

**Untersuchungen an Carbenanalogen Imino- und
Methylenphosphanen
- Eigenschaften und Reaktionen -**

Dissertation zur Erlangung des
naturwissenschaftlichen Doktorgrades
der Universität Bielefeld

vorgelegt

von

Dietrich Gudat
aus Düsseldorf

Bielefeld 1987

In den Jahren nach 1925 maß D. C. Miller mittels eines immer präziseren Interferometers die Geschwindigkeit, mit der sich die Erde durch den Äther bewegt. Nach Meinung der meisten Physiker gibt es aber keinerlei Hinweis für die Existenz des Äthers. Was also hatte Miller gemessen?

Immer wenn wir dem Unbekannten das Bekannte abgewinnen, sagt Francis Bacon, tun wir das basierend auf Erwartungen. Erwartungen sind immer etwas unkorrekt.

W. E. Richartz, aus:

Reiters westliche Wissenschaft

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Mai 1984 bis September 1986 an der Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld.

Meinem verehrten akademischen Lehrer, Herrn Prof. Dr. E. Niecke, bin ich für die vielfältige Unterstützung sowie seine Diskussionsbereitschaft zu aufrichtigem Dank verpflichtet.

Daneben danke ich Herrn Prof. Dr. B. Krebs, Frau M. Dartmann sowie Herrn Prof. A. H. Cowley für die Durchführung von Röntgenstrukturanalysen, Herrn Prof. Dr. P. Rademacher für die Messung zahlreicher PE-Spektren sowie Herrn Prof. Dr. W. Schoeller für die Diskussion theoretischer Aspekte sowie seine Hilfe bei der Durchführung von Modellrechnungen. Herrn Prof. Dr. V. Roeschenthaler und Herrn Prof. Dr. P. Paetzold danke ich für die Überlassung einiger Ausgangsverbindungen.

Mein Dank gilt weiter den Herrn Werner Sachs, Jörg Stütten und Volker Knufinke für die im Rahmen eines sechswöchigen Blockpraktikums erbrachten Beiträge zu dieser Arbeit.

Allen übrigen Mitgliedern des Arbeitskreises und der Fakultät für Chemie, insbesondere den Mitarbeitern der mechanischen und glastechnischen Werkstätten und dem technischen Personal des Hauses, deren Hilfe einen nicht zu vernachlässigenden Anteil an dieser Arbeit darstellt, danke ich recht herzlich.

Meinen Eltern danke ich dafür, daß sie mir diese Ausbildung ermöglichten.

Häufig verwendete Abkürzungen und Symbole

n-BuLi	n-Butyl-Lithium
Bu ⁿ	n-Butyl-
Bu ^t	tertiär-Butyl-
COD	1.5-Cyclooctadien
Cp	Cyclopentadienyl
d	Tag
EI	Elektronenstoßionisation
Et ₂ O, Ether	Diethylether
ext.	extern
FD	Felddesorption
h	Stunde
HFA	Hexafluoraceton
HOMO	highest occupied molecular orbital
I.P., I _v	vertikales Ionisationspotential
n _J	Kopplungskonstante (über n Bindungen)
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital
Me	Methyl
Me ₅ C ₅ , Cp'	1.2.3.4.5-Pentamethylcyclopentadienyl-
PES	Photoelektronenspektroskopie
Ph	Phenyl
Schmp.	Schmelzpunkt
THF	Tetrahydrofuran
Triflat	Trifluormethansulfonat
Zers.	Zersetzung
δ	chemische Verschiebung
θ	Temperatur
ε _{max}	Extinktionskoeffizient
λ _{max}	Extinktionsmaximum
ν	Wellenzahl, Valenzschwingung

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	1
2.	Das Grenzorbitalmodell der Reaktivität für Methylen- und Iminophosphane	4
2.1	Grundlagen und bisherige Erkenntnisse	4
2.1.1	Störungstheoretische Behandlung der Reaktivität und Grenzorbitalnäherung	4
2.1.2	Experimenteller Zugang	5
2.1.3	Modellvorstellungen zur Reaktivität von Imino- und Methylenphosphanen	8
2.2	Zur Reaktion von Aminoiminophosphanen mit Hexafluoraceton	9
3	Reaktionen eines carbenanalogen Iminophosphans	12
3.1	Das System $\text{Bu}^t\text{P}=\text{NBu}^t / (\text{Bu}^t\text{P}=\text{NBu}^t)_2$	12
3.1.1	Bisherige Untersuchungen zum Reaktionsverhalten	13
3.2	Reaktionen unter Insertion in Einfachbindungen	15
3.2.1	Reaktionen mit Halogenen	15
3.2.2	Reaktionen mit Alkylhalogeniden	17
3.3	Cycloadditionsreaktionen	21
3.3.1	Reaktionen mit 1,3-Butadienen	21
3.3.2	Reaktion mit Hexafluoraceton	24
3.3.3	Reaktion mit Bis-(tert. Butyl)-Iminoboran	25
3.4	Verhalten gegenüber Lewis-Säuren	28
3.4.1	Reaktionen von $\text{Bu}^t\text{P}=\text{NBu}^t$ mit Lewis-Säuren	29
3.4.2	Zum Mechanismus der λ^5 -Azadiphosphiridin - Diazadiphosphetidin - Umlagerung	32

4.	Untersuchungen zu carbenanalogem Verhalten von Methylene-	
	phosphanen	35
4.1	Einführung	35
4.1.1	Auswahl eines Modellsystems: Bis-(Tri-	
	methylsilyl)-Methylenephosphane R-	
	P-C(SiMe ₃) ₂	36
4.2	Synthesen	37
4.2.1	Struktur und dynamisches Verhalten von	
	Me ₅ C ₅ -P-C(SiMe ₃) ₂	40
4.3	Spektroskopische Untersuchungen	46
4.3.1	UV-Spektroskopie	46
4.3.2	Photoelektronenspektroskopie	51
4.3.3	Modellrechnungen	57
4.3.4	NMR-Spektroskopie	62
4.4	Studien zum Reaktionsverhalten von Bis-	
	(trimethylsilyl)-methylenephosphanen	65
5	Metallsubstituierte Methylenephosphane	75
5.1	Einführung und bisherige Kenntnisse	75
5.2	Synthese und Eigenschaften von Übergangsmetallsub-	
	stituierten Methylenephosphanen	77
5.2.1	Substitutionsreaktionen an Cl-	
	P-C(SiMe ₃) ₂	77
5.2.2	Cyclopentadienylübertragung aus Me ₅ C ₅ -	
	P-C(SiMe ₃) ₂	79
5.2.3	Eigenschaften und Struktur	83
5.3	Untersuchungen zur Reaktivität	92
5.3.1	Anlagerung von Elektrophilen am P-Atom	93
5.3.2	Reaktionen unter Spaltung der Phosphor-	
	Metall-Bindung	96
5.3.3	Bildung von Phosphavinylidenkomplexen	99

6.	Erzeugung metallsubstituierter Iminophosphate und Phospheniumionen	101
6.1	Einführung und bisherige Erkenntnisse	101
6.2	Darstellung und Eigenschaften der cyclopentadienylsubstituierten Vorläufer	103
6.2.1	Synthesen	103
6.2.2	Eigenschaften	104
6.3	Metallierungsreaktionen	107
6.3.1	Erzeugung von Metallo-Iminophosphanen	108
6.3.2	Versuche zur Erzeugung von Metallophospheniumionen	117
6.4	Zum Mechanismus der Me_5C_5^- -Übertragungsreaktionen	120
7.	Experimenteller Teil	124
7.1	Ausführung der Messungen	124
7.2	Präparative Arbeiten	127
7.2.1	Ausgangsverbindungen	127
7.2.2	Reaktionen von Bis-(<i>tert.</i> -Butyl)-Iminophosphan 1 und dessen Dimeren	129
7.2.3	Synthesen und Reaktionen von (Bis-Trimethylsilyl-Methylen)-Phosphanen	145
7.2.4	Synthese und Reaktionen von Metallomethylenphosphanen	160
7.2.5	Synthese und Metallierungsreaktionen Me_5C_5^- substituierter Iminophosphate und Phospheniumionen	175
8.	Zusammenfassung	184
9.	Literatur und Anmerkungen	193

1. Einleitung

Die Stabilisierung von (p-p)- π -Bindungen zwischen Phosphor und Elementen der IV. und V. Hauptgruppe hat in den letzten Jahren zunehmend an Bedeutung gewonnen^[1]. Eine zentrale Rolle bei diesen Untersuchungen kommt dabei den Imino- und Methylenphosphanen zu, deren erste acyclische, bei Raumtemperatur stabile Vertreter bereits 1973 von Niecke und Flick^[2] bzw. 1976 von Becker^[3] erhalten werden konnten.

Mit der Synthese solcher "nichtklassischer" Doppelbindungssysteme fanden Studien des Reaktionsverhaltens Interesse. Für Methylenphosphane oder "Phosphaalkene" wurden dabei weitgehende Analogien zur klassischen Olefinchemie aufgezeigt. Neben 1.2-Additionen an die Doppelbindung^[4] konnten Diels-Alder-Reaktionen^[5], dipolare [2+3]-Cycloadditionen^[6], Cope-Umlagerungen^[7], sowie neuerdings auch photochemisch induzierte E/Z-Isomerisierungen^[8] nachgewiesen werden. Demgegenüber ist die Ähnlichkeit zu Olefinen oder Diazenen bei Phosphor-Stickstoff-Doppelbindungssystemen weit weniger ausgeprägt. Zwar wurde auch über [2+2]-Selbstadditionen^[9] und 1.2-Additionen an die $p\pi$ -Bindung von Aminoiminophosphanen^[10] berichtet, doch verläuft die Mehrzahl der bekannten Reaktionen unter oxidativer Addition am Phosphor und Erhalt der Doppelbindung. So liefern Umsetzungen mit Halogenen und Alkylhalogeniden Iminophosphorane^[11], und bei der Addition von [Bis-(Trimethylsilyl)-Amino][(Trimethylsilyl)-Imino]-Phosphan an Hexafluoraceton wurde ein λ^5 -Oxaphosphiran erhalten^[12]. Das alkylsubstituierte 1.2-Di-(tert. Butyl)iminophosphan 1 bildet reversibel ein [2+1]-Cyclodimeres, wobei ein Molekül oxidativ an die Doppelbindung des zweiten addiert^[13], und die Bildung von Trimerisationsprodukten durch oxidative Addition eines

Iminophosphans an das [2+1]-Cyclodimere wurde für das isostere tert.-Butyl-(Trimethylsilylimino)-Phosphan nachgewiesen^[14].

Ein Ansatz zur Erklärung der unterschiedlichen Reaktivität von Phosphor-Stickstoff- und Phosphor-Kohlenstoff- π -Bindungssystemen wurde von Schoeller mit Hilfe des Grenzorbitalkonzepts^[15] entwickelt^[16]. Danach wird das Verhalten von Methylenphosphanen durch die für Olefine typischen Grenzorbitale π_{P-C} (HOMO) und π_{P-C}^* (LUMO) bestimmt, während als HOMO in Iminophosphanen ein Orbital vom Typ σ_P (lone pair) auftritt. Diese Verbindungen weisen somit dieselbe Abfolge von Grenzorbitalen auf wie Singulett-Carbene und werden als anorganische "Carben-Analoga" bezeichnet^[16]. Erhärtet wird dieses Modell durch die Ergebnisse photoelektronenspektroskopischer Untersuchungen an **1**^[17] und dem isoelektronischen Methylenphosphan $Bu^t-P-C(H)Bu^t$ ^[18], die eine mit den theoretischen Vorhersagen übereinstimmende Zuordnung der Ionisationspotentiale ergaben.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, weitere Erkenntnisse über "carbenanaloge" Eigenschaften und Reaktionsmöglichkeiten von Methylen- und Iminophosphanen zu gewinnen. In diesem Zusammenhang interessiert das Reaktionsverhalten des Iminophosphans **1**, das die erste Verbindung mit einer isolierten Phosphor-Stickstoff- π -Bindung darstellt und aufgrund seiner spektroskopischen Eigenschaften als Modellfall eines anorganischen Carbenanalogs anzusehen ist. Da über entsprechende Reaktionsweisen von Methylenphosphanen bisher nichts bekannt ist, soll weiter festgestellt werden, ob durch geeignete Substitution Systeme erzeugt werden können, die eine carbenartige Grenzorbitalsequenz (d.h. HOMO = σ_P , LUMO = π_{P-C}^*) und eine dementsprechende Reaktivität aufweisen. Darüberhinaus sollen Versuche zur Synthese und Reaktivität metallsubstituierter Phosphor-Stickstoff- und Phosphor-

Kohlenstoff- π -Bindungssysteme unternommen werden, bei denen infolge der hohen σ -Donorfähigkeit von Übergangsmetallliganden eine erhöhte Nukleophilie am Phosphor erwartet werden kann.

2. Das Grenzorbitalmodell der Reaktivität für Methylen- und Iminophosphane

2.1 Grundlagen und bisherige Erkenntnisse

2.1.1 Störungstheoretische Behandlung der Reaktivität und Grenzorbitalnäherung

Im Gegensatz zur Theorie des Übergangszustandes wird beim störungstheoretischen Ansatz zur Behandlung chemischer Reaktionen von der Hypothese ausgegangen, daß die Energieänderung am Anfang einer Reaktion den weiteren Verlauf bestimmt^[19]. Die Berechnung dieser Energiedifferenz kann mit Hilfe der Störungstheorie auf der Basis der Wellenfunktionen der ungestörten Reaktanden erfolgen und führt zu der erstmalig von Klopman und Salem^[20] aufgestellten Gleichung:

$$\Delta E = - \sum_{ab} (q_a + q_b) \beta_{ab} S_{ab} + \sum_{k < l} \frac{Q_k Q_l}{\epsilon R_{kl}} \quad \text{Gl (1)}$$

$$+ \sum_r^{\text{occ}} \sum_s^{\text{unocc}} - \sum_s^{\text{occ}} \sum_r^{\text{unocc}} \frac{2(\sum_{a,b} c_{r,a} c_{s,b} \beta_{ab})^2}{E_r - E_s}$$

- q_a, q_b - Elektronenpopulation der Atomorbitale a, b
 β, S - Resonanz- bzw. Überlappungsintegrale
 Q_k, Q_l - Gesamtladung an den Atomen k und l
 $R_{k,l}$ - Abstand der Atome k und l
 $c_{r,a}$ - Koeffizient des Atomorbitals a im Molekülorbital r
 E_r - Energie des Molekülorbitals r

Bei der vergleichenden Betrachtung der Reaktivität ähnlicher Spezies wird im Allgemeinen der erste Term auf der rechten Seite der Gleichung, der die gegenseitige Abstoßung der geschlossenen Elektronenschalen der Reaktionspartner umfaßt, als näherungsweise konstant angenommen und vernachlässigt^[15], ebenso wie die Coulomb-

kräfte, die nur bei Reaktionen geladener Teilchen von Bedeutung sind^{[15][19]}. Im dritten Term dominieren die Beiträge der Wechselwirkung der HOMO's und LUMO's der Reaktanden, so daß Gl. (1) im Rahmen der Grenzorbitalnäherung vereinfacht werden kann zu^[15]:

$$\Delta E = 2 \frac{(\sum_{a,b} c_{\text{HOMO},a} c_{\text{LUMO},b} \beta_{ab})^2}{E_{\text{HOMO},a} - E_{\text{LUMO},b}} + 2 \frac{(\sum_{a,b} c_{\text{LUMO},a} c_{\text{HOMO},b} \beta_{ab})^2}{E_{\text{HOMO},b} - E_{\text{LUMO},a}} \quad \text{Gl. (2)}$$

Für den grundsätzlichen Fall einer Reaktion zwischen einem Nukleophil und einem Elektrophil tritt die geringste Energiedifferenz zwischen dem HOMO des Nukleophils und dem LUMO des Elektrophils auf, so daß aus Gl. (1) erhalten wird^[15]:

$$\Delta E = - \frac{Q_{\text{nuc}} Q_{\text{elec}}}{\epsilon R} + \frac{2(\sum_{ab} c_{\text{nuc},a} c_{\text{elec},b} \beta_{ab})^2}{E_{\text{HOMO}_{\text{nuc}}} - E_{\text{LUMO}_{\text{elec}}}} \quad \text{Gl. (3)}$$

Auch hier kann der Coulombterm bei Reaktionen ungeladener Partner (weiche Elektrophile / Nukleophile) vernachlässigt werden^[15].

2.1.2 Experimenteller Zugang

Eine direkte Messung der Energie eines besetzten Orbitals ist nicht möglich, da diese keine observable Größe darstellt. Jedoch lassen sich für "closed shell" Moleküle SCF-Orbitalenergien mit unterschiedlichen Energiezuständen der korrespondierenden Radikalkationen korrelieren, die mit Hilfe der Photoelektronenspektroskopie (PES) experimentell bestimmt werden können^[21]. Nach Koopmans' Theorem^[22] sind dabei die gemessenen Ionisationspotentiale direkt den negativen Orbitalenergien äquivalent:

$$I_{v,i} = - E_i \quad \text{Gl.(4)}$$

Wegen der Vernachlässigung der Korrelations- und Relaxationseffekte, die einen signifikanten Anteil zur gesamten Ionisationsenergie beitragen, stellt diese Beziehung eine recht grobe Näherung dar. Für größere Moleküle sind jedoch exaktere Methoden, wie die direkte Berechnung der Energie der Radikalkationenzustände, angesichts des Rechenaufwandes oft nicht mehr durchführbar.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollen mit Hilfe der PES experimentelle Aussagen über die Lage der n- bzw. π -Orbitale von Methylen- und Iminphosphanen erhalten und damit der Typ des HOMO ermittelt werden. Dabei sind zwei wesentliche Probleme zu überwinden:

- Zuordnung der gemessenen Ionisationsbanden

Für die Untersuchung einer Reihe chemisch und strukturell ähnlicher Verbindungen kann neben der Auswertung der durch Substituenteneinflüsse bewirkten spezifischen Verschiebung einzelner Banden^[21] der Vergleich mit UV-Daten herangezogen werden. Die Basis einer solchen Korrelation ist eine von Haselbach und Schmelzer abgeleitete Beziehung zwischen der Energiedifferenz verschiedener Zustände eines Radikalkations mit korrespondierenden Zuständen des Neutramoleküls^[23]. Unter Annahme der Koopmans-Näherung lassen sich die Differenzen verschiedener I.P.'s eines Moleküls mit den entsprechenden Elektronenanregungsenergien korrelieren:

$$\begin{aligned} (\Delta E_{j \rightarrow k} - \Delta E_{i \rightarrow k}) &= (IP_j - IP_i) \\ &= J_{ik} - J_{jk} + 2(K_{jk} - K_{ik}) \end{aligned} \quad \text{Gl.(5)}$$

wobei J_{lm} und K_{lm} Coulomb- bzw. Austauschintegrale im Rahmen

des SCF-Formalismus darstellen. Der Ausdruck auf der rechten Seite von Gl. (5) kann näherungsweise als konstant angenommen werden, wenn Differenzen von Elektronenübergängen bzw. I.P.'s jeweils gleichen Typs in unterschiedlichen, isostrukturellen Molekülen A und B betrachtet werden, in denen nur periphere Substituenten variiert werden:

$$\begin{aligned} & (\Delta E_{j \rightarrow k}^A - \Delta E_{i \rightarrow k}^A) - (IP_j^A - IP_i^A) && \text{Gl. (6)} \\ & - (\Delta E_{j \rightarrow k}^B - \Delta E_{i \rightarrow k}^B) - (IP_j^B - IP_i^B) \\ & - \text{const.} \end{aligned}$$

Da sich die für die vorliegende Untersuchung in Frage kommenden $n \rightarrow \pi^*$ - bzw. $\pi \rightarrow \pi^*$ -Elektronenübergänge des Doppelbindungschromophors anhand ihrer Intensitäten sicher zuordnen lassen, ist unter Verwendung von Gl. (6) die Zuordnung der entsprechenden I.P.'s innerhalb einer Reihe verwandter Verbindungen möglich.

Abweichungen von Koopmans' Theorem

Aufgrund der Komplexität der zu untersuchenden Moleküle ist die Verwendung der Koopmans-Näherung für die Interpretation der PE-Spektren unumgänglich. Die bei diesem Näherungsverfahren zu erwartenden Abweichungen betragen bis zu 1 eV^[21]. Selbst wenn angenommen werden kann, daß sich diese "Koopmansdefekte" bei der Betrachtung von Differenzen zwischen I.P.'s teilweise kompensieren^[24], muß mit verbleibenden Fehlern in der Größenordnung von 0.5 eV gerechnet werden^[25]. Die Abweichungen sind damit in einigen Fällen größer als die Unterschiede gemessener I.P.'s von Iminophosphanen^[18]. In solchen Fällen ist eine zweifelsfreie Bestimmung des Typs des Grenzorbitals somit nicht mehr möglich, selbst wenn die Zuordnung der I.P.'s eindeutig erfolgen kann.

2.1.3 Modellvorstellungen zur Reaktivität von Imino- und Methylenphosphanen

Das prinzipiell unterschiedliche Reaktionsverhalten von Imino- und Methylenphosphanen dokumentiert sich wesentlich in der verschiedenen Regioselektivität der Dimerisationsreaktionen. Iminophosphate des Typs R-P=N-R' (R-Alkyl) reagieren in einer [2+1]-Cycloaddition zu Azadiphosphiridinen^{[13][26]}, während Aminoiminophosphate und Phosphaalkene unter [2+2]-Cycloaddition Diazadiphosphetidine^[27] bzw. Diphosphetane^[1c] liefern.

