

# Phosphaorganische Chemie: Panorama und Perspektiven

François Mathey\*

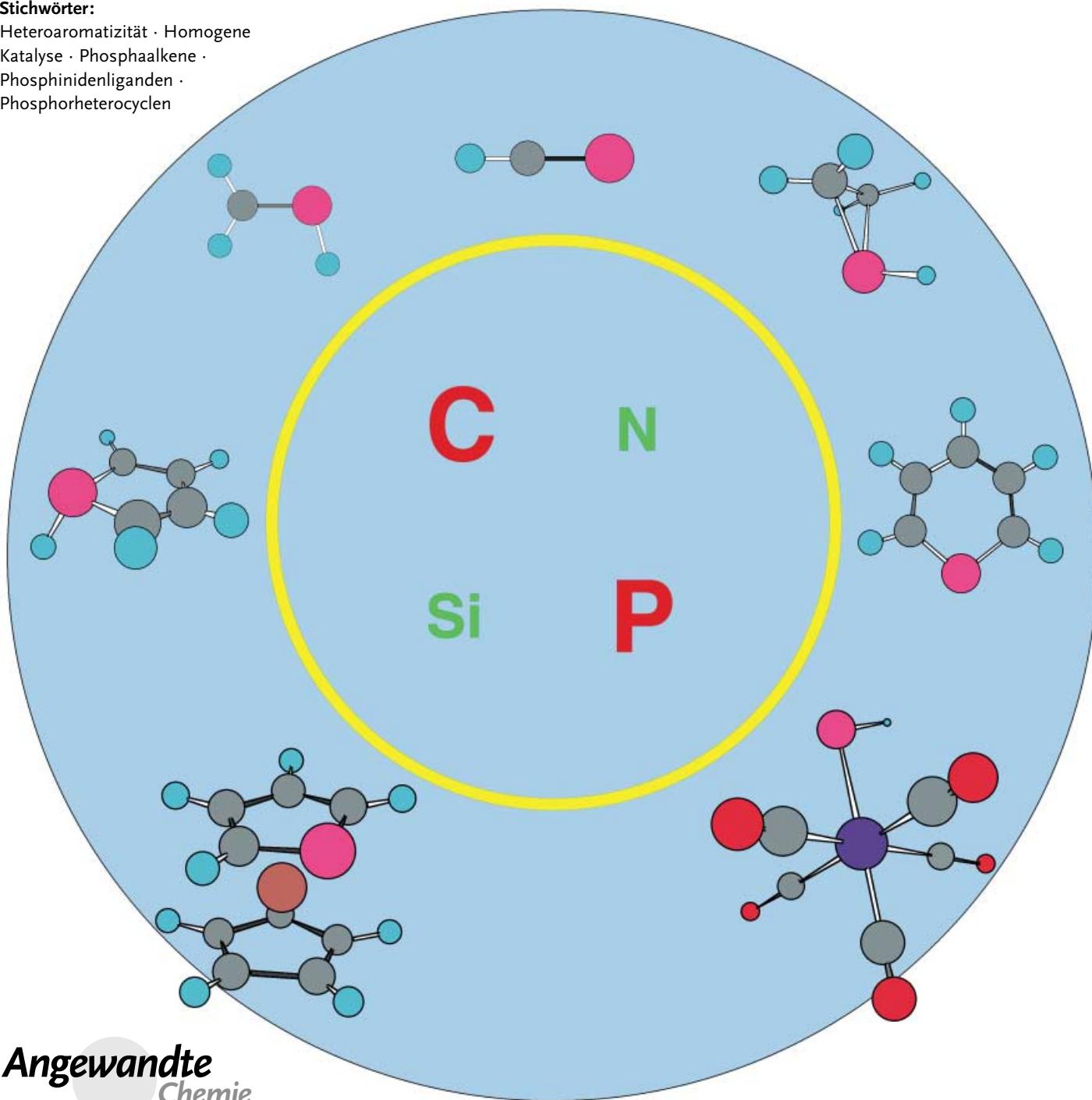
### Stichwörter:

## Heteroaromatizität · Homogenie

## Katalyse · Phosphaalkene ·

## Phosphinidenliganden

## Phosphorheterocyclen



Angewandte  
Chemie

Die gesamte phosphororganische Chemie wurde mit Beginn der siebziger Jahre infolge der Entdeckung stabiler phosphororganischer Derivate mit Koordinationszahlen des Phosphors von 1 oder 2 aufgefrischt. Bezuglich ihrer Chemie gleichen diese Verbindungen ihren reinen Kohlenstoff-Analoga. Dieser Aufsatz widmet sich der Analogie zwischen den Phosphorderivaten und den entsprechenden Alkenen, Alkinen und Carbenen, wobei jede Verbindungsklasse anhand ihrer Synthese, ihrer Reaktivität und ihres Koordinationstyps kurz vorgestellt wird. Des Weiteren werden besondere Elektronenkonfigurationen der Phosphorverbindungen behandelt, darunter P-P-Einelektronenbindungen, gespannte Bindungen und aromatische Systeme. Abschließend wird auf mögliche Anwendungen dieser Chemie zur Herstellung molekularer Materialien und in der homogenen Katalyse verwiesen.

## 1. Einleitung

Mehr als ein Jahrhundert lang drehte sich in der phosphororganischen Chemie alles um das Zusammenspiel aus trivalenten, dreifach koordinierten  $\lambda^3\sigma^3$ - und pentavalenten, vierfach koordinierten  $\lambda^5\sigma^4$ -Konfigurationen. Die treibende Kraft für Reaktionen am Phosphorzentrum war bei diesen klassischen Systemen meist die Bildung hoch stabiler P-O-Einfach- oder Doppelbindungen. Dieses einfache Schema bestimmt nach wie vor unsere gängige Auffassung von der organischen und anorganischen Chemie phosphororganischer Verbindungen. Gewiss betrachten viele Organiker die Organophosphorchemie bloß als nützliche Quelle von Reagentien für Desoxygenierungen, Sauerstoff-Halogen-Austauschreaktionen oder Wittig-Alkensynthesen. In der Koordinationschemie und der homogenen Katalyse wiederum werden phosphororganische Verbindungen hauptsächlich als nahezu endlose Resource für leicht modifizierbare  $\lambda^3\sigma^3$ -Liganden genutzt, die als weichere Analoga der entsprechenden Stickstoffliganden mit  $\pi$ -Acceptorfähigkeit gelten. In Wahrheit aber ist die Chemie dieser Verbindungen weitaus vielschichtiger! Maßgeblich durch Einführung der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie wurde mit Beginn der sechziger Jahre die phosphororganische Chemie von Grund auf neu erforscht. Als Resultat der seitdem geleisteten Forschung steht uns heute ein großes Sortiment an gut charakterisierten  $\sigma^1$ -,  $\sigma^2$ -,  $\sigma^5$ - und  $\sigma^6$ -Verbindungen zur Verfügung. Mit der Entwicklung der Chemie dieser niedrig und hoch koordinierten Verbindungen breitete sich Zug um Zug das große Facettenreichtum des Elements Phosphor aus, das im hoch koordinierten Zustand dem Silicium gleicht,<sup>[1]</sup> im niedrig koordinierten dem Kohlenstoff und dazwischen dem Stickstoff.<sup>[2]</sup> Die Analogie zwischen niedrig koordinierten Kohlenstoff- und Phosphorverbindungen ist dermaßen tiefgreifend, dass wir, Keith Dillon, John Nixon und ich, das Bedürfnis hatten, den neuen Begriff „phosphaorganische Chemie“<sup>[2]</sup> zu prägen und damit eine Unterscheidung zur klassischen Organophosphorchemie herzustellen. Ziel dieses Aufsatzes ist es, dem Nichtspezialisten einen Überblick über die eindrucksvollsten und nützlichsten Aspekte dieser Chemie zu geben. Die Auswahl der

## Aus dem Inhalt

1. Einleitung	1617
2. Phosphor-Kohlenstoff-Analogie	1617
3. Phosphaalkene	1618
4. Phosphaalkine	1621
5. Terminale Phosphinidenkomplexe	1625
6. Besondere Elektronenkonfigurationen	1627
7. Anwendungen	1633
8. Zusammenfassung und Ausblick	1636

Themen erfüllt dabei keinen enzyklopädischen Anspruch, sondern spiegelt vielmehr eine persönliche Sichtweise wider. Statt eine umfassende Abhandlung der phosphaorganischen Chemie zu präsentieren, sollen die aufschlussreichsten Beiträge vorgestellt und die neuesten Konzepte und Trends innerhalb dieses Forschungsgebiets aufgezeigt werden.

## 2. Phosphor-Kohlenstoff-Analogie

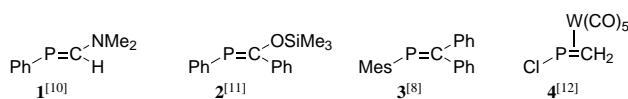
Die Phosphor-Kohlenstoff-Analogie beruht auf dem Befund, dass Phosphor und Kohlenstoff ähnliche Elektronenacceptor- und Elektronendonoreigenschaften aufweisen. Natürlich hängen diese Eigenschaften von der Elektronenstruktur der betrachteten Verbindung ab. Michl et al. konnten anhand der UV-Absorption und des magnetischen Circular-dichroismus von Phosphiniderivaten zeigen, dass Phosphor zwar eine etwas geringere  $\sigma$ -Elektronegativität als Kohlenstoff hat (2.1 gegenüber 2.5), seine effektive  $\pi$ -Elektronegativität aber ähnlich oder gar höher ist.<sup>[3]</sup> Damit in Einklang ist die Beobachtung, dass die  $\pi$ -Komponente der Doppelbindung in Phosphaethylen ( $\text{HP}=\text{CH}_2$ ) nahezu apolar ist, die  $\sigma$ -Komponente dagegen hoch polar ( $\text{P}^{\delta+}\text{C}^{\delta-}$ ).<sup>[4]</sup> Diese Situation führt zu faszinierenden Analogien der Reaktivität von niedrig koordinierten Kohlenstoff- und Phosphorverbindungen. Wir konzentrieren unsere Diskussion im Folgenden auf die einfachsten niedrig koordinierten Verbindungen, die Phosphoranaloga der Alkene, Alkine und Carbene.

[\*] F. Mathey  
Laboratoire Hétéroéléments et Coordination  
UMR CNRS 7653, DCPH, Ecole Polytechnique  
91128 Palaiseau Cedex (Frankreich)  
Fax: (+33) 1-69-33-39-90  
E-mail: francois.mathey@polytechnique.fr

### 3. Phosphaalkene

#### 3.1. Allgemeines

Den UV-Photoelektronenspektren zufolge liegt das HOMO von  $\text{HP}=\text{CH}_2$ , das die  $\pi$ -Bindung bildet, bei  $-10.3$  eV und das freie Elektronenpaar bei  $-10.7$  eV.<sup>[5]</sup> Zum Vergleich beträgt die Ionisierungsenergie der  $\pi$ -Bindung in Ethylen  $10.51$  eV. Die berechnete Stärke der  $\text{P}=\text{C}-\pi$ -Bindung beträgt  $43$  kcal mol $^{-1}$ , die der  $\text{C}=\text{C}-\pi$ -Bindung in Ethylen  $65$  kcal mol $^{-1}$ .<sup>[6]</sup> Die konjugativen Eigenschaften der  $\text{P}=\text{C}$ - und  $\text{C}=\text{C}$ -Bindungen ähneln sich,<sup>[7]</sup> und die Apolarität der  $\text{P}=\text{C}-\pi$ -Bindung wurde bereits erwähnt.<sup>[4]</sup> Die  $\text{P}-\text{C}$ -Bindungs-länge typischer Phosphaalkene beträgt zwischen  $1.6$  und  $1.7$  Å (z.B.  $\text{MesP}=\text{CPh}_2$  mit  $1.69$  Å).<sup>[8]</sup> In einigen Fällen gelang es, eine *E/Z*-Photoisomerisierung auszuführen.<sup>[9]</sup> Wie anhand der theoretischen Daten zu erwarten ist, ist die  $\text{P}=\text{C}$ -Bindung generell hoch reaktiv, sodass Phosphaalkene unter gewöhnlichen Bedingungen, d.h. ohne Stabilisierung durch Konjugation, sterische Hinderung oder Komplexbildung, nicht existieren. Die Verbindungen **1–4** repräsentieren die unterschiedlichen Ansätze zur Stabilisierung.



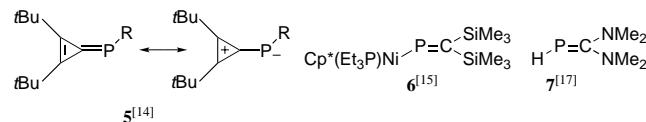
Nichtstabilisierte Phosphaalkene tendieren zur Oligomerisierung, wobei in einigen Fällen fehlerfreie [2+2]-Kopf-Kopf- oder [2+2]-Kopf-Schwanz-Dimerisierungen beobachtet wurden.<sup>[13a]</sup> Wie bereits erwähnt wurde, trägt das Phosphoratom in Phosphaalkenen normalerweise eine positive Partialladung, hauptsächlich wegen der Polarisierung der  $\sigma$ -Bindung. Interessanterweise existiert aber auch eine Reihe von Phosphaalkenen mit umgekehrter Elektronenverteilung, die in einer kürzlich erschienenen Übersicht behandelt wurden.<sup>[13b]</sup> Die Umkehrung der Polarität ist im Allgemeinen auf die Gegenwart eines Aminosubstituenten am Kohlenstoffatom zurückzuführen (z.B. **1**). Auch Cyclopropylidenderivate wie **5** gehören zu diesem Verbindungstyp.<sup>[14]</sup>

Eine einfache Methode zur Unterscheidung dieser beiden Arten der Elektronenverteilung liefert die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie. Die  $^{31}\text{P}$ -Resonanzen „normaler“ Phosphaalkene



François Mathey, geboren 1941 in Paris, studierte Chemie an der Université Paris VI und promovierte dort 1971. Nach Tätigkeiten in der Industrie wurde er 1988 zum Professor an der Ecole Polytechnique in Palaiseau sowie zum Forschungsdirektor am CNRS berufen. Er ist Autor von etwa 500 Veröffentlichungen und Träger mehrerer Preise der Société Française de Chimie, des CNRS und der Académie des Sciences. Des Weiteren erhielt er einen Forschungspreis der Humboldt-Stiftung, den Main Group Chemistry Award und den Arbuzov Prize. Er ist zurzeit Präsident der Société Française de Chimie.

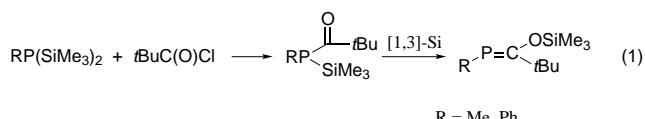
treten bei tiefen Feldern von ca.  $+200$  ppm auf (z.B. **3**:  $\delta(^{31}\text{P}) = +233$  ppm);<sup>[8]</sup> auch über weitaus tiefere Felder wurde berichtet (z.B. **6** ( $\text{Cp}^* = \text{Pentamethylcyclopentadienyl}$ ):  $\delta(^{31}\text{P}) = +740$  ppm).<sup>[15]</sup> Diese Tieffeldverschiebungen spiegeln die positive Ladung am Phosphoratom und die kleine HOMO-LUMO-Lücke wider.<sup>[16]</sup> Die Resonanzen von invers polarisierten Phosphaalkenen treten bei sehr viel höheren Feldstärken auf (z.B. **7**:  $\delta(^{31}\text{P}) = -62.6$  ppm).<sup>[17]</sup>



#### 3.2. Synthesen

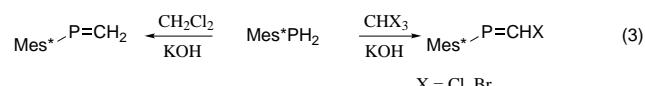
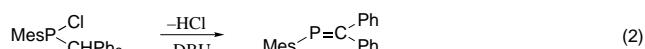
Da die Synthesen und Eigenschaften der Phosphaalkene bereits in einer Reihe von Übersichten zusammengefasst sind,<sup>[13b,18–21]</sup> konzentrieren wir uns in diesem Abschnitt auf die am häufigsten eingeschlagenen Syntheserouten und auf solche, bei denen die Phosphor-Kohlenstoff-Analogie besonders stark zum Ausdruck kommt.

Die Synthese des ersten stabilen Phosphaalkens nach Becker ist sowohl aus historischer als auch aus praktischer Sicht ein Meilenstein innerhalb der phosphaorganischen Chemie [Gl. (1)].<sup>[22]</sup> Die treibende Kraft der [1,3]-Verschiebung ist die Oxophilie des Siliciumatoms, und die raum-erfüllenden Siloxy- und *tert*-Butylgruppen stabilisieren die P-

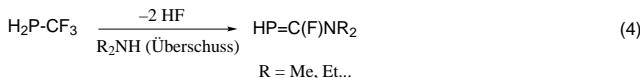


C-Doppelbindung. Eine Reihe verwandter Synthesen, die auf der Reaktion von Bis(trimethylsilyl)phosphan mit Phosgen,<sup>[23]</sup>  $\text{CO}_2$ ,<sup>[24]</sup> Iminchloriden und -dichloriden,<sup>[25]</sup> Carbodimidinen<sup>[26]</sup> oder  $\text{CS}_2$ <sup>[27]</sup> beruhen, lässt sich ebenfalls aufgrund der Oxo-, Aza- und Thiophilie des Siliciums ausführen.

Ein anderer Ansatz beruht auf der 1,2-Eliminierung von  $\text{HX}$  aus der entsprechenden Vorstufe, hier gezeigt am Beispiel der Synthese von **3** [Gl. (2), DBU = 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en].<sup>[8]</sup> Eine andere Methode, die Initiierung der Reaktion durch Carbeninsertion, ist anhand zweier Beispiele in Gleichung (3) ( $\text{Mes}^* = 2,4,6\text{-tBu}_3\text{C}_6\text{H}_2$ ) dargestellt.<sup>[28]</sup> Der Halogensubstituent kann sich, wie in Gleichung (4) gezeigt, auch am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom befinden.<sup>[29]</sup> Ein dritter zuverlässiger Syntheseweg ist die Phospha-Peter-son-Reaktion [z.B. Gl. (5)];<sup>[30]</sup> andere Beispiele siehe

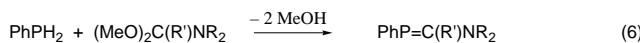


Lit. [31]]. Die Synthese von **5** verläuft nach dem gleichen Schema. Die Verwendung Si-Li-aktivierter Phosphane ist nicht in allen Fällen notwendig, so lassen sich hoch stabili-

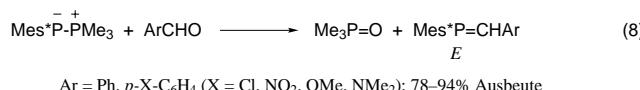


sierte Phosphaalkene auch durch Kondensation von primären Phosphanen mit Carbonylderivaten erhalten [Gl. (6), (7)].<sup>[10a, 32]</sup>

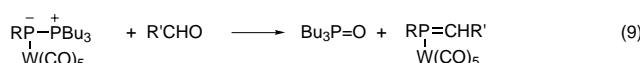
Ein weiteres anschauliches Beispiel für die Kohlenstoff-Phosphor-Analogie liefert die Phospha-Wittig-Reaktion, von der drei Varianten beschrieben sind.<sup>[33]</sup> Phospha-Wittig-Ylide



sind einigermaßen stabil, sofern das zweifach koordinierte Phosphoratom raumerfüllende Substituenten trägt. Sie sind ausgehend von Dichlorphosphanen, Trialkylphosphanen und Zink in THF leicht zugänglich und reagieren mit Aldehyden unter Bildung der entsprechenden Phosphaalkene [Gl. (8)].<sup>[34]</sup> Die schwerwiegende Einschränkung dieses Verfahrens aufgrund der Verwendung instabiler Phospha-Wittig-Reagentien ohne raumerfüllende Substituenten kann durch Komplexierung der Phosphinidengruppe umgangen werden.

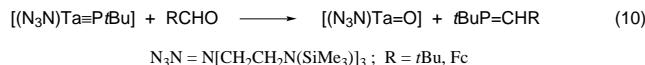


Das Reagens der Wahl ist hierbei Pentacarbonylwolfram, das sowohl das Phosphaylid-Edukt als auch das Phosphaalken-Produkt stabilisiert [Gl. (9)].<sup>[35]</sup>

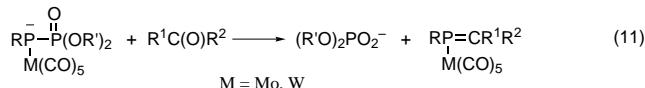


Abschließend sei eine Synthesemethode erwähnt, die auf der Verwendung von nucleophilen, Ta<sup>V</sup>-<sup>[36]</sup> oder Zr<sup>IV</sup>-abgeleiteten<sup>[37]</sup> Phosphinidenkomplexen beruht [Gl. (10), Fc = Ferrocenyl]. Außer mithilfe dieser relativ ausgefeilten Über-

gangsmetallreagentien kann die Phospha-Wittig-Reaktionen nicht mit Ketonen ausgeführt werden. Diese Einschränkung lässt sich durch Verwendung anionischer Phosphorylphos-

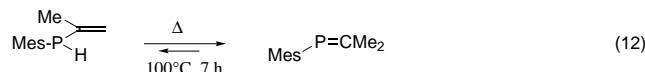


phankomplexe in einem zur Horner-Wittig-Reaktion analogen Prozess umgehen [Gl. (11)].<sup>[38]</sup> Des Weiteren wurde eine intramolekulare Variante solcher übergangsmetallvermittel-



ten Phospha-Wittig-Reaktionen entwickelt und mit Erfolg zur Synthese von cyclischen Phosphaalkenkomplexen<sup>[39]</sup> sowie 1-Phosphadienkomplexen<sup>[40]</sup> angewendet.

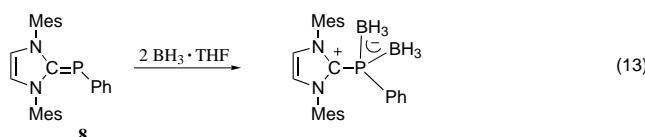
Zum Ende dieses Abschnitts soll auf die außergewöhnliche Beobachtung hingewiesen werden, dass die Reaktion von sekundären Vinylphosphanen mit geeignetem Substitutionsmuster zu den entsprechenden Phosphaalkenen reversibel ist [Gl. (12)].<sup>[41]</sup> Einer theoretischen Untersuchung<sup>[42]</sup> dieser thermischen Isomerisierung zufolge kann anders als



bei den analogen reinen Kohlenstoffverbindungen eine konzertierte suprafaciale [1,3]-sigmatrope Verschiebung des Wasserstoffatoms stattfinden.

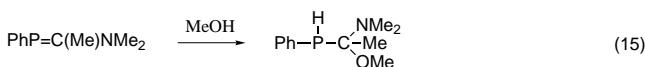
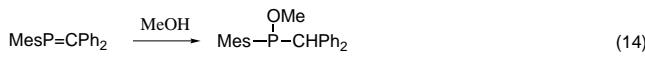
### 3.3. Reaktivität

Die sehr schmale Energielücke zwischen dem  $\pi$ - und dem  $\text{n}_\text{P}$ -Orbital führt dazu, dass elektrophile Reagentien häufig wahllos an der C=P-Bindung oder dem freien Elektronenpaar am Phosphoratom angreifen werden, z. B. bei Oxidationen<sup>[43a]</sup> oder Sulfidierungen.<sup>[44]</sup> Phosphoroxide sind meist instabil und lassen sich nur isolieren, wenn das Phosphoratom hinreichend sterisch geschützt ist.<sup>[43b]</sup> Während Quaternisierungen von „normal“, d. h. positiv polarisierten Phosphoratomen langsam und schwierig sind,<sup>[45]</sup> verlaufen solche Reaktionen mit invers polarisierten Phosphaalkenen leicht.<sup>[13b]</sup> Stark invertierte Verbindungen wie **8** (vereinfacht als C<sup>+</sup>-P<sup>-</sup> aufzufassen) können zwei Boransubstituenten am Phosphoratom addieren [Gl. (13)].<sup>[45b]</sup> In Einklang mit einem Einfachbindungscha-

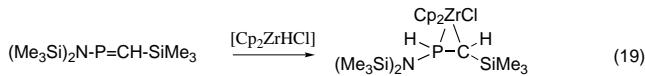
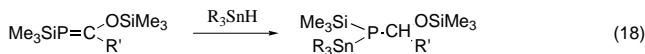
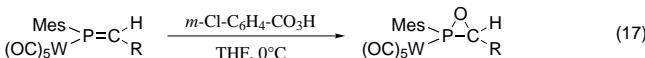
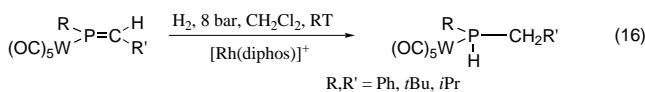


akter beträgt die  $P^-$ -C $^+$ -Bindungslänge im Addukt **8·2BH<sub>3</sub>** 1.856(2) Å.

