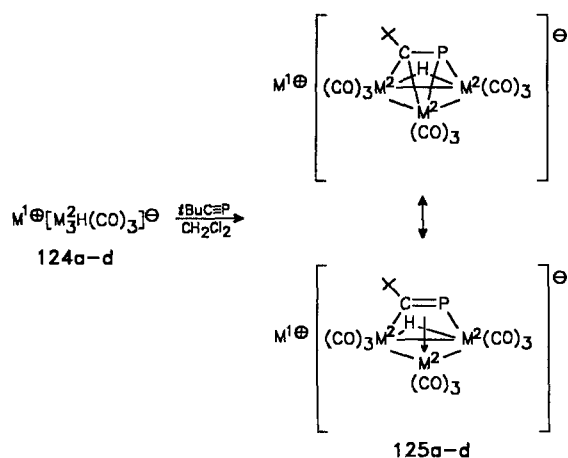


Abb. 5. Molekülstruktur von **123** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Pt1-Fe1 2.577(2), Pt1-P1 2.240(2), Pt1-P2 2.471(2), Pt1-C12 2.162(9), Pt1-C13 1.997(2), Fe1-C13 1.951(9), P2-C12 1.737(10), Fe1-Fe2 2.518(4); Fe1-C12-P2 130.6(5), Fe2-C12-P2 146.5(5), Fe1-C12-Fe2 82.1(4).

hält das Platinatom Bindungen zu Fe(1) und C(13). Alternativ kann man das Gerüst aus den Atomen Pt(1), P(2), C(12), Fe(1) und C(13) als *arachno*-Cluster betrachten^[36].

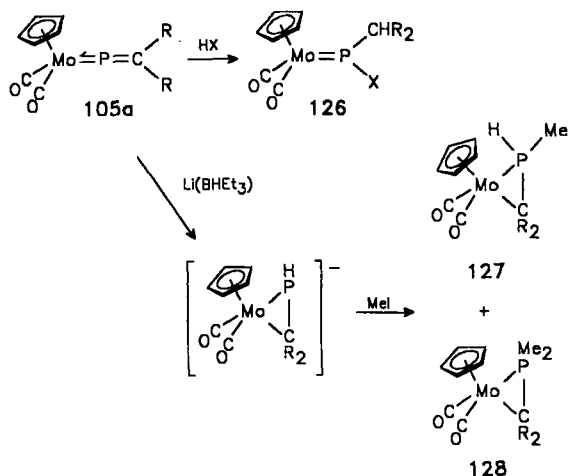
Die komplexen Anionen **125a-d**, die aus der Reaktion der Carbonylhydridometallate **124a-d** mit äquimolaren Mengen an $t\text{BuC}\equiv\text{P}$ hervorgehen (Schema 52), tragen einen μ_3 - η^2 -Phosphaalkin-Liganden, der die Metalldreiecksfläche unsymmetrisch bedeckt. Alternativ können diese Anionen als C,P-Dimetallophosphaalkene angesehen werden, bei denen die C=P-Bindung eine π -Wechselwirkung zu einem dritten Metallatom unterhält^[74].



Schema 52. Komplexanionen mit einem C,P-Dimetallphosphaalken als η^2 -Liganden. a: $M^1 = PPh_4$, $M^2 = Fe$; b: $M^1 = (Ph_3P)_2N$, $M^2 = Ru$; c: $M^1 = Na$, $M^2 = Ru$; d: $M^1 = NEt_4$, $M^2 = Ru$.

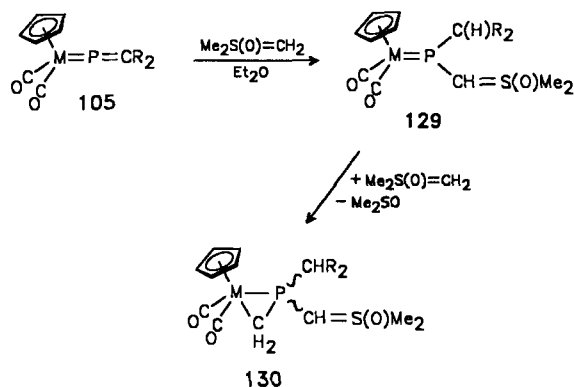
6. Chemische Eigenschaften von Phosphavinylidenkomplexen