Ein Ansatz zur Erklärung der beobachteten Unterschiede wurde von Schoeller anhand des Grenzorbitalkonzepts entwickelt^[16]. Ab initio-Rechnungen an H-P-CH₂ (2a) und H-P=N-H (2b) belegen einen Wechsel des HOMO von einem π_{P-C} -Orbital in 2a zu einem σ -Orbital des Typs n_{PN}^+ im Iminophosphan^{[16][28]}. Einführung von π -Donorsubstituenten am Phosphor führt zur Anhebung des π -Orbitals, so daß im Aminoiminophosphan H₂N-P-NH 2c im Vergleich zu 2b erneut eine Orbitalkreuzung auftritt und das HOMO einem π_{NPN} -Orbital entspricht^[16]. Als LUMO resultiert in allen Fällen das π_{P-X}^* -Orbital, dessen größter Koeffizient am Phosphor auftritt. Die Grenzorbitalsequenz entspricht damit für 2a,c formal derjenigen eines Olefins (HOMO = π_{P-X} , LUMO = π_{P-X}^*). Bei 2b treten die größten Koeffizienten beider Grenzorbitale am Phosphor auf (HOMO = $n_{(P)}$, LUMO = $\pi_{(P)}^*$), so daß dieses System als isolobal zu einem Carben angesehen wird^[16].

Dimerisationsreaktionen sollten im Rahmen des Modells im Fall von 2b als [2+1]-, für 2a,c als [2+2]-Cycloaddition ablaufen. Für die formal symmetrieverbotene [2+2]-Reaktion wird dabei ein (erlaubter) zweistufiger Mechanismus postuliert^[16]. Die "Carbenanalogie" von 2b dokumentiert sich darüber hinaus in der

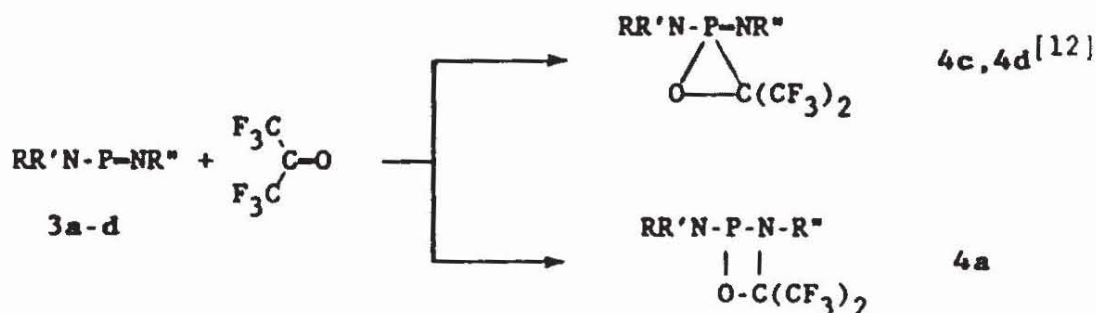
Stabilisierung eines hypothetischen [2+1]-Cycloadditionsproduktes an Ethylen im Vergleich zur analogen Reaktion von Methylenphosphan^[29]. Die Untersuchung weiterer Substituenteneinflüsse ergibt eine signifikante Stabilisierung des π -Orbitals durch die π -Akzeptorfunktion von Silylliganden (SiR_3)^[18]. In Aminoiminophosphanen kann der summierte Einfluß mehrerer Silylsubstituenten den π -Donoreffekt der Aminogruppe kompensieren, so daß Verbindungen vom Typ $(\text{R}_3\text{Si})_2\text{N-P-N}(\text{SiR}_3)$ im Gegensatz zu H- oder Alkylsubstituierten Vertretern eine carbenartige Orbitalsequenz aufweisen.

2.2 Zur Reaktion von Aminoiminophosphanen mit Hexafluoraceton

Im Rahmen des erläuterten Grenzorbitalkonzepts sollte der mit zunehmender Silylsubstitution erfolgende Wechsel des HOMO's von Aminoiminophosphanen eine entsprechende Änderung der Reaktivität bzw. Regioselektivität gegenüber elektrophilen Reaktionspartnern nach sich ziehen^[30]. Die Addition von 3d an Hexafluoraceton, die unter Bildung des λ^5 -Oxaphosphirans 4d verläuft^[12] (Schema 2-1), kann in diesem Sinn als [2+1]-Cycloaddition eines nukleophilen Carbenanaloges an eine elektronenarme Doppelbindung interpretiert werden. Zur Überprüfung der Grenzorbitalhypothese wurde die Umsetzung der zunehmend alkylsubstituierten Verbindungen 3a-c mit Hexafluoraceton untersucht.

Reaktionsbedingungen sowie Produktverteilung der durchgeführten Umsetzungen sind aus Schema (2-1) ersichtlich. Für das monoalkylierte 3c ließ sich nach längerer Reaktionsdauer ³¹P-NMR-spektroskopisch in geringer Menge ein neues Produkt 4c nachweisen, dessen ³¹P-NMR-Verschiebung ($\delta^{31}\text{P} = -60.5$) in den für Oxaphosphirane charakteristischen Bereich fällt. Versuche, durch Temperaturerhöhung vollständigen Umsatz zu erreichen, führten zu

Schema (2-1): Reaktion der Aminoiminophosphane 3a-d mit Hexafluoraceton



	R	R'	R''	Reaktions- bedingungen	HOMO	[2+2]- Addition	[2+1]- Addition
3a	Pr ⁱ	Pr ⁱ	Bu ^t	2h 40°	π	•	-
3b	Me ₃ Si	Bu ^t	Bu ^t	14d 60°	π	-	-
3c	Me ₃ Si	Me ₃ Si	Bu ^t	7d 40°	n	-	•
3d	Me ₃ Si	Me ₃ Si	Me ₃ Si	2d 20° (Lit. [12])	n	-	•

weitgehender thermischer Zersetzung. Ebenso wenig gelang die Isolierung von 4c aus Reaktionslösungen bei unvollständigem Umsatz. Bei der Dialkylverbindung 3b wurde auch bei längerer Reaktionsdauer und erhöhter Temperatur keine Umsetzung beobachtet. Dagegen reagierte 3a innerhalb von 2 h bei 40°C vollständig ab. Neben dem Cyclodimeren von 3a (ca 25%) entsteht ausschließlich das Aza-Oxa-Phosphetidin 4a über eine [2+2]-Cycloaddition von 3a an Hexafluoraceton. 4a wurde nach destillativer Aufarbeitung als farblose Flüssigkeit rein isoliert und spektroskopisch sowie durch Elementaranalyse charakterisiert. Die Tieffeldverschiebung des

^{31}P -NMR-Signals (δ -181.7) sowie der hohe Betrag der Kopplungskonstanten mit den ^{19}F -Kernen einer CF_3 -Gruppe ($J_{\text{PF}} = 20.9 \text{ Hz}$) sind charakteristisch für eine Phosphor^{III}-Verbindung und schließen eine Reaktion von 3a unter oxidativer Addition zweifelsfrei aus.

Als Ergebnis der Untersuchungen kann folgender Befund festgehalten werden:

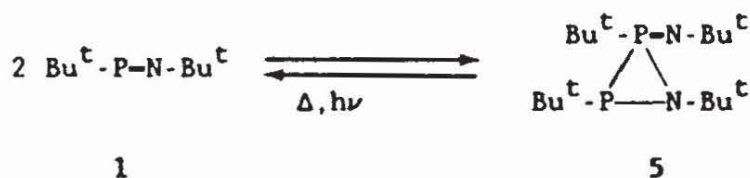
- Die im Rahmen der Modellvorstellungen postulierte Änderung der Regioselektivität der betrachteten Cycloaddition in Abhängigkeit vom Typ des HOMO des beteiligten Aminoiminophosphans 3a-d wird in der Tat beobachtet.
- Die Reaktivität nimmt in Richtung auf den Umkehrpunkt der Selektivität hin ab.
- Das beobachtete Reaktionsverhalten stellt eine experimentelle Bestätigung für eine über die Interpretation des Selbstadditionsverhaltens hinausgehende Gültigkeit des Grenzorbitalmodells dar.

3. Reaktionen eines carbenanalogen Iminophosphans

3.1 Das System $\text{Bu}^t\text{P}=\text{NBu}^t / (\text{Bu}^t\text{P}=\text{NBu}^t)_2$

Mit dem Bis-(*tert.* Butyl)-Iminophosphan **1**^[13] gelang erstmals die Darstellung einer Verbindung, in der eine Phosphor-Stickstoff-Doppelbindung ausschließlich durch kinetische Effekte stabilisiert wird. Die von der Theorie postulierte elektronische Struktur des isolierten π -Systems konnte mit Hilfe von PE-^[17] und UV-spektroskopischen Untersuchungen^[18] bestätigt werden. Angesichts des großen Abstands zwischen n- und π -Orbital^[17] kann **1** als ideales Modell eines Moleküls mit carbenaloger Struktur angesehen werden, in dem der Einfluß des π_{PN} -Orbitals auf die chemischen Eigenschaften von vernachlässigbarer Bedeutung ist. Das Verhalten von **1** sollte demnach durch Reaktionstypen geprägt werden, die wie Insertionen in reaktive Einfachbindungen oder oxidative Addition an ungesättigte Systeme auch die Reaktivität klassischer organischer Carbene bestimmen.

Eine wichtige Rolle im Hinblick auf die Durchführung von Umsetzungen mit **1** spielt die beobachtete Cyclodimerisierung^[13]. Während monomeres **1** bei tiefer Temperatur sowie in der Gasphase kinetisch stabil ist, erfolgt unter Normalbedingungen spontan die Bildung des Azadiphosphiridins **5**.



Im Gegensatz zu Aminoiminophosphanen^{[9][27]} tritt jedoch bei

Erwärmen über 50°C eine Cycloreversion ein, wobei 1 durch Abpumpen im Vakuum in über 90% Ausbeute zurückerhalten werden kann^[13].

Um die Möglichkeit der Verwendung von 5 als Lagerform für das bei Raumtemperatur instabile Monomere auszuloten, wurden die Bedingungen für die Spaltungsreaktion eingehender untersucht. 1 kann bereits durch Erwärmen 5-10%iger Lösungen des Dimeren in inerten Solventien (Toluol, THF) auf über 50°C erzeugt und ³¹P-NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Weitgehende Spaltung erfolgt bei mehrstündigem Erwärmen der Lösungen auf 70-80°C. Die Bildung von 1 ist dabei an einer Farbvertiefung zu erkennen. Erzeugung des Monomeren bei tiefen Temperaturen ist bei Einstrahlung in die im UV-Spektrum von 5 auftretende Bande ($\lambda_{\max} = 303 \text{ nm}$)^[18] möglich; so erzeugte Lösungen ergeben einen ³¹P-NMR-spektroskopisch bestimmten Gehalt an 1 von maximal 70-80% neben einem Rest des Dimeren. Das Auftreten von Zersetzungs- oder Folgereaktionen konnte auch bei längerer Bestrahlungsdauer nicht nachgewiesen werden. Vollständige Spaltung von 5 in Lösung durch Erwärmen oder Bestrahlung gelingt, wenn gebildetes 1 durch ein geeignetes Abfangreagenz entfernt wird. Damit ist prinzipiell die Möglichkeit gegeben, das Azadiphosphiridin 5 bei geeigneter Reaktionsführung als direktes Äquivalent für 1 zu verwenden.

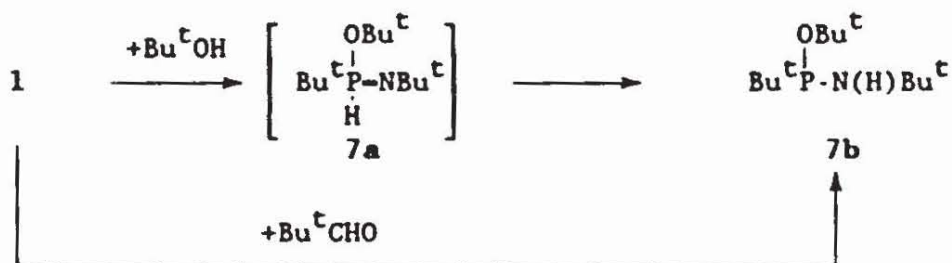
3.1.1 Bisherige Untersuchungen zum Reaktionsverhalten

Die Kenntnisse über chemische Eigenschaften von 1 beschränken sich neben der Beobachtung der Cyclodimerisation auf wenige Einzelbeispiele.

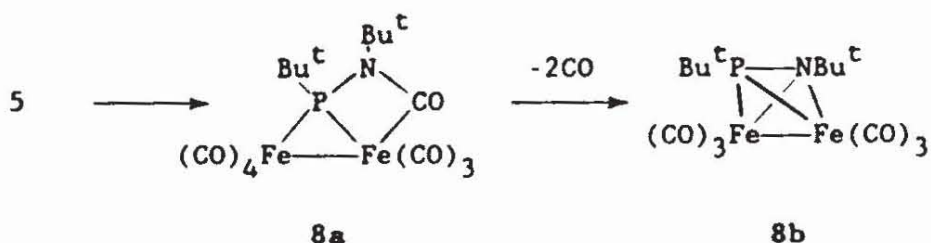
So wird über die Umsetzung mit CCl₄ berichtet, die unter oxidativer Addition das Iminophosphoran 6 liefert^[31].



Reaktion mit tert. Butanol oder Pivalaldehyd führt in beiden Fällen zum Aminophosphan 7b. Während bei der Alkoholyse die primäre Bildung eines 1.1-Additionsproduktes 7a und anschließende Tautomerisierung zu 7b diskutiert wird, bleibt der Mechanismus der Reaktion mit Pivalaldehyd ungeklärt^[31].



Die Reaktion von 5 mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, die über die isolierbare Zwischenstufe 8a zum Tetrahedranderivat 8b führt^[32], ist insofern bemerkenswert, als die Cycloreversion des Dimeren in Gegenwart des Metallcarbonyls bereits bei Raumtemperatur stattfindet.

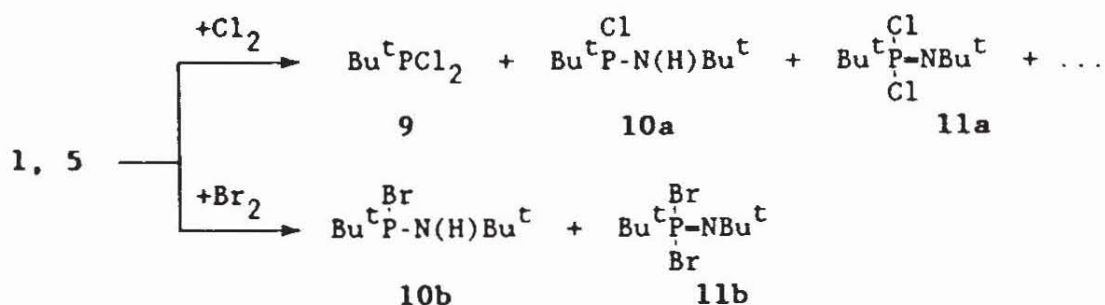


3.2 Reaktionen unter Insertion in Einfachbindungen

Die Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-P-NSiMe}_3$ 3d mit Halogenen und Alkylhalogeniden liefert unter oxidativer Addition Iminophosphorane^[11]. Wie auch bei der Oxidation von 1 mit CCl_4 ^[31] kann der Reaktionsmechanismus als Insertion eines Carbenanalog in eine Einfachbindung interpretiert werden. Im folgenden sollen weitere Reaktionen von 1 mit Alkylhalogeniden, Polyhalogenalkanen sowie Halogenen untersucht werden

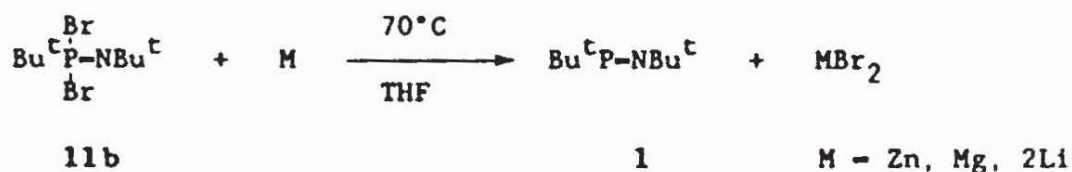
3.2.1 Reaktionen mit Halogenen

Umsetzung von 1 oder 5 bei 0° bzw. -30°C in Heptan oder Dichlormethan mit einer äquimolaren Menge Chlor führt zu einem komplexen Produktgemisch. Im ³¹P-NMR-Spektrum kann neben nicht identifizierten Produkten *tert.*Butyldichlorphosphan 9 sowie das Aminochlorphosphan 10a nachgewiesen werden. Die Entstehung des erwarteten Dichlorphosphorans 11a kann anhand des Auftretens eines Signals bei $\delta = -16.5$ (vergl. 6 : $\delta^{31}\text{P} = -12.6$) wahrscheinlich gemacht werden. Auf eine Aufarbeitung der Reaktionsmischung wurde angesichts des unkontrollierten Verlaufs der Umsetzung verzichtet.

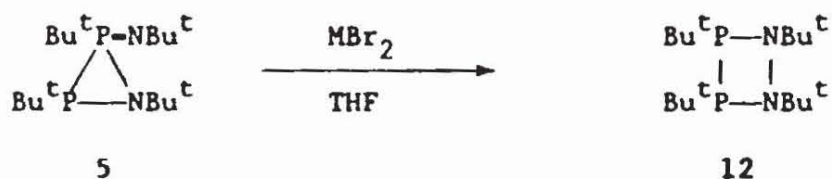


Demgegenüber liefert die Bromierung von 1 oder 5 neben geringen Mengen des Aminobromphosphans 10b ausschließlich das erwartete Dibromphosphoran 11b, das nach Destillation als farblose, extrem hydrolyseempfindliche Flüssigkeit rein erhalten werden kann. Die Bildung der Nebenprodukte 9 und 10a,b, die formal aus einer Reaktion von 1 mit einem bzw. zwei Molekülen HX resultieren, impliziert eine H-Abstraktion aus dem Lösungsmittel und ist vereinbar mit einem radikalischen Reaktionsmechanismus.

In Umkehrung der Bildungsreaktion gelingt die Enthalogenie- rung von 11b durch Umsetzung mit Reduktionsmitteln (Zn, Mg, Li) in THF, so daß 11b als weitere Vorstufe für monomeres 1 geeignet erscheint.



Bei ^{31}P -NMR-spektroskopischer Reaktionskontrolle wird gegen Ende der Umsetzung das Auftreten des Dimeren 5 beobachtet, das unter den Reaktionsbedingungen überraschenderweise nicht stabil ist.

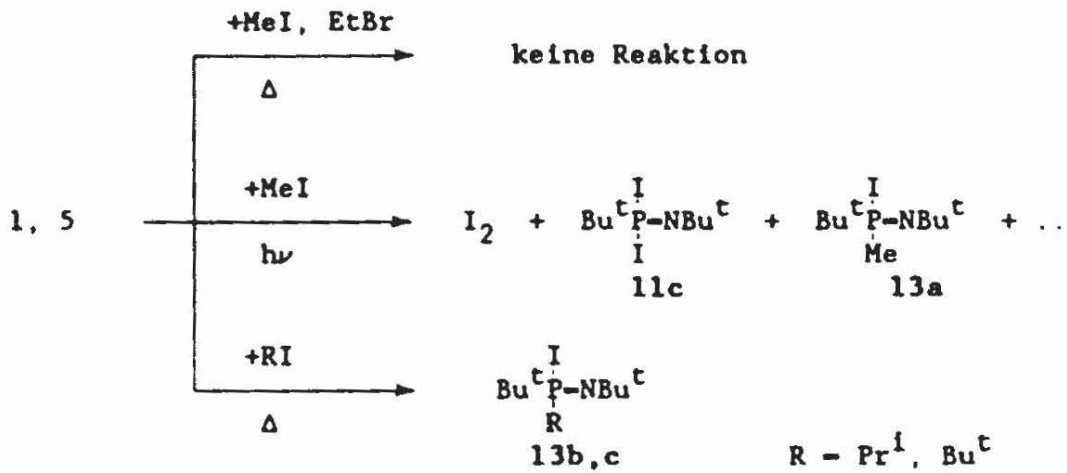


Vielmehr erfolgt beim Altern der Reaktionslösungen bei Raumtemperatur innerhalb einiger Tage die vollständige Umwandlung von 5

in das isomere Tetrakis-tert. Butyl-1.3.2.4-Diazadiphosphetidin 12, das erstmalig bei der pyrolytischen Zersetzung des BF_3 -Adduktes von 5 beobachtet wurde^[33]. Die Rolle von Lewis-Säuren als Katalysator bei der Umwandlung $5 \rightarrow 12$ soll im Rahmen dieser Arbeit an anderer Stelle genauer untersucht werden (s. Kap. 3.4.2).