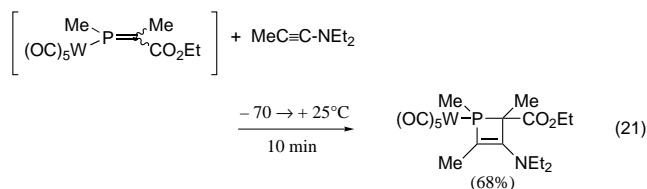
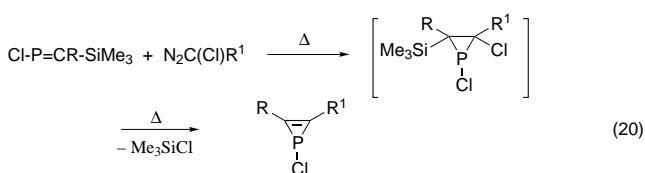
Bedeutender als solche Adduktbildungen sind freilich Reaktionen von Phosphaalkenen unter Beteiligung der C-P-Doppelbindung! Je nach Polarität der Bindung verlaufen Reaktionen mit protischen Reagentien unter Bildung von C-H- (bei „normaler“ Polarität) oder P-H-Verbindungen (bei inverser Polarität) [Gl. (14), (15)].<sup>[8,46]</sup> Klassische Olefinreak-



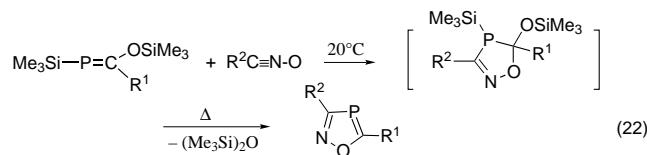
tionen wie katalytische Hydrierungen<sup>[47]</sup> oder Epoxidierungen<sup>[48]</sup> lassen sich nur dann analog ausführen, wenn das freie Elektronenpaar am Phosphoratom durch Komplexbildung geschützt wird [Gl. (16), (17); diphos = Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>]. Durch Hydrostannylierung wird das P-Sn-,<sup>[49]</sup> durch Hydrozirconisierung dagegen das P-H-Produkt<sup>[50]</sup> erhalten [Gl. (18), (19)].



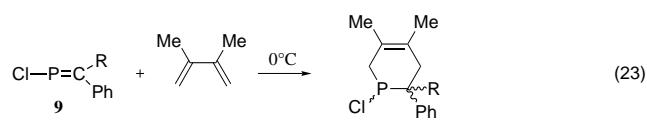
Eine Vielzahl von [2+1]-, [2+2]-, [2+3]-, [2+4]- und sogar [2+8]-Cycloadditionen wurde beschrieben, die meist im Sinne der Woodward-Hoffmann-Regeln verlaufen.<sup>[2]</sup> Im Folgenden sollen nur einige der wichtigsten Beispiele dieses Reaktionstyps behandelt werden. Im einfachsten Fall werden durch [2+1]-Cycloaddition von Phosphaalkenen an Chlorcarbene unter neutralen Bedingungen 1-Chlorphosphirene erhalten [Gl. (20)].<sup>[51]</sup> Elektronenarme Phosphaalkene, die bei niedrigen Temperaturen durch Phospha-Wittig-Reaktion zugänglich sind [siehe Gl. (11)], cycloaddieren leicht an elektronenreiche Alkene oder Alkine [Gl. (21)].<sup>[52]</sup> Eine Vielzahl von [2+3]-Cycloadditionen von Phosphaalkenen an



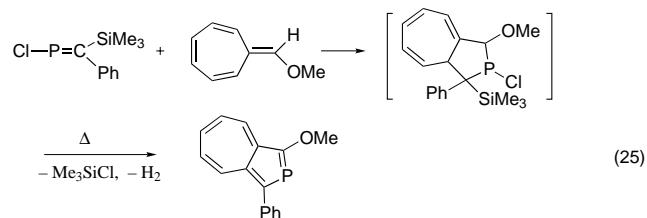
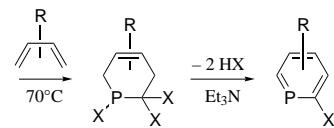
1,3-Dipol-Verbindungen, die in vielen Fällen unter Bildung von aromatischen Heterophospholen verlaufen, wurde beschrieben [z. B. Gl. (22)].<sup>[53,54]</sup>



Diels-Alder-[4+2]-Cycloadditionen wurden ebenfalls detailliert untersucht.<sup>[55]</sup> In den meisten Fällen verlaufen sie nach den Woodward-Hoffmann-Regeln, allerdings wurden auch einige Ausnahmen verzeichnet. So entstehen bei der Reaktion des reinen Isomers **9** mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien alle vier möglichen Isomere [Gl. (23)].<sup>[56]</sup> Eine effiziente



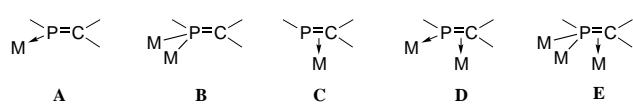
Eintopfsynthese von 2-Halogenphosphininen durch Anwendung der Diels-Alder-Reaktion wurde beschrieben [Gl. (24)]<sup>[57]</sup> sowie die Umsetzung einer Vielzahl von Heterodienen.<sup>[58]</sup> Das einzige Beispiel einer [2+8]-Cycloaddition zeigt Gleichung (25).<sup>[59]</sup>



Die Beteiligung von  $P=C$ -Bindungen in En-Reaktionen,<sup>[60]</sup>  $[1,5]$ -<sup>[61]</sup> und  $[3,3]$ -sigmatropen Umlagerungen<sup>[62]</sup> sowie in  $4\pi$ -<sup>[63]</sup> und  $6\pi$ -Elektrocyclisierungen<sup>[64]</sup> vervollständigt unseren Blick auf die Analogie von C-C- und P-C-Doppelbindungen. Abschließend sei erwähnt, dass auch die Chemie zahlreicher konjugierter oder kumulierter Phospha-polyene beeindruckende Parallelen zur Chemie der analogen reinen Kohlenstoffverbindungen aufweist.<sup>[2]</sup>

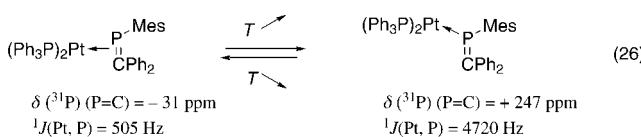
### 3.4. Koordinationschemie

Phosphaalkene bilden fünf unterschiedliche Typen von Komplexen (**A**–**E**). Bei  $\sigma$ -Komplexen vom Typ **A** bleibt die  $P=C$ -Doppelbindung für weitere Reaktionen zugänglich und die



Phosphaalkenstruktur nahezu unbeeinflusst.<sup>[65]</sup> Dieser Typ von Komplexbildung ist insbesondere dann nützlich, wenn das freie Elektronenpaar am Phosphoratom für Reaktivitätsstudien geschützt werden muss [siehe Gl. (16), (17)]. Wie die meisten anderen P-Liganden sind Phosphaalkene relativ schlechte  $\sigma$ -Donor- und gute  $\pi$ -Acceptorliganden. Bei Komplexen vom Typ **B** zeigt sich die Tendenz des Phosphors, seine Koordinationszahl von 3 auf 4 zu erhöhen.<sup>[66]</sup> In den Komplexen vom Typ **C** ist die  $P=C$ -Bindung aufgrund des Ligand→Metall-Elektronentransfers aus dem besetzten  $\pi$ -Orbital und der Metall→Ligand-Rückbindung in das  $\pi^*$ -Orbital verlängert.

In einigen Fällen stellt sich ein Gleichgewicht zwischen den Komplexen vom Typ **A** und **C** ein. Ein Beispiel für ein solches System beschrieben Bickelhaupt et al. [Gl. (26)].<sup>[67]</sup>



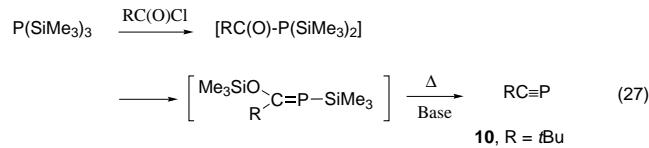
Die  $^{31}\text{P}$ -Hochfeldverschiebung ist sehr charakteristisch für die Bildung von  $\pi$ -Komplexen, wenngleich einige jüngere Ergebnisse die Allgemeingültigkeit dieses Befundes infrage stellen.<sup>[68]</sup> Die starke Schwächung der  $^1\text{J}(\text{P},\text{M})$ -Kopplung beim Übergang von  $\sigma$ - zu  $\pi$ -Komplexen scheint systematisch zu sein. Auch 4-Elektronen-Komplexe vom Typ **D** und **E** sind bekannt.<sup>[69,70]</sup> Diese Untereinheiten treten in ungewöhnlichen  $\eta^4$ -1- und  $\eta^4$ -2-Phosphabutadienkomplexen auf.<sup>[63,71]</sup> Dank der kürzlich erstmalig beschriebenen Anwendung solcher Phosphaalkenkomplexe in der homogenen Katalyse geht die Bedeutung dieses Zweiges der Koordinationschemie mittlerweile über das rein Akademische hinaus.<sup>[72]</sup>

## 4. Phosphaalkine

### 4.1. Allgemeines

Da zur Chemie der Phosphaalkine bereits umfangreiche Übersichten existieren,<sup>[73]</sup> sollen im Folgenden nur die wichtigsten Aspekte behandelt werden. Laut UV-Photoelektronenspektroskopie liegt die erste Ionisierungsenergie von  $t\text{BuC}\equiv\text{P}$  bei  $-9.61\text{ eV}$  ( $\pi$ -Bindungen) und die zweite, weitaus kleinere, bei  $-11.4\text{ eV}$  (freies Elektronenpaar).<sup>[74]</sup> Dementsprechend ist das freie Elektronenpaar der Phosphaalkine wesentlich weniger reaktiv als das der Phosphaalkene. Die große Differenz zwischen den  $\pi$ - und  $n_{\text{P}}$ -Ionisierungsenergien lässt darauf schließen, dass es wenig Gemeinsamkeiten zwischen der Chemie der  $\pi$ -Bindung und des freien Elektronenpaares gibt. Erwartungsgemäß ist die  $P\equiv C$ -Bindung in  $t\text{BuC}\equiv\text{P}$  mit  $1.548(1)\text{ \AA}$  sehr kurz.<sup>[75]</sup>

Die Entdeckung des Phosphaacetylens  $\text{HC}\equiv\text{P}$  1961 durch Gier<sup>[76]</sup> wurde in ihrer Bedeutung lange Zeit nicht ausreichend wahrgenommen, vielmehr betrachtete man die Verbindung meist als Laborkuriosität. Wegen ihrer Instabilität und unkonventionellen Synthese (durch Zerfall von  $\text{PH}_3$  in einer Lichtbogenentladung zwischen Graphitelektroden) war eine systematische Weiterentwicklung der Chemie des Phosphaacetylens zunächst ausgeschlossen. Darauf folgende Arbeiten von Nixon und Kroto et al. zur zweifachen Dehydrohalogenierung von  $\text{RCH}_2\text{PCl}_2$  durch Blitzlicht-Pyrolyse<sup>[77]</sup> stützten zwar Giers bahnbrechende Ergebnisse, aber es sollte bis 1981 dauern, bis sich die Phosphaalkinchemie aufbauend auf Arbeiten von Becker et al. fest zu etablieren begann [Gl. (27)].<sup>[78]</sup> Das dabei beschriebene *tert*-Butylphospha-

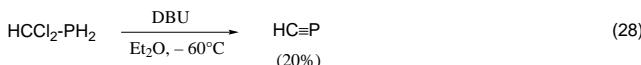


tylen (**10**), eine einfach zu handhabende farblose Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von  $+61^\circ\text{C}$ , ist erstaunlich stabil. Es bildete den Ausgangspunkt für eine stürmische Entwicklung der Chemie der P-C-Dreifachbindung. Schon bald hatte man eine ganze Reihe von Möglichkeiten zur Stabilisierung von Phosphaalkinen entwickelt. Beispiel hierfür sind die Anionen in  $\text{P}\equiv\text{C}-\text{O}-\text{Li}^+$  (**11**) und in  $\text{P}\equiv\text{C}-\text{S}-\text{Li}^+$  (**12**), die beide bei Raumtemperatur stabil sind.<sup>[79,80]</sup>

„Normale“ P-C-Dreifachbindungen sind im Sinne von  $\text{P}^{\delta+}-\text{C}^{\delta-}$  polarisiert. Ähnlich wie bei den Phosphaalkenen stabilisieren Aminogruppen am Kohlenstoffatom die Mehrfachbindung und invertieren die Polarität.<sup>[29,81]</sup> Die chemischen Verschiebungen von  $\text{RC}\equiv\text{P}$  im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum liegen in einem breiten Bereich zwischen  $-384$  ( $\text{R} = \text{OLi}$ ) und  $+96\text{ ppm}$  ( $\text{R} = \text{SiMe}_3$ ). In den meisten Fällen werden zum Standard  $\text{H}_3\text{PO}_4$  hochfeldverschobene Signale beobachtet:  $\delta = -32$  ( $\text{R} = \text{H}$ ),  $-60$  ( $\text{R} = \text{Me}$ ),  $-69$  ppm ( $\text{R} = t\text{Bu}$ ). Anhand einer theoretischen Analyse der spektroskopischen Daten wurde für  $\text{R} = \text{F}$  eine chemische Verschiebung von  $\delta(^{31}\text{P}) = -350\text{ ppm}$  angegeben.<sup>[82]</sup>

## 4.2. Synthesen

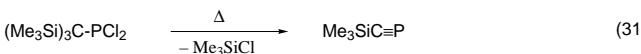
Die einzige gangbare Syntheseroute für Phosphaacetylen bei niedrigen Temperaturen [Gl. (28)] konnte als allgemeiner Ansatz auf die Synthese anderer Phosphaalkine übertragen werden,<sup>[83]</sup> darunter auf die von  $\text{MeC}\equiv\text{P}$ , das in 75 % Ausbeute erhalten wird.



Ein weiterer gut untersuchter Syntheseprozess beruht auf der Thermolyse von Triallylphosphan,<sup>[84]</sup> allerdings ist der Verlauf dieser mehrstufigen Reaktion nicht vollständig verstanden. Von den übrigen Phosphaalkinsynthesen ist die basenvermittelte Umlagerung primärer Alkinylphosphane zu erwähnen [Gl. (29)].<sup>[85]</sup>



Klassische allgemeine Ansätze umfassen die thermisch oder baseninduzierte 1,2-Eliminierung von  $\text{HX}$  oder  $\text{XSiMe}_3$  aus passenden Vorstufen. Die Gleichungen (30)<sup>[86]</sup> und (31)<sup>[87]</sup>



zeigen zwei typische Beispiele. Auf einem spezielleren Ansatz beruht die Umlagerung von Vinylphosphiniden zu Phospha-propin [Gl. (32)],<sup>[88]</sup> deren Mechanismus mit theoretischen



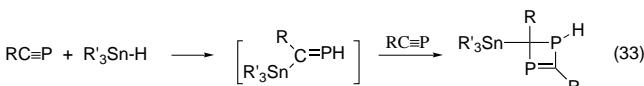
Methoden detailliert untersucht wurde.<sup>[89]</sup> Der einzige routinemäßig verwendete Ansatz ist allerdings nach wie vor der Becker'sche [Gl. (27)], insbesondere in den von Regitz et al. optimierten und verallgemeinerten Varianten.<sup>[90]</sup>

Eine hohe Raumerfüllung der Substituenten ist zur Stabilisierung der Phosphaalkine keine Voraussetzung.  $\text{HC}\equiv\text{P}$  z.B. kann unter Ether bei unter  $-20^\circ\text{C}$  monatelang aufbewahrt werden, und alkylsubstituierte Phosphaalkine sind in reinem Zustand bei Raumtemperatur stabil. Dagegen haben  $\text{PhC}\equiv\text{P}$  und  $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{P}$  unter ähnlichen Bedingungen nur eine begrenzte Lebensdauer.

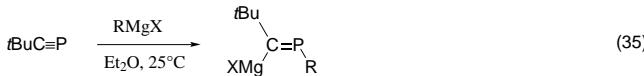
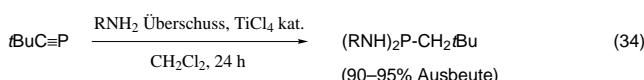
## 4.3. Reaktivität

Erwartungsgemäß ist das freie Elektronenpaar am Phosphoratom wenig reaktiv, sodass die Protonierung durch Supersäuren ausschließlich am Kohlenstoffatom stattfindet.<sup>[91]</sup> Das dabei gebildete Phosphavinyl-Kation wird anschließend durch das Gegenion der Supersäure unter

Bildung eines Phosphaalkens abgefangen. Umsetzungen mit Lewis-Säuren wie  $\text{BCl}_3$  oder  $\text{AlCl}_3$ <sup>[92]</sup> verlaufen im ersten Reaktionsschritt auf gleiche Weise. Mit  $\text{Sn-H}$ -<sup>[93]</sup> und  $\text{Zr-H}$ -Verbindungen<sup>[94]</sup> werden 1,2-Additionen beobachtet [Gl. (33)].

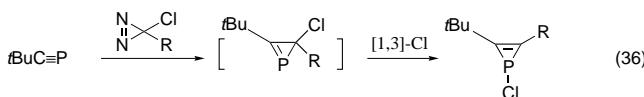


Titan(rv)-Ionen katalysieren die Dihydroaminierung der P-C-Dreifachbindung [Gl. (34)].<sup>[95]</sup> Aus Umsetzungen mit Organomagnesiumreagentien werden stabile Phosphavinyl-magnesiumhalogenide erhalten [Gl. (35)];<sup>[96]</sup> Reaktionen mit



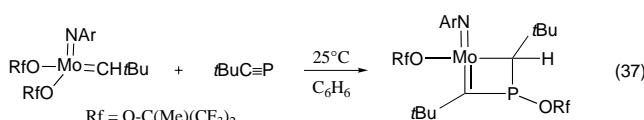
Organolithiumreagentien verlaufen über einen komplexeren Mechanismus.<sup>[97]</sup>

Zu Cycloadditionen mit Phosphaalkinen steht ähnlich wie bei Phosphaalkenen sehr umfangreiches Material zur Verfügung. Erneut sollen daher nur einige repräsentative Beispiele herausgegriffen werden. Beschrieben sind [2+1]-Cycloadditionen mit Carbenen,<sup>[98]</sup> Silylenen,<sup>[99]</sup> Germylenen,<sup>[100]</sup> Phosphanidenen<sup>[101]</sup> und terminalen Phosphanidenkomplexen.<sup>[102]</sup> Cycloadditionen von Chlorcarbenen<sup>[98a,b]</sup> wurden zur Synthese von 1-Chlorphosphirenen [Gl. (36)]. Die Reak-

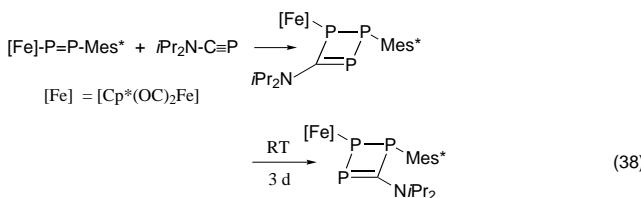


tion von  $\text{RC}\equiv\text{P}$  ( $\text{R} = \text{iPr}_2\text{N}$  oder  $\text{tBu}$ ) mit einem stabilen Benzimidazolinylidencarben verläuft auf einem komplexeren Reaktionsweg unter Bildung von entweder einem 1,2,3-Triphosphenen (mit  $\text{R} = \text{iPr}_2\text{N}$ ) oder einem 1,2,4-Triphosphol (mit  $\text{R} = \text{tBu}$ ).<sup>[98c]</sup>

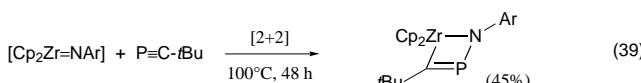
[2+2]-Cycloadditionen wurden relativ selten beschrieben, und der genaue Mechanismus (stufenweise oder konzertiert) ist nicht gesichert. Aus einem richtungsweisenden Experiment, bei dem ein Schrock-Carbenkomplex eingesetzt wurde [Gl. (37)],<sup>[103]</sup> geht hervor, dass die einleitende [2+2]-Cycloaddition mit der erwarteten Regiochemie verläuft



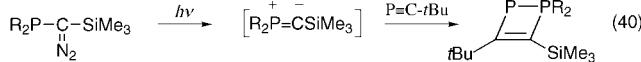
( $P^{\delta+}-C^{\delta-}$ ) und im anschließenden Schritt eine [1,3]-Wanderung einer Alkoxygruppe vom Molybdän- zum Phosphorzentrum stattfindet. Grobe und Weber et al. gelang des Weiteren die [2+2]-Cycloaddition eines Diphosphens und eines Phosphaalkins [Gl. (38)].<sup>[104]</sup> Das im ersten Schritt gebildete



Addukt isomerisiert langsam bei Raumtemperatur. Aufbauend auf Arbeiten von Regitz et al. zur effizienten Synthese von 1,3,5-Triphosphininen durch Trimerisierung von Phosphaalkinen in Gegenwart von Vanadium(v)-Imido-Katalysatoren wurde über [2+2]-Cycloadditionen mit  $V^{IV-}$ ,<sup>[105]</sup>  $Ti^{IV-}$  und  $Zr^{IV-}$ -Imidokomplexen<sup>[106]</sup> berichtet [Gl. (39)]. Ein weiteres

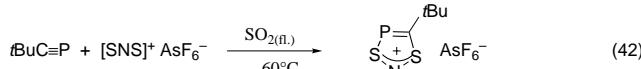
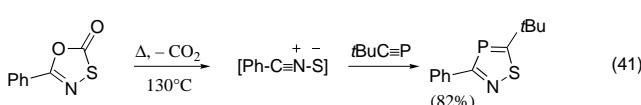


interessantes Beispiel ist die formale [2+2]-Cycloaddition von  $\lambda^3$ - und  $\lambda^5$ -Phosphaalkinen [Gl. (40)],<sup>[107]</sup> bei der ein intermediäres Phosphinophosphiren charakterisiert wurde. Die Antiaromatizität ist in dem gebildeten  $\lambda^3,\lambda^5$ -Diphosphet

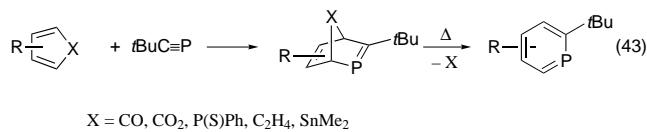


aufgehoben.<sup>[108]</sup> Abschließend sei noch die Reaktion von Distannananen mit Phosphaalkinen zu den [2+2]-Cycloaddukten erwähnt.<sup>[109]</sup>

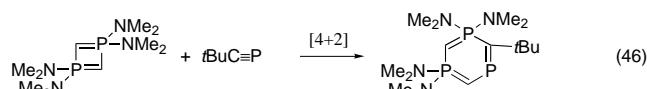
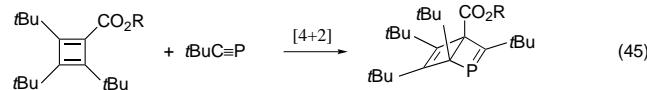
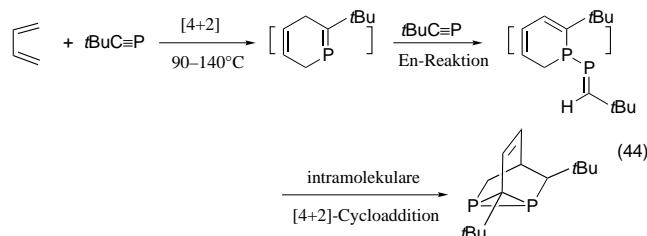
[2+3]-Cycloadditionen von Phosphaalkinen mit 1,3-Dipol-Verbindungen wie Diazoalkanen, Aziden, Nitrilyliden, Nitriliminen, Nitriloxiden, Nitrilsulfiden, Nitronen, Selena-diazolen (Selenoxocarbenen) usw. wurden eingehend untersucht. Für die Synthese von Heterophospholen erweist sich dieser Reaktionstyp als eine wahre Goldgrube.<sup>[110]</sup> Hier sind lediglich zwei Beispiele – ein typisches [Gl. (41)]<sup>[111]</sup> und ein eher ungewöhnliches [Gl. (42)]<sup>[112]</sup> – herausgegriffen.



