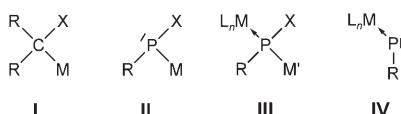


# Chemischer Nachweis eines transienten Phosphinidenoid-Komplexes\*\*

Aysel Özbolat, Gerd von Frantzius, Janaina Marinas Pérez, Martin Nieger und Rainer Streubel\*

Professor Gottfried Huttner zum 70. Geburtstag gewidmet

Während Carbenoide (**I**) zu den gut zugänglichen reaktiven Intermediaten der organischen Synthese zählen (Schema 1),<sup>[1]</sup> gilt dies nicht für ihre Phosphoranaloga, die Phosphinidenoide (**II**), und auch nicht für ihre einkernigen Übergangsmetallkomplexe (**III**). Terminale Phosphiniden-Komplexe (**IV**), die potenziellen 1,1-Eliminierungsprodukte von **III**, sind hingegen etablierte Bausteine der phosphororganischen Chemie und aus vielfältigen Vorstufen herstellbar.<sup>[2–4]</sup>



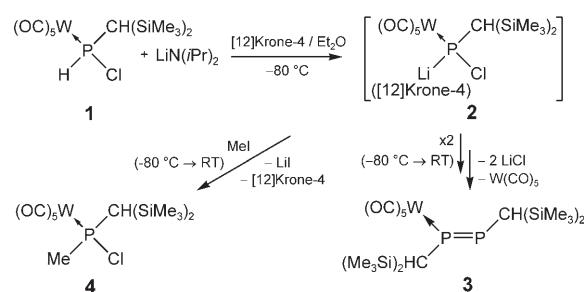
**Schema 1.** Carbenoide (**I**), Phosphinidenoide (**II**) und ihre Komplexe (**III**) sowie Phosphinidenkomplexe (**IV**). R = ubiquitärer organischer Rest; M' = Hauptgruppenmetall; X = Halogen; ML<sub>n</sub> = Übergangsmetallfragment.

Erste Versuche, aus einkernigen Phosphinidenoid-Komplexen (**III**) terminale Phosphiniden-Komplexe (**IV**) zu erzeugen, wurden 1975 von Huttner et al. unternommen. Der Lithium/Chlor-Austausch an Übergangsmetallkomplexen von RPLi<sub>2</sub> (R = Ph) führte jedoch stattdessen zu trigonal-planaren zweikernigen μ<sub>2</sub>-Phosphiniden-Komplexen.<sup>[5]</sup> In Folgestudien führte ein Chlor/Lithium-Austausch an komplexierten Phosphanen des Typs RPCL<sub>2</sub> (R = Alkyl) zu Diphosphen- und Diphosphan-Komplexen,<sup>[6,7]</sup> ein Nachweis

für intermediäre Phosphinidenoid-Komplexe des Typs [L<sub>n</sub>M{RP(M')X}] konnte allerdings nicht erbracht werden. Einen Hinweis auf deren Erzeugung lieferte jedoch die Bildung eines Phosphiran-Komplexes, der durch Reaktion eines transienten Phosphiniden-Komplexes mit dem Lösungsmittel (THF) entstanden sein könnte.<sup>[8]</sup>

Für die 1984 von Mathey und Marinetti<sup>[9]</sup> entdeckte, Cu<sup>1</sup>-katalysierte Reaktion von 7-Phosphanorbornadienkomplexen mit Alkenen schlugen Lammertsma et al.<sup>[10]</sup> auf der Basis von Rechnungen den Phosphinidenoid-Komplex [W(CO)<sub>5</sub>{PhP(CuCl)}] als Intermediat vor. Es gelang wiederum Mathey et al., den kurzlebigen Phosphanid-Komplex [W(CO)<sub>5</sub>{PhP(F)}]<sup>–</sup> zu generieren, der als starkes anionisches Nucleophil eingeschätzt wurde; vermutlich ist hier [Cs([18]Krone-6)]<sup>+</sup> das Gegenion.<sup>[11]</sup> Wir beschrieben kürzlich einen Zugang zu [W(CO)<sub>5</sub>{RP(CNLi)([12]Krone-4)}]<sup>–</sup> (R = CH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), dem ersten Strukturisomer eines Phosphinidenoid-Komplexes (**III**). Hier stellen wir eine Methode vor, übergangsmetallkomplexierte Phosphinidenoide unter milden Bedingungen zu erzeugen und sie selektiv für Substitutionsreaktionen und Reaktionen terminaler Phosphiniden-Komplexe zu nutzen.