In Einklang mit der Polarisierung $P^{\delta+}-C^{\delta-}$ der $P=C$ -Bindung im Molybdänphosphavinyliden-Komplex **105a** werden protische Substanzen HX regioselektiv an die Doppelbindung unter Bildung der Phospheniumkomplexe **126** addiert (Schema 53)^[44b]. Ähnlich läßt sich auch das Verhalten von **105a** gegenüber dem Hydriddonor $Li(BHET_3)$ verstehen. Versetzt man eine Lösung des Phosphavinylidenkomplexes nacheinander mit einem Äquivalent $Li(HBET_3)$ und Methyljodid im Überschuß, so entstehen die dreigliedrigen Heterocyklen **127** und **128**, wobei dem Hydridangriff auf das Phosphoratom von **105a** eine Schlüsselrolle zukommt^[75].



Schema 53. Reaktionen von **105a** mit Protonen- und Hydriddonoren. R = $SiMe_3$; X = EtO, Me_2N , C_6F_5S .

Äquimolare Mengen der Phosphavinylidenkomplexe **105a** oder **105c** und des Schwefel-Ylids $Me_2S(O)=CH_2$ (Schema 54) bilden in Ether die Phospheniumkomplexe **129**, die als ziegelrote Feststoffe in Ausbeuten von ca. 70% ausfallen. Offenbar wird die Addition des carbanionischen Ylidzentrums an das P-Atom



Schema 54. Umsetzung von Phosphavinylidenkomplexen des Molybdäns und Wolframs mit $Me_2S(O)=CH_2$. M = Mo, W.

von einer raschen Umylidierung begleitet. Von überschüssigem Ylid wird schließlich die $M=P$ -Bindung unter Bildung der Metallheterocyklen **130** „cyclopropaniert“^[76].

7. Zusammenfassung und Ausblick

Diese Übersicht zeigt, daß sich die Chemie von metallfunktionalisierten Phosphaalkenen in den vergangenen Jahren schnell entwickelt hat. Im Mittelpunkt des Interesses standen in der Anfangsphase die Synthese und strukturelle Charakterisierung solcher Komplexe.

Mehr und mehr rückt aber die Reaktivität dieser Verbindungen im Grenzbereich von Organophosphor-, Organometall- und Komplexchemie in den Blickpunkt.

Die Kombination elektrophiler und nucleophiler Zentren an der $P=C$ -Einheit wie auch am Organometallkomplexfragment macht Metallphosphaalkene zu vielseitigen Reaktionspartnern, von deren reichhaltiger Chemie wir einen ersten Eindruck gewonnen haben.

Die Möglichkeiten zur Synthese von Metallphosphaalkenen in ihren strukturellen Spielarten sind noch längst nicht erschöpft. Neuartige reaktive Verbindungen, wie die jüngst entdeckten phosphanstabilisierten Alkylidenphosphenium-Salze $(Ph_3P=P=CR_2)X$, führen immer wieder auch zu neuartigen Metallphosphaalkenen.

Selbst die mittlerweile so vertrauten Phosphaalkine dürfen weiterhin als wertvolle Quelle für die Synthese von Metallphosphaalkenen gesehen werden. Es hat sich dabei gezeigt, daß Metallphosphaalkene als Intermediate bei der metallvermittelten Oligomerisierung von Phosphaalkinen zu Phosphor-Kohlenstoff-Heterocyklen und -Käfigen eine Schlüsselrolle spielen. Das Verständnis der chemischen Eigenschaften von Metallphosphaalkenen bringt nicht nur Licht in solche Oligomerisierungsprozesse, sondern sollte auch bei der Planung effizienter Synthesen hilfreich sein.

Neben rein präparativen Arbeiten werden in Zukunft auch physikalisch-chemische Untersuchungen Beiträge zum hier diskutierten Thema leisten. Dabei ist an elektrochemische, kinetische und mechanistische Studien sowie an theoretische Berechnungen zu denken. Anwendungsbezogene Aspekte, z.B. die Polymerisation und Copolymerisation geeignet substituierter Derivate, warten ebenfalls noch auf ihre Bearbeitung.