[2+4]-Cycloaddukte der Phosphaalkine sind in den meisten Fällen nicht stabil und reagieren entweder zu einem Phosphininderivat weiter [Gl. (43)]<sup>[113]</sup> oder gehen eine En-

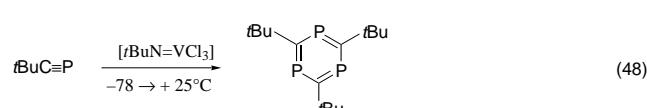
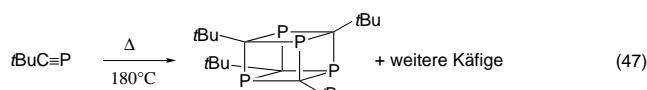


Reaktion mit einem weiteren Phosphaalkinmolekül ein [Gl. (44)].<sup>[114]</sup> Viele Varianten der [4+2]-Cycloaddition wurden beschrieben, darunter die Bildung des ersten Dewar-Phosphinins [Gl. (45)]<sup>[115]</sup> und eines  $\lambda^3,\lambda^5,1,3,5$ -Triphosphinins [Gl. (46)].<sup>[116]</sup> Wie in Gleichung (44) bereits



gezeigt, können Phosphaalkine glatt in En-Reaktionen umgesetzt werden.<sup>[117]</sup> Ebenfalls beschrieben wurden Homo-Diels-Alder-Reaktionen und [8+2]-Cycloadditionen.

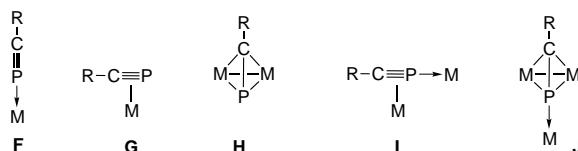
Der wohl interessanteste Aspekt der Phosphaalkinchemie ist die große Vielfalt an Oligomerisierungen, die im Allgemeinen zu komplex aufgebauten Käfigverbindungen führen.<sup>[118]</sup> In einigen Reaktionen tritt allerdings ein „Alkin-ähnliches“ Verhalten in den Vordergrund. Die Gleichungen (47) und (48) zeigen zwei repräsentative Beispiele.<sup>[120]</sup> Eine effizientere Synthese des in Gleichung (47) gezeigten Tetraphosphacubans wurde nachfolgend entwickelt.<sup>[121]</sup>



An diesem Punkt muss betont werden, dass bei den hier vorgestellten Oligomerisierungen ausschließlich sterisch geschützte Phosphaalkine eingesetzt wurden. Da bekanntlich der Verlauf von Oligomerisierungen und Polymerisierungen „normaler“ Alkene und Alkine von der Raumerfüllung der Substituenten entscheidend abhängt, ist beim derzeitigen Kenntnisstand ungewiss, ob Versuche zur Polymerisation nichtstabilisierter Phosphaalkine wie  $\text{MeC}\equiv\text{P}$  erfolgreich sein werden.

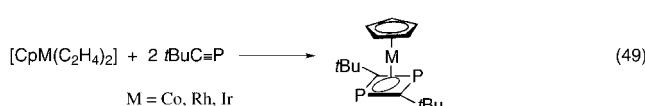
#### 4.4. Koordinationschemie

Phosphaalkine bilden fünf verschiedene Typen von Komplexen (**F–J**). Die Komplexe **G** und **H** sind Analoga der konventionellen 2- und 4-Elektronen- $\pi$ -Komplexe der Alkine.

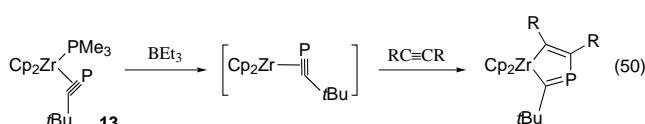


Generell ist die Side-on-Koordination offenbar gegenüber der Koordination am freien Elektronenpaar des Phosphoratoms bevorzugt, was in Einklang mit dessen hoher Ionisierungsenergie ist. Damit lässt sich erklären, dass nur wenige Komplexe vom Typ **F** bekannt sind.<sup>[122]</sup> Die P-C-Dreifachbindung des Liganden ist in solchen Komplexen nicht verlängert (anders als bei Side-on-Komplexen), und ihre Reaktivität ist erhöht.<sup>[123]</sup>

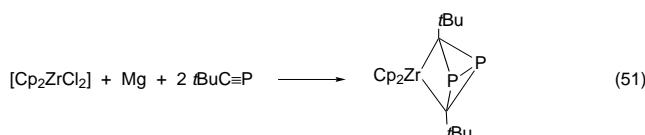
Aufgrund der Bevorzugung der  $\eta^2$ -Koordination ähnelt die Komplexchemie der Phosphaalkine der der Alkine. Ein Beispiel hierfür ist die Cyclodimerisierung von Phosphaalkinen in der Koordinationssphäre von Fe-, Co-, Ni-, Rh-, Ir-Zentren usw., die im Allgemeinen unter Bildung der Kopf-Schwanz-1,3-Cycloaddukte verläuft [Gl. (49)].<sup>[124]</sup> In einigen



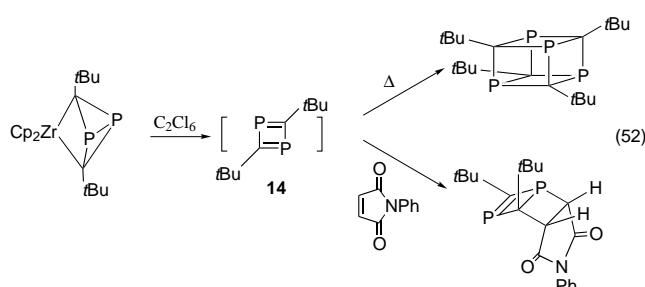
Fällen wurde allerdings auch das Kopf-Kopf-1,2-Isomer isoliert.<sup>[125]</sup> Überraschenderweise deuten DFT-Rechnungen darauf hin, dass die 1,2-Isomere systematisch stabiler sind als die 1,3-Derivate.<sup>[126]</sup> Als besonders vielseitig erweisen sich Reaktionen in der Koordinationssphäre des Zirconiums. Ausgehend von dem  $\eta^2$ -Komplex **13** kann z. B. Alkin-analoges Verhalten beobachtet werden [Gl. (50)],<sup>[127]</sup> oder man erhält –



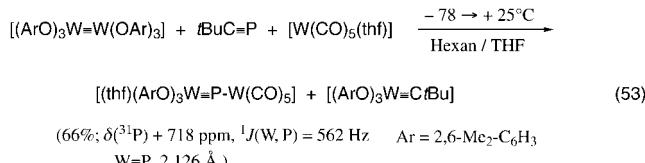
unter anderen experimentellen Bedingungen – ein neuartiges dimeres Derivat [Gl. (51)],<sup>[121]</sup> das als Vorstufe für weitere Reaktionen genutzt werden kann. Durch Chlorierung unter milden Bedingungen mit Hexachlorethan wird das freie 1,3-



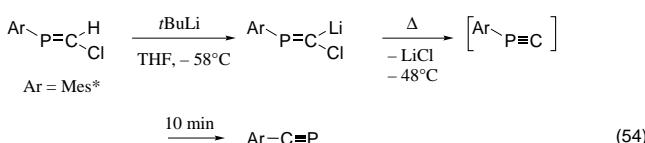
Diphosphacyclobutadien **14** erhalten, das zum entsprechenden Tetraphosphacuban dimerisiert (siehe Gleichung (47)).<sup>[121]</sup> Alternativ kann **14** mit einer Reihe von Dienophilen abgefangen werden [Gl. (52)].<sup>[128]</sup>



In Anbetracht der Analogien zwischen der Alkin- und der Phosphaalkinchemie gingen einige Forschungsgruppen der Frage nach, ob sich die Alkinmetathese analog mit Phos-



phaalkinen ausführen ließe. Bedeutende Resultate erhielten dabei Scheer et al. [Gl. (53)].<sup>[129]</sup> Ein weiterer Aspekt betraf die mögliche Existenz von Isophosphaalkinen ( $\text{RP}\equiv\text{C}$ ). Während die isoelektronischen Isonitrile ( $\text{RN}\equiv\text{C}$ ) und Kohlenmonoxid zumindest metastabil sind, handelt es sich bei den schwereren Homologen  $\text{RP}\equiv\text{C}$  und Kohlenstoffmonosulfid um hochgradig instabile Verbindungen. Ein aus einer passenden carbenoiden Vorstufe erzeugtes Isophosphaalkin lagert sich sofort zum isomeren Phosphaalkin um [Gl. (54)].<sup>[130]</sup> Theoretischen Studien zufolge ist  $\text{HP}\equiv\text{C}$  um

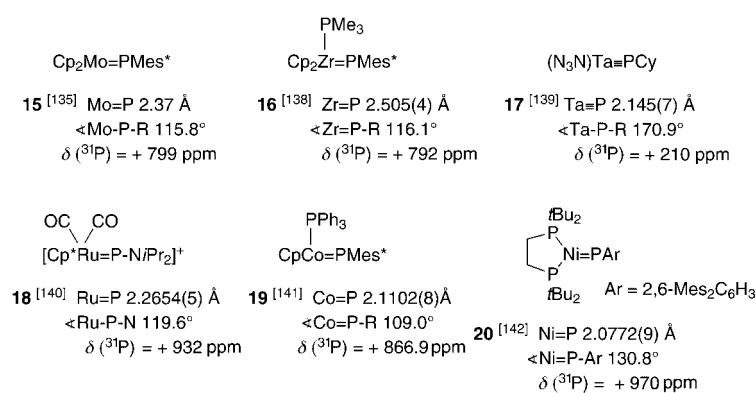


85 kcal mol<sup>-1</sup> energiereicher als  $\text{HC}\equiv\text{P}$ ,<sup>[131]</sup> allerdings ändert sich die Situation in der Koordinationssphäre von Übergangsmetallen. Einige  $\text{RP}\equiv\text{C}$ -Komplexe und das Cyaphid-Ion  $[\text{C}\equiv\text{P}]^-$  wurden strukturell charakterisiert.<sup>[132]</sup>

## 5. Terminale Phosphinidenkomplexe

### 5.1. Allgemeines

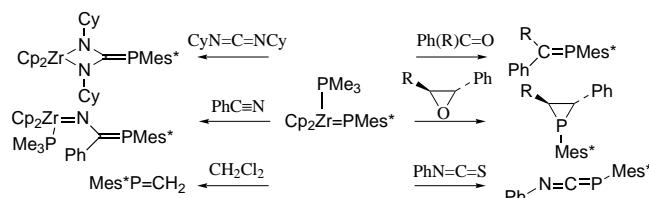
Viel Zeit und Arbeit wurde aufgewendet, um eine zur Carbenchemie analoge Phosphorchemie zu entwickeln. Es genügte keineswegs, die in der Carbenchemie bewährten Reaktionsbedingungen eins zu eins zu übertragen, vielmehr war es notwendig, die Reaktionen so zu modifizieren, dass die Einschränkungen, die sich aus den speziellen Eigenschaften der P-Substituenten ergeben, umgehen und insbesondere stark saure oder basische Medien vermieden werden. Ein erster Ansatz beruhte auf der Analogie zwischen Carbenen, Silylenen und den isoelektronischen Phospheniumkationen  $[R_2P]^+$ .<sup>[133]</sup> Diese sind durch Umsetzung von  $AlCl_3$  mit  $R_2PCl$  leicht zugänglich und können mit zufriedenstellenden Ergebnissen in Carben-analogen Reaktionen eingesetzt werden. Allerdings gelingen die Umsetzungen von  $[R_2P]^+$  nur mit bestimmten Substituenten R, sodass in den meisten Fällen Phospheniumkationen mit einer oder zwei Dialkylamino-gruppen eingesetzt wurden. Des Weiteren sind die gebildeten Phosphoniumsalze meist schwierig zu reinigen und zu handhaben. Ein zweiter Ansatz umfasst die Erzeugung und das Auffangen von transienten Phosphiniden RP. Solche instabilen Triplet-Spezies sind durch Photolyse von Phosphiranen gut zugänglich,<sup>[134]</sup> allerdings beschränkt sich der Ansatz auf Verbindungen mit raumerfüllenden Arylsubstituenten am Phosphor. Infolge dessen wurde versucht, Phosphinidene im Singulett-Zustand zu stabilisieren und ihre Reaktivität durch Koordination an Übergangsmetalle zu steuern. Auf diese Weise sind zwei Typen von terminalen Phosphinidenkomplexen zugänglich: gebogene 2-Elektronen-<sup>[135]</sup> und lineare 4-Elektronen-Komplexe.<sup>[136]</sup> Durch einen stufenweisen Übergang von  $\sigma$ -Donor- zu  $\pi$ -Acceptorliganden lässt sich die Reaktivität der Komplexe von nucleophil nach elektrophil abstimmen (siehe Beispiele 15–20). Der Effekt wurde kürz-



lich durch DFT-Analysen genauer untersucht.<sup>[137]</sup> Erwartungsgemäß ist bei gleichem Metallzentrum die Phosphor-Metall-Bindung der 4-Elektronen-Komplexe kürzer als die der 2-Elektronen-Komplexe, und die  $^3P$ -Resonanzen sind hochfeldverschoben.

### 5.2. Nucleophile Komplexe

Phosphiniden [PH] hat einen Triplet-Grundzustand, wobei der niedrigste Singulett-Zustand etwa 22  $kcal\text{ mol}^{-1}$  höher liegt.<sup>[143]</sup> Das bedeutet, dass Phosphiniden bereitwillig an Metallzentren im Triplet-Grundzustand unter Bildung terminaler Komplexe mit P-M-Doppelbindung binden sollte. Eine ähnlicher Bindungstyp tritt bei den Schrock-Carben-komplexen auf. Da Phosphor wesentlich elektronegativer ist als Übergangsmetalle, ist die P=C-Bindung normalerweise im Sinne von  $P^{\delta-}M^{\delta+}$  polarisiert. Mit stark elektropositiven Metallen wie Zr und Ta reagiert die Doppelbindung, wie in Abschnitt 3.2 erwähnt, unter Phospha-Wittig-Bedingungen [Gl. (10)]. Weitere Beispiele sind in Schema 1 gezeigt.<sup>[144]</sup>



**Schema 1.** Reaktivität des terminalen Zirconium-Phosphiniden-Komplexes.

Außerdem von Bedeutung ist die reversible [2+2]-Cycloaddition mit Alkinen, die der ersten Stufe der Alkinmetathese entspricht [Gl. (55)].<sup>[145]</sup>

Wie bei jeder polarisierbaren Doppelbindung kann durch Einführen elektronenziehender Liganden am Metallzentrum die Ladungsverteilung der Bindung beeinflusst werden.

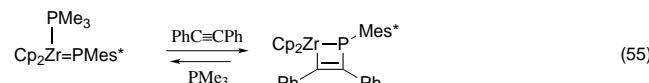


Tabelle 1 fasst die Ergebnisse einer DFT-Studie zusammen.<sup>[137]</sup> Damit erklärt sich auch die Elektrophilie der Phosphinideneinheit in  $[iPr_2NP=Fe(CO)_4]$ .<sup>[146]</sup> Der Aminosubstituent am P-Zentrum hat  $\pi$ -Donoreigenschaften und induziert so die Polarisierung der P=Fe-Bindung. Bei den von Carty et al. beschriebenen elektrophilen Komplexen (z.B. 18)<sup>[140]</sup> ist die positive Ladung über die Metall- und Phosphoratome delokalisiert, wobei das elektrophile Phosphorzentrum zusätzlich durch Aminosubstituenten stabilisiert wird.<sup>[147]</sup> Durch Umsetzung dieser Komplexe mit Alkinen werden Phosphirenkomplexe erhalten.<sup>[148]</sup>

**Tabelle 1:** Berechnete Ladungen am Phosphoratom in Phosphinidenkomplexen.<sup>[137]</sup>

Komplex	Ladung am P-Atom
$[Cp_2Ti=PH]$	-0.270
$[Cp_2Zr=PH]$	-0.295
$[Cp(OC)Co=PH]$	-0.118
$[(OC)_4Fe=PH]$	-0.060

## 5.3. Elektrophile Komplexe

Die wertvollsten terminalen Phosphinidenkomplexe für synthetische Anwendungen sind die instabilen Spezies, die sich von  $[M(CO)_5]$  ableiten ( $M = Cr, Mo, W$ ). Zwei kürzlich erschienene Übersichten widmen sich diesen Komplexen,<sup>[149]</sup> die perfekt die Chemie der Singulett-Carbene nachahmen und für die bezüglich der möglichen Substituenten am Phosphor keinerlei Einschränkung existiert.<sup>[149a]</sup> Eine Reihe von Techniken zur Freisetzung der Endprodukte aus der Koordinationssphäre des Metalls ist beschrieben.<sup>[149a]</sup> Elektronisch unterscheiden sich die  $[RP-M(CO)_5]$ -Komplexe deutlich von den in Abschnitt 5.2 behandelten nucleophilen Phosphinidenkomplexen. Die  $[M(CO)_5]$ -Komplexe haben einen Singulett-Grundzustand,<sup>[150]</sup> und die Singulett-Triplett-Aufspaltung beträgt ca. 33.7 kcal mol<sup>-1</sup> für  $[Cr(CO)_5]$ <sup>[150a]</sup> und ca. 40 kcal mol<sup>-1</sup> für  $[Mo(CO)_5]$ .<sup>[150b]</sup> Insbesondere für Aminophosphinidene ist eine Kombination des Tripletts-Grundzustands der Phosphinidene mit dem angeregten Triplett-Zustand der  $[M(CO)_5]$ -Komplexe energieaufwändiger als die Kombination des angeregten Singulett-Zustands der Phosphinidene mit dem Singulett-Grundzustand der  $[M(CO)_5]$ -Komplexe. In Tabelle 2 sind die berechneten Triplett-Singulett-Aufspaltungen für  $[RP]$ ,<sup>[151]</sup> die P-W-Bindungslängen der entsprechenden  $[RP-W(CO)_5]$ -Komplexe und die jeweilige Ladung am Phosphoratom<sup>[152, 153]</sup> zusammengefasst.

**Tabelle 2:** Berechnete Parameter von  $[RP-W(CO)_5]$ .

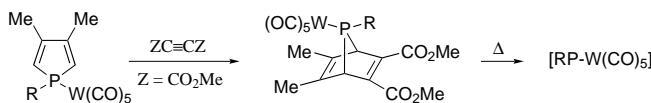
R	$\Delta E_{S-T}$ [kcal mol <sup>-1</sup> ] (RP)	P-W-Bindungslänge [Å] <sup>[152, 153]</sup>	Ladung am P-Atom <sup>[152]</sup>
H	28 <sup>[a]</sup>	2.423–2.417	+0.282
Me	26	2.430	
NH <sub>2</sub>	1.2	2.466–2.448	+0.725

[a] Experimenteller Wert: 22 kcal mol<sup>-1</sup>.

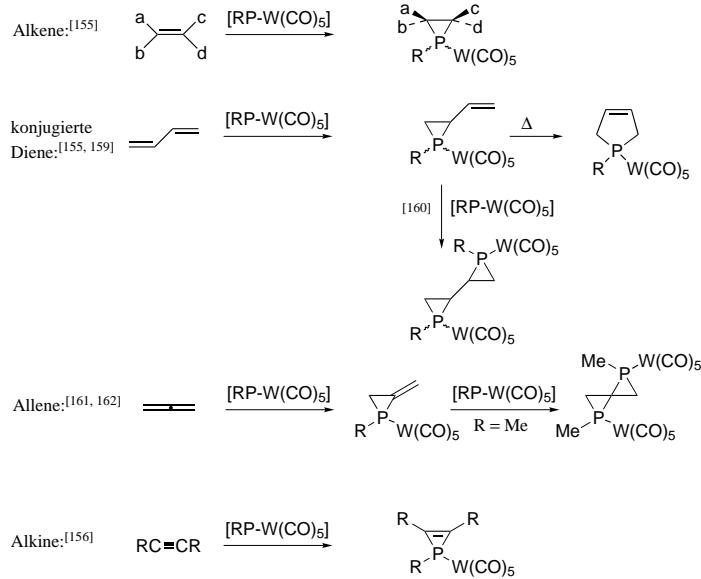
Anhand eines Vergleichs der berechneten P-W-Bindungslängen mit den experimentellen Werten für P=W- und P≡W-Bindungen (2.349(5) Å<sup>[135]</sup> bzw. 2.169(1) Å<sup>[136]</sup>) wird der Einfachbindungscharakter des  $[RP-W(CO)_5]$ -Komplexes deutlich. Ähnliche Schlüsse wurden für den  $[RP-Cr(CO)_5]$ -Komplex gezogen.<sup>[151]</sup> Eine vergleichende ELF-Analyse (ELF = Elektronenlokalisierungsfunktion) des  $[Cp_2Ti=PH]$ - und des  $[(OC)_5Cr=PH]$ -Komplexes führt zu ähnlichen Resultaten: Im ersten Fall liegt eine Ti-P-Doppelbindung mit negativer Ladung am Phosphoratom vor, im zweiten Fall eine Cr-P-Einfachbindung mit positiver Ladung am Phosphoratom.<sup>[154]</sup> Aus diesem Grund lassen sich  $[RP-M(CO)_5]$ -Komplexe am besten als Phosphinidenkomplexe vom Fischer-Typ mit dative P→M-Einfachbindung und einem geringen  $\pi$ -Rückbindungsanteil auffassen.

Die Chemie der  $[RP-W(CO)_5]$ -Komplexe, die stark an die Reaktionen der Singulett-Carbene anknüpft, ist in Schema 2

wichtigste Syntheseroute:<sup>[158]</sup>

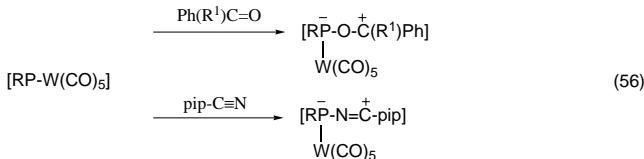


wichtigste Reaktionen:

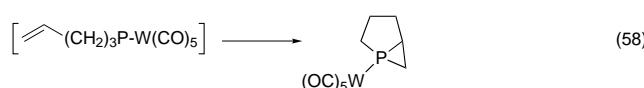
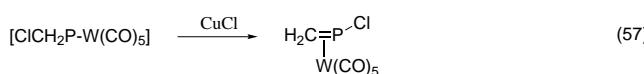


**Schema 2:** Wichtigste Reaktionen des  $[RP-W(CO)_5]$ -Komplexes.

anhand einiger Beispiele zusammengefasst. Von besonderer Bedeutung ist die Retention der Stereochemie bei der Reaktion mit Alkenen.<sup>[155]</sup> Reaktionen mit Alkinen führen bevorzugt zu den entsprechenden Phosphirenkomplexen,<sup>[156]</sup> und nicht zu den [2+2]-Cycloaddukten, die mit Schrock-Phosphinidenkomplexen [siehe Gl. (55)] erhalten werden. Reaktionen mit Ketonen und Nitrilen ergeben je nach Substituententyp zwitterionische 1,3-dipolare Addukte [Gl. (56); pip = Piperidyl].<sup>[157]</sup>



Die ebenfalls charakterisierten stabilen Addukte aus elektrophilen terminalen Phosphinidenkomplexen und Trialkylphosphanen reagieren unter Phospha-Wittig-Bedingungen [siehe Gl. (9)].<sup>[35]</sup> Einige bemerkenswerte intramolekulare Reaktionen verdeutlichen die nahezu uneingeschränkte Auswahl an Substituenten [Gl. (57), (58)].<sup>[12, 163]</sup> Wie bereits diese wenigen Beispiele erkennen lassen, steht mit den  $[RP-$



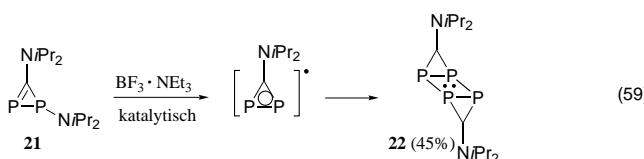
$\text{W}(\text{CO})_5$ -Komplexen dank ihrer Analogie zu den entsprechenden Carbenen eine äußerst vielseitige Verbindungsklasse für die phosphororganische Synthesekemie zur Verfügung.

## 6. Besondere Elektronenkonfigurationen

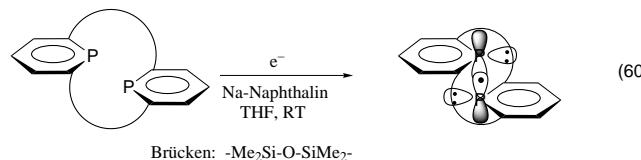
### 6.1. P-P-Einelektronenbindungen und stabile Diradikale

Wie sämtliche Elemente der dritten Periode ist Phosphor durch relativ diffuse Grenzorbitale charakterisiert, die bevorzugt weit reichende Wechselwirkungen eingehen. Unter anderem auf dieser Form der Wechselwirkung beruht die erfolgreiche Identifizierung von P-P-Einelektronenbindungen.