Die Deprotonierung des Chlor(organo)phosphan-Komplexes **1**<sup>[13]</sup> mit Lithiumdiisopropylamid (LDA) in Gegenwart von [12]Krone-4 führt selektiv zu Komplex **2** (Schema 2).



**Schema 2.** Erzeugung und Reaktionen von **2**.

Weiteres Erwärmen auf Raumtemperatur ohne Abfangreagens liefert den E-Diphosphen-Komplex **3**<sup>[14]</sup> und ein bei Raumtemperatur instabiles Produkt mit einem Signal bei δ = 347.7 ppm und kleinen Phosphor-Wolfram-Kopplungen von 143.7 und 103.0 Hz (<sup>31</sup>P-NMR, Et<sub>2</sub>O, Produktverhältnis 4:1). Diese NMR-Daten sind vergleichbar mit denen des zweikernigen Z-Diphosphen-Komplexes [L<sub>n</sub>W(Mes)P=P-(Mes)WL<sub>n</sub>] (Mes = 2,4,6-Trimethylphenyl, L<sub>n</sub> = (CO)<sub>5</sub>; δ = 313.6 ppm, CDCl<sub>3</sub>, J(W,P) = 116.0 Hz).<sup>[14]</sup> Ähnliche NMR-

[\*] Dipl.-Chem. A. Özbolat, Mag. G. von Frantzius, M.Sc. J. M. Pérez, Dr. M. Nieger, Prof. Dr. R. Streubel  
Institut für Anorganische Chemie  
Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn  
Gerhard-Domagk-Straße 1, 53121 Bonn (Deutschland)  
Fax: (+49) 228-739-616  
E-Mail: r.streubel@uni-bonn.de  
Homepage: [http://anorganik.chemie.uni-bonn.de/akstreubel/Streubel\\_Home.html](http://anorganik.chemie.uni-bonn.de/akstreubel/Streubel_Home.html)

Dr. M. Nieger  
Laboratory of Inorganic Chemistry  
Department of Chemistry, University of Helsinki  
P.O. Box 55 (A. I. Virtasen aukio 1), 00014 Helsinki (Finnland)

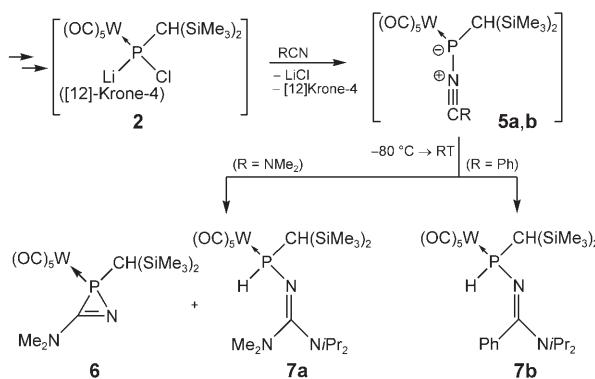
[\*\*] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung sowie dem John von Neumann-Institut für Computing (Jülich) für Rechenzeit (HBN12).

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

Daten für einen zweikernigen Z-Diphosphen-Wolframkomplex wurden auch von Yoshifuji et al. berichtet ( $\delta = 332.0$  ppm,  $\text{CDCl}_3$ ,  $J(\text{W},\text{P}) = 145.0$  und  $116.0$  Hz).<sup>[15]</sup> Der Komplex  $E\text{-}[\text{L}_n\text{W}(\text{R})\text{P}=\text{P}(\text{R})\text{WL}_n]$  ( $\text{R} = \text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ ,  $\text{L}_n = (\text{CO})_5$ ) zeichnet sich durch eine Verschiebung bei  $342.2$  ppm mit einer Kopplungskonstanten von  $^1J(\text{W},\text{P}) = 268.0$  Hz aus.<sup>[14]</sup>

Um die Existenz des Phosphinidenoid-Komplexes **2** zu belegen, erzeugten wir diesen in Gegenwart von Methyliodid und erhielten den *P*-Methyl-substituierten Chlorphosphan-Komplex **4** als einziges phosphorhaltiges Reaktionsprodukt (Schema 2), wodurch ein intermediäres Auftreten von **2** zweifelsfrei nachgewiesen ist.