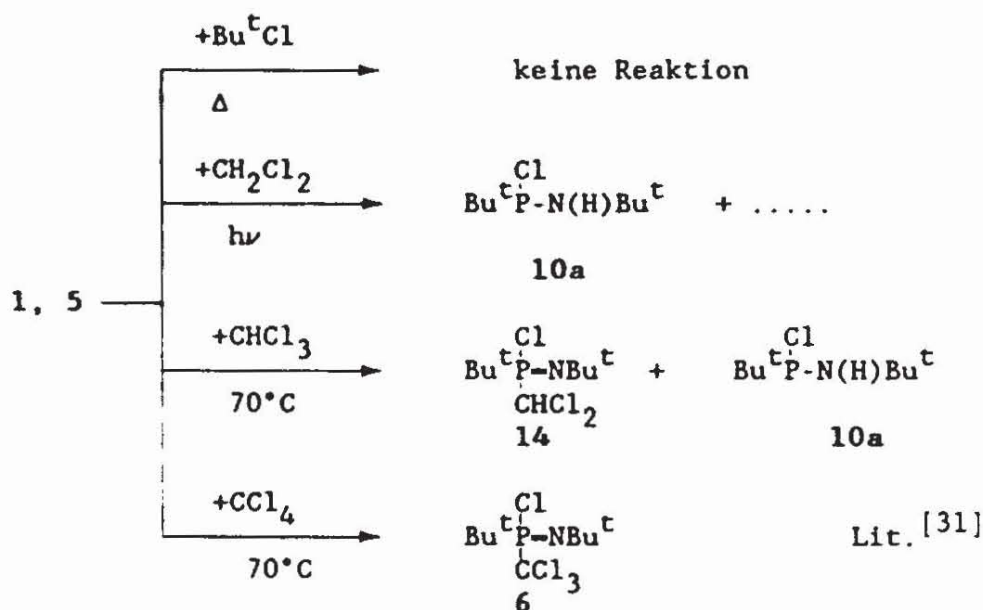
3.2.2 Reaktionen mit Alkylhalogeniden

Bei mehrstündigem Erhitzen des Dimeren 5 in einem Überschuß Methyljodid oder Ethylbromid auf die Siedetemperatur des Halogenalkans sowie bei Bestrahlung von 5 in Ethylbromid durch ein Filter aus Pyrexglas ($\lambda > 300 \text{ nm}$) erfolgt außer der Cycloreversion keine weitere Reaktion. Photolyse von 5 in Methyljodid bei 0°C führt zu einer unkontrollierten Umsetzung, bei der neben der Bildung von Iod, das durch die charakteristische Violettfärbung erkannt wird, hauptsächlich die Entstehung von unloslichen Polymeren beobachtet wird. Im ^{31}P -NMR-Spektrum des in CH_2Cl_2 löslichen Anteils treten neben anderen Signalen zwei Resonanzen mit einer Verschiebung von $\delta^{31}\text{P} = 23.6$ bzw. -73.8 auf, die versuchsweise einem Iodmethylphosphoran 13a bzw. Diiodphosphoran 11c zugeordnet werden.



Die quantitative Bildung der Alkyliodphosphorane 13b ($\delta^{31}\text{P} = 22.4$) und 13c ($\delta^{31}\text{P} = 23.1$) wird bei Erhitzen von 5 in einem Überschuß tert. Butyliodid bzw. iso-Propyliodid auf 80-100°C beobachtet. 13c wurde nach destillativer Aufarbeitung in Form eines schwachgelben, knapp über Raumtemperatur schmelzenden Feststoffs isoliert und durch Elementaranalyse sowie spektroskopisch charakterisiert.

In der Reihe der Polychloralkane $\text{Cl}_n\text{CR}_{4-n}$, $n=1-4$ wird mit steigendem Chlorierungsgrad eine Erhöhung der Reaktivität gegenüber 1 beobachtet. Während eine Umsetzung zwischen 1 und tert. Butylchlorid oder Dichlormethan thermisch nicht erzwungen werden kann, resultiert bei der Photolyse von 5 in CH_2Cl_2 bei 30-40°C mit kurzwelliger UV-Strahlung ($\lambda > 250 \text{ nm}$) ein komplexes Produktgemisch. Neben dem Chlorphosphan 10a (ca. 20%) können spektroskopisch eine Reihe nicht identifizierter Mono- und Oligophosphate nachgewiesen werden. Eine Auftrennung des Reaktionsgemisches erwies sich als nicht möglich.

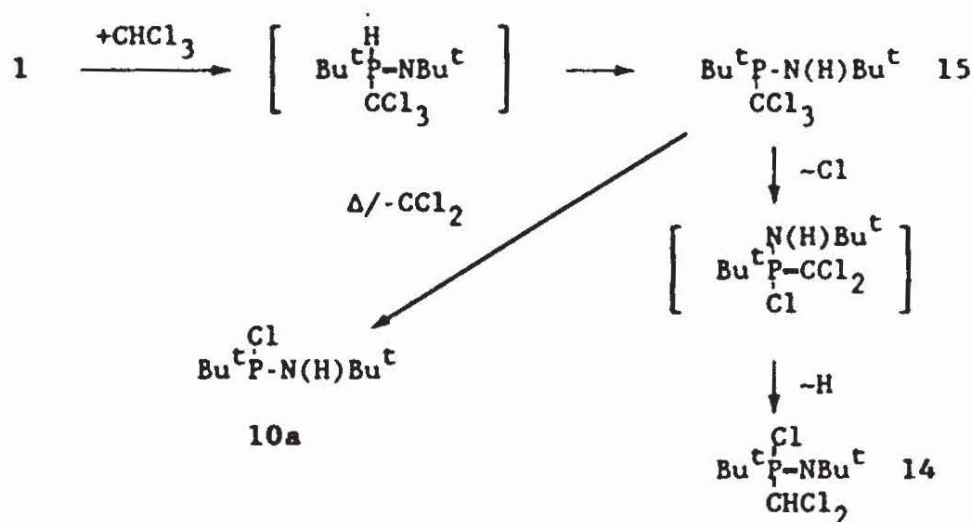


Die Umsetzung von 5 mit Chloroform bei 70°C verläuft quantitativ innerhalb von 2 h. Neben einem geringen Anteil 10a wird das Chlorphosphoran 14 gebildet, das nach fraktionierter Destillation rein isoliert werden kann. Reaktion von 5 mit CCl₄ bei 70°C liefert ausschließlich das bekannte Chlor-(trichlormethyl)-phosphoran 6.

Wie bei den analogen Reaktionen des Aminoiminophosphans 3d^[11] kann auch bei Umsetzungen von 1 mit Alkylhalogeniden ein radikalischer Reaktionsmechanismus postuliert werden. Als Initialschritt sollte dabei die homolytische Spaltung der Kohlenstoff-Halogen-Bindung erfolgen, für die im Fall von C-Cl- und C-Br-Bindungen Photolyse mit kurzweiliger UV-Strahlung notwendig ist, während die labilere C-I-Bindung bereits thermisch gespalten wird. Die gebildeten Radikale werden durch 1 unter Bildung der Halogenphosphorane 6, 11 und 13 abgefangen. Das Auftreten der Nebenprodukte 10a,b kann als Folge einer H-Abstraktion aus dem Lösungs-

mittel durch energiereiche radikalische Zwischenprodukte erklärt werden.

Ein abweichender Weg konnte für die photochemische Reaktion von 1 mit CHCl_3 nachgewiesen werden (Schema 3-1). Hier entsteht oberhalb von -10°C als Primärprodukt das Amino-Trichlormethyl-Phosphan 15, das in einem anschließenden Schritt unter Bildung des Isomeren 14 umlagert. Während die Reaktion bei Raumtemperatur spezifisch ist, führt Temperaturerhöhung zur Bildung des Chlorphosphans 10a als Nebenprodukt.



Schema (3-1): Reaktion von 1 mit CHCl_3

Die Isolierung von 15 erwies sich angesichts der Thermolabilität als nicht möglich; die Identifizierung gelang jedoch durch spektroskopische Charakterisierung in der Reaktionslösung. Neben den ^{13}C -NMR-Signalen der tert.-Butyl-Substituenten ist insbesondere die beobachtete chemische Verschiebung im ^{31}P -NMR-Spektrum ($\delta = 80.3$) für eine P^{III} -Verbindung charakteristisch. Als Reaktionsmechanismus kann als erster Schritt die Insertion von 1 in die

aktivierte C-H-Bindung angenommen werden. Das entstandene Imino-phosphoran tautomerisiert unter Entstehung von 15. Die Bildung von 14 resultiert aus einer 1.2(C→P)-Halogenverschiebung^[34], gefolgt von einer [1.3]-sigmatropen H-Wanderung. 10a entsteht formal unter Eliminierung von Dichlorcarben aus 15; jedoch blieben Versuche, entsprechende Abfangprodukte von CCl₂ nachzuweisen, ohne Erfolg.

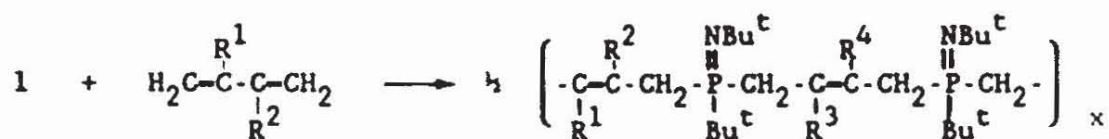
3.3 Cycloadditionsreaktionen

Olefine und organische Carbene zeigen ein unterschiedliches Reaktionsverhalten gegenüber Mehrfachbindungssystemen: während für Olefine [n+2]-Cycloadditionsreaktionen typisch sind, gehen Carbene oxidative [n+1]-Additionen ein. Eine entsprechende Differenzierung wurde auch für Phosphor- π -Bindungssysteme beobachtet. Beispiele sind [4+2]-Cycloadditionen (Diels-Alder-Reaktion) von Methylphosphanen^[5] im Gegensatz zur oxidativen [1+2]-Addition des Aminoiminophosphans 3d an Hexafluoraceton^[12]. Die Regioselektivität, die in Reaktionen von 1 mit Mehrfachbindungssystemen zutage tritt, kann somit als "experimentum crucis" für die Unterscheidung zwischen carben- und olefinanalogem Verhalten angesehen werden. In diesem Zusammenhang wird die Reaktivität von 1 gegenüber 1.3-Butadienderivaten, Hexafluoraceton und Bis-(tert. Butyl)-Iminoboran^[35] untersucht.

3.3.1 Reaktionen mit 1.3-Butadienen

Umsetzung von 1 mit 1.3-Dimethylbutadien verläuft bei Raumtemperatur innerhalb weniger Minuten quantitativ, wobei eine deutliche Zunahme der Viskosität der Reaktionslösung beobachtet wird. Nach Abziehen der im Hochvakuum bis 70°C flüchtigen Bestandteile wird ein farbloses Produkt glasartiger Konsistenz

erhalten. Elementaranalyse sowie spektroskopische Untersuchungen ergeben, daß ein Oligomeres bzw. Polymeres aus 1 und Dimethylbutadien im Verhältnis 1:1 vorliegt, das durch Reste monomerer Verbindungen (hauptsächlich überschüssiges Dimethylbutadien) verunreinigt ist. Die alternierende Abfolge der monomeren Einheiten $[AB]_n$ geht aus dem Auftreten charakteristischer Zerfallsreihen im Massenspektrum hervor. Das Fragment mit der höchsten Masse entspricht einem Ion der Zusammensetzung $(A_3B_4-H)^+$ ($A = 1$, $B = C_6H_{10}$) und belegt einen "Polymerisationsgrad" $x \geq 4$. In den ^{13}C - (1H)- und 1H -NMR-Spektren wird eine starke Verbreiterung der Resonanzsignale beobachtet, die mit der eingeschränkten Beweglichkeit polymerer Moleküle im Einklang ist. Die chemische Verschiebung des ^{31}P -Signals sowie das Auftreten nur eines Resonanzsignals im für olefinische C-Atome charakteristischen Bereich im ^{13}C -Spektrum legen eine Formulierung des Produktes als oligomeres Iminophosphoran 16 nahe.



	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	$\delta^{31}P$ [ppm]
16	Me	Me	Me	Me	-4.2
17a	H	Me	Me	H	-4.5
17b	H	Me	H	Me	-0.5
17c	Me	H	H	Me	2.2

Entsprechend der Umsetzung mit Dimethylbutadien verläuft die Reaktion von 1 mit Isopren. Das ^{31}P -Spektrum zeigt in diesem Fall drei Signale im Verhältnis 1 : 3.2 : 1.2 als Folge der verschiedenen möglichen chemischen Umgebungen des ^{31}P -Kerns im Oligomer 17.

Mit Diacetyl, das formal als ein 1.4-Dioxabutadien angesehen werden kann, erfolgt quantitativ die Bildung des Alkoxyaminophosphans 18 durch Addition von 1 an die Enolform des Diketons.

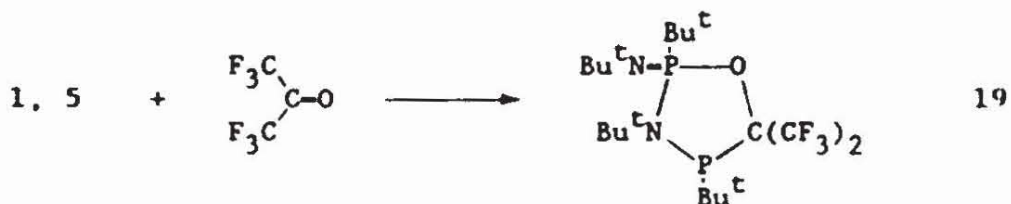


Eine Reaktion von 1 mit nichtenolisierbaren 1.2-Diketonen sowie 1.2-Diiminen (1.4-Diazabutadienen) wurde nicht beobachtet.

Für die Bildung der Polymeren 16,17 können zwei mögliche Wege diskutiert werden. Neben einer idealen Copolymerisation ist die Bildung eines [1+2]-Cycloadditionsproduktes von 1 an das Butadien denkbar, das anschließend unter Ringöffnung zu den beobachteten Produkten polymerisiert. Eine solche Reaktionsfolge konnte bei der Abfangreaktion von aus Alkyldichlorphosphanen und aktiviertem Magnesium erzeugten Phosphinidenen mit Butadien nachgewiesen werden^[36]. Die entstehenden 2-Vinylphosphirane können thermisch zu den stabileren 3-Phospholenen und nicht identifizierten Nebenprodukten isomerisiert werden^[37]. Die Existenz entsprechender λ^5 -Phosphorverbindungen als kurzlebige Intermediate erscheint so auch in diesem Fall möglich, obgleich der spektroskopische Nachweis nicht gelang.

3.3.2 Reaktion mit Hexafluoraceton

Im Unterschied zum carbenanalogen Aminoiminophosphan 3d liefert die Umsetzung von 1 mit überschüssigem Hexafluoraceton (HFA) als Hauptprodukt eine Verbindung, deren ^{31}P -(^1H)-NMR-Spektrum vom AMX_3 -Typ die Anwesenheit zweier unterschiedlicher Phosphoratome anzeigt. Dieselbe Verbindung entsteht spontan als einziges Produkt bei Reaktion von 5 mit HFA und kann nach Entfernung aller flüchtigen Bestandteile in Form eines farblosen Feststoffs isoliert werden. Eine Elementaranalyse bestätigt die Bildung eines 1:1-Additionsproduktes aus 5 und HFA, das mit Hilfe spektroskopischer Methoden als das Aza-Oxa- $\lambda^3\lambda^5$ -Diphospholidin 19 identifiziert werden kann.

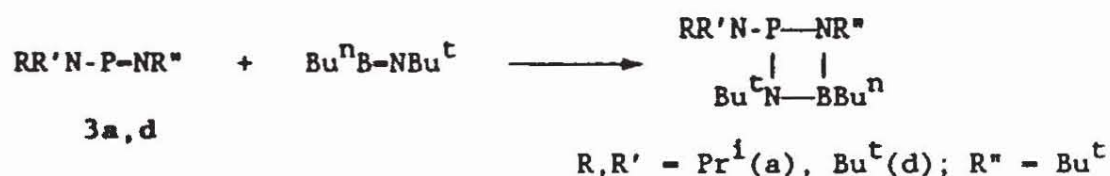


Die zusätzlichen Resonanzen, die neben den Signalen von 19 in den ^{31}P -NMR-Spektren der Reaktionslösungen von 1 mit HFA auftreten, können auch in gealterten Lösungen von reinem 19 beobachtet werden, so daß die Herkunft dieser Produkte durch Zersetzungsprozesse erklärt werden kann. Aufgrund der erhöhten Reaktionsgeschwindigkeit, die bei Einsatz des Dimeren 5 anstelle von 1 resultiert, ist für die Entstehung von 19 eine Insertion von HFA in die P-P-Bindung des Azadiphosphiridins anzunehmen. Für die Bildung von Produkten aus einer Umsetzung von 1 mit Hexafluoraceton sind somit keine Anhaltspunkte vorhanden. Offensichtlich verläuft eine entsprechende Reaktion deutlich langsamer als die

Cyclodimerisation und die Addition des Dimeren an HFA.

3.3.3 Reaktion mit Bis-(tert. Butyl)-Iminoboran

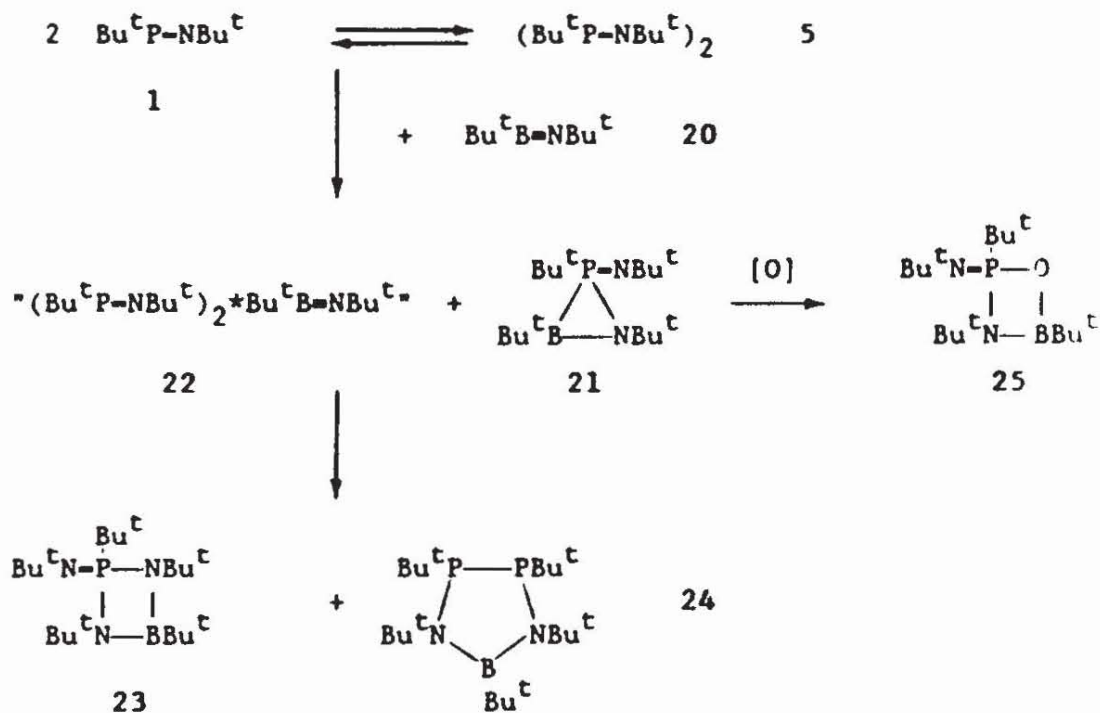
Iminoborane, wie das Bis-(tert. Butyl)-Iminoboran 20, das den stabilsten bisher bekannten Vertreter dieser Verbindungsklasse darstellt, können von ihren Eigenschaften her als "anorganische Acetylene" bezeichnet werden^[35]. Reaktionen solcher Verbindungen mit Phosphor- π -Bindungssystemen wurden bisher am Beispiel der Umsetzung der Aminoiminophosphane 3a,d mit n-Butyl-(tert. Butyl-imino)-Boran untersucht; dabei wurde unabhängig vom Typ des HOMO des Aminoiminophosphans die Bildung eines 1.3-Diaza-4-Bora-Phosphetidins beobachtet^[38].



Im Rahmen des Grenzorbitalkonzepts spricht die Regioselektivität der Reaktion von 3d für die Dominanz der Wechselwirkung $\text{LUMO}_{\text{NPN}}/\text{HOMO}_{\text{BN}}$ und damit für eine Umkehr des Elektronenbedarfs im Vergleich zur Addition an Hexafluoraceton; gegen diese Annahme steht allerdings der recht hohe Wert des 1. I.P.'s von 20, der zu 9.35 eV bestimmt wurde^[35]. Aufschluß über den Elektronenbedarf dieser Additionsreaktion sollte die Umsetzung von 20 mit dem Iminophosphan 1 erbringen, da "olefinanalogenes" Verhalten dieser Verbindung unwahrscheinlich erscheint und die Regioselektivität der Addition eindeutige Rückschlüsse über die Art der HOMO/LUMO-Wechselwirkung zulassen sollte.

Die ³¹P-NMR-spektroskopische Kontrolle dieser Reaktion, die erst bei erhöhter Temperatur (50-70°C) einsetzt, belegt einen komplexen Verlauf, wobei neben dem Edukt 1 sowie intermediär gebildetem 5 die Signale von insgesamt vier weiteren Produkten beobachtet werden. Als Hauptkomponenten können die beiden neuartigen Heterocyclen 23 und 24 identifiziert werden (Schema 3-2). Das λ⁵-1.3.2.4-Diazaboraphosphetidin 23 wurde nach Abziehen der flüchtigen Bestandteile durch Sublimation des Rückstands analysenrein erhalten. Durch Kristallisation aus der Reaktionslösung bei -80°C konnte ein Gemisch aus 23 und 24 isoliert werden, anhand dessen die spektroskopische Charakterisierung von 24 gelang. Reines Produkt war weder durch fraktionierende Rekrystallisation noch durch Sublimation des Gemisches erhältlich^[39].