Durch Spaltung der P-N-Bindung in dem 1,2-Diphosphinen **21** entsteht ein transientes Diphosphirenlyradikal, das spontan zu **22** dimerisiert [Gl. (59)].<sup>[164]</sup> Bei dem Produkt

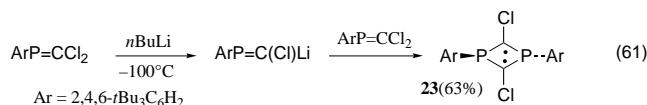


handelt es sich um eine rote diamagnetische Verbindung ( $\delta^{31}\text{P} = -164.5$  ppm) mit sehr langen P-P-Brücken von 2.634(3) Å Länge. Aus theoretischer Sicht kann **22** als  $\pi^* \pi^*$ -Dimer aus zwei  $[\text{P}=\text{P}]$ -Einheiten aufgefasst werden, wobei die tief liegenden  $\pi^*$ -Orbitale den SOMOs der Monomeren entsprechen. Die beiden Elektronen sind über die vier Phosphozentren delokalisiert. Anhand der mesomeren Grenzstrukturen lässt sich die Elektronenkonfiguration als abwechselnde Bindung-Nichtbindung bei einer durchschnittlichen Bindungsordnung der P-P-Brücken von 0.5 beschreiben. Eine lokalisierte P-P-Einelektronenbindung vom gleichen Typ wurde bei der Einelektronenreduktion des in Gleichung (60) gezeigten Phosphinin-haltigen flexiblen Makrocyclus beobachtet.<sup>[165]</sup> Der P...P-Abstand von 3.256 Å im Makrocyclus (Röntgendiffraktionsdaten) verkleinert sich durch die



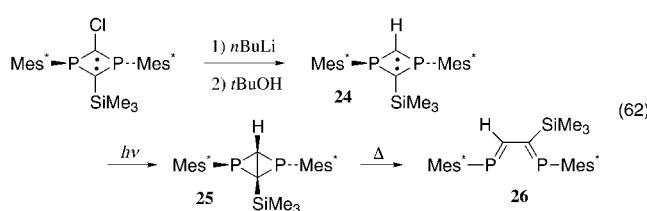
Einelektronenreduktion auf 2.763 Å (DFT-Rechnungen). In der berechneten Struktur nehmen die zwei Phosphinine eine parallele Kopf-Schwanz-Anordnung mit senkrechter P-P-Bindung ein, was auf eine teilweise Besetzung zweier überlappender  $\pi^*$ -Orbitale hinweist.

Ein weiteres Singulett-Diradikal mit einem viergliedrigen  $\text{P}_2\text{C}_2$ -Ring als Strukturmotiv (**23**) wurde von Niecke et al. beschrieben [Gl. (61)].<sup>[166]</sup> Es handelt sich um einen stabilen,

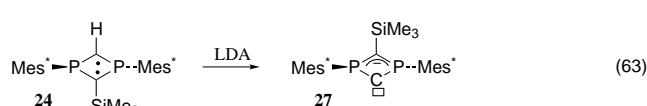


tiefroten diamagnetischen Feststoff ( $\delta^{31}\text{P} = +26.5$  ppm, Schmp. 155–157 °C (Zers.)), der laut Röntgenkristallanalyse aus planaren, annähernd quadratischen  $\text{P}_2\text{C}_2$ -Ringen mit zwei pyramidal koordinierten Phosphoratomen (C-P-C-Winkelsumme 337.9°) und zwei nahezu planar koordinierten Kohlenstoffatomen (P-C-P-Winkelsumme 347.3°) aufgebaut ist. Die P-C-Ringbindungen sind mit 1.75 Å sehr kurz. Die pyramidale Koordination der beiden Phosphoratome verhindert eine signifikante Beteiligung der freien Elektronenpaare an der  $6\pi$ -Delokalisierung über den Ring. Bei der Stabilisierung des Systems spielen vermutlich hyperkonjugative Wechselwirkungen unter Beteiligung der  $\sigma$ -Orbitale der exocyclischen P-C-Bindungen eine gewisse Rolle. Die Planarisierung eines der Phosphoratome induziert die Pyramidalisierung des anderen. Eine kürzlich publizierte theoretische Arbeit<sup>[167]</sup> beschäftigt sich ausführlich mit diesem System.

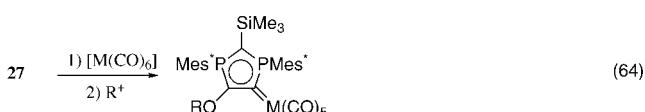
Einige Reaktionen von Derivaten von **23** wurden beschrieben. Durch Bestrahlung des Diradikals **24** entsteht der Bicyclus **25**, der sich zum 1,4-Diphosphadien **26** umlagert [Gl. (62)].<sup>[168]</sup> Mit Aminosubstituenten an den Phosphorato-



men findet eine andere thermische Umlagerung zum isomeren 1,2-Dihydro-1,2-diphosphet statt.<sup>[169]</sup> Eine weitere interessante Umwandlung wird bei der Metallierung von **24** beobachtet, bei der das stabile cyclische Diphosphancarben-Anion **27** entsteht [Gl. (63); LDA = Lithiumdiisopropylamid].<sup>[170]</sup> Mit  $\text{AlMe}_3$  bildet das nucleophile Carben **27** ein



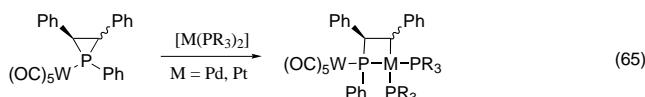
stabiles Addukt,<sup>[170]</sup> mit  $[M(CO)_6]$  ( $M = Cr, W$ ) reagiert es zum CO-Insertionsprodukt [Gl. (64)].<sup>[171]</sup>



Wenngleich thematisch etwas abseits gelegen, sei abschließend auf ein kürzlich beschriebenes stabiles Singulett-Diradikal mit viergliedrigem  $P_2B_2$ -Ring hingewiesen.<sup>[172]</sup> Aus den Beispielen in diesem Abschnitt geht hervor, welche interessanten Abweichungen von den konventionellen Closed-Shell-Elektronenkonfigurationen sich anhand von Phosphorverbindungen ergeben können.

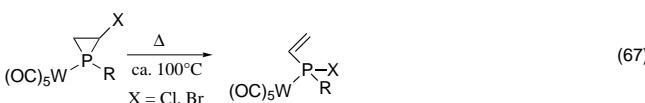
## 6.2. „Gebogene“ Bindungen und gespannte Ringe

„Gebogene“ C-C-Bindungen sind innerhalb der Organischen Chemie eine charakteristische Eigenschaft von Cyclopropanderivaten; sie werden auf geeignete Weise durch Walsh-Molekülorbitale beschrieben. Analoge Spezies mit ähnlichen Bindungseigenschaften innerhalb der phosphororganischen Chemie sind Phosphiran und Phosphirene. Beide Verbindungsklassen wurden in einer kürzlich publizierten Übersicht ausführlich behandelt,<sup>[173]</sup> weshalb wir uns hier lediglich auf die Eigenschaften und Reaktivität der P-C-Bindung im Phosphiranring konzentrieren. Sowohl aus Sicht der Theorie als auch der Synthese können Phosphirane als Kreuzung aus Alkenen und Phosphanen aufgefasst werden. Auffälliges Merkmal der Elektronenstruktur der Phosphiran-Stammverbindungen ist das verhältnismäßig tief liegende Orbital des freien Elektronenpaares ( $-9.75\text{ eV}$  gegenüber  $-9.10\text{ eV}$  des  $n_p$ -Orbitals von  $Me_2PH$ ).<sup>[174]</sup> Die nächste Ionisierungsstufe bei  $10.21\text{ eV}$  wird dem antisymmetrischen Walsh-Orbital zugeordnet, das hauptsächlich an den P-C-Ringbindungen lokalisiert ist.<sup>[174]</sup> Die Differenz der Ionisierungsenergien des freien Elektronenpaares und der P-C-Bindung ist klein ( $-0.46\text{ eV}$ ), verglichen mit dem entsprechenden Wert für Aziridin ( $-1.96\text{ eV}$ ).<sup>[174]</sup> Die Situation ähnelt vielmehr der bei Phosphaalkenen, d. h., das elektrophile Reagens kann sich schlecht zwischen dem freien Elektronenpaar und den P-C-Ringbindungen „entscheiden“. Durch Blockieren des freien Elektronenpaares am Phosphoratom durch Komplexbildung gelingt es jedoch, eine glatt verlaufende Reaktion unter ausschließlicher Beteiligung der P-C-Ringbindungen zu erhalten. Ein anschauliches Beispiel für diese Strategie ist die Reaktivität zwischen einem 14-Elektronen-Übergangsmetallfragment  $[ML_2]$  ( $M = Pd, Pt$ ) und Phosphirankomplexen [Gl. (65)].<sup>[175]</sup> Die Struktur des Übergangszustands, der zum Insertionsprodukt führt, kann



als  $\eta^2$ -Komplex der P-C-Ringbindung aufgefasst werden, was auch die Erhaltung der Konfiguration an den Ring-Kohlenstoffatomen erklärt. Falls das freie Elektronenpaar zugänglich ist, kommt auch eine gegenseitige Umwandlung zwischen dem Insertionsprodukt und dem  $\eta^1$ -Phosphorkomplex in Betracht.

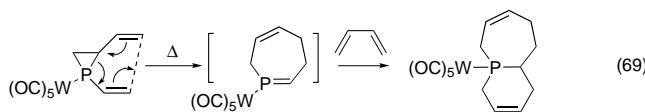
Wegen ihrer hohen Reaktivität nehmen die P-C-Ringbindungen an einer Vielzahl von konzertierten Reaktionen teil. So stellt sich bei hohen Temperaturen durch eine konzertierte [1,3]-Wasserstoffverschiebung ein Gleichgewicht zwischen Phosphiranen und sekundären Vinylphosphanen ein [Gl. (66)].<sup>[176, 177]</sup> Eine verwandte [1,3]-Halogenverschiebung wurde für 2-Halogenphosphirankomplexe beschrieben [Gl. (67)].<sup>[178]</sup> Die Ringöffnung verläuft unter Erhaltung der



Konfiguration an der C-C-Einheit. Mit einem Palladium(0)-Katalysator verläuft die Reaktion unter milden Bedingungen, was für praktische Anwendungen genutzt werden könnte. An die thermische Umwandlung von Vinylcyclopropenen zu Cyclopentenen erinnert die über einen diradikalischen zweistufigen Mechanismus<sup>[179]</sup> verlaufende Umlagerung von 2-Vinylphosphiranen zu Phospholenen [Gl. (68)].<sup>[180]</sup> Ähnliche



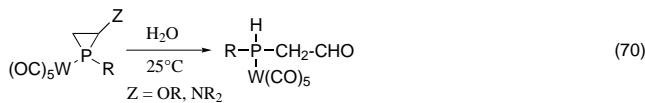
Umlagerungen von 2-Vinylphosphirankomplexen sind bekannt,<sup>[155]</sup> wobei sowohl diradikalische Mechanismen als auch konzertierte [1,3]-Verschiebungen infrage kommen.<sup>[159, 181]</sup> Ebenfalls beschrieben wurde eine verwandte [3,3]-Phospha-Cope-Umlagerung von 1,2-Divinylphosphiran-komplexen [Gl. (69)].<sup>[182]</sup>



Wie sämtliche hochenergetischen Bindungen sind die P-C-Ringbindungen von Phosphiranen leicht polarisierbar. Die „normale“ Ladungsverteilung  $P^{+}-C^{-}$  kann dabei durch Elektronen schiebende Substituenten am C2-Atom invertiert werden. Gleichung (70) gibt dafür ein Beispiel.<sup>[155, 183]</sup>

Von einem anderen Standpunkt aus lassen sich Phosphirane als Analoga von Alken-Übergangsmetall- $\pi$ -Komplexen

auffassen. Wie aus einem Vergleich der Strukturen von P-R- und P-Cl-substituierten Phosphiranen hervorgeht, erhöht sich mit steigender  $\pi$ -Acceptorfähigkeit der Phosphinideneinheit die Bindungsstärke des Donor-Acceptor-Komplexes. 1-Chlorphosphiranen weisen kürzere P-C-Ringbindungen und eine höhere positive Ladung am Phosphoratom auf als die entsprechenden P-H-Phosphiranen<sup>[184]</sup> und sind darüber hinaus thermisch stabiler (z.B. ist die 1-Chlorphosphiran-Stammverbindung<sup>[185]</sup> anders als die Phosphiran-Stammver-



bindung bei Raumtemperatur halbwegs stabil). Damit lässt sich auch leicht verstehen, warum die Inversion der Konfiguration am Phosphoratom in 1-Halogenphosphiranen bevorzugt über eine Turnstile-Rotation anstatt über einen konventionellen pyramidalen Mechanismus verläuft.<sup>[186]</sup> Schematisch betrachtet rotiert dabei die P-X-Einheit um die Symmetriechse des dreigliedrigen Rings. Dieser Inversionsweg, der über eine 10 bis 20 kcal mol<sup>-1</sup> niedrigere Energiebarriere als die pyramidale Inversion verläuft, erinnert an die Rotation von Alken-Übergangsmetall- $\pi$ -Komplexen.

Gut dokumentiert (und theoretisch untersucht<sup>[177a]</sup>) ist die Dissoziation von Phosphiranerivaten in Alkene und niedrig koordinierte Phosphoreinheiten für trivale Phosphirane,<sup>[134]</sup> Phosphiranoxide,<sup>[187]</sup> Phosphiranium-Salze<sup>[188]</sup> und Phosphirankomplexe.<sup>[189]</sup> Aus den Ausführungen geht klar hervor, dass Phosphiranen hinsichtlich ihrer chemischen Eigenschaften zwischen den Cyclopropanen und den Alken-Übergangsmetall- $\pi$ -Komplexen einzustufen sind.

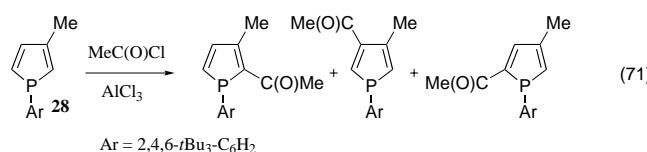
### 6.3. Aromatische Systeme

Aspekte der Aromatizität von Phosphorheterocyclen wurden in einer kürzlich publizierten Übersicht ausführlich behandelt.<sup>[190]</sup> Der etwas vage definierte Begriff der Heteroaromatizität spiegelt eine Zahl von korrelierten thermodynamischen, magnetischen, strukturellen und chemischen Eigenschaften wider.<sup>[191a]</sup> Heteroaromatizität wurde bei einer Reihe von Phosphor-haltigen 6 $\pi$ -Systemen zweifelsfrei nachgewiesen.

Da die Chemie der Phosphole<sup>[192]</sup> und Polyphosphole<sup>[110]</sup> sowie ihrer Anionen in kürzlich publizierten Übersichten bereits ausgiebig behandelt wird, wollen wir uns im Folgenden auf die wichtigsten Aspekte der Aromatizität dieser Ringsysteme und deren Modulierung beschränken. Wie an dem Beispiel 1-Benzylphosphol erstmals gezeigt wurde, sind Phosphole im Grundzustand pyramidal aufgebaut (C-P-C-Winkelsumme 302°).<sup>[193]</sup> Die Pyramidalität hängt empfindlich von der Wahl des Substituenten ab. So erhöhen konjugierende Substituenten in der  $\alpha$ -Position des Rings die Pyramidalität des Phosphors, wie am Beispiel eines 2,5-Bis(alkinyl)-phosphols (C-P-C-Winkelsumme 292.4°) gezeigt werden konnte.<sup>[194]</sup> Offenbar tritt dabei an die Stelle der Konjugation zwischen dem Dien und dem freien Elektronenpaar des Phosphoratoms eine Konjugation mit den Alkinylsubstituen-

ten. Auch durch die Substituenten am Phosphoratom kann die Pyramidalität verändert werden – allerdings auf relativ unvorhersagbare Weise (z.B. 1-Alkoxyphosphol: C-P-C-Winkelsumme 309.5°; 1-Cyanphosphol: C-P-C-Winkelsumme 290.3°).<sup>[195]</sup> Die Pyramidalität am Phosphoratom beeinflusst zwei unterschiedliche Dien-Phosphiniden-Wechselwirkungen, die zur Stabilität des Rings beitragen: die konventionelle 6 $\pi$ -Elektronendelokalisierung unter Beteiligung des freien Elektronenpaares am P-Atom und die Hyperkonjugation unter Beteiligung der exocyclischen P-R-Bindung. Mit abnehmender Pyramidalität am Phosphoratom wird die Delokalisierung verstärkt und die Hyperkonjugation geschwächt. Jüngsten Rechnungen zufolge ist die aromatische Stabilisierung, die beide Wechselwirkungen einschließt,<sup>[191b]</sup> in der Stammverbindung Phosphol niedrig (3.20<sup>[191a]</sup> oder 5.87 kcal mol<sup>-1</sup><sup>[196]</sup>).

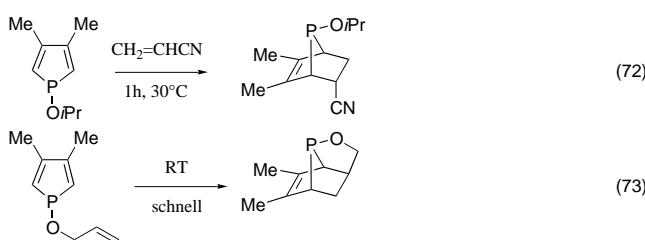
In der Synthesechemie gab es Versuche, die Konjugation entweder zu verstärken, um eine „aromatische“ Chemie des Phosphols zu erschließen, oder die Konjugation und Hyperkonjugation zu schwächen, um Diels-Alder-Reaktionen des so zugänglichen Diens zu ermöglichen. Das gegenwärtig eindrucksvollste Beispiel für eine Erhöhung der „aromatischen“ Reaktivität gelang mit Einführung des extrem voluminösen 2,4,6-Tris(*tert*-butylphenyl)-Substituenten am Phosphor.<sup>[197]</sup> Das auf diese Weise erhaltene Phosphol **28** ist nahezu planar (C-P-C-Winkelsumme 331.7°), der Out-of-Plane-Winkel der P-R-Bindung beträgt nur 45.0° (1-Benzylphosphol: 66.9°) und die P-C-Bindungen innerhalb des Rings sind mit 1.743 Å sehr kurz (Durchschnitt: 1.787 Å). Diese Kombination aus verstärkter Delokalisierung und sterischem Schutz ermöglicht die Friedel-Crafts-Acylierung an den Ring-Kohlenstoffatomen des Phosphols [Gl. (71)].<sup>[197]</sup> Ebenfalls



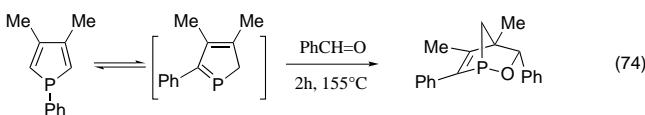
berichtet wurde über eine Dibromphosphanierung am Ring mit Phosphortribromid.<sup>[198]</sup> In die gleiche Kategorie von Reaktionen fällt die C-Acylierung von Phosphol-Mo(CO)<sub>5</sub>-Komplexen.<sup>[199]</sup>

Die beste Methode, um sowohl die 6 $\pi$ -Delokalisierung als auch die Hyperkonjugation von Phospholen aufzuheben, ist die Einführung eines elektronegativen Substituenten am Phosphor. Die  $n_{\text{p}}$ - und die  $\sigma(\text{P}-\text{R})$ -Orbitalenergien werden dabei abgesenkt, sodass die Wechselwirkung dieser Orbitale mit den entsprechenden  $\pi$ -Orbitalen des Dien (hauptsächlich  $\pi(\text{b}_1)$  und  $\pi^*(\text{b}_1)$ ) weniger effektiv wird. Im Ergebnis sinkt die aromatische Stabilisierung z.B. von 1-Methoxyphosphol auf einen Wert von -0.97 kcal mol<sup>-1</sup>.<sup>[196]</sup> Wie die Gleichungen (72) und (73) zeigen, ist die Dieneinheit von 1-Alkoxyphospholen extrem reaktiv.<sup>[195, 200]</sup>

Trägt der Phosphor einfache Substituenten wie  $\text{sp}^2$ -<sup>[201]</sup> oder  $\text{sp}^2$ -hybridisierte Kohlenstoff-haltige Gruppen<sup>[202]</sup> oder Wasserstoff,<sup>[203]</sup> dann wird die Reaktivität der Phosphole von



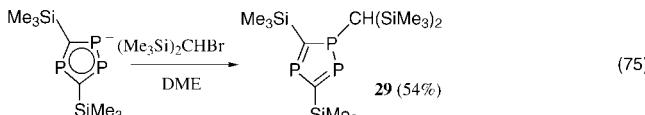
der hyperkonjugativen Wechselwirkung dominiert, die die Wanderung des Substituenten vom Phosphor zu den  $\alpha$ -Kohlenstoffatomen begünstigt. Bei diesen konzertierten [1,5]-sigmatropen Umlagerungen, die in einer theoretischen Arbeit untersucht wurden,<sup>[204]</sup> entstehen 2H-Phosphole. Die Umwandlung der 1H-Stammverbindungen in das 2H-Phosphol erfordert eine sehr niedrige Aktivierungsenthalpie von ca. 16 kcal mol<sup>-1</sup>. Die 2H-Phosphole können mit Alkinen,<sup>[202]</sup> Alkenen,<sup>[205]</sup> Dienen<sup>[202]</sup> und Aldehyden [Gl. (74)] abgefangen



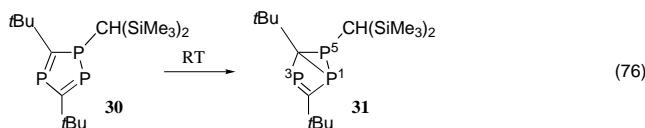
werden.<sup>[206]</sup> Durch In-situ-Deprotonierung der 2H-Phosphole unter Bildung der vollständig aromatischen Phospholid-Ionen sind zahlreiche in 2-Position funktionalisierte Phospholide zugänglich.<sup>[207]</sup> Beeindruckend ist die Analogie der Phosphoreaktionen zur Cyclopentadienchemie.