In der Hoffnung, eine Alternativsynthese von *2H*-Azaphosphiren-Komplexen<sup>[16]</sup> zu finden, wurde **2** mit Dimethylcyanamid zur Reaktion gebracht, was im Falle verdünnter Lösungen selektiv zur Bildung des *2H*-Azaphosphiren-Komplexes **6** führte.<sup>[17]</sup> Bei höherer Konzentration wurde ein Gemisch aus **6** und dem (*N*-Imido)phosphan-Komplex **7a** erhalten (Verhältnis 1:1; Schema 3). **7a** kann kein Folgeprodukt von **6** sein, da Diisopropylamin mit isoliertem **6** bei

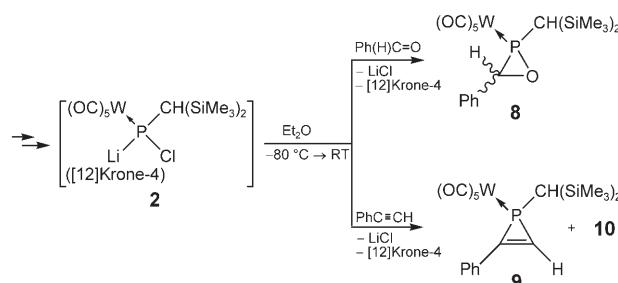


**Schema 3.** Reaktionen von **2** mit Nitrilderivaten.

Raumtemperatur nicht zu **7a** reagiert. Der *2H*-Azaphosphiren-Komplex **6** könnte zwar einer formalen [2+1]-Cycloaddition entstammen, allerdings lässt die Bildung von **7a** auf das Nitriliumphosphan-Ylid **5a** als Vorstufe aller Endprodukte schließen. **5a** reagiert durch Valenzisomerisierung zu **6** und/oder regioselektiv durch 1,2-Addition von Diisopropylamin (aus der Deprotonierung von **1**) zu **7a**. Diesen Vorschlag stützt auch die Reaktion von **2** mit Benzonitril, die zu **7b** als Hauptprodukt führt; der *2H*-Azaphosphiren-Komplex wurde hier nicht beobachtet.

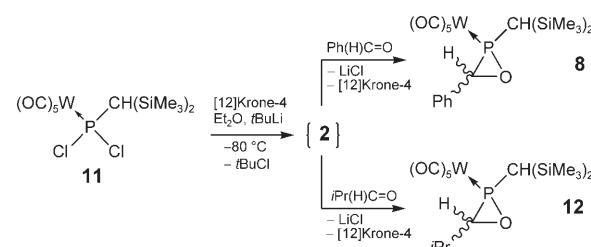
Die Erzeugung von Phosphinidenoid-Komplex **2** in Gegenwart von Benzaldehyd oder Phenylacetylen führte zu den komplexierten Heterocyclen **8**<sup>[18]</sup> bzw. **9**<sup>[18]</sup> (Schema 4). Im Fall der Reaktion mit Phenylacetylen trat ein weiteres, nicht isoliertes Produkt **10** auf (**9/10** im Verhältnis von 5:1), für das eine  $^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebung bei  $-78.3$  ppm und Kopplungskonstanten  $^1J(\text{W},\text{P}) = 235.2$  Hz und  $^1J(\text{P},\text{H}) = 354.8$  Hz bestimmt wurden.

Einen einfacheren Zugang zum Phosphinidenoid-Komplex **2** eröffnete der Chlor/Lithium-Austausch am Dichlor-(organo)phosphan-Komplex **11**<sup>[19]</sup> mit *tert*-Butyllithium bei



**Schema 4.** Reaktionen von **2** mit  $\text{Ph}(\text{H})\text{CO}$  und  $\text{PhC}\equiv\text{CH}$ .

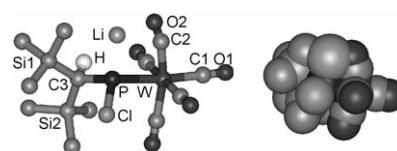
tiefer Temperatur; mit [12]Krone-4 und Benzaldehyd oder Butyraldehyd wurden so selektiv die Oxaphosphiran-Komplexe **8**<sup>[18]</sup> bzw. **12** erhalten (Schema 5).



**Schema 5.** Vereinfachter Zugang zu **2**.

Alle Komplexe wurden durch Säulenchromatographie gereinigt und vollständig durch NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Elementaranalyse charakterisiert; **6** und **7a** wurden zusätzlich durch Einkristalldiffraktometrie bestimmt (siehe Hintergrundinformationen), sollen aber hier nicht weiter diskutiert werden.