Schema (3-2): Reaktion von Bu^tP-NBu^t (1) mit Bu^tB-NBu^t (20)



Eine Isolierung und sichere Identifikation der beiden anderen Produkte, die offensichtlich Zwischenstufen in der Gesamtreaktion darstellen und gegen Ende der Umsetzung weitgehend verschwinden, gelang nicht. Die charakteristische Hochfeldverschiebung des einen Signals ($\delta^{31}\text{P} = -77$) läßt jedoch die Zuordnung zu einem λ^5 -Boraazaphosphiridin^[40] 21 als sinnvoll erscheinen. Für das Vorliegen dieser Verbindung spricht darüberhinaus die Bildung des λ^5 -Azaoxaboraphosphetidins 25 als stabiles, isolierbares Nebenprodukt bei Zutritt von Luftsauerstoff während der Reaktion. Die Natur von 22 bleibt ungeklärt; aufgrund der im ^{31}P -NMR-Spektrum beobachteten Aufspaltung (AX-Spektrum, $\delta_{\text{A}} = -63.7$, $\delta_{\text{X}} = 30.6$, $J_{\text{AX}} = 114$ Hz) kann ein Reaktionsprodukt des Dimeren 5 mit 20 als wahrscheinlich angenommen werden. Anzeichen für die Bildung eines 1.3.2.4-Diazaboraphosphetidins werden in diesem Fall nicht beobachtet.

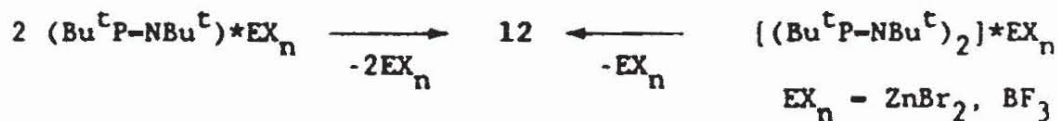
Die Gesamtreaktion von 1 mit dem Iminoboran 20 stellt, im Gegensatz zu entsprechenden Umsetzungen von Aminoiminophosphanen^[38], keine einfache Cycloaddition dar, vielmehr ist für die Entstehung der Heterocyclen 23 und 24 die Übertragung eines Iminfragments im Reaktionsverlauf notwendig. Als plausibler Bildungsweg für 23 sowie das Oxidationsprodukt 25 erscheint die Übertragung einer Imingruppe bzw. eines Sauerstoffatoms auf das Azaboraphosphiridin 21, wobei eine Insertion in die B-P-Bindung unter Ringaufweitung erfolgt. 21 entsteht dabei in einer vorausgehenden [2+1]-Cycloaddition aus 1 und dem Iminoboran 20. Neben dem Auftreten eines ^{31}P -NMR-Signals, das dem Dreiring 21 zugeordnet werden kann, spricht die Beobachtung analoger Insertionsreaktionen an einem λ^3 -Azaboraphosphiridin^[40] für einen solchen Mechanismus. Darüberhinaus ist die Bildung eines Diazaboraphosphetidins als alternative Vorstufe von 23 angesichts der spektroskopischen Befunde unwahrscheinlich. Die Frage, welches der am

Reaktionsverlauf beteiligten Produkte als Quelle des tert.-Butyliminofragments auftritt, konnte bislang ebenso wie der Bildungsweg von 24 nicht zufriedenstellend geklärt werden.

3.4 Verhalten gegenüber Lewis-Säuren

Die Reaktivität von 1 und dessen Dimeren gegenüber Lewis-Säuren ist aus zwei Gründen von besonderem Interesse:

- Das HOMO von 1 ist aufgrund der Ergebnisse quantenmechanischer Rechnungen^{[16][17][41]} eine Linearkombination von Phosphor- und Stickstoff-n-Orbitalen. Bei der Adduktbildung mit Lewis-Säuren kann somit in Abhängigkeit vom Typ des Reaktionspartners (harte/weiche Lewissäure) eine unterschiedliche Regioselektivität (N- oder P-Koordination) erwartet werden.
- Die Bildung des Tetrakis-tert.-Butyl-1.3.2.4-Diazadiphosphetids 12, die bei der Pyrolyse des BF₃-Adduktes von 5^[33] wie auch bei der Reduktion des Dibromphosphorans 11b beobachtet wurde, kann außer durch eine säurekatalysierte Isomerisierung von 5 alternativ durch eine [2+2]-Cycloaddition eines Lewissäureaddukts von 1 erklärt werden.

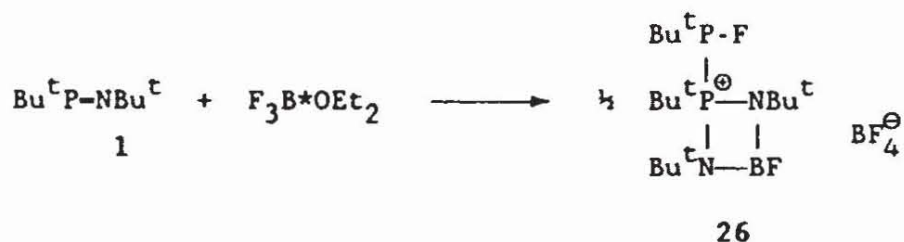


Die Änderung der Regioselektivität der Dimerisation könnte dabei durch eine "Blockierung" des HOMO's von 1 durch die Koordination der Lewissäure resultieren. Eine Aufklärung dieser Reaktion ist im Hinblick auf eine mögliche "Umpolung" der Reaktivität von 1 von Interesse.

3.4.1 Reaktionen von $\text{Bu}^t\text{P}=\text{NBu}^t$ mit Lewis-Säuren

Das Verhalten von 1 gegenüber harten bzw. weichen Lewis-Säuren wurde anhand der Umsetzungen mit Bortrifluorid-Etherat sowie Nickeltetracarbonyl untersucht.

Umsetzung von 1 mit Bortrifluorid-Etherat bei -80°C ergibt neben dem in geringer Menge nachweisbaren BF_3 -Addukt des Dimeren 5^[33] sowie einer Reihe nicht identifizierter Verbindungen als Hauptprodukt (60-70%) das cyclische Phosphoniumsalz 26, das in ca. 70%iger Reinheit durch Kristallisation aus der Reaktionslösung isoliert werden kann^[42].



Die Konstitution von 26 folgt aus den spektroskopischen Daten. Dabei ist insbesondere das ^{31}P -(^1H)-NMR-Spektrum charakteristisch (Abb. 3-1), das dem AB-Teilspektrum eines ABXY-Spinsystems entspricht, in dessen A-Teil die großen Kopplungen J_{AB} ($^1J_{\text{PP}} = 350 \text{ Hz}$) und J_{AX} ($^1J_{\text{PF}} = 1179 \text{ Hz}$) dominieren.

Der Nachweis der Bildung eines BF_3 -Addukts von 1 als Initialschritt durch ^{31}P -NMR-spektroskopische Verfolgung des Reaktionsablaufs gelang nicht; als erstes faßbares Produkt konnte 26 mit Sicherheit nachgewiesen werden. Das Vorliegen einer direkten P-F-Bindung sowie der Diaminoborylgruppe legt jedoch nahe, daß die Reaktion über die Vorstufen 27 und 28 verläuft, die im Fall

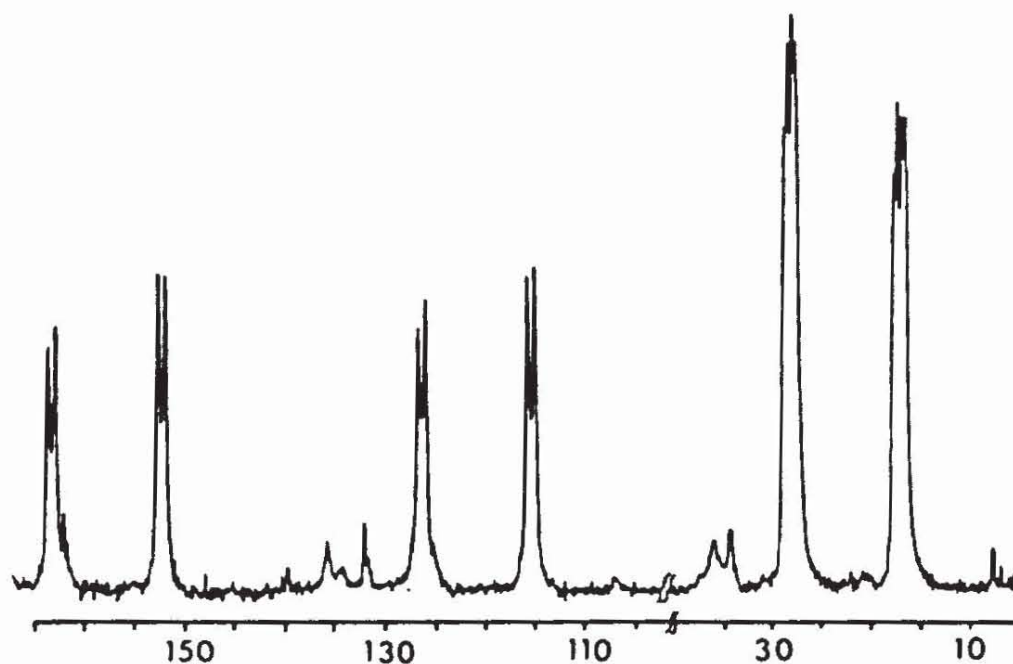
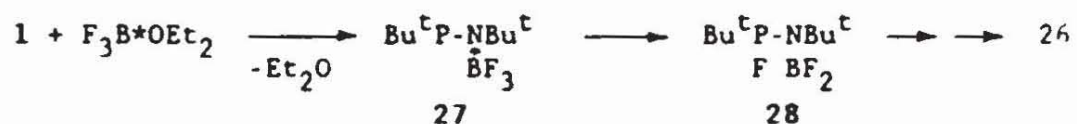


Abbildung (3-1)

^{31}P -(^1H)-NMR-Spektrum von 26 bei -70°C

analoger Reaktionen bei Aminoiminophosphanen gesichert sind^[10]



Koordination von BF_3 am Phosphoratom in 27 kann ausgeschlossen werden, da Phosphin-Boran-Addukte im Allgemeinen gegenüber koordinierenden Lösungsmitteln (Ether) instabil sind^[43], wohingegen hier die Spaltung eines Bortrifluorid-Etherats durch 1 erfolgt

Während bei der Umsetzung von 5 mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, das eine häufig verwendete Quelle für $\text{Fe}(\text{CO})_4$ - Fragmente darstellt, die Bildung von Dieisenkomplexen von 1 beobachtet wurde^[32], liefert die Reaktion von 1 oder 5 mit Nickeltriacarbonyl glatt die Iminophosphankomplexe 29a,b.



	n	$\delta^{31}\text{P}$	$\nu(\text{CO})$
29a	1	390.7	2078 (A ₁)
			2018, 2016 (E)
29b	2	385.0	2068 (A ₁)
			1984 (B ₁)

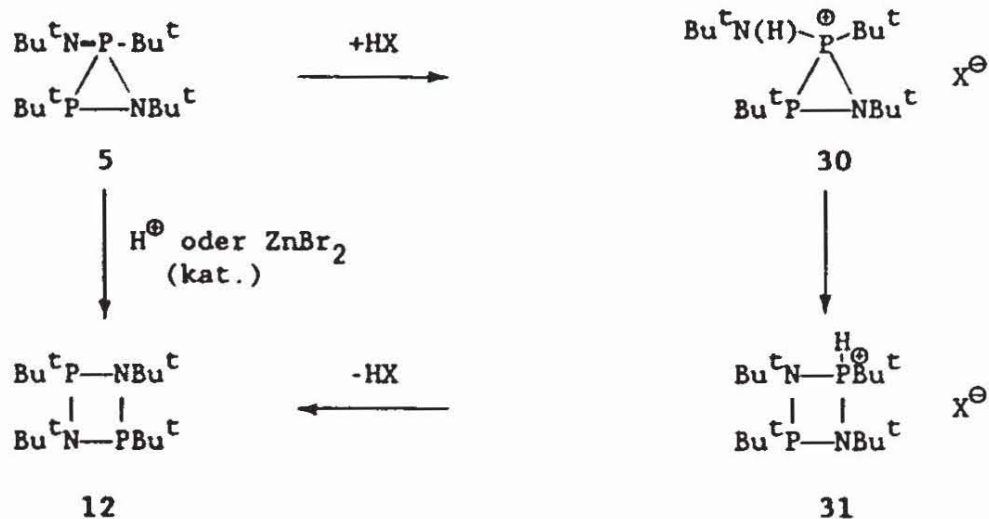
Das Verhältnis 29a:29b ist dabei abhängig von der Stöchiometrie. In Gegenwart eines doppelten Überschusses an $\text{Ni}(\text{CO})_4$ kann lediglich 29a spektroskopisch nachgewiesen werden. Bei Umsatz äquimolarer Mengen der Edukte entsteht dagegen ein Gemisch von 29a und 29b im Verhältnis 8 : 1, wobei der Anteil von 29b durch einen Überschuss von 1 gesteigert werden kann. Substitution von mehr als zwei Carbonylliganden wurde nicht beobachtet. Obwohl die Komplexe 29a,b in Lösung stabil sind, ist eine Isolation nicht möglich; beim Versuch einer destillativen Aufarbeitung erfolgte Zersetzung unter Bildung von metallischem Nickel. Die Charakterisierung des Tricarbonylkomplexes 29a gelingt durch spektroskopische Untersuchungen in Lösung. Die ^{31}P -NMR-Verschiebung belegt die Bildung eines η^1 -Komplexes mit Phosphorkoordination des Übergangsmetalls^[44]. Im IR-Spektrum treten im Bereich der CO-Valenzschwingungen die für $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{L}$ -Verbindungen typischen A₁- und E-Schwingungen auf^[45], wobei letztere eine Aufspaltung aufgrund der Symmetrierniedrigung zeigt. Die im Vergleich zu Komplexen des

Typs $[(R_3P)Ni(CO)_3]$ (R = Alkyl, Aryl)^[45] beobachtete Erhöhung der Schwingungsfrequenzen impliziert eine Stärkung der Metall-Ligand-Rückbindung durch Elektronenübertragung in das relativ tief-
liegende π_{P-N}^* -Orbital.

3.4.2 Zum Mechanismus der λ^5 -Azadiphosphiridin - Diazadiphosphetididin - Umlagerung

Spektroskopische Kontrolle der Isomerisierung des Azadiphosphiridins 5 zum Diazadiphosphetididin 12 in Gegenwart einer katalytischen Menge Zinkdibromid ergab keine Anhaltspunkte für die Bildung definierter Zwischenprodukte. Temperaturerhöhung auf 50-60°C bewirkt eine Beschleunigung der Reaktion; außer einem leicht erhöhten Anteil polymerer Produkte und der Bildung von freiem Iminophosphan 1 können keine weiteren Produkte nachgewiesen werden, die Aufschlüsse über den Reaktionsmechanismus zulassen.

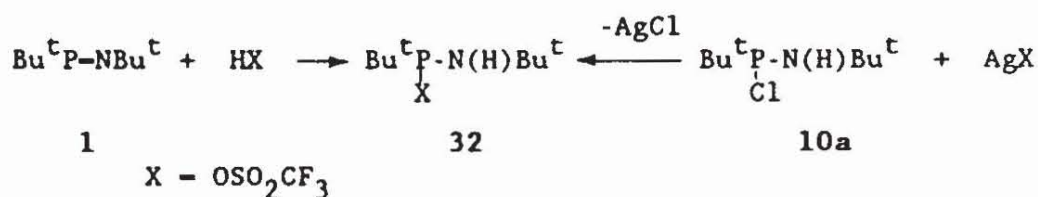
Einen Einblick in den Mechanismus der Isomerisierung ermöglicht dagegen die Umsetzung von 1 bzw. 5 mit Trifluormethansulfonsäure (Schema 3-3). Dabei entsteht aus 5 bei -40°C unter Protonierung des Iminstickstoffs spontan das Phosphoniumsalz 30, das bei tiefer Temperatur ausgefällt und rein isoliert werden kann. In Lösung lagert sich 30 bei Raumtemperatur innerhalb weniger Tage unter [1.2]-H-Verschiebung in das stabile Diazadiphosphetidinium-salz 31 um. Umsetzung von 31 mit tertiären Aminen führt zur Freisetzung des Diazadiphosphetidins 12. Da die Deprotonierung von 31 auch mit 5 als Base möglich ist, wobei 30 zurückgebildet wird, genügt für die Isomerisierung 5 \rightarrow 12 eine katalytische Menge Säure. Das Auftreten jeweils nur eines Diastereomeren für 30, 31 und 12 dokumentiert den stereoselektiven Reaktionsverlauf. Für 12, das auf diesem Wege erstmalig rein isoliert werden konnte, wird aufgrund der Lage des ^{31}P -NMR-Signals



Schema (3-3): säurekatalysierte Isomerisierung von 5

($\delta = 191.2$) eine *cis*-Konfiguration angenommen^[46].

Reaktion von 1 mit Trifluormethansulfonsäure führt bei -80°C zur Bildung des Additionsproduktes 32, dessen Identität durch die unabhängige Synthese aus dem Chlorphosphanderivat 10a und Silbertrifluormethansulfonat gesichert ist.



Lösungen von 32 zeigen bei Raumtemperatur langsame Zersetzung, wobei in der Hauptsache polymere Endprodukte resultieren. Die Entstehung von 12 oder einem der Phosphoniumsalze 30 bzw. 31 kann nicht beobachtet werden.

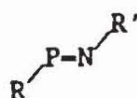
Für die Bildung von 12 kann somit zweifelsfrei der Weg über eine Isomerisierung des λ^5 -Azadiphosphiridins 5 nachgewiesen werden. Für eine "umgepolte" [2+2]-Addition eines Säure- bzw. Lewis-säureaddukts von 1 liegen keine Anzeichen vor.

4. Untersuchungen zu carbenanalogem Verhalten von Methylphosphanen

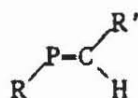
4.1 Einführung

Die enge Verwandtschaft von Phosphaalkenen mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen wurde durch zahlreiche Untersuchungen zum Reaktionsverhalten dieser Verbindungsklasse dokumentiert^{[1c][4-8]}. Über carbenanaloge Reaktionen von Methylphosphanen wurde dagegen bisher nicht berichtet. Das beobachtete Verhalten ist unter Zuhilfenahme des Grenzorbitalmodells^[13] mit den Ergebnissen theoretischer^{[13][24][27]} sowie elektronenspektroskopischer Studien^{[18][47]} konsistent, wonach das für die Reaktivität maßgebliche HOMO als π_{P-C} -Orbital identifiziert wird.

Im Vergleich zum Iminophosphan 1 wird jedoch bei den Methylphosphanen 33 außer der Änderung des Typs des HOMO eine signifikante Verringerung des Abstandes zwischen π_{P-C} - und n_P -Orbital beobachtet.



1



33a,b

	R	R'	I. P. (eV)		Δ (eV)	Lit.
			π_{P-C}	n_P		
1	Bu ^t	Bu ^t	9.7	8.11	-1.6	[17]
33a	Bu ^t	Bu ^t	8.74	8.95	0.21	[18]
33b	Me	H	9.69	9.97	0.28	[47]

Wie im Fall der Aminoiminophosphane 3a-d erscheint so auch für Phosphaalkene eine Orbitalkreuzung und damit eine Änderung des Typs des HOMO durch Einführung geeigneter Substituenten möglich. Die hierfür erforderlichen Bedingungen sollen anhand einer systematischen spektroskopischen Studie der elektronischen Struktur von Phosphaalkenen ermittelt werden.