Ich möchte an dieser Stelle allen Mitarbeitern danken, die die Entwicklung dieses Gebietes mit viel Engagement vorangetrieben haben. Ihre Namen finden sich in den Literaturzitierten wieder. Den Herren Professoren E. Niecke (Bonn) und W. W. Schoeller (Bielefeld) schulde ich Dank für wertvolle Diskussionen. Frau M. Schimmel danke ich für die Abfassung des Manuskripts. Viele der zitierten Arbeiten wurden durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft, den Fonds der Chemischen Industrie und die Firmen BASF AG, Ludwigshafen, sowie DEGUSSA AG, Hanau, gefördert.

Eingegangen am 23. Februar,
veränderte Fassung am 26. Mai 1995 [A 106]

- [1] Übersichten: P=C: a) R. Appel in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, Stuttgart, 1990, S. 157–219; b) R. Appel, F. Knoll, *Adv. Inorg. Chem.* **1989**, *33*, 259–361; c) L. N. Markovskii, V. D. Romanenko, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 6019–6090; d) R. Appel, F. Knoll, I. Ruppert, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 771–784; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 731. P=N: e) M. Regitz, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 191–213; f) M. Regitz, P. Binger, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1541–1565; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1484. P=N: g) E. Niecke, D. Gudat, *ibid.* **1991**, *103*, 251–270 bzw. **1991**, *30*, 217. P=P, P=As, As=As: h) L. Weber, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1839–1906.
- [2] J. F. Nixon, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1327–1362.
- [3] L. Weber, K. Reizig, M. Frebel, R. Boese, M. Polk, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *306*, 105–114.
- [4] Übersicht: G. Becker, W. Becker, O. Mundt, *Phosphorus Sulfur* **1983**, *14*, 267–283.
- [5] L. Weber, K. Reizig, M. Frebel, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 1857–1867.
- [6] L. Weber, D. Bungardt, K. Reizig, R. Boese, *Z. Naturforsch. B* **1986**, *41*, 1096–1106.
- [7] L. Weber, D. Bungardt, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *311*, 269–280.
- [8] D. Gudat, E. Niecke, W. Malisch, U. Hofmockel, S. Quashie, A. H. Cowley, A. M. Arif, B. Krebs, M. Dartmann, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1687–1689.
- [9] D. Gudat, E. Niecke, A. M. Arif, A. H. Cowley, S. Quashie, *Organometallics* **1986**, *5*, 593–595.
- [10] E. Niecke, H.-J. Metternich, M. Nieger, D. Gudat, P. Wenderoth, W. Malisch, C. Hahner, W. Reich, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1299–1309.
- [11] H.-J. Metternich, E. Niecke, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 232–233.
- [12] D. Gudat, M. F. Meidine, J. F. Nixon, E. Niecke, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1206–1208.
- [13] P. B. Hitchcock, M. F. Meidine, J. F. Nixon, H. Wang, D. Gudat, E. Niecke, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *368*, C29–C32.
- [14] D. Gudat, E. Niecke, B. Krebs, M. Dartmann, *Chimia* **1985**, *39*, 277–279.
- [15] L. Weber, O. Kaminski, H.-G. Stämmler, B. Neumann, V. D. Romanenko, *Z. Naturforsch. B* **1993**, *48*, 1784–1794.
- [16] P. B. Hitchcock, C. Jones, J. F. Nixon, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 478–480; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 463.
- [17] P. Binger, B. Biedenbach, R. Mynott, C. Krüger, P. Betz, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1219–1221; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1158.
- [18] a) U. Zenneck, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 171–182; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 138; b) D. Böhm, F. Knoch, S. Kummer, U. Schmidt, U. Zenneck, *ibid.* **1995**, *107*, 251–253 bzw. **1995**, *34*, 198–201.
- [19] P. Binger, B. Biedenbach, C. Krüger, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 798–799; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 764–765.
- [20] P. Binger, G. Glaser, B. Gabor, R. Mynott, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 114–116; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 81–83.