Um mehr über die Bindungsverhältnisse im intermediär gebildeten Phosphinidenoid-Komplex **2** zu erfahren, haben wir DFT-Rechnungen<sup>[20]</sup> sowohl an **2** als auch an Komplex **2'** ohne Kronenether durchgeführt. Die Gasphasenstruktur des Phosphinidenoid-Komplexes **2'** (Abbildung 1) weist am Phosphoratom ein Lithiumion mit deutlichem Kontakt zum Sauerstoffatom eines entsprechend verzerrten äquatorialen Carbonylliganden auf (Li-O: 2.005 Å). Der Lithium-Chlor-

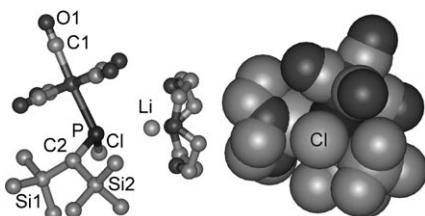


**Abbildung 1.** DFT-Gasphasenstruktur von **2'** (ohne [12]Krone-4) (B3LYP/6-311g(d,p), LanL2DZ an W). Links: Kugel-Stab-Modell; rechts: Kalottenmodell. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [ $^\circ$ ]: W-P 2.631, P-Cl 2.160, P-Li 2.416, Cl-Li 3.774, P-C3 1.890, W-C1 2.024, W-C2 1.987, C1-O1 1.149, C2-O2 1.181; W-C2-O2 164.71, Cl-P-W 112.31, Cl-P-C3 103.65, W-P-C3 122.21,  $\Sigma \angle P$  338.17°. Ladungen einer NBO-Analyse der Hartree-Fock-Orbitale (Mulliken-Ladungen in Klammern): P +0.201 (+0.203), W -0.933 (+0.773), Cl -0.401 (-0.358), C3 -1.502 (-1.198), C1 +0.688 (-0.028), O1 -0.578 (-0.288), C2 +0.680 (+0.064), O2 -0.743 (-0.429), Li +0.906 (+0.599).

Abstand ist mit 3.774 Å zwar größer als die Summe der Kovalenzradien (2.33 Å), bleibt jedoch unter der Summe der Van-der-Waals-Radien von 4.00 Å (aus Festkörperdaten).<sup>[21]</sup> Die positiven Ladungen am Lithiumion und zum geringeren Teil am Phosphoratom werden von der negativen Ladung sowohl am Chlor- als auch am Sauerstoffatom des wechselwirkenden Carbonylliganden ausgeglichen.

Die Struktur von **2'** ist gut vergleichbar mit der von Mathey und Compain mit DFT-Methoden berechneten Struktur des Fluor(methyl)phosphanid-Komplexkations  $[(OC)_5Cr\{PF(Me)\}]^-$ , in der sich gleichfalls eine deutliche Verzerrung der äquatorialen Carbonylliganden in Richtung Phosphoratom findet; das HOMO wurde dem ausgeprägten freien Elektronenpaar am Phosphoratom zugeordnet.<sup>[11]</sup>

Koordination von [12]Krone-4 an das Lithiumion von **2'** (Abbildung 2) vergrößert den P-Li-Abstand von 2.416 (in **2'**)



**Abbildung 2.** DFT-Gasphasenstruktur von **2** (B3LYP/6-311g(d,p), LanL2DZ an W). Links: Kugel-Stab-Modell; rechts: Kalottenmodell. Ausgewählte Bindungsängen [Å] und -winkel [°]: W-P 2.652, P-Cl 2.217, P-Li 2.652, P-C2 1.905, Cl-Li 3.465, W-C1 2.011, C1-O1 1.154; Cl-P-W 110.43, Cl-P-C2 101.45, W-P-C2 112.03,  $\Sigma \delta P$  323.91°. Ladungen einer NBO-Analyse der Hartree–Fock-Orbitale (Mulliken-Ladungen in Klammern): P +0.248 (+0.162), W –0.963 (+0.733), Cl –0.462 (–0.460), C2 –1.515 (–1.227), C1 +0.678 (–0.039), O1 –0.606 (–0.314), Li +0.853 (+0.816).