4.1.1 Auswahl eines Modellsystems: Bis-(Trimethylsilyl)-Methylenphosphane $R-P-C(SiMe_3)_2$

Für die Durchführung einer solchen Untersuchung ist ein System von Modellverbindungen notwendig, das die folgenden Eigenschaften besitzen muß:

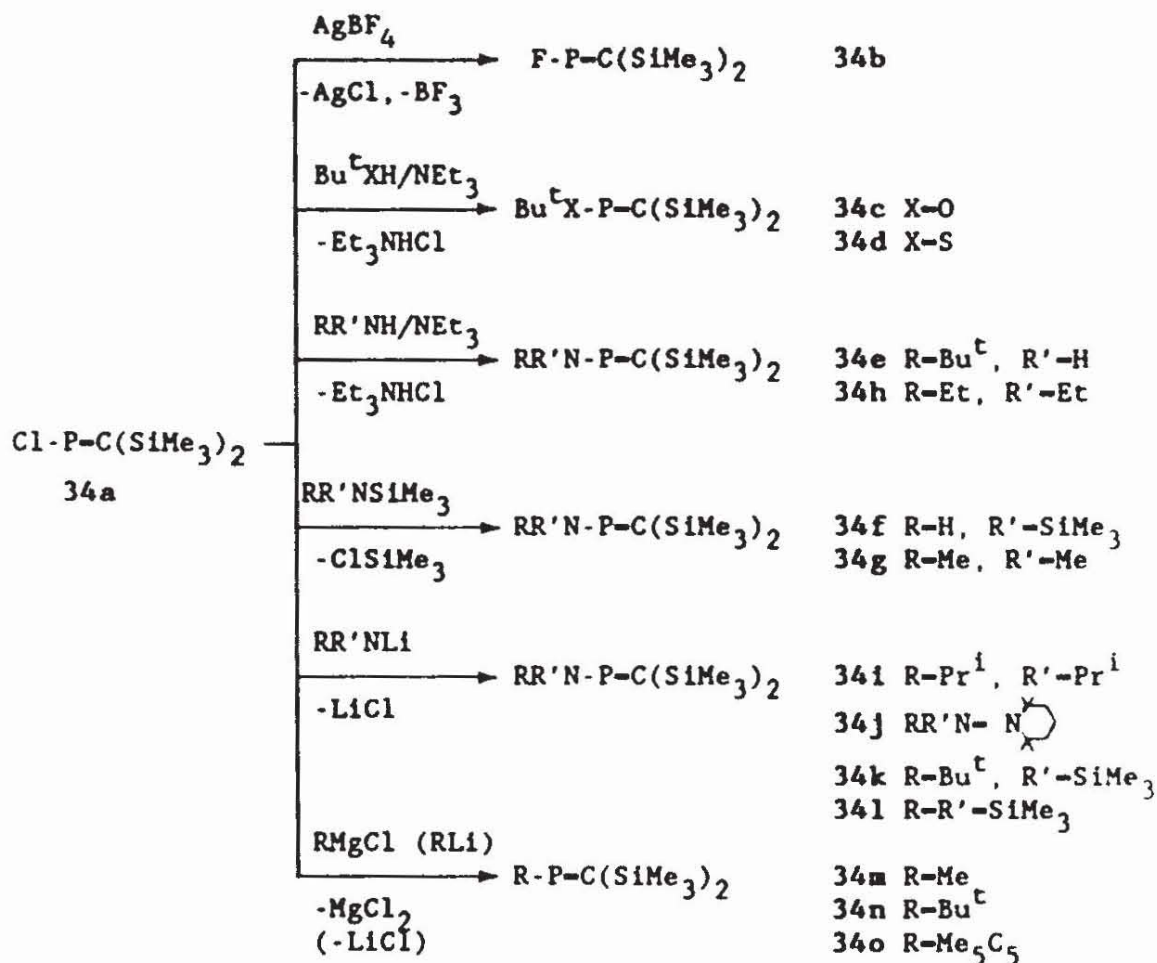
- Es wird eine größere Zahl strukturell ähnlicher Substanzen benötigt, um eine sichere Grundlage für die Zuordnung PE- und UV-spektroskopischer Daten aufgrund eines Korrelationsansatzes zu gewährleisten (s. Kap. 2.1.2).
- Um eine systematische Analyse von Substituenteneffekten zu ermöglichen, sollte nur ein einziger Ligand variiert werden.
- Die Verbindungen dürfen nicht als Gemische unterschiedlicher E/Z-Isomere vorliegen, damit die eindeutige Interpretation der Elektronenspektren gesichert ist.
- Die Modellverbindungen sollten hinreichend kinetisch stabil sein, um eine Untersuchung des Reaktionsverhaltens zu gestatten.

Als in diesem Sinne geeignetes Modellsystem erscheinen die Bis-(Trimethylsilyl)-Methylenphosphane $R-P-C(SiMe_3)_2$. Neben dem Fehlen von geometrischen Isomeren und der Stabilität bekannter Vertreter dieser Reihe^[1c] besitzen die Trimethylsilylliganden für die Stabilisierung von carbenanalogen Phosphaalkenen geeignete elektronische Eigenschaften: Infolge ihrer π -Akzeptor- und σ -Donor-

funktion ist in Relation zu den C-alkylierten Phosphaalkenen 33a,b eine Absenkung des π_{P-C} - sowie eine leichte Anhebung des n_P -Orbitals und damit eine weitere Verringerung des Energieabstandes dieser Orbitale zu erwarten. Bei geeigneter Wahl des Liganden am Phosphor sollte so der Nachweis einer Orbitalkreuzung in diesem System möglich sein.

4.2 Synthesen

Die Darstellung unterschiedlich funktionalisierter Bis-(Trimethylsilyl)-Methylenphosphane erfolgt nach einem gängigen Syntheseprinzip durch nukleophile Substitution^[48] aus der Chlorverbindung 34a^[49].



Fluorierung von 34a mit Silbertetrafluoroborat liefert unter Halogenaustausch und Freisetzung von Bortrifluorid das Fluorphosphaalken 34b, das unabhängig von Markovskii et al. durch analoge Umsetzung von 34a mit Silberfluorid erhalten werden konnte^[50] Während Substitution des Chloratoms durch Alkoxy- und Alkylthioester durch Reaktion mit Alkoholen bzw. Mercaptanen in Gegenwart einer Base^[48] in guter Ausbeute möglich ist, erfolgt eine Aminierung von 34a auf diesem Weg nur bei Einsatz sterisch wenig anspruchsvoller Amine. So gelingt die Synthese von 34e,h durch Reaktion des Chlormethylenphosphans mit Diethylamin bzw. tert. Butylamin in Gegenwart einer Hilfsbase, während die Umsetzung mit Di-iso-Propylamin nur noch unvollständig und mit stark

verringertes Reaktionsgeschwindigkeit abläuft. Reaktion von 34a mit 2.2.6.6-Tetramethylpiperidin wurde nicht mehr beobachtet. Synthese der Dimethylamino- bzw. Trimethylsilylamino-Derivate 34f,g erfolgt vorteilhaft durch Umsetzung von 34a mit silylierten Aminen unter Abspaltung von Trimethylchlorsilan. Im Gegensatz zu entsprechenden Substitutionsreaktionen an Chlorphosphanen^[51] ist hier für die vollständige Umsetzung ebenfalls die Anwesenheit einer Base (tertiäres Amin oder Überschuß an Silylamin) notwendig. Die bei Substitutionsreaktionen unter Verwendung von Dimethylamin/Base als Nebenreaktion beobachtete Aminaddition^[48] wird bei Einsatz der silylierten Amine auch bei einem Überschuß an Reagenz nicht beobachtet. Die Synthese von Aminophosphaalkenen mit sperrigen Aminresten erfordert die Umsetzung von 34a mit entsprechenden Lithiumamiden. Neben dem Bis-(trimethylsilyl)-aminoderivat 34l^[52] sind nach dieser Methode auch die bereits auf anderem Weg dargestellten Aminomethylenphosphane 34j,k^[53] in guter Ausbeute zugänglich.

Alkylierung von 34a unter Bildung der Methyl- bzw. tert.-Butyl-substituierten Derivate 34m und 34n^[54] erfolgt spezifisch durch Umsetzung mit den entsprechenden Grignardreagentien bei tiefer Temperatur. Einsatz der reaktiveren Lithiumalkyle führt im Gegensatz zu den beschriebenen Reaktionen von 34a mit Bis- bzw. Tris-(Trimethylsilyl)-Methylithium^[55] in diesem Fall zu einem Produktgemisch, in dem spektroskopisch lediglich geringe Mengen der gewünschten Produkte 34m,n nachgewiesen werden konnten. Umsetzung von 34a mit Pentamethylcyclopentadienyl-Lithium in unpolaren Lösungsmitteln liefert glatt das Me₅C₅-substituierte Phosphaalken 34o, das in Form gelber Kristalle isoliert werden kann.

4.2.1 Struktur und dynamisches Verhalten von $\text{Me}_5\text{C}_5\text{-P-C}(\text{SiMe}_3)_2$

Pentamethylcyclopentadienylsubstituierte $\lambda^3\sigma^3$ -Phosphane zeigen ein interessantes dynamisches Verhalten^[56], indem das Auftreten von entarteten [1.5]-sigmatropen Umlagerungen am Fünfring ("circumambulatory rearrangement"^[57]) bei erhöhter Temperatur zu einer fluktuierenden Molekülstruktur führt. Übereinstimmend mit den Ergebnissen von semiempirischen MO-Rechnungen^[58] wurde im Grundzustand ein η^1 -, im Übergangszustand ein η^2 -gebundener Cyclopentadienylrest gefunden. Im Unterschied dazu wurden für den Grundzustand in cyclopentadienylsubstituierten Phospheniumionen, in denen formal ein sp^2 -hybridisierter $\lambda^3\sigma^2$ -Phosphor vorliegt, η^2 - und η^3 -gebundene Strukturen vorhergesagt^{[59][60][61]}. In diesem Zusammenhang sind Struktur und dynamisches Verhalten von **34o** von Interesse, das das erste isolierbare System darstellt, in dem ein neutraler $\lambda^3\sigma^2$ -Phosphor an einen Me_5C_5 -Rest gebunden vorliegt.

In den ^1H - (Abb. 4-1) und ^{13}C -Spektren von **34o** belegt die Äquivalenz sowohl der Ringkohlenstoffatome als auch der Methylgruppen des Fünfrings bei Raumtemperatur eine Folge schneller [1.5]-sigmatroper Umlagerungen. Da bei einer Temperaturerniedrigung bis auf -80°C keine Änderung der betreffenden Signale beobachtet wird, kann auf eine im Vergleich zu Cyclopentadienylderivaten mit dreifach koordiniertem Phosphor^[56] relativ geringe Aktivierungsenergie geschlossen werden. Das Auftreten solcher niedriger Barrieren ist charakteristisch für Systeme mit tiefliegenden π^* -Orbitalen, durch deren Wechselwirkung mit dem Cyclopentadienyl- π -System die Stabilisierung eines η^2 -gebundenen Übergangszustands erfolgen kann^[62].

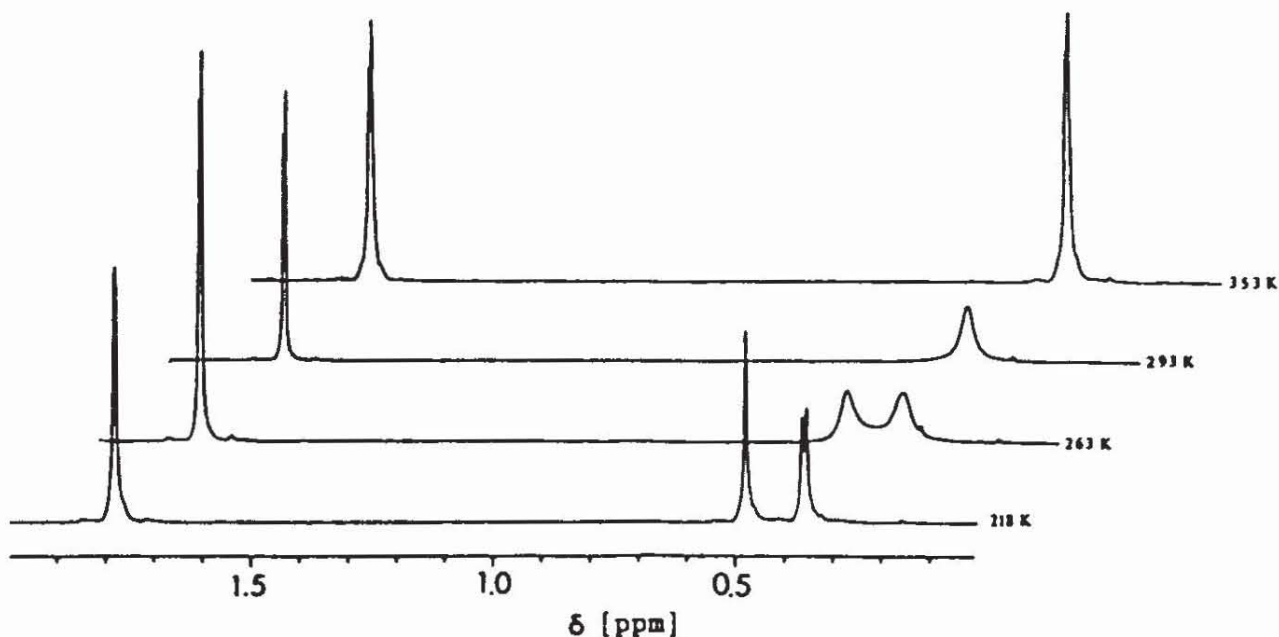
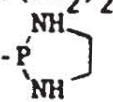


Abbildung (4-1):

¹H-NMR-Spektren (300.13 MHz, Toluol-d₈) von 34o bei unterschiedlichen Temperaturen.

Eine qualitative Abschätzung der Aktivierungsenthalpie wurde anhand von MO-Rechnungen versucht. Die für Verbindungen des Typs H₅C₅-PX₂ berechneten Werte^[58] liegen deutlich über denjenigen, die für die Modellsysteme H₅C₅-P-CR₂ (R = H, SiH₃) erhalten wurden (siehe Tab. 4-1). Der dominierende Einfluß des π*-Orbitals wird dabei durch die Verringerung von ΔH[†] verdeutlicht, die mit der Absenkung dieses Niveaus infolge der Einführung von SiH₃-Substituenten am Methylenkohlenstoff einhergeht. Die Ergebnisse belegen in allen Fällen einen η¹-gebundenen Cyclopentadienylrest für den Grundzustand.

Tabelle (4-1):
Berechnete (MNDO) Aktivierungsenthalpien ΔH^\ddagger für die [1.5]-sigmatrope Umlagerung in phosphorsubstituierten Cyclopentadienen H_5C_5-R

R	ΔH^\ddagger [kcal/mol]	
	ber.	exp. [56]
-PH ₂	40.7 [§]	30.7
-P(OH) ₂	38.1 [§]	20.6 [†]
-PCl ₂	39.3 [§]	11.4
-P(NH ₂) ₂	34.8 [§]	18.4 [†]
	34.2 [§]	5.6 [†]
-P-CH ₂	30.2	-
-P-C(SiH ₃) ₂	26.6	-

§ Lit. [58] † Me anstelle von H

Ein weiteres, bemerkenswertes Charakteristikum der bei Raumtemperatur erhaltenen ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von 34o ist, daß im Unterschied zu 34a-n keine getrennten Signale für die beiden nichtäquivalenten Trimethylsilylgruppen auftreten. Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen zeigen (Abb. 4-1), daß die bei tiefer Temperatur unterscheidbaren Substituenten bei Temperaturerhöhung äquivalent werden. Die Berechnung der Aktivierungsparameter^[63] für diesen dynamischen Prozeß ermöglicht erstmals die experimentelle Bestimmung der E/Z-Isomerisierungsenergie eines Phosphaalkens, die zu 59±8 kJ/mol (ΔH^\ddagger) erhalten wurde. Aufgrund theoretischer Überlegungen für Phosphor-p π -Systeme^[64] ist für diesen Prozeß eine Rotation um die Doppelbindung zugunsten einer P-Inversion zu favorisieren. Als Konsequenz dieses dynamischen Verhaltens kann auch die Temperaturabhängigkeit der ³¹P-

Verschiebung ($\Delta\delta^{31}\text{P}/\Delta T = 0.1 \text{ ppm/K}$) aufgefaßt werden. Die mit Erhöhung der Temperatur zunehmende Entschirmung deutet dabei auf zunehmende Population angeregter Zustände des Doppelbindungssystems hin.

Zur eindeutigen Klärung der Bindungsverhältnisse in 34o wurde eine Röntgenstrukturanalyse bei -130°C durchgeführt (Abb.4-2) Eine Übersicht über die Ergebnisse liefern Tab. (4-2) - (4-4). Im Kristall liegen isolierte Moleküle vor(Abb. 4-2), die eine

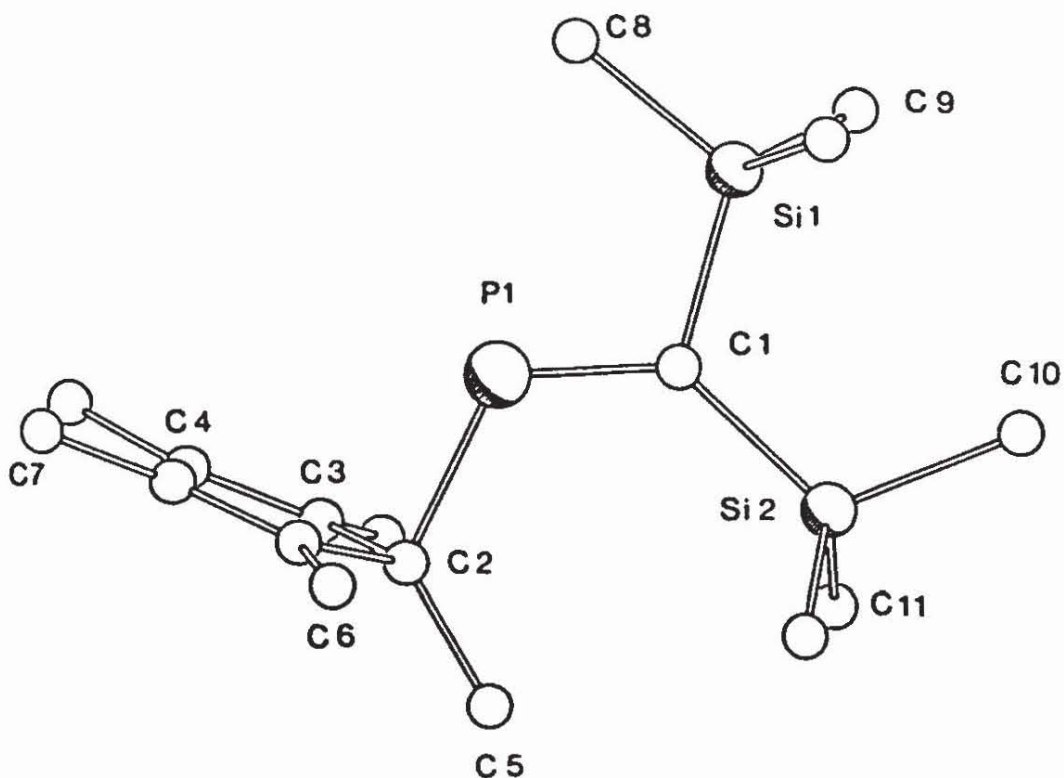


Abbildung (4-2)

Molekülstruktur von 34o im Kristall (-130°C)

Tabelle (4-2)

Daten zur Kristallstrukturbestimmung für 34o

Summenformel $C_{17}H_{33}PSi_2$	M = 323.6
Kristallsystem: orthorhombisch	Raumgruppe P_{nma}
a = 17.407(4) Å b = 11.907(4) Å c = 9.664(4) Å	
V = 2003 Å ³	Z = 4
$D_{calc} = 1.08 \text{ g cm}^{-3}$	
Strahlung:	Mo-K α , $\lambda = 0.71069 \text{ Å}$
Absorptionskoeffizient:	$\mu = 5.0 \text{ cm}^{-1}$
Meßtemperatur:	140 K
Streubereich	$4^\circ < 2\theta < 54^\circ$ $\theta - 2\theta - \text{scan}$
gemessene Reflexe	2307
beobachtete Reflexe mit $I > 1.96\sigma(I)$	1819
Anzahl der Variablen	103
Verfeinerung	Full matrix, least squares
R	0.052
R_w	0.058

Tabelle (4-3)

Bindungslängen für 34o (in Å)

C(1) - P(1)	1.665(3)	Si(1) - C(1)	1.890(3)
P(1) - C(2)	1.931(4)	Si(1) - C(8)	1.860(4)
C(2) - C(3)	1.484(4)	Si(1) - C(9)	1.857(3)
C(2) - C(5)	1.511(6)		
C(3) - C(4)	1.356(4)	Si(2) - C(1)	1.881(3)
C(3) - C(6)	1.491(5)	Si(2) - C(10)	1.888(5)
C(4) - C(4')	1.449(4)	Si(2) - C(11)	1.865(3)
C(4) - C(7)	1.493(4)		

Tabelle (4-4)
Bindungswinkel für 34o (in °)

C(1)-P(1)-C(2)	118.7(1)	C(3)-C(4)-C(4')	109.1(2)
Si(1)-C(1)-Si(2)	117.9(2)	C(3)-C(4)-C(7)	128.3(2)
Si(1)-C(1)-P(1)	108.6(2)	C(4')-C(4)-C(7)	122.5(2)
Si(2)-C(1)-P(1)	133.5(2)	C(1)-Si(1)-C(8)	113.3(1)
P(1)-C(2)-C(3)	94.8(2)	C(1)-Si(1)-C(9)	111.4(1)
P(1)-C(2)-C(5)	124.3(2)	C(8)-Si(1)-C(9)	105.3(2)
C(3)-C(2)-C(5)	117.2(3)	C(9)-Si(1)-C(9')	109.9(1)
C(3)-C(2)-C(3')	104.0(2)	C(1)-Si(2)-C(10)	113.5(2)
C(2)-C(3)-C(4)	108.7(2)	C(1)-Si(2)-C(11)	110.0(1)
C(2)-C(3)-C(6)	122.6(3)	C(10)-Si(2)-C(11)	104.7(2)
C(4)-C(3)-C(6)	128.8(3)	C(11)-Si(2)-C(11')	113.9(1)

ausgeprägte Fehlordnung bezüglich der durch das Molekül verlaufenden Spiegelebene zeigen. Der Fünfring des Liganden ist nahezu planar; die Abweichung von C(2) aus der Ringebene beträgt 0.09Å. Die alternierenden C-C-Bindungslängen, die für ein *s-cis*-konfiguriertes Butadiensystem typisch erscheinen, sowie die lokalisierte P-C(2)-Einfachbindung belegen ein η^1 -gebundenes Cyclopentadienylsystem. Die Fehlordnung und die deutliche Verzerrung der idealen tetraedrischen Koordination am sp^3 -hybridisierten Ringatom C(2) (Verkleinerung des C(3)-C(2)-P- und Aufweitung des C(3)-C(2)-C(5)-Bindungswinkels, Abb. 4-2) können als eine bereits im Festkörper vorhandene Polarisierung der Molekülstruktur in Richtung auf einen η^2 - oder η^3 -Übergangszustand und damit auf die in Lösung nachgewiesene dynamische Situation interpretiert werden. Die Aufweitung des P-C(2)-Bindungsabstands (1.931 Å) im Vergleich zu üblichen Bindungslängen in Phosphaalkenen ($r_{P-C} = 1.82-1.85$ Å)[55][65] impliziert eine verhältnismäßig labile Bindung. Bemerkenswert ist weiter die Vergrößerung des Valenzwinkels am Phosphor von 110-115°[55] auf 118.7°. Als Erklärung kann hier, neben sterischen Gründen, eine Erhöhung der Ladungsdichte am P-Atom durch den Einfluß des elektronenreichen Me_5C_5 -Liganden diskutiert

werden. Die Länge der Doppelbindung (1.665 Å) sowie die Planarität des C(2)-P-C(1)Si₂-Gerüsts entsprechen für Methylene-phosphane typischen Strukturmerkmalen^{[1c][55]}. Die E/Z-Asymmetrie am Methylenkohlenstoff C(1) dokumentiert die hohe sterische Beanspruchung des Doppelbindungssystems^[55].