- [21] P. Binger, J. Haas, A. T. Herrmann, F. Langhauser, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 316–318; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 310.
- [22] L. Weber, K. Reizig, R. Boese, M. Polk, *Organometallics* **1986**, *5*, 1098–1103.
- [23] L. Weber, G. Meine, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 457–459.
- [24] L. Weber, K. Reizig, *Z. Naturforsch. B* **1984**, *39*, 1350–1354.
- [25] L. Weber, K. Reizig, G. Meine, *Z. Naturforsch. B* **1985**, *40*, 1698–1702.
- [26] L. Weber, K. Reizig, R. Boese, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 1193–1203.
- [27] L. Weber, K. Reizig, R. Boese, *Organometallics* **1985**, *4*, 2097–2101.
- [28] a) H. Jun, V. G. Young, Jr., R. J. Angelici, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9379–9380; b) H. Jun, R. J. Angelici, *Organometallics* **1993**, *12*, 4265–4266; c) H. Jun, V. G. Young, Jr., R. J. Angelici, *ibid.* **1994**, *13*, 2444–2453; d) H. Jun, R. J. Angelici, *ibid.* **1994**, *13*, 2454–2460.
- [29] V. D. Romanenko, M. Sanchez, T. V. Sarina, M. R. Mazieres, R. Wolf, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *21*, 2981–2982.
- [30] S. J. Goede, H. P. van Schaik, F. Bickelhaupt, H. Kooijman, A. L. Spek, *Organometallics* **1992**, *11*, 3844–3848.
- [31] a) P. Binger, B. Biedenbach, R. Mynott, M. Regitz, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1455–1456; b) P. Binger, S. Barth, B. Biedenbach, J. Haas, A. T. Herrmann, R. Milczarek, R. Schneider, *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.* **1993**, *77*, 1–4; c) B. Biedenbach, Dissertation, Universität Kaiserslautern, 1990.
- [32] A. T. Herrmann, Dissertation, Universität Kaiserslautern, 1990.
- [33] P. Binger, R. Milczarek, R. Mynott, M. Regitz, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *323*, C35.
- [34] B. Geißler, S. Barth, U. Bergsträßer, M. Slany, J. Durkin, P. B. Hitchcock, M. Hofmann, P. Binger, J. F. Nixon, P. von R. Schleyer, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 485–488; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 484–487.
- [35] L. Weber, I. Schumann, T. Schmidt, H.-G. Stämmler, B. Neumann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 1759–1764.
- [36] L. Weber, I. Schumann, H.-G. Stämmler, B. Neumann, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1349.
- [37] S. I. Al-Resayes, J. F. Nixon, *Inorg. Chim. Acta* **1993**, *212*, 265–269.
- [38] Übersicht: W. W. Schoeller in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, Stuttgart, 1990, S. 5–32.
- [39] W. W. Schoeller, J. Strutwolf, U. Tubbesing, C. Begemann, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 2329–2334.
- [40] a) R. Appel, V. Barth, F. Knoch, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 938–950; b) R. Appel, U. Kündgen, F. Knoch, *ibid.* **1985**, *118*, 1352–1370.
- [41] A. N. Chernega, A. V. Ruban, V. D. Romanenko, L. N. Markovskii, A. A. Korkin, N. Y. Struchkov, *Heteroat. Chem.* **1991**, *2*, 229–241.
- [42] V. D. Romanenko, T. V. Sarina, N. V. Kolotilo, L. N. Markovskii, *Zh. Obshch. Khim.* **1985**, *55*, 1188–1190; *J. Gen. Chem. USSR* **1985**, *55*, 1060–1061.
- [43] Übersicht: K. Karaghiosoff in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, Stuttgart, 1990, S. 463–471, zit. Lit.
- [44] G. Becker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, *423*, 242–254.
- [45] a) G. Becker, W. Becker, G. Uhl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *518*, 21–35; b) W. Uhl, Dissertation, Universität Karlsruhe, 1980.
- [46] K. Issleib, H. Schmidt, C. Wirkner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981**, *437*, 85–90.
- [47] L. Weber, A. Kakoschke, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [48] G. Becker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, *430*, 66–76.
- [49] H.-O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, *¹³C-NMR-Spektroskopie*, Thieme, Stuttgart, **1984**, S. 371.