auf 2.652 Å (in **2**) und den P-Cl-Abstand von 2.160 (**2'**) auf 2.217 Å (**2**), während die Verzerrung der äquatorialen Carbonylliganden verschwindet (Abbildung 2). Die Kombination aus spitzerem W-P-C-Winkel (122.21° in **2'** gegenüber 112.03° in **2**) und kleiner werdender Summe der Bindungswinkel am Phosphoratom (323.91° statt 338.17 in **2'**) lässt sich als Bildung eines stereochemisch aktiven freien Elektronenpaares am Phosphoratom interpretieren. Gemäß Natural-Bond-Orbital-(NBO)-Analyse ist die positive Ladung am Phosphoratom in **2** etwas höher als an demjenigen in **2'**. Die zunehmende P-Cl-Bindungsänge in **2** bei gleichzeitig verringertem Cl-Li-Abstand lässt sich als beginnende Bildung und Abspaltung von LiCl verstehen.

Es wurden zwei Wege aufgezeigt, auf denen sich transiente Phosphinidenoid-Komplexe selektiv unter sehr milden Bedingungen durch Deprotonierung oder durch Chlor/Lithium-Austausch erzeugen und umsetzen lassen, wie durch die Synthese dreigliedriger Heterocyclen illustriert wurde. DFT-Rechnungen belegen, dass durch zusätzliche Bindung des Phosphinidenoid-Komplexes an [12]Krone-4 ein positiveres Phosphorzentrum mit stärker pyramidal angeordneten Substituenten erzeugt wird, dessen Kontakt zum Lithium- und zum Chloratom schwächer ausgeprägt ist als im Komplex ohne Kronenether.

## Experimentelles

Alle Reaktionen wurden unter Verwendung von gereinigtem und getrocknetem Argon und der Schlenk-Technik durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden über Natriumdraht getrocknet und unter Argon destilliert. NMR-Daten wurden auf einem Spektrometer DMX 300 (Bruker) bei 30°C aufgenommen. CDCl<sub>3</sub> wurde als Lösungsmittel und interner Standard verwendet. Die Verschiebungen sind relativ zu Tetramethylsilan (<sup>13</sup>C-NMR: 75.5 MHz; <sup>29</sup>Si-NMR: 59.6 MHz) und 85 % H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (<sup>31</sup>P-NMR: 121.5 MHz) angegeben. Die Massenspektren wurden mit einem Spektrometer des Typs Kratos MS 50 (EI, 70 eV) aufgenommen. Schmelzpunktmessungen erfolgten an einer Apparatur von Büchi unter Argon in abgeschmolzenen Kapillaren. Im Folgenden werden ausgewählte NMR- und MS-Daten angegeben.

Synthesevorschrift für **4**: Eine auf –35°C gekühlte Lösung von 300 mg (0.545 mmol) **1**, 0.089 mL (0.545 mmol) [12]Krone-4 und 0.034 mL (0.55 mmol) MeI in 11 mL Et<sub>2</sub>O wird tropfenweise zu einer auf –80°C gekühlten Suspension aus 58.9 mg (0.55 mmol) frisch hergestelltem LDA in 5.5 mL Et<sub>2</sub>O gegeben. Die Reaktionslösung wird 20 h gerührt. Das entstandene LiI wird abfiltriert und das Lösungsmittel des Filtrats im Vakuum entfernt (ca. 0.01 bar). Der Rückstand wird mit 2 mL Lösungsmittel (Petrolether/Diethylether 1:1) auf eine Chromatographiesäule (neutrales SiO<sub>2</sub>, –20°C, Petrolether) aufgetragen und mit Petrolether eluiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird **4** als farbloser Feststoff aus Fraktion 4 erhalten. Ausbeute: 24 mg (78 %); Schmp.: 80°C (Zers.). <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 2.47 (d, 3H, <sup>2</sup>J(P,H) = 3.78 Hz, CH<sub>3</sub>), 1.77 (d, 1H, <sup>2</sup>J(P,H) = 8.97 Hz, PCH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.38 ppm (s, 18H, SiMe<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR:  $\delta$  = 198.4 (<sup>2</sup>J(P,C) = 30.1 Hz, CO<sub>trans</sub>), 196.2 (<sup>2</sup>J(P,C) = 7.4 Hz, CO<sub>cis</sub>), 31.1 (<sup>1</sup>J(P,C) = 13.6 Hz, PCH), 30.8 (<sup>1</sup>J(P,C) = 18.4 Hz, CH<sub>3</sub>), 2.5 (<sup>3</sup>J(P,C) = 2.9 Hz, SiMe<sub>3</sub>), 2.0 ppm (<sup>3</sup>J(P,C) = 3.6 Hz, SiMe<sub>3</sub>); <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR:  $\delta$  = 105.4 ppm (s<sub>sat</sub>, <sup>1</sup>J(P,W) = 273.4 Hz); MS: m/z (%): 564 (28) [M<sup>+</sup>].