4.3 Spektroskopische Untersuchungen

4.3.1 UV-Spektroskopie

Extinktionsmaxima sowie die zugehörigen Extinktionskoeffizienten der Phosphaalkene 34a-n sind in Tabelle (4-5) zusammengefaßt.

In den Spektren der Verbindungen 34a,b,m-o, in denen eine isolierte Phosphor-Kohlenstoff-Doppelbindung vorliegt, treten jeweils zwei Banden auf, die den als $\pi \rightarrow \pi^*$ - bzw. $n \rightarrow \pi^*$ -Anregung zu klassifizierenden Elektronenübergängen entsprechen. Die kurzwellige Bande zeigt einen für $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge typischen hohen Extinktionskoeffizienten ($\epsilon = 10^3$ - 10^4) und wird induktiv kaum beeinflußt. Im Gegensatz dazu korreliert die Lage der $n \rightarrow \pi^*$ -Bande mit der Elektronegativität der Substituenten am Phosphor. Elektronenziehende Reste verursachen dabei eine Blauverschiebung infolge einer Absenkung des n_p -Orbitals. Die bathochrome Verschiebung beider Übergänge in den Spektren von 34m-o im Vergleich zu den Absorptionen des C-alkylierten Derivats 33a kann mit der Absenkung der LUMO-Energie infolge der Silylsubstitution^[18] erklärt werden. Ein unabhängiger experimenteller Hinweis auf diesen Effekt, der eine Zunahme der Elektrophilie der untersuchten Bis-(Trimethylsilyl)-Methylenphosphane impliziert, wurde aus den kürzlich gemessenen elektrochemischen Reduktionspotentialen erhalten^[66].

Tabelle (4-5)
UV-Daten der Methylene phosphane R-P=C(SiMe₃)₂ 34a-o

	R	λ_{\max} [nm] (ϵ_{\max} [1 mol ⁻¹ cm ⁻¹ * 10 ⁻³])		
34a	Cl	306 (sch, n \rightarrow π^*) [†]		
34b	F	270 (sch, n \rightarrow π^*)	245 (9.5, $\pi\rightarrow\pi^*$)	
34c	OBu ^t	292 (sch, n \rightarrow π^*)	268 (14., $\pi\rightarrow\pi^*$)	
34d	SBu ^t	329 (sch, n \rightarrow π^*)	310 (8.7, $\pi\rightarrow\pi^*$)	
34e	N(H)Bu ^t		301 (17., $\pi\rightarrow\pi^*$)	268 (6.2)
34f	N(H)SiMe ₃		291 (18., $\pi\rightarrow\pi^*$)	273 (sch)
34g	NMe ₂		317 (5.2, $\pi\rightarrow\pi^*$)	260 (3.8, $\pi\rightarrow\pi^*$) [§]
34h	NEt ₂		321 (6.0, $\pi\rightarrow\pi^*$)	263 (7.5, $\pi\rightarrow\pi^*$) [§]
34i	NPr ₂ ⁱ		307 (6.2, $\pi\rightarrow\pi^*$)	268 (4.9, $\pi\rightarrow\pi^*$) [§]
34j		432 (.36, n \rightarrow π^*)	258 (11., $\pi\rightarrow\pi^*$)	233 (4.8)
34k	N(SiMe ₃)Bu ^t	387 (1.0, n \rightarrow π^*)	261 (11., $\pi\rightarrow\pi^*$)	219 (5.4)
34l	N(SiMe ₃) ₂	365 (.30, n \rightarrow π^*)	259 (5.4, $\pi\rightarrow\pi^*$)	
34m	Me	350 (.31, n \rightarrow π^*)	258 (5.0, $\pi\rightarrow\pi^*$)	
34n	Bu ^t	374 (.26, n \rightarrow π^*)	257 (8.9, $\pi\rightarrow\pi^*$)	
34o	Me ₅ C ₅	354 (.89, n \rightarrow π^*)	254 (7.3, $\pi\rightarrow\pi^*$)	

[†] sch = Schulter [§] = bei 20°C

Bei den π -donorsubstituierten Derivaten 34c-f wird eine, mit einer Intensitätserhöhung verbundene, Rotverschiebung der $\pi\rightarrow\pi^*$ -Absorption beobachtet, die für die Ausbildung eines 3-Zentren-4-Elektronen- π -systems vom Typ eines Allyl-anions charakteristisch ist. Die Größe der Verschiebung, die als Maß für den Grad der Elektronendelokalisation angesehen werden kann, korreliert mit der unterschiedlichen Polarisierbarkeit der Heteroatome. Die durch Ersatz eines Alkylrestes durch eine Aminogruppe bewirkte

Verringerung der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Anregungsenergie entspricht dem beim Übergang von Alkyl- zu Amino-iminophosphanen beobachteten Wert^[18]. Eine der $n \rightarrow \pi^*$ -Anregung zuzuschreibende Absorption ist bei 34c,d als langwellige Schulter der π -Bande zu erkennen. Die Blauverschiebung dieses Übergangs im Vergleich zu den ungestörten Systemen ist im Einklang mit der Anhebung des π -Orbitals des delokalisierten Elektronensystems. Bei den Aminoderivaten ist die entgegengesetzte Verlagerung der beiden Übergänge soweit ausgeprägt, daß die intensitätsschwächere $n \rightarrow \pi^*$ -Absorption vollständig maskiert wird. Eine hier zusätzlich auftretende kurzwellige Absorptionsbande kann nicht mit Sicherheit zugeordnet werden, die Intensität erscheint aber zu hoch für einen $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang.

Das Maximum der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande bei den Aminophosphaalkenen 34j-1, deren Liganden äußerst sperrige organische Reste besitzen, tritt bei Wellenlängen auf, die für eine isolierte Phosphor-Kohlenstoff-Doppelbindung charakteristisch sind. Für die $n \rightarrow \pi^*$ -Absorption wird dagegen eine große bathochrome Verschiebung beobachtet. Hier muß angenommen werden, daß die sterische Hinderung zwischen den Aminliganden und den Z-ständigen Trimethylsilylgruppen eine Konformation begünstigt, in der der Aminrest orthogonal zur Molekülsymmetrieebene orientiert ist und keine Konjugation möglich ist. Die bathochrome Verlagerung des $n \rightarrow \pi^*$ -Übergangs ist konsistent mit einer Abstoßung der koplanaren lone pairs an Stickstoff- und Phosphoratom und einer daraus resultierenden Destabilisierung eines der beiden n-Orbitale. Die in den Spektren von 34j,k zusätzlich auftretende kurzwellige Bande wird versuchsweise dem zweiten theoretisch zu erwartenden $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang zugewiesen. Eine analoge Abhängigkeit der Konformation vom sterischen Anspruch der Substituenten ist für Hydrazone, die eine den Aminophosphaalkenen isovalente Konstitution besitzen, durch spektroskopische Untersuchungen nachgewiesen worden^[67]; insbesondere zeigen die UV-

Spektren dieser Verbindungsklasse dieselbe Abhängigkeit der Lage des $n \rightarrow \pi^*$ -Übergangs von der Stellung der Aminogruppe.

Im Unterschied zu den bisher diskutierten Fällen treten in den Spektren der Aminomethylenphosphane 34g-i zwei Banden auf, die aufgrund ihrer hohen Extinktionskoeffizienten beide symmetrieerlaubten Übergängen zugeschrieben werden müssen. Die langwellige Absorption zeigt zusätzlich eine asymmetrisch Verbreiterung zu niedrigen Anregungsenergien (vergl. Abb. 4-3). Die Maxima liegen in Spektralbereichen, die jeweils für Chromophore mit isolierter bzw. aminkonjugierter Doppelbindung charakteristisch sind. Die beobachteten Absorptionsspektren lassen sich so als Superposition der Banden von rotationsisomeren Aminophosphaalkenen auffassen, deren Aminrest entweder orthogonal oder koplanar bezüglich des π -Orbitals eingestellt ist. Die intensiven Maxima können als die beiden $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge interpretiert werden, während der für das eine Rotamere zu erwartende energetisch tiefliegende $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang als asymmetrische Verformung der langwelligen Bande sichtbar ist.

Eine Erhärtung dieser Hypothese wird durch die Untersuchung des Temperaturverhaltens der Absorptionsspektren von 34h,i erbracht. Hier tritt im Gegensatz zu den übrigen untersuchten Aminophosphaalkenen eine reversible Temperaturabhängigkeit auf (Abb.4-3). Temperaturerhöhung führt zu einer Intensitätszunahme der kurzwelligen Absorptionsbande und des langwelligen Teils der zweiten Bande; dies kann als Zunahme der relativen Population desjenigen Rotameren, das eine zum π_{P-C} -Orbital orthogonale Aminogruppe besitzt, interpretiert werden. Die Verringerung der Population des anderen Rotameren äußert sich im Intensitätsverlust im Bereich des Maximums der langwelligen Bande. Andere Ursachen für diesen Effekt, wie das Auftreten von Schwingungsverbreiterung,

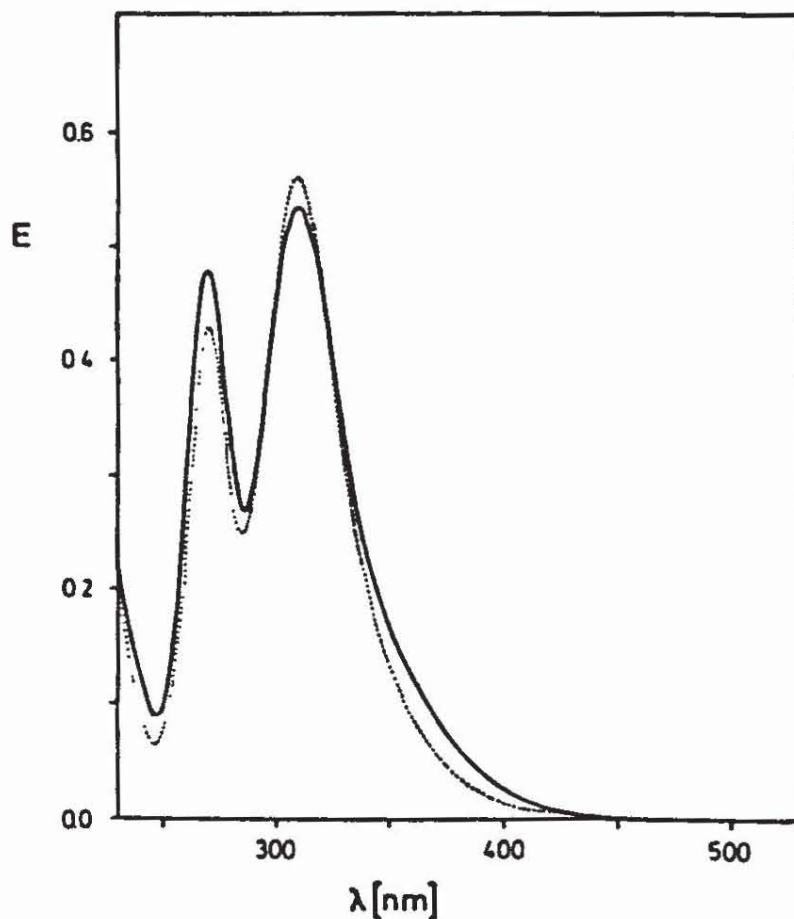


Abbildung (4-3)

Temperaturabhängigkeit des UV-Spektrums von 34i:

(—) 59°C; (····) 10°C


können ausgeschlossen werden, da entsprechende Phänomene bei den übrigen untersuchten Aminoderivaten nicht auftreten. Neben den reversiblen Änderungen, die im Fall von 34h schwächer ausgeprägt sind als bei 34i, wird bei höheren Temperaturen in beiden Fällen eine irreversible Intensitätsabnahme infolge von Zersetzungsprozessen beobachtet^[68].

4 3.2 Photoelektronenspektroskopie

Die aus den He-I-PE-Spektren von 34a-o bestimmten vertikalen I.P.'s sind in Tabelle (4-6) aufgeführt. In allen Spektren ist neben mehreren auflösbaren Banden bei niedrigen I.P.'s lediglich ein komplexes Bandensystem zu erkennen, das durch extensive Überlappung der Ionisationen im $\sigma(\text{Si-C})$ - bzw. $\sigma(\text{C-C/C-H})$ -Bereich entsteht. Schwingungsfineinstrukturen sind infolge der Größe der Moleküle nicht vorhanden. Die bei niedrigen I.P.'s auftretenden einzelnen Banden können nach der Koopmans-Näherung als Ionisation von π - bzw. Heteroatom-n-Orbitalen aufgefaßt werden, wobei im letzteren Fall angesichts der niedrigen Symmetrie der untersuchten Moleküle von einer Mischung mit bindenden σ -Orbitalen auszugehen ist. Im folgenden wird das jeweils energetisch am höchsten liegende σ -Orbital vereinfachend als Heteroatom-n-Orbital bezeichnet, während eine Zuordnung weiterer σ -Orbitale als nicht sinnvoll erachtet wird.

Grundlage der in Tabelle (4-6) getroffenen Bandenzuordnung ist neben der vergleichenden Analyse der PE-Spektren die Korrelation der beiden ersten I.P.'s mit den UV-Daten. Soweit ein solcher Ansatz aufgrund des Fehlens einer $n \rightarrow \pi^*$ -Bande nicht möglich ist (34e-i), wurde als weiteres Kriterium der Vergleich mit Modellrechnungen herangezogen (s.u.). Die Ergebnisse der Korrelation zwischen der Differenz von $\pi_{\text{P-C}}$ - und n_{P} -I.P.'s mit der Differenz der entsprechenden $\pi \rightarrow \pi^*$ - bzw. $n \rightarrow \pi^*$ -Elektronenanregungsenergien sind in Abbildung (4-5) graphisch dargestellt. Die theoretisch abgeleitete lineare Abhängigkeit der Daten ist ungeachtet der recht groben Näherung und der großen Störung des P-C- π -Bindungssystems durch π -Donorsubstituenten gut erfüllt. Der Vergleich der Elektronenstruktur der untersuchten Amino- bzw. Merkapto-phosphaalkene mit dem Allylanion ist somit rein formaler

Tabelle (4-6)
He-I-PE-Daten der Phosphaalkene R-P=C(SiMe₃)₂ 34a-o

	R	I _v [eV]			
34a	Cl	9.22(π,n)	9.94	...	11.9(n _{Cl})
34b	F	9.28(π)	9.61(n)	10.17	
34c	OBu ^t	8.36(π ₂)*	8.76(n) [†]	9.75(π ₁)	
34d	SBu ^t	7.94(π ₂)	8.47(n) [†]	9.70(π ₁)	
34e	N(H)Bu ^t	7.74(π ₂)	8.80(n)	9.68(sch, π ₁) [§]	
34f	N(H)SiMe ₃	7.94(π ₂)	8.81(n)	9.72(sch, π ₁)	
34g	NMe ₂	7.63(π ₂)	9.05(sch, n)	9.44(π ₁)	
34h	NEt ₂	7.55(π ₂)	8.84(n) ^{‡, &}		
34i	NPr ₂ ⁱ	7.47(π ₂)	8.7(n)	9.52(π ₁) [‡]	
34j			7.26(n) [†]	8.56(π)	8.97(n+σ)
34k	N(SiMe ₃)Bu ^t		7.47(n) [†]	8.54(π)	8.94(n+σ)
34l	N(SiMe ₃) ₂		7.83(n) [†]	8.60(π)	9.14(n+σ)
34m	Me		8.57(n)	9.03(π)	9.89
34n	Bu ^t		8.10(n)	8.85(π)	9.63
34o	Me ₅ C ₅	7.36(π _C) [#]	7.96(n)	8.85(π)	9.8(π _C) [#]

* π₁ und π₂ bezeichnen die Orbitale des delokalisierten 3-Zentren-π-Systems

† Kombination aus n_p und n_x (X=O, S, N) § sch = Schulter

‡ unter Annahme eines konjugierten π-Systems

& schlecht reproduzierbar # π-Orbitale des Me₅C₅-Liganden

Natur; die Verbindungen weisen in ihren elektronischen wie auch chemischen^[1c] Eigenschaften nach wie vor große Ähnlichkeit zu Vertretern mit isolierter Doppelbindung auf.

Das Ergebnis einer rechnerischen Regressionsanalyse zeigt trotz der guten Korrelation ($R^2 = 0.98$) eine deutliche Abweichung von der erwarteten direkten Proportionalität zwischen den Differenzen von Ionisationspotentialen und Elektronenanregungsenergie.

$$(\Delta E_{\pi \rightarrow \pi^*} - \Delta E_{n \rightarrow \pi^*})_i = 0.892 * (IP_{\pi} - IP_n)_i + 0.738$$

Dies deutet auf den Einfluß von Störungen hin, welche im Rahmen des SCF-Formalismus und der Koopmans-Näherung nicht erfaßt werden (Relaxations- und Korrelationseffekte).

Für die Alkylmethylenphosphane $34_{m,n}$ kann für den Grundzustand des Radikalkations eine Ionisation des n_p -Orbitals angenommen werden, womit die deutliche Verringerung des ersten I.P.'s bei Ersatz der Methylgruppe in 34_m durch einen elektronenreicheren tert. Butylligenden in Einklang ist. Der Wert des zweiten, der π_{p-C} -Ionisation zugeschriebenen, I.P.'s ist im Vergleich zu $33a$ als Folge der Stabilisation dieses Orbitals durch die Silylsubstituenten erhöht. Die Abfolge der Ionisationsbanden impliziert eine entsprechende Reihenfolge der π - und n -Orbitale, obwohl eine solche Aussage wegen der Berücksichtigung von Koopmansdefekten nicht mit letzter Sicherheit getroffen werden kann. Dennoch sind $34_{m,n}$ die ersten Phosphaalkene, für die aufgrund spektroskopischer Daten eine carbenanaloge Orbitalsequenz wahrscheinlich gemacht werden kann.

Das Cyclopentadienylderivat 34_o stellt im Rahmen der untersuchten Verbindungen einen Sonderfall dar, da hier die n_p - und π_{p-C} -Ionisationen dem zweiten bzw. dritten I.P. zugeordnet werden müssen. Die erste Bande, deren Lage nahezu unverändert gegenüber dem ersten I.P. von Pentamethylcyclopentadien^[69] ist, ist hier

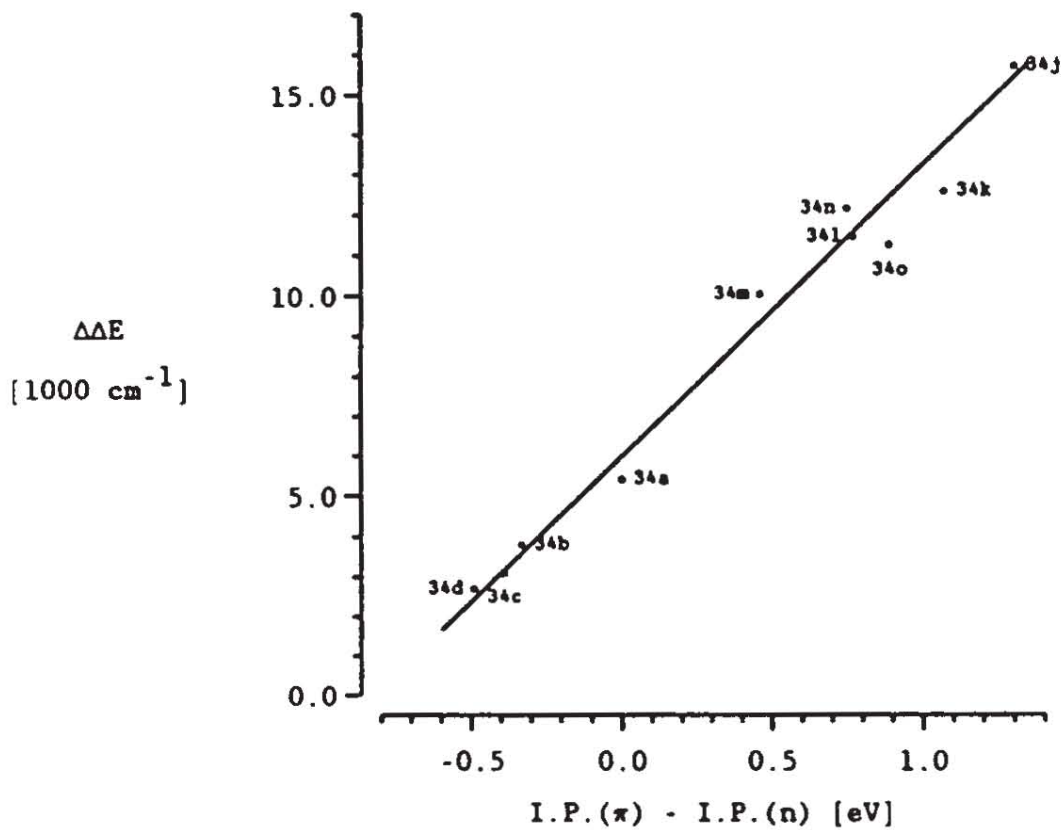


Abbildung (4-5)

Korrelation der Differenz der n- bzw. π -Ionisationspotentiale mit der Differenz der entsprechenden Elektronenanregungsenergien

wie dort als Ionisation des π_2 -Orbitals des Butadien-analogen π -Systems zu interpretieren. Somit ergibt sich für 34o zwar wie bei 34m,n eine Kreuzung von $\pi_{P=C}$ - und n_P -Orbital; da als HOMO jedoch ein $\pi_{C=C}$ -Niveau des Liganden anzunehmen ist, liegt keine carbenanaloge Orbitalsequenz im engeren Sinne vor.