Polyphosphole sind zwar aufgrund ihrer  $sp^2$ -hybridisierten Phosphorzentren relativ instabil, allerdings belegen die folgenden berechneten Daten, dass die Barriere der pyramidalen Inversion mit steigender Zahl an Ring-Phosphoratomen sinkt:<sup>[208]</sup> 1,2-P<sub>2</sub> 8.17, 1,3-P<sub>2</sub> 10.56, 1,2,3-P<sub>3</sub> (1H) 4.43, 1,2,3-P<sub>3</sub> (2H) 2.69, 1,2,4-P<sub>3</sub> (1H) 3.79, 1,2,4-P<sub>3</sub> (4H) 4.35 kcal mol<sup>-1</sup>. Diesen Ergebnissen sei der Wert von 17.19 kcal mol<sup>-1</sup> des 1H-Stammphosphols gegenübergestellt. Umgekehrt erhöht sich die aromatische Stabilisierung mit zunehmender Zahl an Ring-Phosphoratomen:<sup>[191a]</sup> 1,2-P<sub>2</sub> 4.97, 1,3-P<sub>2</sub> 3.03, 1,2,3-P<sub>3</sub> (1H) 4.25, 1,2,3-P<sub>3</sub> (2H) 7.97, 1,2,4-P<sub>3</sub> (1H) 6.18, 1,2,4-P<sub>3</sub> (4H) 4.11, 1,2,3,4-P<sub>4</sub> (1H) 7.22, 1,2,3,4,5-P<sub>5</sub> 11.24 kcal mol<sup>-1</sup>. Für das 1H-Stammphosphol wird zum Vergleich ein Wert von 3.20 kcal mol<sup>-1</sup> und für Furan von 14.77 kcal mol<sup>-1</sup> angegeben. Damit ist die erfolgreiche Isolierung und strukturelle Charakterisierung des planaren aromatischen 1,2,4-Triphosphols **29** nicht allzu überraschend, sondern bestätigt vielmehr den aus theoretischen Überlegungen erwarteten Trend [Gl. (75)].<sup>[209]</sup>

Das <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum von **29** enthält ein ABX-Muster mit  $\delta_A = 179$ ,  $\delta_B = 180$ ,  $\delta_X = 288.3$  ppm (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>). Erwartungs-



gemäß ist die <sup>1</sup>J<sub>PA,PB</sub>-Kopplung mit 571 Hz sehr stark. Ebenfalls erwähnenswert ist die starke Entschirmung des  $sp^3$ -hybridisierten P-Kerns. Einer Kristallstrukturanalyse zufolge enthält **29** ein planares  $sp^3$ -hybridisiertes Phosphoratom (Winkelsumme 358.7°) und kurze Bindungen zwischen den Ringatomen (P-C 1.684(7), P-P 2.056(3) Å). Das geringfügig pyramidalen Triphosphol **30** (Winkelsumme am  $sp^3$ -P 342.3°),<sup>[210]</sup> das bei Raumtemperatur langsam elektrocyclisiert [Gl. (76)],<sup>[211]</sup> weist eine hochfeldverschobene  $sp^3$ -P-Reso-



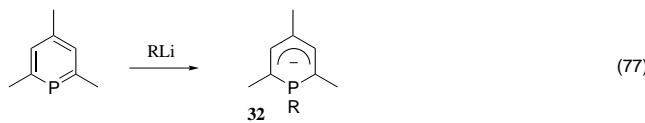
sonanz (112.0 ppm) und längere P-C- und P-P-Bindungen im Ring auf (1.734(4) bzw. 2.098(1) Å). Die Phosphoratome P<sup>1</sup> und P<sup>3</sup> in **31** sind bei Raumtemperatur auf der NMR-Zeitskala äquivalent. Unter diesen Bedingungen findet eine schnelle [1,3]-sigmatrope Umlagerung von P<sup>5</sup> entlang der P<sup>1</sup>-P<sup>3</sup>-Phosphaallyleinheit statt. Bemerkenswert ist weiterhin, dass Triphosphole wie **30** mit [M(CO)<sub>3</sub>] (M = Cr, Mo, W) stabile  $\eta^5$ -Komplexe bilden.<sup>[212]</sup>

Was die Polyphospholid-Ionen anbelangt stellt sich die Situation einfacher dar. Innerhalb der Serie [C<sub>n</sub>R<sub>n</sub>P<sub>5-n</sub>]<sup>-</sup> ( $n = 1-4$ ) sind sämtliche Ionen bekannt, stabil und aromatisch. Ein Meilenstein der Phosphorchemie war insbesondere die Erzeugung des [P<sub>5</sub>]<sup>-</sup>-Ions durch Baudler et al.<sup>[213]</sup> Die folgenden Aromatizitätsindizes der jeweiligen Stammionen wurden berechnet:<sup>[214]</sup> [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>]<sup>-</sup> 100, [C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>P]<sup>-</sup> 90.7, 1,3-[C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>P<sub>2</sub>]<sup>-</sup> 88.4, 1,2-[C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>P<sub>2</sub>]<sup>-</sup> 86.0, 1,2,3-[C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>P<sub>3</sub>]<sup>-</sup> 86.0, 1,2,4-[C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>P<sub>3</sub>]<sup>-</sup> 95.9, [CHP<sub>4</sub>]<sup>-</sup> 94.8, [P<sub>5</sub>]<sup>-</sup> 100.6. Für [C<sub>4</sub>Me<sub>4</sub>P]<sup>-</sup> (Li<sup>+</sup>-Salz),<sup>[215]</sup> 1,3-[C<sub>3</sub>tBu<sub>3</sub>P<sub>2</sub>]<sup>-</sup> (K<sup>+</sup>-Salz)<sup>[216]</sup> und 1,2,4-[C<sub>2</sub>tBu<sub>2</sub>P<sub>3</sub>]<sup>-</sup> (Li<sup>+</sup>-Salz) stehen Kristallstrukturdaten zur Verfügung.<sup>[217]</sup> Die Verbindungen weisen kurze P-C-Bindungen zwischen 1.69 und 1.75 Å und ausgeglichene C-C-Bindungslängen zwischen 1.396 und 1.424 Å auf; im [C<sub>2</sub>P<sub>3</sub>]<sup>-</sup>-Ion beträgt die P-P-Bindungslänge 2.078(6) Å.<sup>[217]</sup> Die Alkalimetall-Gegenionen binden jeweils durch eine  $\eta^5$ -Koordination an den Ring. Die <sup>31</sup>P-Resonanzen liegen im Allgemeinen bei tiefem Feld, was auf eine Kopplung zwischen den freien Elektronenpaaren am Phosphor und den  $\pi$ -Ringelektronen zurückgeführt wurde.<sup>[218]</sup> Die Tieffeldverschiebung wird mit steigender Zahl an Phosphoratomen verstärkt, so taucht die <sup>31</sup>P-Resonanz des [P<sub>5</sub>]<sup>-</sup>-Ions (K<sup>+</sup>-Salz in DMF) bei  $\delta = +470.8$  ppm auf.<sup>[219]</sup> Die chemischen Verschiebungen werden weiterhin durch Substituenteneffekte empfindlich beeinflusst, z. B. liegt die Resonanz des Phospholid-Stammions [C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>P]<sup>-</sup> (Li<sup>+</sup>-Salz in THF) bei +77.2 ppm<sup>[220]</sup> und die des 3,4-Dimethyl-2,5-dibenzoyl-Derivats (Li<sup>+</sup>-Salz in THF) bei +209.6 ppm.<sup>[207c]</sup> Sämtliche bisher untersuchten chemischen Umwandlungen finden ausschließlich unter Beteiligung der Phosphorzentren statt. Das Stammion [C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>P]<sup>-</sup> hat eine weitaus geringere Protonenaffinität in der Gasphase ( $338 \pm 3$  kcal mol<sup>-1</sup>) als das entsprechende Pyrrolid-Ion ( $359 \pm 3$  kcal mol<sup>-1</sup>).<sup>[221]</sup>

Einige kürzlich erschienene Übersichten befassen sich ausführlich mit der Chemie von Phosphininen und Polyphosphininen,<sup>[222]</sup> weshalb hier nur einige ausgewählte

Aspekte abgedeckt werden. Die Synthese des 2,4,6-Triphenylphosphinins durch Märkl im Jahr 1966<sup>[223]</sup> entfachte eine intensive Forschung an zweifach koordinierten Phosphor-derivaten, die 1971 durch die Synthese des Stammphosphinins durch Ashe entscheidend ergänzt wurden.<sup>[224]</sup> Erwartungsgemäß treten die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signale dieser Verbindungen bei tiefen Feldern auf (z. B.  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{P}]$ :  $\delta(^{31}\text{P}) = +211$  ppm).<sup>[224]</sup> Ursprünglich wurde geschätzt, dass der Grad der Aromatizität des Phosphinins 88 % der Aromatizität des Benzols beträgt,<sup>[225]</sup> neuere Rechnungen (die sowohl Bindungstrennungs- als auch homodesmische Reaktionsenergien einbeziehen) lassen dagegen auf einen Wert von ca. 97 % schließen.<sup>[226]</sup>  $\lambda^5$ -Phosphinine, die sich wie delokalisierte cyclische Ylide verhalten, weisen eine ähnliche aromatische Stabilisierung auf.<sup>[226]</sup> Die zuverlässigsten Strukturdaten stammen wohl aus theoretischen Untersuchungen;<sup>[226, 227]</sup> folgende Parameter wurden erhalten: P-C 1.739,  $\text{C}_\alpha$ -C $_\beta$  1.393, C $_\beta$ -C $_\gamma$  1.396 Å. Die Bindungslängen innerhalb des Kohlenstoff-Gerüsts sind demzufolge fast perfekt ausgeglichen.

Im Phosphinin besetzt das freie Elektronenpaar  $n_p$  das HOMO-2. Das HOMO ist ein symmetrisches Orbital ( $\pi(\text{b}_1)$ ) mit starker Lokalisierung am P- und C $_\gamma$ -Atom, das HOMO-1 ist antisymmetrisch ( $\pi(\text{a}_2)$ ) ohne Lokalisierung am P- oder C $_\gamma$ -Atom. Für Pyridin findet man eine umgekehrte Reihenfolge, d. h., das freie Elektronenpaar besetzt das HOMO. Die Ladungsverteilung im Phosphinin beträgt:<sup>[226]</sup> P +0.32, C $_\alpha$  -0.43, C $_\beta$  -0.15, C $_\gamma$  -0.19. Anders als das nucleophile Pyridin weist Phosphinin keinerlei basische Eigenschaften auf (die Protonenaffinität von  $\text{C}_5\text{H}_5\text{P}$  in der Gasphase beträgt 195.8 kcal mol $^{-1}$  und ist damit um 23.6 kcal mol $^{-1}$  niedriger als die von  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ );<sup>[228]</sup> und reagiert daher bereitwillig mit starken Nucleophilen. Durch Umsetzung mit z. B. Organolithium-Derivaten werden Phosphacyclohexadienyl-Anionen **32** erhalten [Gl. (77)].<sup>[229]</sup> Elektrophile reagieren auf unterschiedliche Weise mit **32**: R'X-Verbindungen greifen am



Phosphorzentrum unter Bildung von  $\lambda^5$ -Phosphininen an, Protonen an C $_\alpha$  unter Bildung von 1,2-Dihydrophosphininen und ArC(O)Cl an C $_\gamma$  unter Bildung von 1,4-Dihydrophosphininen.

Die Entwicklung von Reaktionen unter Beteiligung der Ring-Kohlenstoffatome erwies sich als schwierig. Eine der wenigen präparativen Ansätze ist die Insertion von  $[\text{PdL}_2]$ <sup>[230]</sup> oder  $[\text{ZrCp}_2]$ <sup>[231]</sup> in die C-X-Bindung von 2-Halogenphosphininen [Gl. (24)]. Die dabei gebildeten metallorganischen Derivate können als Vorstufen zur Synthese eines breiten Spektrums an 2- und 2,6-funktionalisierten Phosphininen genutzt werden.

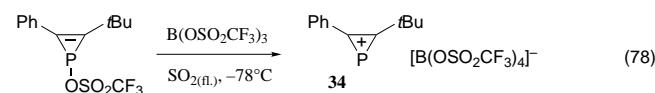
Die Koordinationschemie der Phosphinine beruht im Wesentlichen auf deren Fähigkeit,  $\sigma$ -Komplexe unter Beteiligung des Phosphorzentrums zu bilden, das starke  $\pi$ -Acceptor-Eigenschaften aufweist. Eine Serie von homoleptischen

Komplexen der Stammverbindung Phosphinin (L) umfasst die Spezies  $[\text{NiL}_4]$ ,  $[\text{CrL}_6]$  und  $[\text{FeL}_5]$ .<sup>[232]</sup>  $\eta^6$ -Komplexe wie der Sandwich-Komplex  $[\text{V}(\eta^6\text{-L})_2]$  sind ebenfalls beschrieben.<sup>[233]</sup> Mit den durch C-C-Homokupplung der 2-Zirconium-derivate zugänglichen 2,2'-Biphosphininen (BPs)<sup>[234]</sup> lässt sich eine Anzahl von sehr stabilen homoleptischen Chelatkomplexen erhalten:  $[\text{Ni}(\text{BP})_2]$ ,  $[\text{M}(\text{BP})_3]$  ( $\text{M} = \text{Cr, Mo, W}$ ),  $[\text{M}(\text{BP})_3]^{2-}$  ( $\text{M} = \text{Ti, Zr}$ ),  $[\text{M}(\text{BP})_2]^-$  ( $\text{M} = \text{Co, Rh}$ ),  $[\text{M}(\text{BP})_2]^{2-}$  ( $\text{M} = \text{Fe, Ru}$ ).<sup>[235]</sup> Offenbar stabilisieren die Biphosphininliganden die hochreduzierten Metallzentren durch Delokalisierung der negativen Ladung über den Liganden.<sup>[236]</sup> Es wurde nachgewiesen, dass die C-C-Brücken in Biphosphinin-Dianionen einen geringen Doppelbindungscharakter aufweisen.<sup>[237]</sup> Erwähnenswert ist des Weiteren die Synthese einer Reihe von Polyphosphinin-Makrocyclen.<sup>[238]</sup> Die Koordinationschemie der Phosphinine wurde bereits ausführlich in einer Übersicht behandelt.<sup>[239]</sup>

Die einzigen stabilen Diphosphinine sind die 1,3-Isomere; das erste Beispiel für eine Verbindung dieses Typs beschrieben Zenneck et al.<sup>[240]</sup> Das einzige bekannte 1,4-Diphosphinin<sup>[241]</sup> enthält vier  $\text{CF}_3$ -Substituenten, ist instabil und verhält sich wie ein hoch reaktives 1,4-Diphosphadien.<sup>[242]</sup> Ein 1,2-Diphosphinin ist bislang unbekannt, und aufgrund einer kürzlich publizierten experimentellen Studie wurden Zweifel an der prinzipiellen Existenz solcher Verbindungen erhoben.<sup>[243]</sup> Die daraus gezogenen Schlüsse überraschen angesichts theoretischer Untersuchungen, die auf eine ausgedehnte cyclische Delokalisierung bei sämtlichen Diphosphinin-Isomeren hinweisen und darüber hinaus ausgerechnet das unbekannte 1,2-Isomer als die Verbindung mit der niedrigsten Energie identifizieren.<sup>[244, 245]</sup> Die zuvor lange Zeit erfolglos versuchte Synthese des 1,3,5-Triphosphinins gelang erstmals Binger et al.<sup>[246]</sup> Die beste Synthesemethode beruht auf der Trimerisierung von Phosphaalkinen in Gegenwart eines Vanadium(v)-Imido-Komplexes [siehe Gl. (48)].<sup>[120]</sup> Einer Kristallstrukturanalyse zufolge enthält 2,4,6-Tris(*tert*-butyl)-1,3,5-triphosphinin (**33**) einen ebenen Ring mit P-C-Abständen von 1.727(8) Å.<sup>[247]</sup> Es wurde ermittelt, dass die aromatische Stabilisierung von 1,3,5-Triphosphinin etwas höher ist als die des Benzols, und dass das 1,2,3-Isomer um 5.7 kcal mol $^{-1}$  weniger stabil ist als das 1,3,5-Isomer. Die berechneten NICS-Werte („nucleus independent chemical shifts“) bestätigen diese Trends.<sup>[245]</sup>

Das Auftreten von Heteroaromatizität ist nicht auf Phosphol- und Phosphininderivate beschränkt. Eine lange Reihe von Heterophospholen mit O-, S-, Se- und N-Heteroatomen ist bekannt,<sup>[110]</sup> die sämtlich eine beträchtliche aromatische Stabilisierung aufweisen.<sup>[190]</sup> Des Weiteren wurden einige 2 $\pi$ - und 10 $\pi$ -Aromaten beschrieben.

Das erste Phosphirenium-Kation, **34**, wurde von Laali und Regitz et al. erhalten [Gl. (78)].<sup>[248]</sup> Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von **34** zeigt ein Resonanzsignal bei  $\delta = 309.7$  ppm. Eine



verwandte Verbindung wurde in Form eines  $\eta^3$ -Nickelkomplexes stabilisiert.<sup>[249]</sup> Im Widerspruch zu einer theoretischen Studie, die auf einen beträchtlichen aromatischen Charakter hinweist,<sup>[250]</sup> ist das freie Kation nicht stabil. Einige 10 $\pi$ -Systeme wie **35**<sup>[251]</sup> und **36**<sup>[252]</sup> wurden zwar beschrieben, aber bislang kaum erforscht.

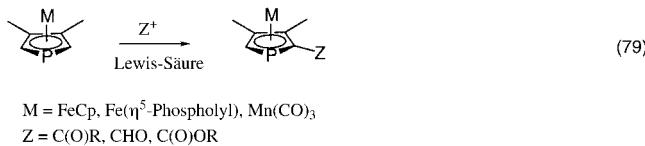


## 6.4. Phosphametallocene

Innerhalb der Verbindungsgruppe der Phosphometallocene sollen hier alle  $\eta^5$ -Komplexe mit Mono- und Polyphospholliganden berücksichtigt werden. Einige bereits publizierte Übersichten behandeln das Thema entweder in Teilaspekten<sup>[253]</sup> oder vollständig.<sup>[254]</sup>

$\eta^5$ -Monophosphoholylkomplexe wurden erstmalig 1976 ( $[\text{LMn}(\text{CO})_3]$ )<sup>[255]</sup> und 1977 ( $[\text{LFeCp}]$ )<sup>[256]</sup> beschrieben. Eine Übersicht von 1998 fasst Komplexe mit den Zentralatomen Ti, Mn, Fe, Co, Ni, Zr, Mo, Ru, Rh, W, Re, Y, Sm, Yb, Lu und U zusammen.<sup>[254b]</sup> Jüngst kamen Ga,<sup>[257]</sup> Tl,<sup>[258]</sup> Hf,<sup>[259]</sup> Ge,<sup>[260]</sup> Sn,<sup>[260]</sup> Pb,<sup>[260]</sup> Cr,<sup>[261]</sup> Ir,<sup>[262]</sup> Nd<sup>[263]</sup> und Tm<sup>[264]</sup> hinzu, und des Weiteren wurden einige  $\eta^5$ -Komplexe mit Alkali- und Erdalkalimetallen, darunter Na,<sup>[265]</sup> K,<sup>[265]</sup> Cs,<sup>[266]</sup> Ca<sup>[267]</sup> und Ba,<sup>[268]</sup> strukturell charakterisiert.

Die Chemie der Phosphaferrrocene und Phosphacymantrene, nach wie vor die einzigen Phosphorheterocyclen, die eine breitgefächerte Aromatenchemie zeigen, wurde ausführlich untersucht. Mögliche Reaktionen umfassen elektrophile Acylierungen, Formylierungen und Carboxylierungen [Gl. (79)].<sup>[255, 256, 269, 270]</sup> Nach Ersetzen der  $[\text{Mn}(\text{CO})_3]$ - durch die elektronenreichere  $[\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]$ -Einheit im Phos-



phacymanturen lässt sich an dem so erhaltenen Komplex eine Vilsmeier-Formylierung ausführen.<sup>[271]</sup> Auch die direkte Carboxylierung von Phosphaferrocenen durch  $\text{CO}_2/\text{AlCl}_3$  wurde kürzlich beschrieben.<sup>[272]</sup> Die erhaltenen funktionalisierten Derivate wurden als Vorstufen für zahlreiche chemische Umwandlungen verwendet. Hierunter erwähnenswert sind eine sorgfältige Studie zur Bildung, Stabilität und Reaktivität von  $\alpha$ -Phosphaferrocenylmethyl-Carbokationen<sup>[273]</sup> sowie zwei Arbeiten zur McMurry-Kupplung von 2-Acylphosphacymanturen<sup>[274]</sup> und 2-Formylphosphaferrocenen.<sup>[275]</sup> Die Reaktivität der Phosphaferrocene und Phosphacymanturen beruht darauf, dass das freie In-Plane-Elektronenpaar am Phosphor eine sehr niedrige Energie hat (im Fall der Phosphaferrocene wird das HOMO-3 besetzt)<sup>[276]</sup> und die diffusen Phosphororbitale mit den Metall-d-Orbitalen unter

Bildung sehr stabiler Systeme gut überlappen. Beide Merkmale treten bei den weniger stabilen Aza-Analoga nicht auf.<sup>[277]</sup>

Phosphametallocene werden am Phosphor von starken Nucleophilen wie Organolithiumverbindungen von der *exo*-Seite her angegriffen [Gl. (80)].<sup>[278,279]</sup> Das Phosphorzentrum



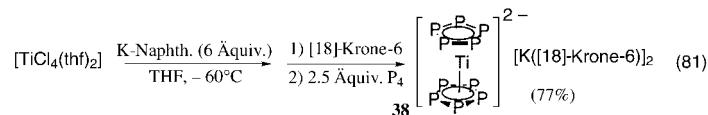
der gebildeten anionischen  $\eta^4$ -Phospholkomplexe wird durch Alkyl- oder Acylhalogenide quaternisiert. Elektrochemische Studien zeigen, dass das Ersetzen einer CH-Einheit durch ein Phosphoratom die Reduktion erleichtert und die Oxidation erschwert.<sup>[280]</sup> Das erste strukturell charakterisierte Phosphaferricinium-Salz wurde erst kürzlich beschrieben.<sup>[281]</sup>

Die Substitution eines Cp-Liganden durch einen Phospholylliganden verleiht den reduzierten  $\eta^5$ -Komplexen eine elektronische Stabilisierung. Eine experimentelle Bestätigung dieses Effekts gelang mit der Isolierung eines stabilen Thulium(II)-Derivats.<sup>[264]</sup> Eine andere Auswirkung ist die hohe elektrochemische Stabilität von Phosphacobaltocenen<sup>[282]</sup> und Phosphanickelocenen,<sup>[283]</sup> die mit geeigneten Substituenten in Form von 19- und 20-Elektronen-Sandwichverbindungen stabil sind; an anderer Stelle wurde allerdings gezeigt, dass  $\eta^5$ - $\eta^1$ -Fluktuationen sogar in 16-Elektronen-Phospholylkomplexen auftreten.<sup>[284]</sup>

Als P-Liganden haben Phosphametallocene im Allgemeinen schlechte  $\sigma$ -Donor- und gute  $\pi$ -Acceptoreigenschaften. Die P-M-Bindung des Phosphametallocens kann daher an der Koordination an ein zweites Metallzentrum beteiligt sein. Dies erklärt, warum 1,1'-Diphosphaferrocene mit einer Reihe von Übergangsmetallen ohne geometrische Verzerrung Chelatkomplexe bilden können, obwohl sich die beiden freien Elektronenpaare am Phosphor in parallelen Ebenen befinden. Strukturell charakterisierte Chelate wurden mit  $\text{Ag}^{+}$ <sup>[285]</sup> und  $\text{Pd}^{0}$ <sup>[286]</sup> isoliert. Es erklärt auch, warum Metalle leicht in die P-M-Bindung inserieren können (z. B. Pd in Phosphacylantrene<sup>[287]</sup> und Phosphapherrocene<sup>[288]</sup>).

Die Chemie der  $\eta^5$ -Polyphospholkomplexe ist zwar komplizierter, spiegelt aber die grundsätzlichen Tendenzen der Monophospholchemie wider. Ein Durchbruch bei dieser Verbindungsklasse war die Synthese des 1,2,3,4,5-Pentaphosphoferrocens **37** durch Scherer und Brück.<sup>[289]</sup> Mittlerweile wurde eine einfachere Synthese ausgehend von  $[P_5]^-$  beschrieben.<sup>[290]</sup> Einer theoretischen Analyse der Penta- und Decaaza-, Penta- und Decaphospha-, Penta- und Decaarsa- sowie Penta- und Decastibaferrocene zufolge ist das Pentaphosphaderivat der stabilste Komplex.<sup>[291]</sup>

Erst kürzlich wurde das stabile Decaphosphatitanocendianion **38** beschrieben [Gl. (81)].<sup>[292]</sup> Es weist eine Sand-



wich-Struktur auf (Winkel zwischen den Ebenen ca. 1.5°, Ti-Zentroid-Abstand 1.797(1) Å, P-P-Abstand (Mittelwert): 2.154(1) Å) und ist diamagnetisch ( $\delta^{31}\text{P} = +60$  ppm). Seine Existenz – bemerkenswerterweise ist das  $[\text{Cp}_2\text{Ti}]^{2-}$ -Ion unbekannt – verdeutlicht abermals die entscheidende Fähigkeit von Mono- und Polyphosphohyliganden zur Stabilisierung von Metallen in niedrigen Oxidationsstufen.

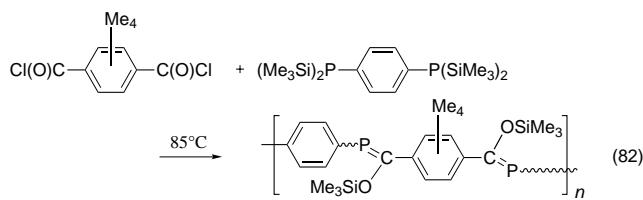
Zahlreiche  $\eta^5$ -Komplexe mit 1,2-Di-, 1,3-Di- und 1,2,4-Triphosphohyliganden sind bekannt. Die meisten enthalten  $1,3\text{-P}_2\text{C}_3t\text{Bu}_3$  ( $\text{P}_2\text{C}_3$ ) oder 1,2,4-P<sub>3</sub>C<sub>2</sub>tBu<sub>2</sub>-Liganden ( $\text{P}_3\text{C}_2$ ) und werden durch Cokondensation von Metalldämpfen mit  $t\text{BuC}\equiv\text{P}$  (**10**) hergestellt. Unter den bemerkenswertesten Strukturen sind das leicht gebogene (Winkel zwischen den Ebenen 16°), neutrale und diamagnetische Hexaphosphatitanocen  $[\text{Ti}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2)_2]$ ,<sup>[293]</sup> das paramagnetische Pentaphosphavanadocen  $[\text{V}(\eta^5\text{-P}_2\text{C}_3)(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2)]$ ,<sup>[294]</sup> das Hexaphosphachromocen  $[\text{Cr}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2)_2]$ ,<sup>[295]</sup> das Hexaphosphamanganocen  $[\text{Mn}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2)_2]$ ,<sup>[296]</sup> das einen ungewöhnlichen  $^2\text{A}$ -Grundzustand hat, sowie der Tripeldecker  $[(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2)\text{Sc}(\mu\text{-}33)\text{Sc}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2)]$  mit 22 Valenzelektronen.<sup>[297]</sup> Weitere Arbeiten umfassen die Synthese von Ga-, In- und Ti-Derivaten<sup>[298,299]</sup> sowie ( $\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2$ )-Metall-Carbonyl-Komplexen,<sup>[300]</sup> die außerdem Gegenstand theoretischer Studien waren.<sup>[296,299,301,302]</sup> Aus den Rechnungen wurde u.a. geschlossen, dass der Diamagnetismus des Hexaphosphatitanocens auf eine signifikante Rückbindung vom Ti-Zentrum in das LUMO des  $\text{P}_3\text{C}_2$ -Ringsystems unter Bildung einer  $\delta$ -Bindung zurückzuführen ist.

## 7. Anwendungen

Trotz ihres außerordentlichen Potenzials zur Entwicklung neuer Strukturen und Reaktionen wäre die phosphaorganische Chemie ohne Aussicht auf praktische Anwendungen zum Scheitern verurteilt. Glücklicherweise kristallisieren sich zwei Gebiete heraus, das der molekularen Materialien und der homogenen Katalyse, die solche Anwendungen zulassen. Zugegebenermaßen wurden im Fall molekularer Materialien bislang bescheidene Fortschritte erzielt, bezüglich der homogenen Katalyse jedoch zeichnen sich praktische Anwendung bereits deutlich ab.