Synthesevorschrift für **6** und **7a**: Eine auf –30°C gekühlte Lösung von 550 mg (1 mmol) **1**, 0.179 mL (1.1 mmol) [12]Krone-4 und 0.407 mL (5 mmol) Dimethylcyanamid in 3 mL Et<sub>2</sub>O wird tropfenweise zu einer auf –80°C gekühlten Lösung von 117.8 mg (1.1 mmol) frisch hergestelltem LDA in 7 mL Et<sub>2</sub>O gegeben. Die Reaktionslösung wird 3 h unter langsamem Auftauen gerührt. Die orangefarbene Lösung wird mittels Filtration von entstandenem LiCl entfernt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum (ca. 0.01 bar) wird der Rückstand mit zweimal 2 mL Et<sub>2</sub>O auf eine Chromatographiesäule (neutrales Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, –20°C, Petrolether). **7a** wird als erste Fraktion mit 80 mL Laufmittel (Petrolether/Diethylether 95:5) eluiert. **6** wird mit 40 mL Laufmittel (Petrolether/Diethylether 95:5) und mit 50 mL Laufmittel (Petrolether/Diethylether 50:50) eluiert. Nach Entfernen der Lösungsmittel erhält man **6** und **7a** als cremefarbenen bzw. farblosen Feststoff. **6**: Ausbeute: 169 mg (29 %); Schmp.: 78°C (Zers.); <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 3.31 (br. s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 3.15 (br. s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 0.73 (d, 1H, <sup>2</sup>J(P,H) = 2.90 Hz, PCH), 0.32 (s, 9H, SiMe<sub>3</sub>), 0.20 ppm (s, 9H, SiMe<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR:  $\delta$  = 197.6 (d, <sup>2</sup>J(P,C) = 34.3 Hz; CO<sub>trans</sub>), 195.4 (d, <sup>2</sup>J(P,C) = 9.1; CO<sub>cis</sub>), 176.1 (d, <sup>2</sup>J(P,C) = 12.3 Hz; PNC), 39.9 (s, NCH<sub>3</sub>), 35.8 (s, NCH<sub>3</sub>), 29.6 (d, <sup>1</sup>J(P,C) = 26.5 Hz, PCH), 1.08 (d, <sup>3</sup>J(P,C) = 3.6 Hz, SiMe<sub>3</sub>), 0.10 ppm (d, <sup>3</sup>J(P,C) = 2.9 Hz, SiMe<sub>3</sub>); <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR:  $\delta$  = –65.7 ppm (s<sub>sat</sub>, <sup>1</sup>J(P,W) = 293.7 Hz). MS: m/z (%): 584 (10) [M<sup>+</sup>]. **7a**: Ausbeute: 180 mg (26 %); Schmp.: 83°C (Zers.); <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 7.60 (dd, 1H, <sup>1</sup>J(P,H) = 306.7 Hz, <sup>3</sup>J(H,H) = 2.55 Hz, PH), 3.88 (m<sub>e</sub>, 2H, N(C(H)Me<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 2.88 (s, 6H, CN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.29 (d, 6H, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.99 Hz, N(C(H)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)), 1.26 (d, 6H, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.89 Hz, N(C(H)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)), 0.80 (dd, 1H, <sup>2</sup>J(P,H) = 4.34 Hz, <sup>3</sup>J(H,H) = 2.55 Hz, PCH), 0.30 (s, 9H, SiMe<sub>3</sub>), 0.21 ppm (s, 9H, SiMe<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR:  $\delta$  = 199.7 (d, <sup>2</sup>J(P,C) = 20.7 Hz; CO<sub>trans</sub>), 197.5 (d, <sup>2</sup>J(P,C) = 7.4 Hz; CO<sub>cis</sub>), 160.1 (d, <sup>2</sup>J(P,C) = 8.7 Hz; PNC), 48.7 (s, N(CHMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 40.0 (d, <sup>2</sup>J(P,C) = 1.9 Hz; N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 22.6 (s, N(C(H)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)), 20.9 (s, N(C(H)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)), 20.1 (d, <sup>1</sup>J(P,C) = 23.0 Hz, CH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.7 (d, <sup>3</sup>J(P,C) = 2.6 Hz, SiMe<sub>3</sub>); <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR:  $\delta$  = –3.4 ppm (s<sub>sat</sub>, <sup>1</sup>J(W,P) = 246.7 Hz). MS: m/z (%): 685 (5) [M<sup>+</sup>].