Formaler Ersatz der Alkyl-Liganden durch elektroneivere Halogene oder mesomeriefähige π -Donorsubstituenten resultiert in einer Umkehr der Reihenfolge der Ionisationsbanden. Wie in den PE-Spektren von 33a,b entspricht das erste I.P. für 34b-f der π_{P-C} -Ionisation; bei 34a liegt eine zufällige Entartung beider Banden vor. Die Ursache der Orbitalkreuzung liegt bei 34a,b in der starken induktiven Stabilisierung des n_p -Orbitals durch die elektronegativen Liganden, während in den übrigen Fällen eine Destabilisierung des π_{P-C} -Niveaus als Folge der Konjugation anzunehmen ist. Der geringere Energieunterschied zwischen dem π_{P-C} - und den $2p_N$ - bzw. $3p_S$ -Orbitalen gegenüber dem $\pi_{P-C}/2p_O$ -Abstand^{[21][70]} führt zu einer stärkeren Störung der Elektronenverteilung bei 34d-f und damit zu einer größeren Anhebung des π -Orbitals im Vergleich zu 34c. Für eine Wechselwirkung zwischen dem π_{P-C} - und den $np_{(F,Cl)}(\pi)$ -Orbitalen von 34a,b liegen keine Anzeichen vor. Die zweite Bande in den Spektren von 34b-f entspricht der Ionisation eines n-Orbitals. Die zunehmende Erhöhung dieses I.P.'s bei Übergang von Alkyl(34m,n)- über Amino(34e,f)- zu Halogensubstitution (34a,b) demonstriert den mit der Elektronegativität des Substituenten zunehmenden induktiven Effekt, wogegen die Destabilisierung dieses Orbitals im Fall von 34c,d wesentlich auf die Abstoßung der n_p - und der $2p_O(\sigma)$ - bzw. $3p_S(\sigma)$ -Elektronenpaare zurückzuführen ist. In den Spektren von 34c-f tritt neben den unspezifischen $\sigma(Si-C)$ - und $\sigma(C-C/C-H)$ -Ionisationen jeweils eine weitere Bande für das zweite π -Orbital des delokalisierten Doppelbindungssystems auf.

Bei den Aminophosphaalkenen 34j-l kann in Übereinstimmung mit den UV-Daten die zweite Ionisationsbande dem π -Orbital der isolierten Doppelbindung zugewiesen werden. Die Lage dieser Bande ist praktisch unabhängig von der Art des Aminosubstituenten. Die Destabilisierung gegenüber dem π_{P-C} -Orbital der Alkyl- und

Halogenverbindungen 34a,b,m-o kann, wie die bei einigen aminsubstituierten Methylenphosphanen festgestellte Verkürzung des Phosphor-Kohlenstoff-Doppelbindungsabstands, mit dem Auftreten von Orbitalkontraktionseffekten erklärt werden^[71]. Der niedrige Wert des ersten I.P.'s bei 34j-1 resultiert aus der Abstoßung der nichtbindenden Elektronenpaare der Phosphor- und Stickstoffatome. Da das HOMO demzufolge in Analogie zum carbenanalogen Iminophosphan 1 als Linearkombination der $2p_N(\sigma)$ - und n_P -Orbitale aufzufassen ist, kann auch für 34j-1 das Vorliegen einer carbenanalogen Orbitalsequenz vermutet werden.

Die Interpretation der Spektren von 34g-i ist in Relation zu den übrigen Systemen problematischer, da für die beiden Konformeren unterschiedliche PE-Spektren zu erwarten sind. Eine entsprechende Erhöhung der Zahl der Ionisationsbanden ist jedoch nicht festzustellen. Es wird deshalb davon ausgegangen, daß das gemessene Spektrum durch das in größerer Population vorhandene Konformere dominiert wird, welches aufgrund der UV- und NMR-Daten (s.u.) ein delokalisiertes 3-Zentren- π -Elektronensystem aufweist. Somit kann das erste I.P. der Ionisation eines π -Orbitals zugeordnet werden, das durch die Einführung eines weiteren Alkylsubstituenten am Aminstickstoff gegenüber 34e induktiv destabilisiert wird. Die zweite und dritte Bande - diese ist im Spektrum von 34i durch die unspezifischen σ -Banden überlagert - entsprechen dann den Ionisationen des n_P - und des zweiten π -Orbitals.

4.3.3 Modellrechnungen

Die Ergebnisse von MO-Rechnungen können über eine Unterstützung der empirisch abgeleiteten Zuordnung der PE-Spektren hinaus Aufschlüsse über die Elektronenverteilung innerhalb einzelner Orbitale liefern. Diese sollte in den Fällen, in denen das HOMO als Linearkombination von n_X ($X=N,O,S$) und π_{P-C} bzw. n_P -Fragmentorbitalen beschrieben werden kann, wertvolle Aufschlüsse über Reaktivität und Regioselektivität der Verbindungen erlauben. Da angesichts der Größe der vorliegenden Moleküle die Durchführung von ab-initio Rechnungen unter gleichzeitiger Geometrieoptimierung mit den vorhandenen Mitteln nicht zu bewältigen war, wurde der weniger rechenintensive semiempirische MNDO-Formalismus^[72] angewandt; zusätzlich wurden sämtliche Alkylreste der Amino-, Merkapto- und Alkoxy substituenten durch Methylgruppen, sowie alle Trimethylsilylliganden durch SiH_3 -Reste simuliert. Im Rahmen der gegebenen C_s -Symmetrie wurden alle unabhängigen Parameter optimiert. Für aminsubstituierte Verbindungen wurden zwei Konformationen betrachtet, wobei die Aminogruppe koplanar bzw. orthogonal bezüglich der Symmetrieebene fixiert wurde; in Anlehnung an Strukturuntersuchungen von Verbindungen mit zweifach koordiniertem, sp^2 -hybridisiertem Phosphor^[73] wurde jeweils eine planare Konfiguration des N-Atoms angenommen.

Berechnete Orbitalenergien sind in Tabelle (4-7) zusammengefaßt. Der direkte Vergleich der Energieeigenwerte mit den experimentell bestimmten I.P.'s ist angesichts der Vereinfachung der Substituenten in den Modellsystemen 35a-n nicht möglich. Für die Zuordnung der experimentellen Daten sind jedoch in erster Linie die durch Variation der Substituenten bedingten Verschiebungen der Orbitalenergien von Belang, die auch im Rahmen des vereinfachten Modells qualitativ richtig wiedergegeben werden

Tabelle (4-7)
 Negative berechnete Orbitalenergien der höchsten besetzten Orbitale für die Modellsysteme R-P-C(SiH₃)₂ 35a-n

	R	$-\epsilon_i$ [eV]			
		HOMO	HOMO-1	HOMO-2	HOMO-3
35a	Cl	10.52(π)	11.24(n)	11.76	12.17
35b	F	10.30(π)	11.37(n)	11.88	12.37
35c	OMe	9.71(π_2)	10.78(n)	11.60	12.33
35d	SMe	9.72(π_2)	10.54(n)	11.54(π_1)	11.86
35e	N(H)Me [§]	9.09(π_2)	10.83(n)	11.53	11.68(π_1)
35f	N(H)SiH ₃ [§]	9.07(π_2)	10.71(n)	11.41	11.70(π_2)
35g	NMe ₂ [§]	9.02(π_2)	10.71(n)	11.37(π_1)	11.42
35j	NMe ₂ [†]	9.48(n)	10.14(π)	10.15	11.86
35k	N(Me)SiH ₃ [†]	9.53(n)	9.96(π)	10.96	11.81
35l	N(SiH ₃) ₂ [†]	9.69(n)	9.81(π)	10.93	11.82
35m	Me	10.29(π)	10.30(n)	12.17	12.67
35n	Bu [†]	9.94(n)	10.29(π)	11.60	12.00
35o	Me ₅ C ₅	9.10(π) [†]	10.12(n)	10.31(π)	11.29(π) [†]

§ planare Konformation † orthogonale Konformation der Aminogruppe

† π_{C-C} -Orbitale des C₅H₅-Liganden

sollten. Somit ist die gewünschte Information auch in diesem Fall aus dem Vergleich der Differenzen von n- und π -I.P.'s mit der Differenz der entsprechenden Energieeigenwerte (Abb. 4-5) erhältlich. Rechnerische Auswertung der Korrelationsbeziehung ergibt mit einer geringen statistischen Streuung ($R^2 = 0.97$) eine direkte Proportionalität, so daß die Ergebnisse der theoretischen Analyse die empirische Zuordnung der Banden in den P.E.-Spektren weiter erhärten:

$$-(\epsilon_{\pi} - \epsilon_n)_i = 0.962 * (IP_{\pi} - IP_n)_i - 0.572$$

Der große Achsenabschnitt der Korrelationsgeraden kann wesentlich auf die modellimmanenten Vereinfachungen der peripheren Substituenten zurückgeführt werden; der mögliche Einfluß von Koopmansdefekten ist anhand der vorliegenden Daten jedoch nicht völlig auszuschließen.

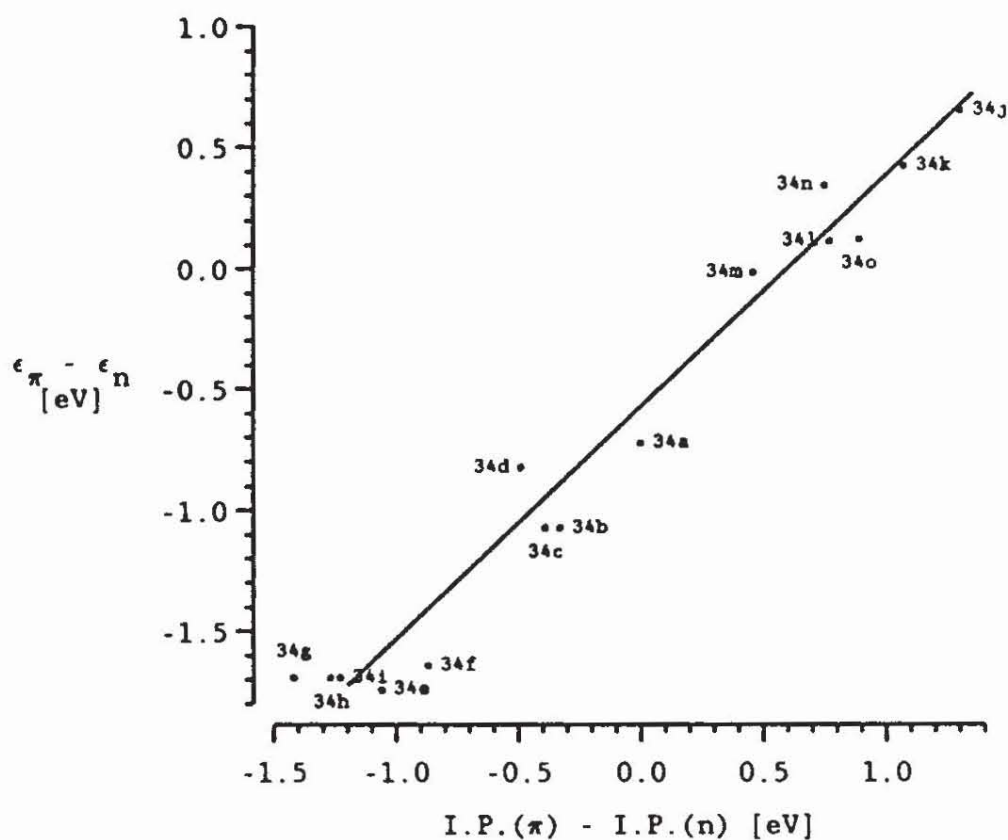


Abbildung (4-5)

Korrelation der Differenz der n- bzw. π-I.P.'s von 34a-n mit der Differenz der berechneten MNDO-Orbitalenergien der entsprechenden Modellverbindungen 35a-n

Die Analyse der Elektronendichteverteilung der π -MO's der donorststituierten Modellsysteme 35c-f bestätigt die aus den experimentellen Daten abgeleitete Ausbildung eines 3-Zentren-4-Elektronen- π -systems für 34c-1. Die Koeffizientenverteilung entspricht den beiden π -Orbitalen eines Allylsystems, wobei allerdings aufgrund der Symmetrierniedrigung im π_2 -Orbital der Koeffizient am P-Atom nicht mehr verschwindet, sowie in beiden Niveaus eine Asymmetrie der Koeffizienten am N- bzw. C-Atom auftritt. In Übereinstimmung mit der zunehmenden Elektronegativität der Heteroatome sinkt der Anteil des np_X -Atomorbitals ($n=2$, $X=O,N$, $n=3$, $X=S$) von der Merkaptoverbindung 35d über die Aminoderivate 35e-g bis zum Alkoxyderivat 35c. Analog zu den im Iminophosphansystem erhaltenen Ergebnissen^{[16][17][18]} kann das höchstliegende σ -Orbital von 35c,d als "antibindende" Linearkombination von n_P - und $n_{(O,S)}$ -Fragmentorbitalen beschrieben werden, in der der n_P -Anteil dominiert. Dagegen liegt in den Aminoderivaten 35j-1 ein nahezu reines $2p_N$ -Orbital vor, dem lediglich geringe n_P -Anteile beigemischt sind. Ein n -Orbital mit signifikantem n_P -Charakter kann in Anbetracht der geringen Symmetrie und der dadurch bedingten starken Einmischung bindender σ -Orbitale nicht identifiziert werden. Die Ursache für diese bemerkenswerte Änderung der Elektronendichteverteilung innerhalb des höchsten besetzten n -Orbitals kann in der unterschiedlichen Hybridisierung der beteiligten Stickstoff-Atomorbitale gesehen werden: Übergang von einem formalen sp^2 -Hybridorbital in H-P-N-H und verwandten Systemen (und entsprechenden O- bzw. S-Fragmentorbitalen in 35c,d) zu einem reinen $2p_N$ -Atomorbital in 35j-1 führt zu einer Destabilisierung gegenüber dem $n_P(sp^2)$ -Orbital und erhöht damit den Stickstoffanteil im "antibindenden" n_{PN}^+ -MO. Als Konsequenz dieser Befunde ist für die Aminophosphaalkene 34j-1, trotz der formal identische Grenzorbitalsequenz im Vergleich zu Iminophosphanen, carbenanalogenes Verhalten nur mit Einschränkungen zu erwarten, da

Tabelle (4-8)
Berechnete Elektronendichteverteilung ausgewählter n- und π -MO's für die Modellverbindungen 35c-1

	R [§]		$2 \sum c_i^2$				
			X p _z s+p _x +p _y		P p _z s+p _x +p _y		C p _z
35c	OMe	π_2 n	0.242	0.379	0.519	0.623	0.846
35d	SMe	π_2 n	0.901	0.584	0.304	0.655	0.594
35e	N(H)Me (pl)	π_2	0.618		0.253		0.876
		π_1	0.738		0.443		0.092
35f	N(H)SiH ₃ (pl)	π_2	0.568		0.293		0.900
		π_1	0.678		0.358		0.066
35g	NMe ₂ (pl)	π_2	0.678		0.212		0.792
		π_1	0.591		0.521		0.170
35j	NMe ₂ (or)	n		1.230		0.195	
35k	N(Me)SiH ₃ (or)	n		1.146		0.273	
35l	N(SiH ₃) ₂ (or)	n		1.048		0.364	

§ (pl) = planare (or) = orthogonale Stellung der Aminogruppe

das nukleophile und elektrophile Zentrum des Moleküls, d.h. die Orte der größten Elektronendichte in HOMO und LUMO, hier an verschiedenen Atomen lokalisiert sind.

Für 34o wird die Annahme eines $\pi_{C=C}$ -Orbitals des Liganden als HOMO durch die Ergebnisse der Rechnungen weiter erhärtet.

4.3.4 NMR-Spektroskopie

Der Unterschied zwischen den beiden möglichen Konformationen von Aminomethylenphosphanen dokumentiert sich über die UV-Spektren hinaus in den NMR-Daten. Verbindungen mit einem konjugierten 4-Elektronen-3-Zentren- π -Elektronensystem zeigen gegenüber solchen mit einer isolierten Doppelbindung eine diamagnetische Verschiebung sowohl des ^{31}P - als auch des ^{13}C -NMR-Signals um 70-130 ppm.

Tabelle (4-9)
NMR-Daten der Aminophosphaalkene 34e-l sowie berechnete Ladungsdichten für die Methylen-C-Atome für 35e-l

		$\delta^{31}\text{P}$ [ppm] ‡	$\delta^{13}\text{C}$ [ppm] ‡	$\frac{\Delta\delta}{\Delta T}$ [ppm/°C]	$q_{\text{ber}}(\text{C})$
34e	p §	206.7	129.1	$21 \cdot 10^{-3}$	-0.791
34f	p	322.8	139.9	†	-0.775
34g	p	332.4	128.9	†	-0.769
34h	p	328.8	129.0	$34 \cdot 10^{-3}$	-0.769
34i	p	309.4	122.5	$88 \cdot 10^{-3}$	-0.769
34j	o	406.2	195.1	$4 \cdot 10^{-3}$	-0.697
34k	o	391.3	182.8	†	-0.697
34l	o	384.0	187.5	$10 \cdot 10^{-3}$	-0.704

§ o - orthogonal, p - planar ‡ bei 20°C
† nicht bestimmt

Als wesentliche Ursache für die, im Vergleich zu dem für Methylenphosphane bekannten Bereich^[1c], beobachtete Abschirmung des ^{13}C -Signals bei 34e,f kann die Erhöhung der Ladungsdichte am Methylenkohlenstoff durch die mesomer wirksame Aminogruppe in β -

Stellung angesehen werden. Die Entschirmung der ^{31}P -Resonanz in 34j-1 korreliert mit dem Auftreten einer langwelligen $n\rightarrow\pi^*$ -Bande in den UV-Spektren und impliziert eine Erhöhung des paramagnetischen Beitrags zur chemischen Verschiebung aufgrund der Verkleinerung der HOMO-LUMO-Differenz.

Die ^{31}P - und ^{13}C -Verschiebungen von 34g-i sind konsistent mit dem Vorliegen eines konjugierten Doppelbindungssystems für das stabilere Rotamere. Die gegenüber 34e,j-1 signifikant höhere Temperaturabhängigkeit der ^{31}P -Verschiebung von 34i - in geringerem Maß auch von 34g - kann im Zusammenhang mit der thermischen Änderung des Konformerengleichgewichts interpretiert werden. Eine direkte Charakterisierung des energieärmeren Rotameren ermöglicht ein Tieftemperatur- ^1H -Spektrum von 34i. Bei -90°C sind die getrennten Signale zweier unterschiedlicher Isopropyliliganden sichtbar (Abb. 4-6a), die eine koplanare Einstellung des Aminliganden bezüglich der Symmetrieebene belegen. Die Signale koaleszieren bei Temperaturerhöhung und liefern bei Raumtemperatur jeweils ein scharfes Mittelwertsignal (Abb. 4-6b). Anzeichen für das Vorhandensein eines zweiten Konformeren bei -90°C sind nicht erkennbar. Die Aktivierungsenthalpie der Rotation um die P-N-Bindung kann näherungsweise^[63] zu 25 ± 8 kJ/mol bestimmt werden.