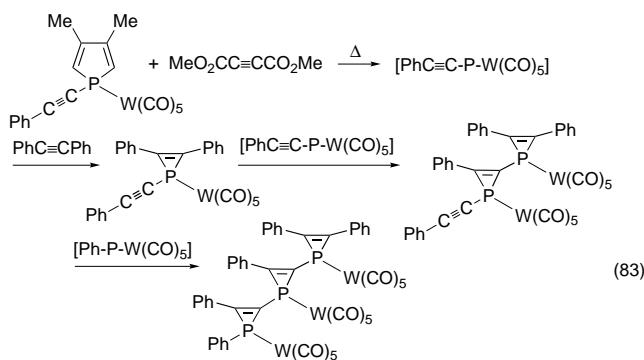
### 7.1. Molekulare Materialien

Die Synthese des ersten Polyphosphaalkens gelang erst kürzlich mithilfe eines Polykondensationsansatzes [Gl. (82)],<sup>[303]</sup> mit dem Molekulargewicht von bis 10500 erzielt wurden (entsprechend 21 Monomereinheiten). Einer UV/Vis-spektroskopischen Analyse des gelben löslichen



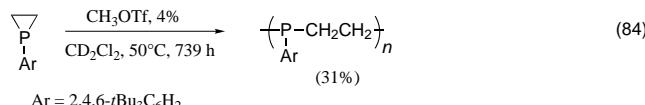
Polymers zufolge existiert eine schwache elektronische Kommunikation entlang der  $\pi$ -konjugierten Hauptkette.

Ungeachtet einer völlig anderen Zielsetzung eröffneten die Reaktionen terminaler Phosphinidenkomplexe (siehe Schema 2) einen Zugang zu Phosphiren-Oligomeren. Gleichung (83) zeigt den stufenweisen Aufbau eines röntgen-



strukturanalytisch charakterisierten Trimmers.<sup>[304]</sup> Höhere Oligomere konnten mit  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie im Reaktionsgemisch nachgewiesen werden.

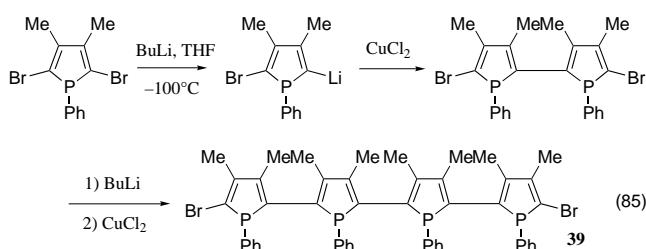
Polyphosphane sind durch kationische Ringöffnungspolymerisation (ROP) von gespannten Phosphor-Kohlenstoff-Ringen wie Phosphiranen zugänglich [Gl. (84)].<sup>[305]</sup> Durch Reaktion mit dem Initiator ( $\text{CH}_3\text{OTf}$  oder  $\text{CH}_3\text{I}$ ) entsteht



zunächst ein Phosphiranium-Salz, das anschließend vom freien Phosphor-Elektronenpaar eines zweiten trivalenten Phosphiranmoleküls angegriffen wird. Die erhaltenen Polymere mit Molekulargewichten von bis zu 7800 sind wachsartige, in organischen Lösungsmitteln lösliche gelbe Feststoffe. Verwandte Polyphosphane wurden kürzlich durch radikalische Polymerisation des Phosphaalkens **3** erhalten.<sup>[351]</sup>

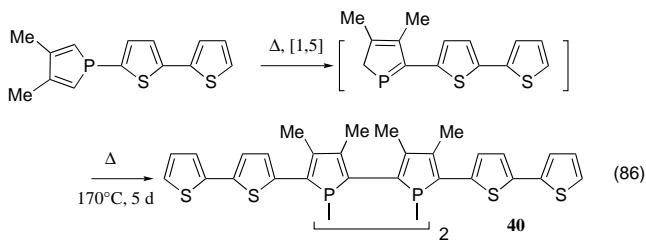
Angesichts der herausragenden Eigenschaften von Polypyrrolen und Polythiophenen als n- oder p-dotierte organische Leiter ist es eine nahe liegende Aufgabe, die Synthese der analogen Polyphosphole zu untersuchen. Jüngeren DFT-Studien zufolge<sup>[306-308]</sup> kommen  $\alpha$ -verknüpfte Polyphosphole als geeignete Substrate für die Herstellung von effizienten organischen Leitern infrage. Die Bandlücke der Polyphosphole sollte nach diesen Rechnungen wesentlich schmäler sein als die der Polypyrrole oder Polythiophene (1.49 eV,<sup>[306</sup> 1.2<sup>[307]</sup> oder 1.08 eV<sup>[308]</sup> gegenüber 2.0 eV für Polythiophen). Die niedrigere Aromatizität der Phosphole hat zur Folge, dass die  $\pi$ -Elektronen schwächer an den Ring binden und somit besser über die Polymerhauptkette delokalisierbar sind als bei Polypyrrolen oder Polythiophenen.

Aus der bislang einzigen versuchten Synthese eines Polyphosphols resultierte immerhin das Tetraphosphol **39** [Gl. (85)],<sup>[309]</sup> ein tiefrotes THF-lösliches Oligomer, das rönt-

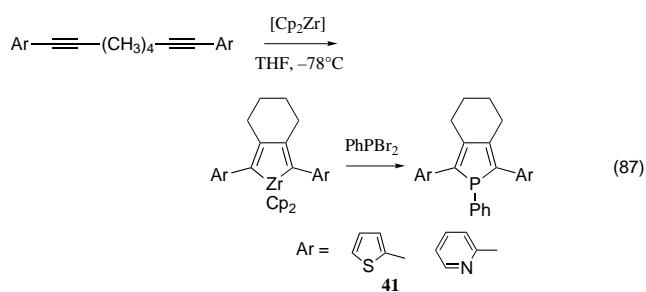


genkristallographisch charakterisiert wurde. Die C-C-Abstände zwischen den Ringen (1.43 und 1.45 Å) sind mit einer gewissen Delokalisierung entlang der Kette im Einklang. Die Synthese des Octaphosphols durch den gleichen stufenweisen Prozess schlug leider fehl; offenbar zerreiht die Kette unter den erforderlichen Reaktionsbedingungen vorzeitig. Auch der Austausch der Brom- durch Wasserstoffsubstituenten führte zu einer Destabilisierung der Struktur. Bislang wurden keine Versuche unternommen, das Tetraphosphol zu einem anwendungstauglichen Material zu verarbeiten.

Stabilere und einfacher zugängliche Strukturen wurden durch Verknüpfung von Thiophen- und Phospholeinheiten erhalten. Die chemischen Eigenschaften der 2*H*-Phosphole wurden dabei zur Synthese des  $\alpha$ -verknüpften Dithiophen-

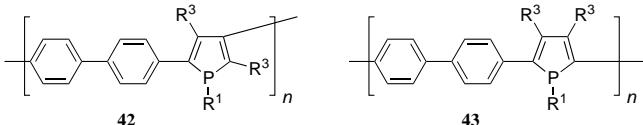


Diphosphol-Dithiophen-Hexamers **40** genutzt [Gl. (86)].<sup>[310]</sup> Durch eine kombinierte röntgenkristallographische-elektrochemische Studie wurde zweifelsfrei nachgewiesen, dass in den P(S)R-Derivaten von **40** eine ausgedehnte  $\pi$ -Konjugation vorliegt.<sup>[311]</sup> Kürzere Ketten sind durch konventionellere Verfahren unter Verwendung von Zirconacylen erhältlich

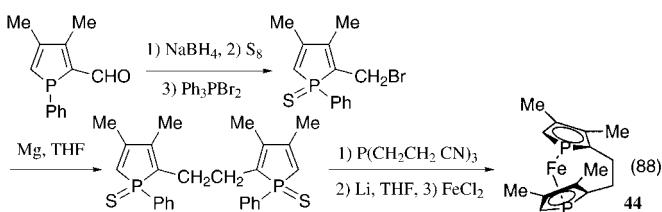


[Gl. (87)].<sup>[312,313]</sup> Die UV/Vis-Spektren weisen auf eine ausgedehnte  $\pi$ -Konjugation in **41** und dem entsprechenden P-Oxid hin, und durch Elektropolymerisation der P=O-, P=S- und P=Se-Derivate von **41** auf Platinenelektroden wurden

elektroaktive Filme hergestellt. Eine theoretische Studie bestätigte, dass die 2-Thienyleinheit bessere Voraussetzungen mitbringt, um mit dem Phospholring ein ausgedehntes  $\pi$ -System zu bilden, als die Ph- oder die 2-Pyridyleinheit. Das Zirconocen-Verfahren wurde außerdem für die Synthese von Polymeren wie den effizienten Blaulicht-Emittern **42** oder **43** eingesetzt.<sup>[314]</sup>



Abschließend sei die kürzlich beschriebene Synthese des 1,1'-Diphosphpha[2]ferrocenophans **44** erwähnt [Gl. (88)].<sup>[315]</sup> Der Winkel von 20° zwischen den Ringebenen in **44** ist identisch mit dem der reinen Kohlenstoff-Verbindung, die

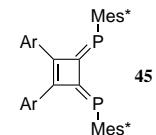


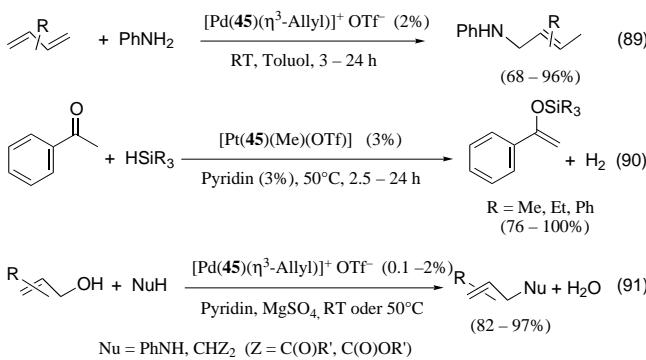
durch ROP bei 300°C polymerisiert werden kann.<sup>[316,317]</sup> Vermutlich dürfte daher auch das Diphosphapherrocen-Oligomer von **44** durch Thermolyse zugänglich sein.

## 7.2. Homogene Katalyse

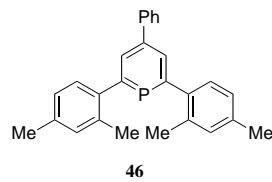
Die Chemie niedrig koordinierter Phosphorverbindungen kann auf zweierlei Weise zur Entwicklung der homogenen Katalyse beitragen: Zum ersten können niedrig koordinierte phosphororganische Verbindungen als Liganden in katalytisch aktiven Übergangsmetallkomplexen eingesetzt werden. In diesem Fall ist es notwendig, den Komplexen genügende Stabilität entweder durch sterische Abschirmung oder elektronische Delokalisierung zu verleihen; der Ansatz wurde in einer kürzlich publizierten Übersicht behandelt.<sup>[72]</sup> Zum zweiten kann die ungewöhnliche Reaktivität der niedrig koordinierten Phosphorverbindungen genutzt werden, um Liganden mit  $sp^3$ -hybridisierten Phosphoratomen herzustellen, die auf anderem Wege nicht zugänglich sind. Beide Ansätze sollen hier kurz vorgestellt werden.

Ozawa und Yoshifumi et al. untersuchten eine Serie von Diphosphinidencyclobutenen **45** auf ihre Eignung als Chelatliganden in katalytisch aktiven Pd- und Pt-Komplexen.<sup>[318–321]</sup> Sehr gute Ergebnisse wurden bei der Hydroaminierung von 1,3-Dienen [Gl. (89)],<sup>[319]</sup> der dehydrierenden Silylierung von Ketonen [Gl. (90)]<sup>[320]</sup> und der Allylierung von Anilin oder aktiven Methylenverbindungen durch allylische Alkohole erzielt [Gl. (91)].<sup>[321]</sup>



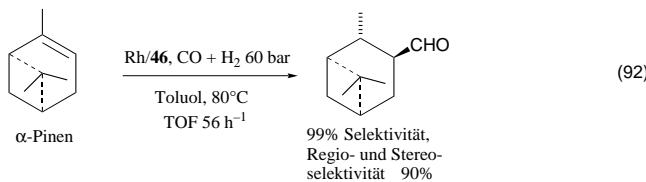


Breit und Mitarbeiter befassten sich in Zusammenarbeit mit der BASF mit der Verwendung von Phosphininen als Liganden für die Rhodium-katalysierte Hydroformylierung von Alkenen.<sup>[322-324]</sup> Als Ligand der Wahl kristallisierte sich das 2,4,6-Triphenyl-substituierte Phosphinin **46** heraus. Bei



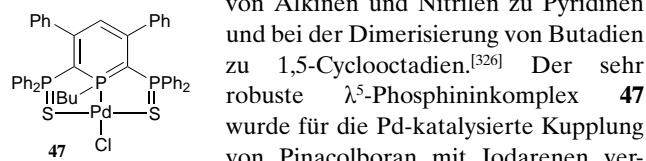
**46**

der klassischen Hydroformylierung von 1-Octen (130 °C, CO/H<sub>2</sub>-Druck 40 bar) wurden mit **46** Turnover-Frequenzen (TOFs) von bis zu 45 370 h<sup>-1</sup> erzielt. Mit **46** als Katalysator werden polysubstituierte Alkene effizient hydroformyliert [siehe z. B. Gl. (92)],<sup>[324]</sup> eine Umwandlung, die mit kon-



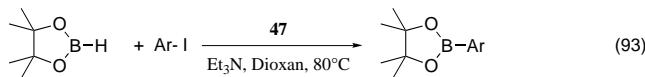
ventionellen Rh/PPh<sub>3</sub>-Katalysatoren nicht gelingt. Die Effizienz dieser Liganden bei der Rhodium-katalysierten Hydroformylierung von Alkenen beruht darauf, dass die reduktiven Eliminierungsschritte wegen der tief liegenden LUMOs und der damit verbundenen π-Acceptorkapazität der Phosphinine begünstigt werden.

Phosphininliganden wurden des Weiteren für die Nickel-katalysierte Carbocyclisierung eines Dienins eingesetzt.<sup>[325]</sup> Einige η<sup>6</sup>-Phosphinin-Eisenkomplexe zeigen eine geringe

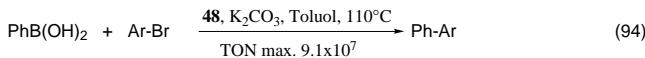
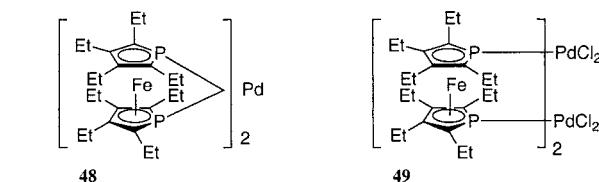


Aktivität bei der Cocyclotrimerisierung von Alkinen und Nitrilen zu Pyridinen und bei der Dimerisierung von Butadien zu 1,5-Cyclooctadien.<sup>[326]</sup> Der sehr robuste η<sup>5</sup>-Phosphininkomplex **47** wurde für die Pd-katalysierte Kupplung von Pinacolboran mit Iodarenen ver-

wendet [Gl. (93)].<sup>[327]</sup> Die Reaktion ist zwar langsam, mit Iodbenzol wurden allerdings Turnover-Zahlen (TONs) von bis zu 76 500 erhalten.

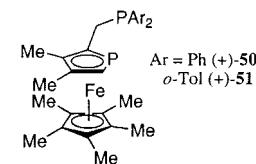


Eine weitere vielversprechende Ligandenklasse für katalytische Anwendungen sind Phosphaferrocene. Beispielsweise ist der Palladium(0)-Chelatkomplex **48** ein effizienter Katalysator für Suzuki-Kupplungen [Gl. (94)].<sup>[228]</sup> Wenn-

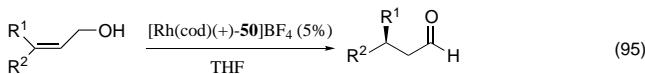


gleich weniger effizient als **47**, weist der Komplex **49** eine gewisse Aktivität in Miyaura-Kupplungen auf (TON max. 2966; siehe Gleichung (93)).<sup>[328]</sup>

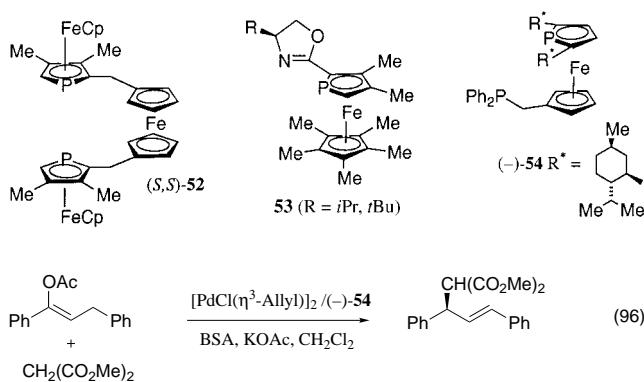
Die spektakulärsten Anwendungen von Phosphaferrocenen liegen im Bereich der enantioselektiven Katalyse. Rhodiumkomplexe mit **50** katalysieren die Hydrierung von



Dehydroaminoäuremethylestern mit hohen Enantiomeren-überschüssen (bis zu 96 % ee)<sup>[329]</sup> sowie – in einer entscheidenden Weiterentwicklung dieses Ansatzes – die asymmetrische Isomerisierung von Allylalkoholen [Gl. (95)].<sup>[330]</sup> Noch höhere ee-Werte von bis zu 93 % wurden mit **51** erhalten.<sup>[331]</sup>



Die Phosphaferrocen-Derivate **52**,<sup>[332]</sup> **53**,<sup>[333]</sup> und **54**,<sup>[334]</sup> wurden für die Palladium-katalysierte asymmetrische allylische Alkylierung von 1,3-Diphenyl-2-propenylacetat erprobt. Die besten Ergebnisse konnten mit **54** erzielt werden [Gl. (96); BSA = *N,O*-Bis(trimethylsilyl)acetamid].<sup>[334]</sup> Bei -20 °C und einem Ligand/Pd-Verhältnis von 0.75 wurde nach 96 h eine Ausbeute von 99 % bei 99 % ee erzielt. Anhand

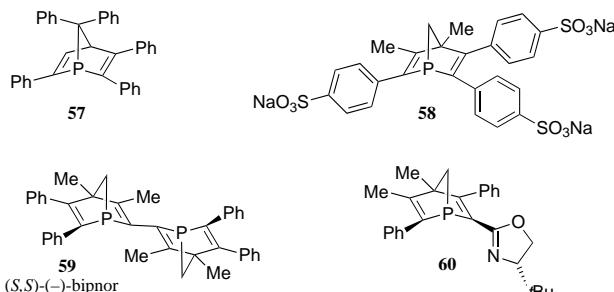


von Untersuchungen mit dem Liganden **53** wurde nachgewiesen, dass die Chiralität der Phosphaferrocenteilstruktur (und nicht die des Oxazolinsubstituenten) für den stereochemischen Verlauf der Reaktion maßgeblich ist.<sup>[333]</sup>

Der prototypische Katalysator für die Alkenpolymerisation wird durch Umsetzung von  $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]$  mit  $(\text{MeAlO})_n$  (MAO) erhalten. Die aktive Spezies ist das  $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}]^+$ -Ion. Ein Ersetzen des Cp- durch einen  $\eta^5$ -Phospholylliganden müsste wegen der geringeren  $\sigma$ -Donorkapazität des Phosphor-Ringsystems zu einer höheren Elektrophilie des Zirconiumzentrums führen, was vermutlich eine höhere katalytische Aktivität zur Folge hätte. Diesem methodischen Ansatz folgend untersucht derzeit eine Reihe von Forschungsgruppen die katalytische Aktivität von  $\eta^5$ -Phospholylkomplexen des Titans und Zirconiums in der Alkenpolymerisation.<sup>[259,335–340]</sup> Bei großen MAO-Überschüssen werden die freien Elektronenpaare am Phosphor durch Koordination mit den sauren Aluminiumzentren blockiert, und die Aktivität des Katalysators sinkt. Die Komplexbildung kann durch Einführen von Substituenten in  $\alpha$ -Stellung des Heterocyclus verhindert werden.

Bei den bislang interessantesten Phospholyl-Präkatalysatoren handelt es sich um die Komplexe **55**<sup>[337]</sup> und **56**.<sup>[338]</sup> In beiden Fällen ähneln die Aktivität der Katalysatoren und die Eigenschaften der entstehenden Polymere den entsprechen-

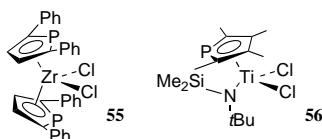
Synthese von 1-Phosphanorbornadienen aus transienten  $2H$ -Phospholen [siehe Gl. (74)] und Alkinen.<sup>[202]</sup> Aus der systematischen Untersuchung dieser Verbindungsklasse ging hervor, dass **57** als ein hoch effizienter Ligand für die Rhodium-katalysierte Hydroformylierung von Alkenen



infrage kommt.<sup>[342]</sup> Die Turnover-Frequenz der Hydroformylierung von 1-Hexen ( $\text{CO}/\text{H}_2$ -Gesamtdruck 20 bar,  $80^\circ\text{C}$ ) beträgt dabei  $402 \text{ h}^{-1}$ . Des Weiteren wurde **57** zur Hydroformylierung von Ethylacrylat eingesetzt.<sup>[343]</sup> Das wasserlösliche **58** ist der Monophosphanligand der Wahl für die Rhodium-katalysierte Zweiphasen-Hydroformylierung von Propen.<sup>[344]</sup> Da das Brückenkopf-Phosphoratom in 1-Phosphanorbornadienen nicht epimerisieren kann, sind solche konfigurationsstabilen Verbindungen ideale Liganden für die enantioselektiven Katalyse. Mit dem Bisphosphanliganden **59** wurden bei der Rhodium-katalysierten asymmetrischen Hydrierung von Dehydroaminoäuren ähnliche Ergebnisse erzielt wie mit binap und DuPhos.<sup>[345]</sup> Wie vergleichende Experimente zur Rhodium-katalysierten asymmetrischen Isomerisierung eines cyclischen Dienis zeigen, scheint **59** dem binap-Liganden sogar in einigen Fällen überlegen zu sein.<sup>[346]</sup> Phosphanorbornadienoxazoline wie **60** werden als effiziente Liganden für Palladium-katalysierte asymmetrische Heck-Reaktionen und allylische Kupplungen [siehe Gl. (96)] eingesetzt, bei denen *ee*-Werte von bis 93 % erzielt werden.<sup>[347]</sup>

## 8. Zusammenfassung und Ausblick

Anhand des hier vorgestellten selektiven Überblicks über die Chemie niedrig koordinierter Phosphorverbindungen wird gezeigt, wie die Phosphor-Kohlenstoff-Analogie als Richtschnur zur Vorhersage von Reaktionsverläufen und damit zur Entwicklung neuer Synthesen und Produkte genutzt werden kann. Allerdings sind Phosphorverbindungen – auch mit Phosphor in niedrig koordiniertem Zustand – keine bloßen Kopien analoger Kohlenstoffspezies. Dieser Sachverhalt hängt in erster Linie mit dem freien Elektronenpaar zusammen, das demzufolge meist durch Komplexbildung maskiert werden muss, um die Vorteile der P-C-Analogie optimal auszuschöpfen. Trotz dieser Einschränkung beeindruckt die Chemie niedrig koordinierter Phosphorverbindungen durch Vielseitigkeit und Anwendungspotenzial, zumal in diesem Aufsatz lediglich die Chemie der Phosphor-



den Parametern der all-Kohlenstoff-Katalysatoren. Außerdem ist der kationische Komplex  $[\text{Pd}(\mathbf{45})(\text{Me})]^+$  zu nennen, der angesichts seiner Strukturverwandtschaft zu den Pd-Diimin-Katalysatoren ein zuverlässiger Katalysator für die Ethylenpolymerisation ist.<sup>[341]</sup>

Wie zu Beginn dieses Abschnitts bereits angemerkt wurde, eröffnet die Chemie niedrig koordinierter Phosphorverbindungen einen Zugang zu ansonsten unzugänglichen  $\text{sp}^3$ -P-Derivaten mit möglichen Anwendungen in der homogenen Katalyse. Ein Beispiel für einen solchen Ansatz ist die

Kohlenstoff-Bindung behandelt wurde, ohne auf die überaus bedeutenden Verbindungen mit  $P=N$ -,[<sup>348</sup>]  $P\equiv N$ -,[<sup>349</sup>] oder  $P=P$ -Bindungen[<sup>350</sup>] und deren Reaktionen einzugehen. Bereits die wenigen, thematisch eng gefassten Beispiele in diesem Aufsatz verdeutlichen den Nutzen der phosphaorganischen Chemie bei der Entwicklung einer ganzen Reihe von neuen Synthesemethoden zum Aufbau von phosphororganischen Verbindungen. Darunter fallen die gut entwickelten Cycloadditionen, viele Varianten der Phospha-Wittig-Reaktion und einige vielseitig anwendbare Singulett-Carben-analoge Reaktionen. Um die Bedeutung dieser Chemie zu ermessen, sollte man sich einmal ausmalen, was ohne Alkene, Alkine und Carbene von der Organischen Chemie übrig bliebe! Die Chemie der phosphororganischen Verbindungen lässt sich unmittelbar in neue Strukturen umsetzen, die u. a. als Liganden in der Koordinationschemie und der homogenen Katalyse oder für neue molekulare und polymere Phosphorhaltige Materialien infrage kommen. Dieser Aufsatz trägt hoffentlich dazu bei, der Entwicklung dieses Forschungsbereiches weitere Impulse zu verleihen.