**7b:** sonnenblumengelber Feststoff; Ausbeute: 532 mg (74%); Schmp.: 89°C (Zers.);  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 7.46$  (m, 3H, Ph), 7.28 (m, 1H, Ph), 7.11 (m, 1H, Ph), 6.33 (dd, 1H,  $^1\text{J}(\text{P},\text{H}) = 315.3$  Hz,  $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 5.00$  Hz, PH), 4.45 (br. s, 1H, N(C(H)Me<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 3.69 (m, 1H, N(C(H)Me<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 1.52 (d, 3H,  $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 6.70$  Hz, N(C(H)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)), 1.43 (d, 3H,  $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 6.80$  Hz, N(C(H)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)), 1.07 (d, 6H,  $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 6.70$  Hz, N(C(H)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)), 0.97 (dd, 1H,  $^2\text{J}(\text{P},\text{H}) = 8.12$  Hz,  $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 5.00$  Hz, PCH), 0.28 (s, 9H, SiMe<sub>3</sub>), 0.05 ppm (s, 9H, SiMe<sub>3</sub>);  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR:  $\delta = 200.3$  (d,  $^2\text{J}(\text{P},\text{C}) = 13.6$  Hz, CO<sub>trans</sub>), 197.6 (d,  $^2\text{J}(\text{P},\text{C}) = 7.8$  Hz, CO<sub>cis</sub>), 160.5 (d,  $^2\text{J}(\text{P},\text{C}) = 9.1$  Hz, PNC), 134.1 (d,  $^3\text{J}(\text{P},\text{C}) = 12.9$  Hz; i-Ph-C), 128.2 (s, Ph-C), 128.0 (s, Ph-C), 127.7 (s, Ph-C), 125.5 (d, J(P,C) = 25.9 Hz; Ph-C), 21.4 (br. d, iPr-CH<sub>3</sub>), 20.3 (d,  $^1\text{J}(\text{P},\text{C}) = 12.9$  Hz, CH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 20.2 (s, iPr-CH<sub>3</sub>), 20.0 (s, iPr-CH<sub>3</sub>) 1.9 (d,  $^3\text{J}(\text{P},\text{C}) = 1.9$  Hz, SiMe<sub>3</sub>), 0.0 ppm (d,  $^3\text{J}(\text{P},\text{C}) = 2.9$  Hz, SiMe<sub>3</sub>);  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR:  $\delta = 8.9$  ppm (s<sub>sat</sub>,  $^1\text{J}(\text{W},\text{P}) = 256.9$  Hz). MS: m/z (%): 718 (24) [M<sup>+</sup>].

Synthesevorschrift für **8** bzw. **12**: Eine Lösung 200 mg (0.31 mmol) **11**, 0.051 mL (0.31 mmol) [12]Krone-4 und 0.032 mL (0.31 mmol) Benzaldehyd bzw. 0.027 mL (0.31 mmol) Butyraldehyd in 10 mL Diethylether wird mit 0.3 mL einer Lösung (1.5 mL, 0.46 mmol) von *tert*-Butyllithium bei -80°C versetzt. Die Reaktionslösung wird 90 min unter langsamem Auftauen gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum (ca. 0.01 bar) entfernt. Das Produkt wird aus dem Rückstand mit 20 mL n-Pentan extrahiert und säulenchromatographisch gereinigt (neutrales Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, -30°C, Petrolether). Nach Entfernen des Lösungsmittels wird das Rohprodukt bei -20°C mit wenig n-Pentan gewaschen. **8**: Ausbeute 102 mg (0.18 mmol, 44%); für weitere analytische Daten siehe Lit. [18]. **12**: Ausbeute: 106 mg (53%); Schmp. 86°C (Zers.);  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 2.75$  (d, 1H,  $^2\text{J}(\text{P},\text{H}) = 9.8$  Hz, POCH), 1.60 (m, 1H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.21 (d, 3H,  $^2\text{J}(\text{H},\text{H}) = 6.7$  Hz, CH<sub>3</sub>O), 1.17 (d, 3H,  $^2\text{J}(\text{H},\text{H}) = 6.5$  Hz, CH<sub>3</sub>), 1.05 (m, 1H, CH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.30 (s, 9H, SiMe<sub>3</sub>), 0.25 ppm (s, 9H, SiMe<sub>3</sub>);  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR:  $\delta = 195$  (d,  $^2\text{J}(\text{P},\text{C}) = 33.6$  Hz, CO<sub>trans</sub>), 193.4 (d,  $^2\text{J}(\text{P},\text{C}) = 8.4$  Hz, CO<sub>cis</sub>), 62.9 (d, J(P,C) = 28.7 Hz, PCO), 28.7 (d, CH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, J(P,C) = 17.1 Hz), 29.0 (d, CHCH<sub>3</sub>, J(P,C) = 3.3 Hz), 17.4 (d, J(P,C) = 11.6 Hz, CHCH<sub>3</sub>), 17.2 (s, CHCH<sub>3</sub>), 0.0 (d, J(P,C) = 2.6 Hz, SiMe<sub>3</sub>), -0.4 ppm (d, J(P,C) = 4.5 Hz, SiMe<sub>3</sub>);  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR:  $\delta = 31.9$  (s<sub>sat</sub>,  $^1\text{J}(\text{W},\text{P}) = 298.8$  Hz); MS: m/z (%): 586 (10) [M<sup>+</sup>].