- [50] L. Weber, S. Buchwald, A. Rühlicke, H.-G. Stämmler, B. Neumann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 934–942.
- [51] W. J. Middleton, R. V. Lindsay, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 4948–4952.
- [52] L. Weber, O. Kaminski, H.-G. Stämmler, B. Neumann, *Organometallics* **1995**, *14*, 581–583.
- [53] A. Schmidpeter, K. Karaghiosoff in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, Stuttgart, 1990, S. 258–286, zit. Lit.
- [54] L. Weber, E. Lücke, R. Boese, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 23–28.
- [55] L. Weber, A. Rühlicke, H.-G. Stämmler, B. Neumann, *Organometallics* **1993**, *12*, 4653–4656.
- [56] a) L. Weber, O. Kaminski, unveröffentlichte Ergebnisse; b) L. Weber, A. Rühlicke, B. Quasdorff, R. Boese, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [57] L. Weber, A. Rühlicke, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *470*, C1–C3.
- [58] L. Weber, O. Kaminski, H.-G. Stämmler, B. Neumann, R. Boese, *Z. Naturforsch. B* **1994**, *49*, 1693–1706.
- [59] a) R. H. Neilson, B. A. Boyd, D. A. Dubois, R. Hani, G. M. Scheide, J. T. Shore, U. G. Wettermark, *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.* **1987**, *30*, 463–466; b) B. A. Boyd, R. J. Thoma, R. H. Neilson, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 6121–6124; c) B. A. Boyd, R. J. Thoma, W. H. Watson, R. H. Neilson, *Organometallics* **1988**, *7*, 572–574.
- [60] a) F. Mathey, C. Charrier, N. Maigrot, A. Marinetti, C. Ricard, N. H. Tran Huy, *Comments Inorg. Chem.* **1992**, *13*, 61–90; b) N. H. Tran Huy, F. Mathey, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 3077–3078; c) F. A. Ajulu, S. S. Al-Juaid, D. Carmichael, P. B. Hitchcock, M. F. Meidine, J. F. Nixon, F. Mathey, N. H. Tran Huy, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *406*, C20–C24.
- [61] L. Weber, O. Kaminski, A. Rühlicke, B. Quasdorff, H.-G. Stämmler, B. Neumann, *Organometallics*, im Druck.
- [62] L. Weber, O. Kaminski, R. Boese, D. Bläser, *Organometallics* **1995**, *14*, 820–824.
- [63] Übersicht: M. Sanchez, M.-R. Mazières, L. Lamandé, R. Wolf in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, Stuttgart, 1990, S. 129–148.
- [64] a) A. H. Cowley, N. C. Norman, S. Quashie, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5007–5008; b) A. M. Arif, A. H. Cowley, C. M. Nunn, S. Quashie, N. C. Norman, A. G. Orpen, *Organometallics* **1989**, *8*, 1878–1884.
- [65] G. David, E. Niecke, M. Nieger, J. Radseck, W. W. Schoeller, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2191–2192.
- [66] A. M. Arif, A. H. Cowley, S. Quashie, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 428–429.
- [67] G. Bruder, Dissertation, Universität Bonn, 1989.
- [68] P. B. Hitchcock, M. J. Maah, J. F. Nixon, *Heteroat. Chem.* **1991**, *2*, 243–252.

- [69] G. Becker, W. A. Herrmann, W. Kalcher, G. Kriechbaum, C. Pahl, C. T. Wagner, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* **1983**, 95, 417; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, 22, 413; *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 501–526.
- [70] a) P. B. Hitchcock, T. J. Madden, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1660–1661; b) *J. Organomet. Chem.* **1993**, 463, 155–162.
- [71] L. Weber, I. Schumann, H.-G. Stammler, B. Neumann, *Organometallics* **1995**, 14, 1626–1631.
- [72] L. Weber, E. Lücke, A. Müller, H. Bögge, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, 583, 91–101.
- [73] L. Weber, U. Nolte, H.-G. Stammler, B. Neumann, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 989–996.
- [74] M. F. Meidine, J. F. Nixon, R. Mathieu, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 314, 307–310.
- [75] C. J. Carrano, A. H. Cowley, C. M. Nunn, M. Pakulski, S. Quashie, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 170–171.
- [76] L. Weber, T. Matzke, R. Boese, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 739–745.