Ich danke Dr. Duncan Carmichael, der das im Original englischsprachige Manuskript gelesen und sprachlich aufgewertet hat, sowie der CNRS und der Ecole Polytechnique für finanzielle Unterstützung.

Eingegangen am 13. September 2002 [A557]  
Übersetzt von Dr. Roswitha Harrer, Kriftel

- [1] a) R. J. P. Corriu, J.-P. Dutheil, G. F. Lanneau, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1060; b) G. F. Lanneau, *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.* **1986**, *27*, 43; c) R. J. P. Corriu, G. F. Lanneau, D. Leclercq, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 1959.
- [2] K. B. Dillon, F. Mathey, J. F. Nixon, *Phosphorus: The Carbon Copy*, Wiley, Chichester, **1998**.
- [3] J. Waluk, H.-P. Klein, A. J. Ashe III, J. Michl, *Organometallics* **1989**, *8*, 2804.
- [4] W. W. Schoeller, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 334.
- [5] S. Lacombe, D. Gonbeau, J.-L. Cabioch, B. Pellerin, J.-M. Denis, G. Pfister-Guillouzo, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6964.
- [6] a) M. W. Schmidt, P. N. Truong, M. S. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5217; b) P. von R. Schleyer, D. Kost, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2105.
- [7] L. Nyulaszi, T. Veszprémi, J. Réffy, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 4011.
- [8] T. C. Klebach, R. Lourens, F. Bickelhaupt, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 4886.
- [9] M. Yoshifuji, K. Toyota, N. Inamoto, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 1727.
- [10] a) H. Oehme, E. Leissring, H. Meyer, *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 1141; b) G. Becker, O. Mundt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, *462*, 130.
- [11] G. Becker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, *423*, 242.
- [12] a) B. Deschamps, F. Mathey, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1010; b) B. Deschamps, F. Mathey, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *354*, 83.
- [13] a) R. Appel, C. Casser, F. Knoch, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 269; b) L. Weber, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 2425.
- [14] E. P. O. Fuchs, H. Heydt, M. Regitz, W. W. Schoeller, T. Busch, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 5111.
- [15] E. Niecke, H.-J. Metternich, M. Nieger, D. Gudat, P. Wendorff, W. Malisch, C. Hahner, W. Reich, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1299.
- [16] A. B. Rozhenko, W. W. Schoeller, M. I. Povolotskii, *Magn. Reson. Chem.* **1999**, *37*, 551.
- [17] K. Issleib, E. Leissring, M. Riemer, *Z. Chem.* **1983**, *23*, 99.
- [18] L. N. Markovski, V. D. Romanenko, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 6019.
- [19] R. Appel in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, Stuttgart, **1990**, S. 157–269.
- [20] Lit. [2], S. 88–163.
- [21] F. Mathey, *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 90.
- [22] a) G. Becker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, *423*, 242; b) G. Becker, O. Mundt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, *443*, 53; c) G. Becker, M. Rössler, W. Uhl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981**, *473*, 7.
- [23] a) R. Appel, V. Barth, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 497; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 469; b) R. Appel, V. Barth, M. Halstenberg, G. Huttner, J. von Seyerl, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 935; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 872.
- [24] R. Appel, B. Laubach, M. Siray, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 4447.
- [25] a) K. Issleib, H. Schmidt, H. Meyer, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *160*, 47; b) R. Appel, B. Laubach, *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 2497.
- [26] K. Issleib, H. Schmidt, H. Meyer, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *192*, 33.
- [27] a) G. Becker, G. Gresser, W. Uhl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, *463*, 144; b) R. Appel, P. Fölling, L. Krieger, M. Siray, F. Knoch, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 981; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 970.
- [28] R. Appel, C. Casser, M. Immenkappel, F. Knoch, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 905; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 895.
- [29] a) J. Grobe, D. Le Van, B. Lüth, M. Hegemann, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 2317; b) A.-C. Gaumont, B. Pellerin, J.-L. Cabioch, X. Morise, M. Lesvier, P. Savignac, P. Guenot, J.-M. Denis, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 6667.
- [30] A. Jouaiti, M. Geoffroy, G. Bernardinelli, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 5071.
- [31] a) A. Jouaiti, M. Geoffroy, G. Bernardinelli, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 3413; b) A. Jouaiti, M. Geoffroy, G. Bernardinelli, *Chem. Commun.* **1996**, 437; c) H. Kawanami, K. Toyota, M. Yoshifuji, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *535*, 1; d) G. Becker, W. Uhl, H.-J. Wessely, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981**, *479*, 41.
- [32] V. D. Romanenko, A. V. Ruban, M. I. Povolotskii, L. K. Polyachenko, L. N. Markovskii, *J. Gen. Chem. USSR* **1986**, *56*, 1044.
- [33] S. Shah, J. D. Protasiewicz, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *210*, 181.
- [34] a) S. Shah, J. D. Protasiewicz, *Chem. Commun.* **1998**, 1585; b) S. Shah, T. Concolino, A. L. Rheingold, J. D. Protasiewicz, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 3860.
- [35] a) P. Le Floch, A. Marinetti, L. Ricard, F. Mathey, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2407; b) P. Le Floch, F. Mathey, *Synlett* **1990**, 171.
- [36] C. C. Cummins, R. R. Schrock, W. M. Davis, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 758; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 756.
- [37] T. L. Breen, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11914.
- [38] a) A. Marinetti, F. Mathey, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1435; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1382; b) A. Marinetti, S. Bauer, L. Ricard, F. Mathey, *Organometallics* **1990**, *9*, 793.
- [39] A. Marinetti, P. Le Floch, F. Mathey, *Organometallics* **1991**, *10*, 1190.
- [40] A. Marinetti, L. Ricard, F. Mathey, *Organometallics* **1990**, *9*, 788.
- [41] a) F. Mercier, C. Hugel-Le Goff, F. Mathey, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 2397; b) Y. A. Veits, N. B. Karlstadt, I. P. Beletskaya, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 4121.
- [42] M. T. Nguyen, L. Landuyt, L. G. Vanquickenborne, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *212*, 543.

- [43] a) T. A. van der Knaap, T. C. Klebach, R. Lourens, M. Vos, F. Bickelhaupt, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 4026; b) R. Appel, C. Casser, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 4019.
- [44] E. Niecke, D.-A. Wildbredt, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 72.
- [45] a) T. A. van der Knaap, F. Bickelhaupt, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 2037; b) A. J. Arduengo III, C. J. Carmalt, J. A. C. Clyburne, A. H. Cowley, R. Pyati, *Chem. Commun.* **1997**, 981.
- [46] A. Meriem, J.-P. Majoral, M. Revel, J. Navech, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 1975.
- [47] R. de Vaumas, A. Marinetti, F. Mathey, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *413*, 411.
- [48] S. Bauer, A. Marinetti, L. Ricard, F. Mathey, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1188; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1166.
- [49] a) M. Schmitz, R. Göller, M. Regitz, *Synthesis* **1997**, 455; b) M. Schmitz, S. Leininger, U. Bergsträsser, M. Regitz, *Heteroat. Chem.* **1998**, *9*, 453.
- [50] a) J.-P. Majoral, N. Dufour, F. Meyer, A.-M. Caminade, R. Choukroun, D. Gervais, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 507; b) N. Dufour, A.-M. Caminade, M. Basso-Bert, A. Igau, J.-P. Majoral, *Organometallics* **1992**, *11*, 1131.
- [51] W. Schnurr, M. Regitz, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 3951.
- [52] A. Marinetti, F. Mathey, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 153.
- [53] T. A. van der Knaap, T. C. Klebach, F. Visser, R. Lourens, F. Bickelhaupt, *Tetrahedron* **1984**, *40*, 991.
- [54] T. Allspach, M. Regitz, G. Becker, *Synthesis* **1986**, 31.
- [55] M. Abbari, P. Cosquer, F. Tonnard, Y. Y. C. Yeung Lam Ko, R. Carrié, *Tetrahedron* **1991**, *47*, 71, zit. Lit.
- [56] Lit. [19], S. 164–165.
- [57] a) P. Le Floch, F. Mathey, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 817; b) P. Le Floch, L. Ricard, F. Mathey, *Polyhedron* **1990**, *9*, 991.
- [58] T. A. van der Knaap, F. Bickelhaupt, *Tetrahedron* **1983**, *39*, 3189.
- [59] G. Märkl, E. Seidl, I. Trötsch, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 891; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 879.
- [60] T. W. Mackewitz, C. Peters, U. Bergsträsser, S. Leininger, M. Regitz, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7605.
- [61] S. M. Bachrach, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 5414, zit. Lit.
- [62] R. Appel, V. Barth, M. Halstenberg, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 1617.
- [63] A. Marinetti, L. Ricard, F. Mathey, *Organometallics* **1990**, *9*, 788.
- [64] P. Le Floch, F. Mathey, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1295.
- [65] T. C. Klebach, R. Lourens, F. Bickelhaupt, C. H. Stam, A. Van Herk, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *210*, 211.
- [66] J.-P. Lorenz, W. Pohl, H. Nöth, M. Schmidt, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *475*, 211.
- [67] T. A. van der Knaap, F. Bickelhaupt, J. G. Kraaykamp, G. van Koten, J. P. C. Bernards, H. T. Edzes, W. S. Veeman, E. de Boer, E. J. Baerends, *Organometallics* **1984**, *3*, 1804.
- [68] D. Gudat, M. Nieger, K. Schmitz, L. Szarvas, *Chem. Commun.* **2002**, 1820.
- [69] R. Appel, C. Casser, F. Knoch, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *293*, 213.
- [70] K. Knoll, G. Huttner, M. Wasiucionek, L. Zsolnai, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 708; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 739.
- [71] a) N. H. Tran Huy, J. Fischer, F. Mathey, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3475; b) A. Marinetti, S. Bauer, L. Ricard, F. Mathey, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 597.
- [72] L. Weber, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 583; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 563.
- [73] Eine Auswahl von Übersichten: a) M. Regitz, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 191; b) M. J. Maah, J. F. Nixon in *The Chemistry of Organophosphorus Compounds*, Vol. 1 (Hrsg.: F. R. Hartley), Wiley, New York, **1990**, S. 255–294; c) M. Regitz, P. Binger in Lit. [19], S. 58–111; d) A. C. Gaumont, J. M. Denis, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1413; e) J. F. Nixon, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *145*, 201; f) Lit. [2], S. 40–87.
- [74] J. C. T. R. Burckett St. -Laurent, M. A. King, H. W. Kroto, J. F. Nixon, R. J. Suffolk, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1983**, 755.
- [75] M. Y. Antipin, A. N. Cherneva, K. A. Lysenko, Y. T. Struchkov, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 505.
- [76] T. E. Gier, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 1769.
- [77] H. J. Hopkinson, H. W. Kroto, J. F. Nixon, N. P. C. Simmons, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 513.
- [78] G. Becker, G. Gresser, W. Uhl, *Z. Naturforsch. B* **1981**, *36*, 16.
- [79] G. Becker, W. Schwarz, N. Seidler, M. Westerhausen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *612*, 72.
- [80] G. Becker, K. Hübner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 405.
- [81] R. Appel, M. Poppe, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 70; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 53.
- [82] K. Hübner, P. Schwerdtfeger, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 157.
- [83] J.-C. Guillemin, T. Janati, J.-M. Denis, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 7864.
- [84] P. Le Floch, F. Mathey in *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry*, Vol. 3 (Hrsg.: H. H. Karsch), Thieme, Stuttgart, **1996**, S. 8–11.
- [85] J. C. Guillemin, T. Janati, J.-M. Denis, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 415.
- [86] H. W. Kroto, J. F. Nixon, N. P. C. Simmons, N. P. C. Westwood, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 446.
- [87] R. Appel, A. Westerhaus, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 2159.
- [88] S. Haber, P. Le Floch, F. Mathey, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1799.
- [89] a) D. J. Berger, P. P. Gaspar, R. S. Grev, F. Mathey, *Organometallics* **1994**, *13*, 640; b) D. J. Berger, P. P. Gaspar, P. Le Floch, F. Mathey, R. S. Grev, *Organometallics* **1996**, *15*, 4904.
- [90] W. Rösch, T. Allspach, U. Bergsträsser, M. Regitz in Lit. [19], S. 11–16.
- [91] K. K. Laali, B. Geissler, M. Regitz, J. J. Houser, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 6362.
- [92] B. Breit, U. Bergsträsser, G. Maas, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1043; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1055.
- [93] M. Schmitz, R. Göller, U. Bergsträsser, S. Leininger, M. Regitz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 227.
- [94] M. H. A. Benvenutti, N. Cenac, J. F. Nixon, *Chem. Commun.* **1997**, 1327.
- [95] F. G. N. Cloke, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, D. J. Wilson, *Chem. Commun.* **2000**, 2387.
- [96] a) D. E. Hibbs, C. Jones, A. F. Richards, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 3531; b) J. Renner, U. Bergsträsser, P. Binger, M. Regitz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 2337.
- [97] a) A. M. Arif, A. R. Barron, A. H. Cowley, S. W. Hall, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 171; b) S. Ito, H. Sugiyama, M. Yoshifuji, *Chem. Commun.* **2002**, 1744.
- [98] a) O. Wagner, M. Ehle, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 227; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 225; b) O. Wagner, M. Ehle, M. Birkel, J. Hoffmann, M. Regitz, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1207; c) F. E. Hahn, L. Wittenbecher, D. Le Van, R. Fröhlich, B. Wibbeling, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2393; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 2307.
- [99] a) A. Schäfer, M. Weidenbruch, W. Saak, S. Pohl, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 806; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 776; b) M. Weidenbruch, S. Olthoff, K. Peters, H. G. von Schnering, *Chem. Commun.* **1997**, 1433.
- [100] a) A. H. Cowley, S. W. Hall, C. M. Nunn, J. M. Power, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 753; b) F. Meiners, W. Saak, M. Weidenbruch, *Chem. Commun.* **2001**, 215.
- [101] E. Niecke, R. Streubel, M. Nieger, D. Stalke, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1708; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1673.

- [102] a) F. Mercier, L. Ricard, F. Mathey, M. Regitz, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1305; b) R. Streubel, L. Ernst, J. Jeske, P. G. Jones, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2113.
- [103] J. M. Jamison, R. S. Saunders, D. R. Wheeler, M. D. McClain, D. A. Loy, J. W. Ziller, *Organometallics* **1996**, 15, 16.
- [104] J. Grobe, D. Le Van, T. Pohlmeyer, B. Krebs, O. Conrad, E. Dobbert, L. Weber, *Organometallics* **1998**, 17, 3383.
- [105] F. Tabellion, C. Peters, U. Fischbeck, M. Regitz, F. Preuss, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 4558.
- [106] F. G. N. Cloke, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, D. J. Wilson, P. Mountford, *Chem. Commun.* **1999**, 661.
- [107] a) R. Armbrust, M. Sanchez, R. Réau, U. Bergsträsser, M. Regitz, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 10785; b) siehe auch: M. Sanchez, R. Réau, C. J. Marsden, M. Regitz, G. Bertrand, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 274.
- [108] G. Bertrand, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 282; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 270.
- [109] A. H. Cowley, S. W. Hall, C. M. Nunn, J. M. Power, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 874; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 838.
- [110] A. Schmidpeter in *Phosphorus-Carbon Heterocyclic Chemistry: The Rise of a New Domain* (Hrsg.: F. Mathey), Pergamon, Oxford, **2001**, S. 363–461.
- [111] W. Rösch, M. Regitz, *Synthesis* **1987**, 689.
- [112] S. Parsons, J. Passmore, X. Sun, M. Regitz, *Can. J. Chem.* **1995**, 73, 1312.
- [113] a) W. Rösch, M. Regitz, *Z. Naturforsch. B* **1986**, 41, 931; b) G. Märkl, A. Kallmünzer, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 5245; c) B. Wrackmeyer, U. Klaus, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 520, 211.
- [114] a) E. P. O. Fuchs, W. Rösch, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 1058; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 1011; b) H. Heydt, U. Bergsträsser, R. Fässler, E. Fuchs, N. Kamel, T. Mackewitz, G. Michels, W. Rösch, M. Regitz, P. Mazerolles, C. Laurent, A. Faucher, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1995**, 132, 652.
- [115] J. Fink, W. Rösch, U.-J. Vogelbacher, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 265; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 280.
- [116] E. Fluck, G. Becker, B. Neumüller, R. Knebl, G. Heckmann, H. Riffel, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 1018; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 1002.
- [117] T. W. Mackewitz, M. Regitz, *Synthesis* **1996**, 100.
- [118] a) Lit. [2], S. 63–74; b) R. Streubel, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 478; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 436.
- [119] T. Wetling, J. Schneider, O. Wagner, C. G. Kreiter, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1035; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1013.
- [120] F. Tabellion, A. Nachbauer, S. Leininger, C. Peters, F. Preuss, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 1318; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1233.
- [121] T. Wetling, B. Geissler, R. Schneider, S. Barth, P. Binger, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 761; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 758.
- [122] a) P. B. Hitchcock, M. J. Maah, J. F. Nixon, J. A. Zora, G. J. Leigh, M. A. Bakar, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 497; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 474; b) R. B. Bedford, A. F. Hill, J. D. E. T. Wiltar-Ely, M. D. Francis, C. Jones, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 5142.
- [123] a) P. B. Hitchcock, J. A. Johnson, M. A. N. D. A. Lemos, M. F. Meidine, J. F. Nixon, A. J. L. Pombeiro, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 645; b) M. F. Meidine, M. A. N. D. A. Lemos, A. J. L. Pombeiro, J. F. Nixon, P. B. Hitchcock, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 3319.
- [124] a) P. B. Hitchcock, M. J. Maah, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 737; b) P. Binger, R. Milczarek, R. Mynott, M. Regitz, W. Rösch, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 645; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 644.
- [125] P. Binger, G. Glaser, S. Albus, C. Krüger, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 1261.
- [126] S. Creve, M. T. Nguyen, L. G. Vanquickenborne, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1281.
- [127] P. Binger, B. Biedenbach, A. T. Herrmann, F. Langhauser, P. Betz, R. Goddard, C. Krüger, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 1617.
- [128] A. Mack, S. Danner, U. Bergsträsser, H. Heydt, M. Regitz, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 643–644, 409.
- [129] P. Kramkowski, G. Baum, U. Radius, M. Kaupp, M. Scheer, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 2890.
- [130] M. Yoshifuji, H. Kawanami, Y. Kawai, K. Toyota, M. Yasunami, T. Niitsu, N. Inamoto, *Chem. Lett.* **1992**, 1053.
- [131] M. T. Nguyen, T. K. Ha, *J. Mol. Struct.* **1986**, 139, 145.
- [132] a) H. Jun, V. G. Young, Jr., R. J. Angelici, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 9379; b) H. Jun, R. J. Angelici, *Organometallics* **1994**, 13, 2454; c) L. Weber, I. Schumann, T. Schmidt, H.-G. Stammel, B. Neumann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, 619, 1759; d) L. Weber, I. Schumann, H.-G. Stammel, B. Neumann, *Chem. Ber.* **1994**, 127, 1349; e) W. V. Konze, V. G. Young, Jr., R. J. Angelici, *Organometallics* **1999**, 18, 258; f) T. Agapie, P. L. Diaconescu, C. C. Cummins, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 2412.
- [133] M. Sanchez, M.-R. Mazières, L. Lamandé, R. Wolf in Lit. [19], S. 129–148.
- [134] a) X. Li, D. Lei, M. Y. Chiang, P. P. Gaspar, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 8526; b) X. Li, S. I. Weissman, T.-S. Lin, P. P. Gaspar, A. H. Cowley, A. I. Smirnov, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 7899.
- [135] a) P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, W.-P. Leung, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1282; b) R. Bohra, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, W.-P. Leung, *Polyhedron* **1989**, 8, 1884.
- [136] A. H. Cowley, B. Pellerin, J. L. Atwood, S. G. Bott, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 6734.
- [137] A. W. Ehlers, E. J. Baerends, K. Lammertsma, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 2831.
- [138] Z. Hou, T. L. Breen, D. W. Stephan, *Organometallics* **1993**, 12, 3158.
- [139] Lit. [36].
- [140] B. T. Sterenberg, K. A. Udachin, A. J. Carty, *Organometallics* **2001**, 20, 2657.
- [141] A. T. Termaten, H. Aktas, M. Schakel, M. Lutz, A. L. Spek, K. Lammertsma, persönliche Mitteilung.
- [142] R. Melenkivitz, D. J. Mindiola, G. L. Hillhouse, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 3846.
- [143] P. F. Zittel, W. C. Lineberger, *J. Chem. Phys.* **1976**, 65, 1236.
- [144] T. L. Breen, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 11914.
- [145] T. L. Breen, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 4204.
- [146] J. B. M. Wit, G. T. van Eijk, F. J. J. de Kanter, M. Schakel, A. W. Ehlers, M. Lutz, A. L. Spek, K. Lammertsma, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 2716; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2596.
- [147] a) B. T. Sterenberg, K. A. Udachin, A. J. Carty, *Organometallics* **2001**, 20, 4463; b) B. T. Sterenberg, A. J. Carty, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 617–618, 696.
- [148] J. Sánchez-Nieves, B. T. Sterenberg, K. A. Udachin, A. J. Carty, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
- [149] a) F. Mathey, N. H. Tran Huy, A. Marinetti, *Helv. Chim. Acta* **2001**, 84, 2938; b) K. Lammertsma, M. J. M. Vlaar, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 1127.
- [150] a) H. Jacobsen, T. Ziegler, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 775; b) T. E. Taylor, M. B. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 1576.
- [151] S. Creve, K. Pierloot, M. T. Nguyen, L. G. Vanquickenborne, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 107.
- [152] S. Grigoleit, A. Alijah, A. B. Rozhenko, R. Streubel, W. W. Schoeller, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 643–644, 223.
- [153] A. W. Ehlers, K. Lammertsma, E. J. Baerends, *Organometallics* **1998**, 17, 2738.
- [154] G. Frison, F. Mathey, A. Sevin, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 570, 225.
- [155] A. Marinetti, F. Mathey, *Organometallics* **1984**, 3, 456.
- [156] A. Marinetti, F. Mathey, J. Fischer, A. Mitschler, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 4484.