Eingegangen am 3. Mai 2007,  
veränderte Fassung am 7. August 2007  
Online veröffentlicht am 5. November 2007

**Stichwörter:** Phosphinidene · Phosphinidenoide · P-Liganden · Reaktive Zwischenstufen · Wolfram

- [1] a) G. Köbrich, *Angew. Chem.* **1967**, *79*, 15–27; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1967**, *6*, 41–52; b) W. Kirmse, *Angew. Chem.* **1965**, *77*, 1–10; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1965**, *4*, 1–10; c) G. Boche, J. W. Lohrenz, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 697–756.
- [2] F. Mathey, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1616–1643; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1578–1604.
- [3] K. Lammertsma, *Top. Curr. Chem.* **2003**, *229*, 95–119.
- [4] F. Mathey, N. H. Tran Huy, A. Marinetti, *Helv. Chim. Acta* **2001**, *84*, 2938–2957.
- [5] G. Huttner, H.-D. Müller, A. Frank, H. Lorenz, *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 714–715; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, *14*, 705–706.
- [6] G. Huttner, *Acc. Chem. Res.* **1986**, *19*, 406–413.
- [7] H. Lang, G. Huttner, I. Jibril, *Z. Naturforsch. B* **1986**, *41*, 473–485.
- [8] J. Borm, G. Huttner, O. Orama, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *306*, 29–38.
- [9] F. Mathey, A. Marinetti, *Organometallics* **1984**, *3*, 456–461.
- [10] K. Lammertsma, A. W. Ehlers, M. L. McKee, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14750–14759.
- [11] C. Compain, F. Mathey, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 421–424.
- [12] A. Özbolat, E. Ionescu, S. Schneider, G. von Frantzius, M. Nieger, P. G. Jones, R. Streubel, *Organometallics* **2007**, *26*, 4021–4024.
- [13] R. Streubel, S. Priemer, F. Ruthe, P. G. Jones, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1253–1259.
- [14] H. Lang, O. Orama, G. Huttner, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *291*, 293–309.
- [15] M. Yoshifuji, N. Shinohara, K. Toyota, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 7815–7818.
- [16] R. Streubel, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *227*, 175–192.
- [17] H. Wilkens, F. Ruthe, P. G. Jones, R. Streubel, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1542–1553.
- [18] R. Streubel, A. Kusenberg, J. Jeske, P. G. Jones, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2564–2566; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2427–2428.
- [19] A. A. Khan, C. Wismach, P. G. Jones, R. Streubel, *Dalton Trans.* **2003**, 2483–2487.
- [20] Gaussian 03, Revision B.02, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2003**. B3LYP: A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648. Valence triple zeta + polarization basis 6-311g(d,p): R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650; A. D. McLean, G. S. Chandler, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 5639. Wolfram wurde durch das Effektivkernpotential von Hay und Wadt beschrieben: P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 270. Strukturen **2** und **2'** sind durch Frequenzrechnungen bestätigte Minima.
- [21] S. S. Batsanov, *Russ. Chem. Bull.* **1995**, *44*, 2245–2250; S. S. Batsanov, *Inorg. Mater.* **2001**, *37*, 871–885.