- [157] a) Y. Inubuchi, N. H. Tran Huy, L. Ricard, F. Mathey, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 533, 83; b) R. Streubel, A. Ostrowski, H. Wilkens, F. Ruthe, J. Jeske, P. G. Jones, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 409; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 378; c) R. Streubel, U. Schiemann, P. G. Jones, N. H. Tran Huy, F. Mathey, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 3845; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 3686.
- [158] A. Marinetti, F. Mathey, J. Fischer, A. Mitschler, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 667.
- [159] a) K. Lammertsma, J.-T. Hung, P. Chand, G. M. Gray, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 6557; b) M. J. van Eis, T. Nijbarker, F. J. J. de Kanter, W. H. de Wolf, K. Lammertsma, F. Bickelhaupt, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 3033.
- [160] M. J. M. Vlaar, A. W. Ehlers, F. J. J. de Kanter, M. Schakel, A. L. Spek, K. Lammertsma, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 3071; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 2943.
- [161] S. Krill, B. Wang, J.-T. Hung, C. J. Horan, G. M. Gray, K. Lammertsma, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 8432.
- [162] N. H. Tran Huy, R. Salemkour, N. Bartes, L. Ricard, F. Mathey, *Tetrahedron* **2002**, 58, 7191.
- [163] J. Svara, A. Marinetti, F. Mathey, *Organometallics* **1986**, 5, 1161.
- [164] Y. Canac, D. Bourissou, A. Baceiredo, H. Gornitzka, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Science* **1998**, 279, 2080.
- [165] L. Cataldo, S. Choua, T. Berclaz, M. Geoffroy, N. Mézailles, L. Ricard, F. Mathey, P. Le Floch, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 6654.
- [166] E. Niecke, A. Fuchs, F. Baumeister, M. Nieger, W. W. Schoeller, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 640; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 555.
- [167] W. W. Schoeller, C. Begemann, E. Niecke, D. Gudat, *J. Phys. Chem. A* **2001**, 105, 10731.
- [168] E. Niecke, A. Fuchs, M. Nieger, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 3213; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 3028.
- [169] O. Schmidt, A. Fuchs, D. Gudat, M. Nieger, W. Hoffbauer, E. Niecke, W. W. Schoeller, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 995; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 949.
- [170] E. Niecke, A. Fuchs, M. Nieger, O. Schmidt, W. W. Schoeller, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 3216; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 3031.
- [171] A. Fuchs, D. Gudat, M. Nieger, O. Schmidt, M. Sebastian, L. Nyulaszi, E. Niecke, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 2188.
- [172] D. Scheschke, H. Amii, H. Gornitzka, W. W. Schoeller, D. Bourissou, G. Bertrand, *Science* **2002**, 295, 1880.
- [173] F. Mathey, M. Regitz in Lit. [110], S. 17–55.
- [174] D. H. Aue, H. M. Webb, W. R. Davidson, M. Vidal, M. T. Bowers, H. Goldwhite, L. E. Vertal, J. E. Douglas, D. A. Kollman, G. L. Kenyon, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 5151.
- [175] a) D. Carmichael, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, F. Mathey, L. Ricard, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1389; b) D. Carmichael, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, F. Mathey, L. Ricard, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 1811.
- [176] S. Haber, P. Le Floch, F. Mathey, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1799.
- [177] a) M. T. Nguyen, L. Landuyt, L. G. Vanquickenborne, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1994**, 90, 1771; b) N.-N. Pham-Tran, H. M. T. Nguyen, T. Vesprémi, M. T. Nguyen, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **2001**, 766.
- [178] a) N. H. Tran Huy, F. Mathey, *Synlett* **1995**, 353; b) N. H. Tran Huy, F. Mathey, *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 652.
- [179] W. J. Richter, *Chem. Ber.* **1985**, 118, 1575.
- [180] W. J. Richter, *Chem. Ber.* **1983**, 116, 3293.
- [181] a) B. Wang, C. H. Lake, K. Lammertsma, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 1690; b) M. J. van Eis, T. Nijbarker, F. J. J. de Kanter, W. H. de Wolf, K. Lammertsma, F. Bickelhaupt, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 3033.
- [182] N. H. Tran Huy, A. Marinetti, L. Ricard, F. Mathey, *Organometallics* **1992**, 11, 1438.
- [183] A. Marinetti, F. Mathey, *Organometallics* **1984**, 3, 1492.
- [184] K. D. Dobbs, J. E. Boggs, A. R. Barron, A. H. Cowley, *J. Phys. Chem.* **1988**, 92, 4886.
- [185] P. Le Floch, F. Mathey, *Synlett* **1991**, 743.
- [186] A. Göller, T. Clark, *Chem. Commun.* **1997**, 1033.
- [187] H. Quast, M. Heuschmann, *Chem. Ber.* **1982**, 115, 901.
- [188] a) D. C. R. Hockless, M. A. McDonald, M. Pabel, S. B. Wild, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 257; b) D. C. R. Hockless, M. A. McDonald, M. Pabel, S. B. Wild, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 529, 189.
- [189] a) F. Mercier, B. Deschamps, F. Mathey, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 9098; b) A. Marinetti, L. Ricard, F. Mathey, *Synthesis* **1992**, 157.
- [190] L. Nyulaszi, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 1299.
- [191] a) M. K. Cyranski, T. M. Krygowski, A. R. Katritzky, P. von R. Schleyer, *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 1333; b) L. Nyulaszi, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 6872.
- [192] a) L. D. Quin in Lit. [110], S. 219–305; b) L. D. Quin, G. S. Quin in Lit. [110], S. 307–362.
- [193] P. Coggon, A. T. McPhail, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, 1888.
- [194] S. Holand, F. Gandolfo, L. Ricard, F. Mathey, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1996**, 133, 33.
- [195] E. Mattmann, D. Simonutti, L. Ricard, F. Mercier, F. Mathey, *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 755.
- [196] E. Mattmann, F. Mathey, A. Sevin, G. Frison, *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 1208.
- [197] G. Keglevich, Z. Böcskei, G. M. Keserü, K. Ujszaszy, L. D. Quin, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 5095.
- [198] G. Keglevich, T. Chuluunbaatar, A. Dobo, L. Toke, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **2000**, 1495.
- [199] C. C. Santini, F. Mathey, *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 467.
- [200] E. Mattmann, F. Mercier, L. Ricard, F. Mathey, *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 5422.
- [201] F. Laporte, F. Mercier, L. Ricard, F. Mathey, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1993**, 130, 843.
- [202] F. Mathey, F. Mercier, C. Charrier, J. Fischer, A. Mitschler, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 4595.
- [203] C. Charrier, H. Bonnard, G. de Lauzon, F. Mathey, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 6871.
- [204] S. M. Bachrach, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 5414.
- [205] P. Le Goff, F. Mathey, L. Ricard, *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 4754.
- [206] P. Toullec, L. Ricard, F. Mathey, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [207] a) S. Holand, M. Jeanjean, F. Mathey, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 117; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 98; b) S. Holand, N. Maigrot, C. Charrier, F. Mathey, *Organometallics* **1998**, 17, 2996; c) P. Toullec, F. Mathey, *Synlett* **2001**, 1977; d) G. Frison, L. Ricard, F. Mathey, *Organometallics* **2001**, 20, 5513; e) M. Melaimi, L. Ricard, F. Mathey, P. Le Floch, *Org. Lett.* **2002**, 4, 1245.
- [208] L. Nyulaszi, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 6194.
- [209] F. G. N. Cloke, P. B. Hitchcock, P. Hunnable, J. F. Nixon, L. Nyulaszi, E. Niecke, V. Thelen, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 1139; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1083.
- [210] V. Caliman, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1661.
- [211] S. M. Bachrach, V. Caliman, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2395.
- [212] V. Caliman, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, L. Nyulaszi, N. Sakarya, *Chem. Commun.* **1997**, 1305.
- [213] M. Baudler, D. Düster, D. Ouzounis, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, 544, 87.
- [214] E. J. Padma Malar, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 3694.
- [215] T. Douglas, K. H. Theopold, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1394; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1367.
- [216] F. G. N. Cloke, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, D. J. Wilson, *Organometallics* **2000**, 19, 219.

- [217] V. Caliman, C. Jones, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, unveröffentlichte Ergebnisse; siehe Lit. [213].
- [218] D. B. Chesnut, L. D. Quin, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9638.
- [219] M. Baudler, T. Etzbach, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1159.
- [220] C. Charrier, F. Mathey, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 5025.
- [221] L. S. Sunderlin, D. Panu, D. B. Puranik, A. J. Ashe III, R. R. Squires, *Organometallics* **1994**, *13*, 4732.
- [222] P. Le Floch in Lit. [110], S. 485–533; G. Märkl, P. Kreitmeier in Lit. [110], S. 535–630.
- [223] G. Märkl, *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 907; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1966**, *5*, 846.
- [224] A. J. Ashe III, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 3293.
- [225] K. K. Baldridge, M. S. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4204.
- [226] L. Nyulaszi, T. Veszprémi, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 6456.
- [227] V. Jonas, G. Frenking, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *210*, 211.
- [228] R. V. Hodges, J. L. Beauchamp, A. J. Ashe III, W.-T. Chan, *Organometallics* **1985**, *4*, 457.
- [229] a) G. Märkl, F. Lieb, A. Merz, *Angew. Chem.* **1967**, *79*, 59; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1967**, *6*, 87; b) G. Märkl, A. Merz, *Tetrahedron Lett.* **1968**, *3611*.
- [230] a) P. Le Floch, D. Carmichael, L. Ricard, F. Mathey, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10665; b) H.-G. Trauner, P. Le Floch, J.-M. Lefour, L. Ricard, F. Mathey, *Synthesis* **1995**, *717*.
- [231] a) P. Le Floch, L. Ricard, F. Mathey, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, *789*; b) P. Le Floch, A. Kolb, F. Mathey, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, *2065*; P. Rosa, P. Le Floch, L. Ricard, F. Mathey, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9417.
- [232] a) C. Elschenbroich, M. Nowotny, A. Behrendt, W. Massa, S. Wocadlo, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1388; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1343; b) C. Elschenbroich, M. Nowotny, J. Kroker, A. Behrendt, W. Massa, S. Wocadlo, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *459*, 157; c) C. Elschenbroich, M. Nowotny, A. Behrendt, K. Harms, S. Wocadlo, J. Pebler, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6217.
- [233] C. Elschenbroich, M. Nowotny, B. Metz, W. Massa, J. Graulich, K. Biehler, W. Sauer, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 601; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 547.
- [234] P. Rosa, N. Mézailles, F. Mathey, P. Le Floch, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 4826.
- [235] a) P. Le Floch, L. Ricard, F. Mathey, A. Jutand, C. Amatore, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 11; b) P. Rosa, L. Ricard, P. Le Floch, F. Mathey, G. Sini, O. Eisenstein, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 3154; c) P. Rosa, N. Mézailles, L. Ricard, F. Mathey, P. Le Floch, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1893; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1823; d) N. Mézailles, P. Rosa, L. Ricard, F. Mathey, P. Le Floch, *Organometallics* **2000**, *19*, 2941; e) P. Rosa, N. Mézailles, L. Ricard, F. Mathey, P. Le Floch, Y. Jean, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1291; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1251.
- [236] S. Choua, H. Sidorenkova, T. Berclaz, M. Geoffroy, P. Rosa, N. Mézailles, L. Ricard, F. Mathey, P. Le Floch, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12227.
- [237] P. Rosa, N. Mézailles, L. Ricard, F. Mathey, P. Le Floch, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4608; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4476.
- [238] a) N. Aavarvari, N. Mézailles, L. Ricard, P. Le Floch, F. Mathey, *Science* **1998**, *280*, 1587; b) N. Aavarvari, N. Maigret, L. Ricard, F. Mathey, P. Le Floch, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2109; c) N. Mézailles, N. Aavarvari, N. Maigret, L. Ricard, F. Mathey, P. Le Floch, L. Cataldo, T. Berclaz, M. Geoffroy, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3390; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3194.
- [239] N. Mézailles, F. Mathey, P. Le Floch, *Prog. Inorg. Chem.* **2001**, *49*, 455.
- [240] D. Böhm, F. Knoch, S. Kummer, U. Schmidt, U. Zenneck, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 251; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 198.
- [241] Y. Kobayashi, I. Kumadaki, A. Ohsawa, H. Hamana, *Tetrahedron Lett.* **1976**, *3715*.
- [242] Y. Kobayashi, S. Fujino, I. Kumadaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2465.
- [243] N. H. Tran Huy, H. Vong, F. Mathey, *Organometallics* **2002**, *21*, 336.
- [244] L. Colombet, F. Volatron, P. Maître, P. C. Hiberty, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4215.
- [245] M. Hofmann, P. von R. Schleyer, M. Regitz, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 3291.
- [246] P. Binger, S. Leininger, J. Stannek, B. Gabor, R. Mynott, J. Bruckmann, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2411; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2227.
- [247] R. Gleiter, H. Lange, P. Binger, J. Stannek, C. Krüger, J. Bruckmann, U. Zenneck, S. Kummer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, *1619*.
- [248] K. K. Laali, B. Geissler, O. Wagner, J. Hoffmann, R. Armbrust, W. Eisfeld, M. Regitz, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9407.
- [249] A. G. Avent, F. G. N. Cloke, K. R. Flower, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, D. M. Vickers, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2406; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2330.
- [250] W. Eisfeld, M. Regitz, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 2814.
- [251] a) G. Märkl, E. Seidel, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 58; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 57; b) G. Märkl, J. Reindel, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 5495.
- [252] a) D. Gudat, V. Bajorat, S. Häp, M. Nieger, G. Schröder, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, *1169*; D. Gudat, S. Häp, L. Szarvas, M. Nieger, *Chem. Commun.* **2000**, *1637*.
- [253] a) F. Mathey in *Science of Synthesis*, Vol. 9 (Hrsg.: G. Maas), Thieme, Stuttgart, **2001**, S. 585–600; b) F. Nief, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, *891*; c) F. Mathey, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *646*, 15; d) D. Carmichael, F. Mathey, *Top. Curr. Chem.* **2002**, *220*, 27.
- [254] a) F. Mathey, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *137*, 1; b) Lit. [2], S. 294–342.
- [255] F. Mathey, *Tetrahedron Lett.* **1976**, *4155*.
- [256] F. Mathey, A. Mitschler, R. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 3537.
- [257] a) A. Schnept, G. Stösser, D. Carmichael, F. Mathey, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1757; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1646; b) J. Chojnacki, E. Baum, I. Krossing, D. Carmichael, F. Mathey, H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 1209.
- [258] F. Nief, L. Ricard, *Organometallics* **2001**, *20*, 3884.
- [259] S. Bellemin-Laponnaz, M. M.-C. Lo, T. H. Peterson, J. M. Allen, G. C. Fu, *Organometallics* **2001**, *20*, 3453.
- [260] K. Forissier, L. Ricard, D. Carmichael, F. Mathey, *Chem. Commun.* **1999**, *1273*.
- [261] R. Feher, F. H. Köhler, F. Nief, L. Ricard, S. Rossmayer, *Organometallics* **1997**, *16*, 4606.
- [262] K. Forissier, L. Ricard, D. Carmichael, F. Mathey, *Organometallics* **2000**, *19*, 954.
- [263] F. Nief, P. Riant, L. Ricard, P. Desmurs, D. Baudry-Barbier, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, *1041*.
- [264] F. Nief, D. Turcitu, L. Ricard, *Chem. Commun.* **2002**, *1646*.
- [265] F. Paul, D. Carmichael, L. Ricard, F. Mathey, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1204; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1125.
- [266] F. Nief, L. Ricard, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *642*, 208.
- [267] M. Westerhausen, M. H. Digeser, C. Gückel, H. Nöth, J. Knizek, W. Ponikwar, *Organometallics* **1999**, *18*, 2491.
- [268] M. Westerhausen, M. H. Digeser, H. Nöth, T. Seifert, A. Pfitzner, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6722.
- [269] G. de Lauzon, B. Deschamps, J. Fischer, F. Mathey, A. Mitschler, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 994.
- [270] G. de Lauzon, B. Deschamps, F. Mathey, *Nouv. J. Chim.* **1980**, *4*, 683.
- [271] B. Deschamps, L. Ricard, F. Mathey, *Organometallics* **1999**, *18*, 5688.
- [272] A. Klys, J. Zakrzewski, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *642*, 143.

- [273] L. Brassat, B. Ganter, C. Ganter, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 2148.
- [274] P. Toullec, L. Ricard, F. Mathey, *Organometallics* **2002**, *21*, 2635.
- [275] S. O. Agustsson, C. Hu, U. Englert, T. Marx, L. Wesemann, C. Ganter, *Organometallics* **2002**, *21*, 2993.
- [276] N. M. Kostic, R. F. Fenske, *Organometallics* **1983**, *2*, 1008.
- [277] G. Frison, F. Mathey, A. Sevin, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 5653.
- [278] a) B. Deschamps, J. Fischer, F. Mathey, A. Mitschler, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 3252; b) B. Deschamps, J. Fischer, F. Mathey, A. Mitschler, L. Ricard, *Organometallics* **1982**, *1*, 312.
- [279] B. Deschamps, P. Toullec, L. Ricard, F. Mathey, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *634*, 131.
- [280] P. Lemoine, M. Gross, P. Braunstein, F. Mathey, B. Deschamps, J. H. Nelson, *Organometallics* **1984**, *3*, 1303.
- [281] X. Sava, L. Ricard, F. Mathey, P. Le Floch, *Inorg. Chim. Acta*, im Druck.
- [282] a) C. Burney, D. Carmichael, K. Forissier, J. C. Green, F. Mathey, L. Ricard, unveröffentlichte Ergebnisse; b) S. 42–43 in Lit. [253d].
- [283] S. 44–45 in Lit. [253d].
- [284] T. K. Hollis, L.-S. Wang, F. Tham, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11737.
- [285] D. A. Atwood, A. H. Cowley, S. M. Dennis, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1527.
- [286] X. Sava, L. Ricard, F. Mathey, P. Le Floch, *Organometallics* **2000**, *19*, 4899.
- [287] L. Brunet, F. Mercier, L. Ricard, F. Mathey, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 812; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 742.
- [288] X. Sava, L. Ricard, F. Mathey, P. Le Floch, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 3159.
- [289] O. J. Scherer, T. Brück, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 59; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 59.
- [290] V. A. Myliukov, O. G. Sinyashin, O. Scherer, E. Hey-Hawkins, *Mendeleev Commun.* **2002**, 1.
- [291] J. Frunzke, M. Lein, G. Frenking, *Organometallics* **2002**, *21*, 3351.
- [292] E. Urnezius, W. W. Brennessel, C. J. Cramer, J. E. Ellis, P. von R. Schleyer, *Science* **2002**, *295*, 832.
- [293] F. G. N. Cloke, J. R. Hanks, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, *Chem. Commun.* **1999**, 1731.
- [294] F. G. N. Cloke, K. R. Flower, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1659.
- [295] R. Bartsch, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *356*, C1.
- [296] T. Clark, A. Elvers, F. W. Heinemann, M. Hennemann, M. Zeller, U. Zenneck, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2174; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 2087.
- [297] P. L. Arnold, F. G. N. Cloke, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7630.
- [298] M. D. Francis, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, H. Schnöckel, J. Steiner, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *646*, 191.
- [299] G. K. B. Clelsmith, F. G. N. Cloke, M. D. Francis, J. C. Green, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, J. L. Suter, D. M. Vickers, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 1715.
- [300] F. W. Heinemann, H. Pritzkow, M. Zeller, U. Zenneck, *Organometallics* **2001**, *20*, 2905.
- [301] F. G. N. Cloke, J. C. Green, J. R. Hanks, J. F. Nixon, J. L. Suter, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 3534.
- [302] M. Al-Ktaifani, J. C. Green, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 1726.
- [303] V. A. Wright, D. P. Gates, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2495; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2389.
- [304] N. H. Tran Huy, L. Ricard, F. Mathey, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1293; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1253.
- [305] S. Kobayashi, J.-I. Kadokawa, *Macromol. Rapid Commun.* **1994**, *15*, 567.
- [306] U. Salzner, J. B. Lagowski, P. G. Pickup, R. A. Poirier, *Synth. Met.* **1998**, *96*, 177.
- [307] D. Delaere, M. T. Nguyen, L. G. Vanquickenborne, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 1522.
- [308] J. Ma, S. Li, Y. Jiang, *Macromolecules* **2002**, *35*, 1109.
- [309] E. Deschamps, L. Ricard, F. Mathey, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1214; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1158.
- [310] M.-O. Bévierre, F. Mercier, L. Ricard, F. Mathey, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 672; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 655.
- [311] M.-O. Bévierre, F. Mercier, F. Mathey, A. Jutand, C. Amatore, *New J. Chem.* **1991**, *15*, 545.
- [312] C. Hay, C. Fischmeister, M. Hissler, L. Toupet, R. Réau, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1882; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1812.
- [313] C. Hay, M. Hissler, C. Fischmeister, J. Rault-Berthelot, L. Toupet, L. Nyulaszi, R. Réau, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 4222.
- [314] S. S. H. Mao, T. D. Tilley, *Macromolecules* **1997**, *30*, 5566.
- [315] E. Deschamps, L. Ricard, F. Mathey, *Organometallics* **2001**, *20*, 1499.
- [316] J. M. Nelson, H. Rengel, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7035.
- [317] I. Manners, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1712; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1602.
- [318] K. Toyota, K. Masaki, T. Abe, M. Yoshifiji, *Chem. Lett.* **1995**, 221.
- [319] T. Minami, H. Okamoto, S. Ikeda, R. Tanaka, F. Ozawa, M. Yoshifiji, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4633; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4501.
- [320] F. Ozawa, S. Yamamoto, S. Kawagishi, M. Hiraoka, S. Ikeda, T. Minami, S. Ito, M. Yoshifiji, *Chem. Lett.* **2001**, 972.
- [321] F. Ozawa, H. Okamoto, S. Kawagishi, S. Yamamoto, T. Minami, M. Yoshifiji, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10968.
- [322] a) B. Breit, *Chem. Commun.* **1996**, 2071; b) B. Breit, *J. Mol. Catal. A* **1999**, *143*, 143.
- [323] B. Breit, R. Winde, K. Harms, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1997**, 2681.
- [324] B. Breit, R. Winde, T. Mackewitz, R. Paciello, K. Harms, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 3106.
- [325] E. F. DiMauro, M. C. Kozlowski, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **2002**, 439.
- [326] a) F. Knoch, F. Kremer, U. Schmidt, U. Zenneck, P. Le Floch, F. Mathey, *Organometallics* **1996**, *15*, 2713; b) P. Le Floch, F. Knoch, F. Kremer, F. Mathey, J. Scholz, W. Scholz, K.-H. Thiele, U. Zenneck, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 119.
- [327] M. Doux, N. Mézailles, M. Melaimi, L. Ricard, P. Le Floch, *Chem. Commun.* **2002**, 1566.
- [328] M. Melaimi, F. Mathey, P. Le Floch, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *640*, 197.
- [329] S. Qiao, G. C. Fu, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 4168.
- [330] K. Tanaka, S. Qiao, M. Tobisu, M. M.-C. Lo, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9870.
- [331] K. Tanaka, M. M.-C. Lo, G. C. Fu, in Lit. [72] erwähnte unveröffentlichte Ergebnisse.
- [332] C. Ganter, C. Kaulen, U. Englert, *Organometallics* **1999**, *18*, 5444.
- [333] R. Shintani, M. M.-C. Lo, G. C. Fu, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 3695.
- [334] M. Ogasawara, K. Yoshida, T. Hayashi, *Organometallics* **2001**, *20*, 3913.
- [335] C. Janiak, U. Versteeg, K. C. H. Lange, R. Weimann, E. Hahn, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *501*, 219.
- [336] C. Janiak, K. C. H. Lange, U. Versteeg, D. Lentz, P. H. M. Budzelaar, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 1517.
- [337] E. J. M. de Boer, I. J. Gilmore, F. M. Korndorffer, A. D. Horton, A. van der Linden, B. W. Royan, B. J. Ruisch, L. Schoon, R. W. Shaw, *J. Mol. Catal. A* **1998**, *128*, 155.
- [338] S. J. Brown, X. Gao, D. G. Harrison, L. Koch, R. E. v. H. Spence, G. P. A. Yap, *Organometallics* **1998**, *17*, 5445.
- [339] M. Sone in *Metallocene-Based Polyolefins* (Hrsg.: J. Scheirs, W. Kaminsky), Wiley, New York, **2000**, S. 219–232.

- [340] C. Janiak, K. C. H. Lange, P. Marquardt, *J. Mol. Catal. A* **2002**, *180*, 43.
- [341] S. Ikeda, F. Ohhata, M. Miyoshi, R. Tanaka, T. Minami, F. Ozawa, M. Yoshifiji, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4686; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4512.
- [342] D. Neibecker, R. Réau, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 579; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 500.
- [343] D. Neibecker, R. Réau, *New J. Chem.* **1991**, *15*, 279.
- [344] W. A. Herrmann, C. W. Kohlpaintner, R. B. Manetsberger, H. Bahrmann, H. Kottmann, *J. Mol. Catal. A* **1995**, *97*, 65.
- [345] F. Robin, F. Mercier, L. Ricard, F. Mathey, M. Spagnol, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1365.
- [346] T. Faitg, J. Soulié, J.-Y. Lallemand, F. Mercier, F. Mathey, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 101.
- [347] S. R. Gilbertson, D. G. Genov, A. L. Rheingold, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 2885.
- [348] E. Niecke, W. Flick, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 586; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, *12*, 585.
- [349] E. Niecke, M. Nieger, F. Reichert, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1781; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1715.
- [350] M. Yoshifiji, I. Shima, N. Inamoto, K. Hirotsu, T. Higuchi, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4587.
- [351] C.-W. Tsang, M. Yam, D. P. Gates, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1480.

Green, M.M. / Wittcoff, H.A.  
**Organic Chemistry  
Principles and  
Industrial Practice**

Juni 2003. Ca. 280 S.,  
 ca. 200 Abb., Br.  
 Ca. € 34,90/sFr 60,-  
 ISBN 3-527-30289-1

Nylon, Golfbälle, Penicillin und Plexiglas. Jeder kennt diese Alltagsprodukte, aber welche Chemie verbirgt sich dahinter?

In diesem Lehrbuch werden industrielle Prozesse mit Prinzipien der organischen Chemie verknüpft und in kompakten Kapiteln präsentiert. Das Buch bietet eine Quelle von sonst nur schwer zugänglichen Informationen über bekannte chemische Verfahren und ihre Entwicklung, aber auch persönliche Anekdoten aus dem Erfahrungsschatz der Autoren machen es zu einem "Muss" für jeden Studenten, Dozenten oder Lehrer, für die organische Chemie nicht nur graue Theorie ist.

Mark M. Green, Harold A. Wittcoff  
**Organic Chemistry  
Principles and  
Industrial Practice** **Neu**

Wiley-VCH · Postfach 10 11 61 · D-69451 Weinheim · Tel: +49 (0) 62 01-60 64 00  
 Fax: +49 (0) 62 01-60 61 84 · e-mail: [service@wiley-vch.de](mailto:service@wiley-vch.de) · Internet: [www.wiley-vch.de](http://www.wiley-vch.de)  **WILEY-VCH**