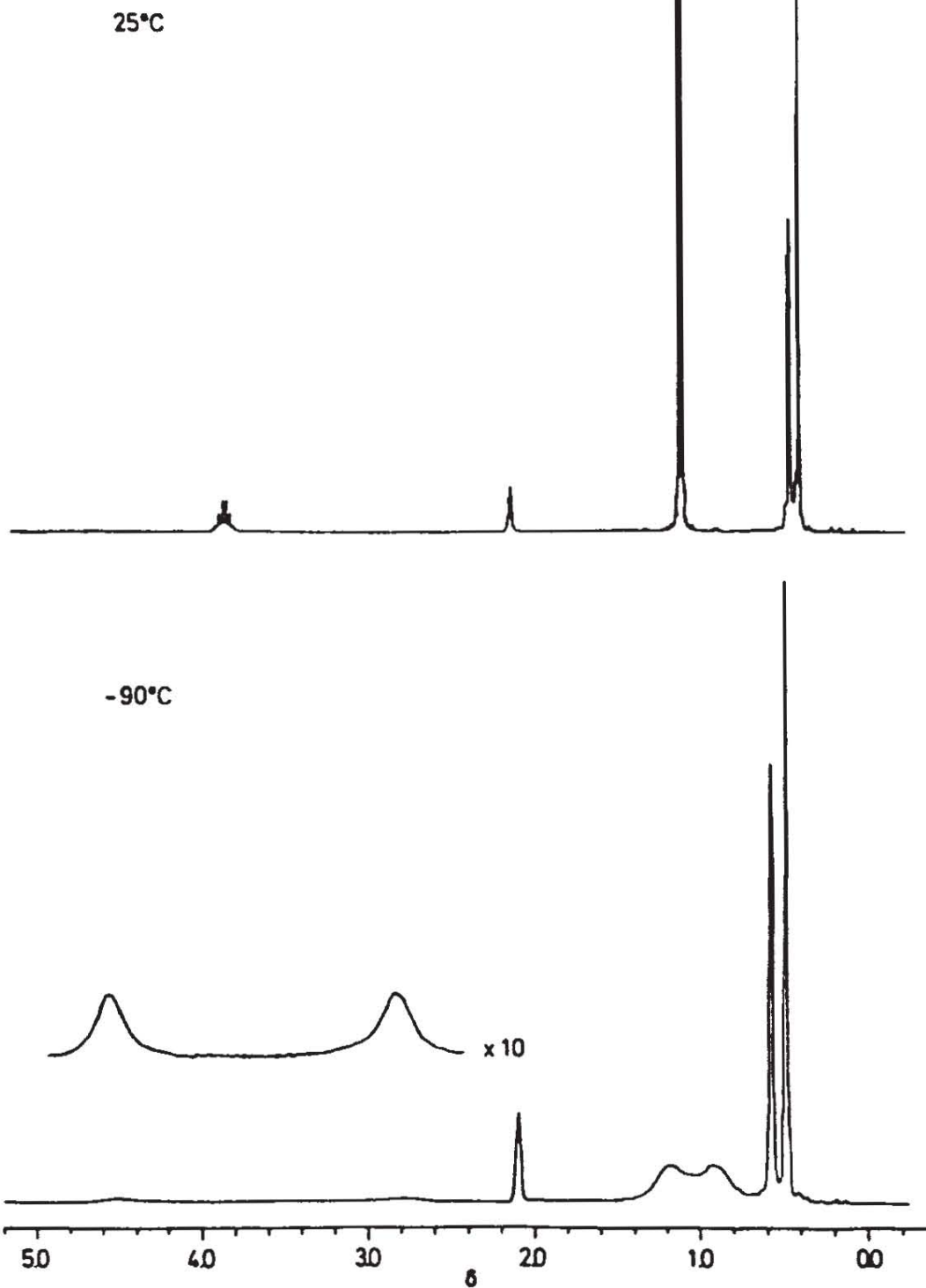


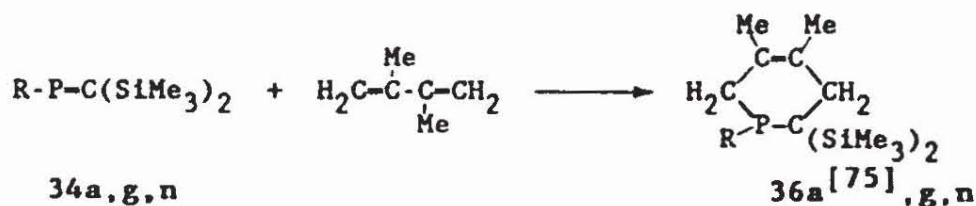
Abbildung (4-6)
Temperaturabhängigkeit des ¹H-NMR-Spektrums von 341
(300 MHz, in Toluol-d₈)

4.4 Studien zum Reaktionsverhalten von Bis-(trimethylsilyl)-methylene phosphanen

Die aus den Elektronenspektren erhaltenen Anhaltspunkte für eine Orbitalkreuzung in der Reihe der Phosphaalkene 34a-n lassen eine entsprechende Änderung der chemischen Eigenschaften erwarten. Von besonderem Interesse ist in dieser Hinsicht das Reaktionsverhalten der amin- bzw. alkylsubstituierten Derivate 34j-n sowie von 34o:

- Die Annahme einer carbenanalogen Orbitalsequenz für 34j-n sollte eine entsprechende Regioselektivität in Cycloadditionsreaktionen mit elektrophilen Substraten nach sich ziehen. Derartige Untersuchungen wurden bisher lediglich für das Chlorderivat 34a durchgeführt. Die beobachteten Diels-Alder-Reaktionen^{[74][75]} sowie Additionen an 1.3-Dipole^{[75][76]} folgen dabei dem bekannten Reaktivitätsmuster olefinanaloger Phosphaalkene.
- In Analogie zu den Erkenntnissen, die über das Verhalten von Iminophosphanen gewonnen wurden, ist für die Aminomethylene phosphane 34j-1 ambidente Reaktivität gegenüber Lewisäuren zu erwarten. Die Synthese eines η^1 -P-kordinierten Eisenkomplexes von 34l^[77] liefert einen ersten Beleg dafür, daß, im Gegensatz zu den Ergebnissen der in dieser Arbeit durchgeführten semiempirischen Rechnungen, der n_p -Anteil im HOMO von 34j-1 durchaus von Bedeutung für die chemischen Eigenschaften ist.
- Das cyclopentadienylsubstituierte Methylene phosphan 34o kann im Hinblick auf seine komplexchemischen Eigenschaften als trifunktionelles Molekül angesehen werden. Neben einer für Phosphaalkene bekannten η^1 (P)- und η^2 (P-C)-Koordination an ein Metallzentrum^[44] ist alternativ die Bindung eines Übergangsmetalls an das Diensystem des Me_5C_5 -Liganden denkbar.

Das Cycloadditionsverhalten formal carbenanaloger Bis-(trimethylsilyl)-methylenphosphane wurde am Beispiel der Reaktionen von 341,n mit Hexafluoraceton sowie 2.3-Dimethylbutadien untersucht, da für beide Substrate der Einfluß des HOMO's von Phosphor- π -Systemen auf die Regioselektivität der Addition experimentell belegt ist. Im Unterschied zu den Aminoiminophosphanen 3a,d wird eine Umsetzung zwischen 341,n und Hexafluoraceton jedoch auch bei längerer Reaktionsdauer und erhöhter Temperatur nicht beobachtet. Ebenso erfolgt keine Reaktion von 341 mit Dimethylbutadien, wobei diese Befunde offenbar durch die hohe sterische Belastung der Phosphaalkene zu erklären sind. Bei der Umsetzung von 34n mit Dimethylbutadien wird ausschließlich das Diels-Alder-Addukt 36n erhalten.

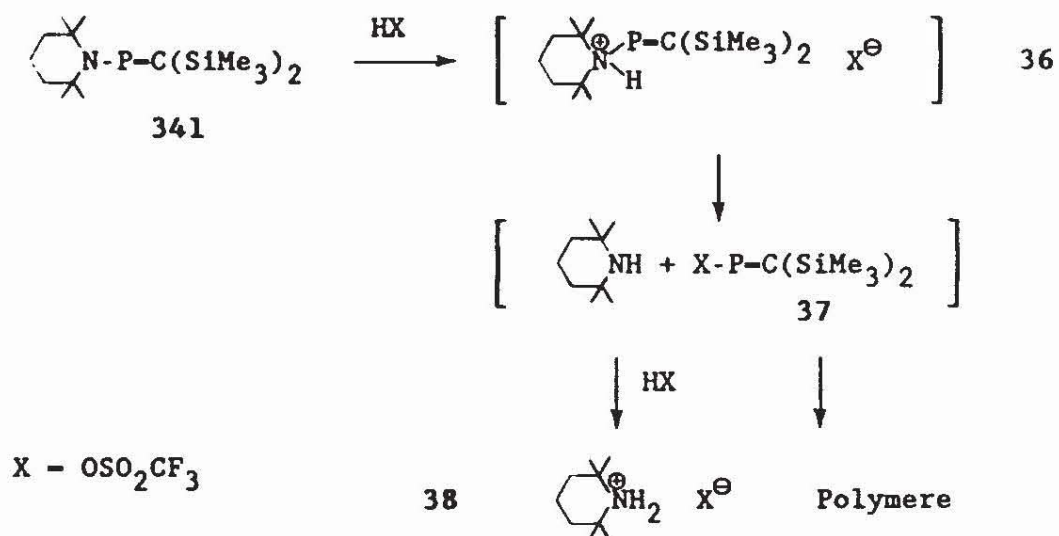


	a	g	n
R	Cl	NMe ₂	Bu ^t

Diese Beobachtung impliziert, daß das Phosphaalken als Dienophil im Sinne einer [2+4]-Cycloaddition mit normalem Elektronenbedarf^[78] reagiert. Der Grund für die Umkehr des Elektronenbedarfs im Vergleich zu analogen Reaktionen des Iminophosphans 1 kann in der Absenkung der LUMO-Energie von 34a-n durch die Trimethylsilylsubstituenten und der daraus resultierenden Erhöhung der Elektrophilie der Doppelbindung gesehen werden. Eine Bestätigung dieser Hypothese liefert die entsprechende Umsetzung des Dimethylaminoderivats 34g. Trotz des geringeren Raumbedarfs

der Me_2N - gegenüber der Me_3C -Gruppe^[79], der eine Verringerung der sterischen Belastung im Übergangszustand zur Folge haben sollte, wird eine Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit für die Bildung von 36g festgestellt, die auf die Erhöhung der LUMO-Energie von 34g infolge der Konjugation der Doppelbindung mit dem Aminliganden zurückzuführen ist.

Anhaltspunkte für ambidente Reaktivität von 34j-1 gegenüber harten bzw. weichen Säuren liefern die Umsetzungen von 34l mit Trifluormethansulfonsäure bzw. Silbertrifluormethansulfonat. Als einziges definiertes Produkt der Acidolyse des Methylenelephosphans konnte ein farbloser Feststoff isoliert werden, der NMR-spektroskopisch als das Tetramethylpiperidiniumsalz 38 identifiziert wurde.



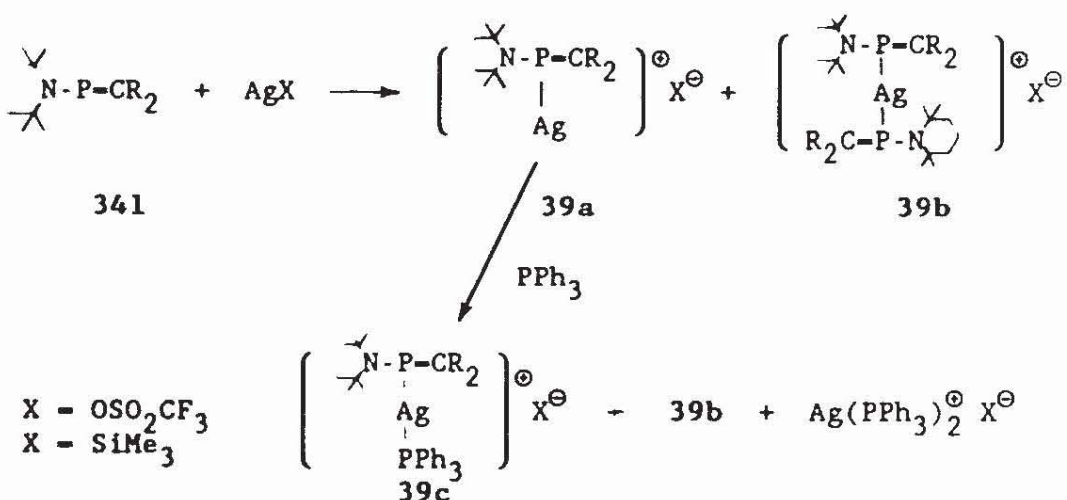
Schema (4-1): Acidolyse von 34l

Für dessen Entstehung kann, in Analogie zum Mechanismus, der für die Spaltung der P-P-Bindung des Phosphinomethylenelephosphans $(\text{Bu}^t)_2\text{P-P-C}(\text{SiMe}_3)_2$ mit Alkylhalogeniden^[80] nachgewiesen wurde,

primär eine N-Protonierung von 34l angenommen werden. Das Zwischenprodukt 36 zerfällt in diesem Fall spontan unter Spaltung der P-N-Bindung, wobei das freigesetzte Tetramethylpiperidin durch weitere Säure protoniert wird^[81]. Das als Nebenprodukt entstandene Methylenphosphan 37 ist offenbar unter den Reaktionsbedingungen instabil.

Reaktion mit der weichen Lewissäure Ag^{\oplus} erfolgt demgegenüber unter Angriff am P-Atom des Methylenphosphans. In den ^{31}P -(^1H)-NMR-Spektren (-90°C) der Reaktionslösungen Aquimolarer Mengen 34l und $\text{AgOSO}_2\text{CF}_3$ wird die Bildung von zwei Produkten nachgewiesen, die aufgrund der charakteristischen $(107,109)_{\text{Ag}}\text{-}^{31}\text{P}$ -Kopplungskonstanten^[82] als die Mono- bzw. Bis-Phosphaalken-Silber-Komplexe 39a,b identifiziert werden. Das koordinativ ungesättigte 39a kann durch Zugabe von Triphenylphosphin glatt in das gemischtsubstituierte Derivat 39c überführt werden, das im dynamischen Gleichgewicht mit den homoleptischen Spezies 39b und $\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2^{\oplus}$ vorliegt. Eine Isolierung der Komplexe erwies sich angesichts der kinetischen Labilität, die bei höheren Temperaturen NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnte, als nicht möglich.

Für die Bindung des Me_5C_5 -substituierten Methylenphosphans 34o in Übergangsmetallkomplexen kann anhand der charakteristischen NMR-Daten (Tab. 4-10) in Anlehnung an für Phosphaalkene bekannte Komplex Typen^[44] sowohl η^1 - als auch η^2 -Koordination der P-C-Einheit nachgewiesen werden (Schema 4-3). Eine Isolierung erwies sich, mit Ausnahme des Tetracarbonyleisenkomplexes 41, aufgrund kinetischer (40a-c) oder thermischer (42) Instabilität als nicht möglich. Koordination von 34o über das 1.3-Diensystem eines am Phosphor η^1 -gebundenen Cyclopentadienylliganden wurde in keinem Fall beobachtet. Reaktion mit (Bis-Benzonitril)-Palladiumdichlorid, aus dem unter Verdrängung der Nitrilliganden



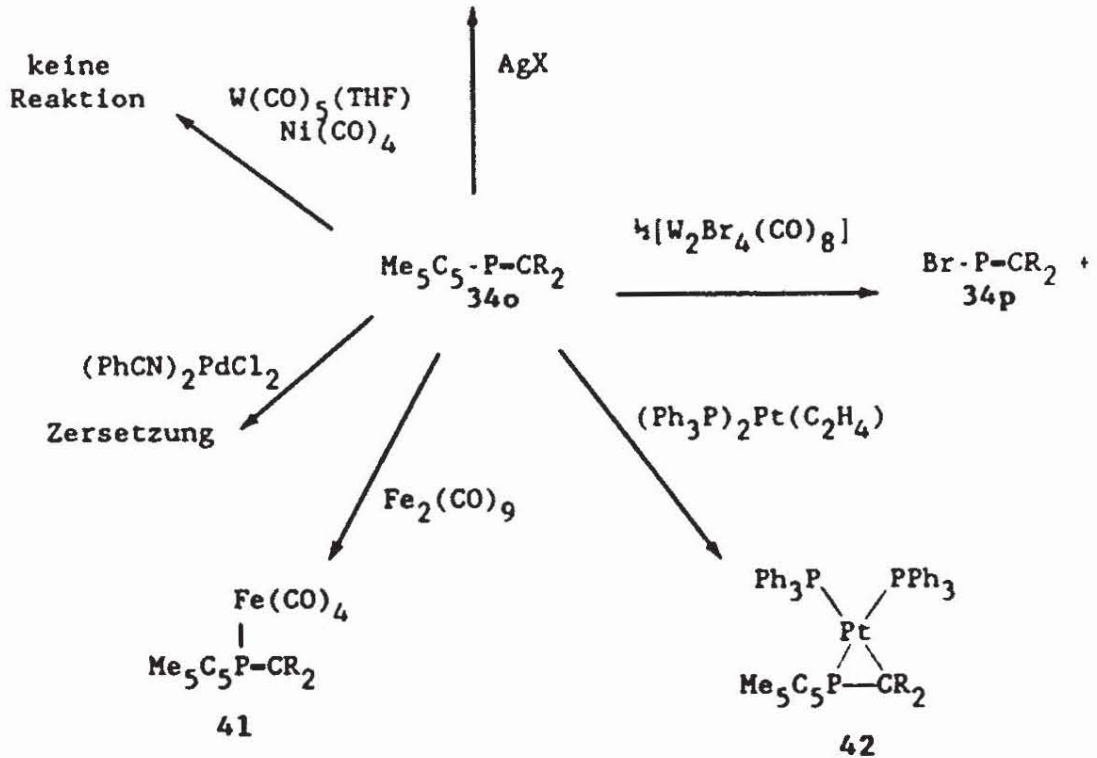
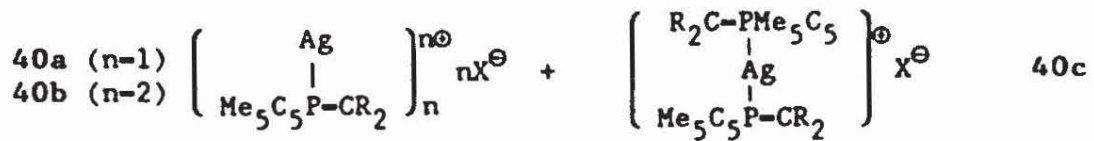
	$\delta^{31}\text{P}^\dagger$ [ppm]	$^1\text{J}(^{107}\text{Ag}, ^{31}\text{P})^\S$ [Hz]
39a	298.5	890 (1027)
39b	282.8	630 (727)
39c	303.8	581 (668)
	9.6 ($^2\text{J}_{\text{PP}} = 160\text{Hz}$)	506 (585)

\dagger bei -90°C \S $\text{J}(^{109}\text{Ag}, ^{31}\text{P})$ in Klammern

Schema (4-2): Reaktion von 341 mit $\text{AgOSO}_2\text{CF}_3$

durch Pentamethylcyclopentadien ein stabiler η^4 -koordinierter Dienkomplex erhalten werden konnte^[83], führt in diesem Fall lediglich zur Bildung unidentifizierter Zersetzungsprodukte.

Bei der Reaktion von 340 mit einer äquimolaren Menge Silbertrifluormethansulfonat tritt im Tieftemperatur- ^{31}P -(^1H)-NMR-Spektrum (-90°C) neben den Signalen der Mono- und Bis-Ligand-Komplexe 40a,c zusätzlich eine breite Resonanz mit Tripletstruktur auf, die versuchsweise einem 2:2-Addukt 40b zugeordnet wird. Der AgL_2 -Komplex 40c ist das einzige nachweisbare Produkt der Umsetzung von $\text{AgOSO}_2\text{CF}_3$ mit zwei Äquivalenten 340. Die



Schema (4-3): Komplexchemie von 34o (R= SiMe₃, X = OSO₂CF₃)

Koaleszenz aller Signale von 40a-c bei Temperaturerhöhung unter Verlust der Kopplungen impliziert wie im Fall von 39a-c einen intermolekularen Ligandenaustausch. Die Tieffeldverschiebung in den ³¹P-(¹H)-NMR-Spektren von 40a-c (Tab. 4-10) ist konsistent mit einer η¹-Koordination des Phosphaalkens, wobei der höhere Betrag von ¹J(Ag,P) in 39a-c und 40a-c im Vergleich zu den Daten bekannter Silber-Phosphan-Komplexe^[82] der Zunahme des s-Charakters der Metall-Phosphor-Bindung beim Übergang von sp³-(R₃P)- zu sp²-(R-P=C<)-Hybridisierung entspricht.

Tabelle (4-10)

^{31}P -(^1H)-NMR-Daten der Komplexe

$[(\text{Me}_5\text{C}_5\text{-P-CR}_2)\text{ML}_n]$ 40-42

	M	L_n	$\delta^{31}\text{P}$ [ppm]	$^1\text{J}_{\text{P,M}}$ [Hz]	$^2\text{J}_{\text{P,P}}$ [Hz]
40a [§]	Ag^\oplus	-	305.0	793(912)	-
40b [§]	Ag^\oplus	$(\text{Me}_5\text{C}_5\text{P-C}(\text{SiMe}_3)_2)_{\text{Ag}^\oplus}$	234.4	418	-
40c [§]	Ag^\oplus	$\text{Me}_5\text{C}_5\text{P-C}(\text{SiMe}_3)_2$	296.0	592(683)	-
41	Fe	$(\text{CO})_4$	371.5	-	-
42 [†]	Pt	$(\text{PPh}_3)_2$	44.3(P_a) 21.3(P_b) 18.0(P_c)	513 3114 3670	48.3(J_{ab}) 4.7(J_{ac}) 23.4(J_{ac})

§ bei -90°C , $\text{J}_{\text{P},^{107}\text{Ag}}$; ($\text{J}_{\text{P},^{109}\text{Ag}}$ in Klammern)

† bei -35°C

Die Bildung eines thermisch instabilen Pt-Komplexes 42 läßt sich bei der Umsetzung von 34o mit $[(\text{Ph}_3)_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)]$ bei -20°C ^{31}P -NMR-spektroskopisch nachweisen (Abb. 4-7). Temperaturerhöhung auf über 0°C führt zu Zersetzung unter Dunkelrotfärbung der Reaktionslösung. Eine Charakterisierung der Zerfallsprodukte gelang nicht; ebensowenig konnte 42 durch Kristallisation bei tiefer Temperatur isoliert werden. Die η^2 -Koordination des Phosphaalkenliganden geht aus der signifikanten Hochfeldverschiebung des ^{31}P -NMR-Signals ($\Delta\delta = -327$ ppm gegenüber freiem 34o) sowie dem sehr kleinen Wert für $^1\text{J}(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P})$ hervor^{[44][84]}. Die Zuordnung der Signale der beiden unterschiedlichen Triphenylphosphanliganden (Tab. 4-10) beruht auf der Annahme, daß in quadratisch planaren Komplexverbindungen im Allgemeinen trans- größer als cis-Kopplungen sind^[82].

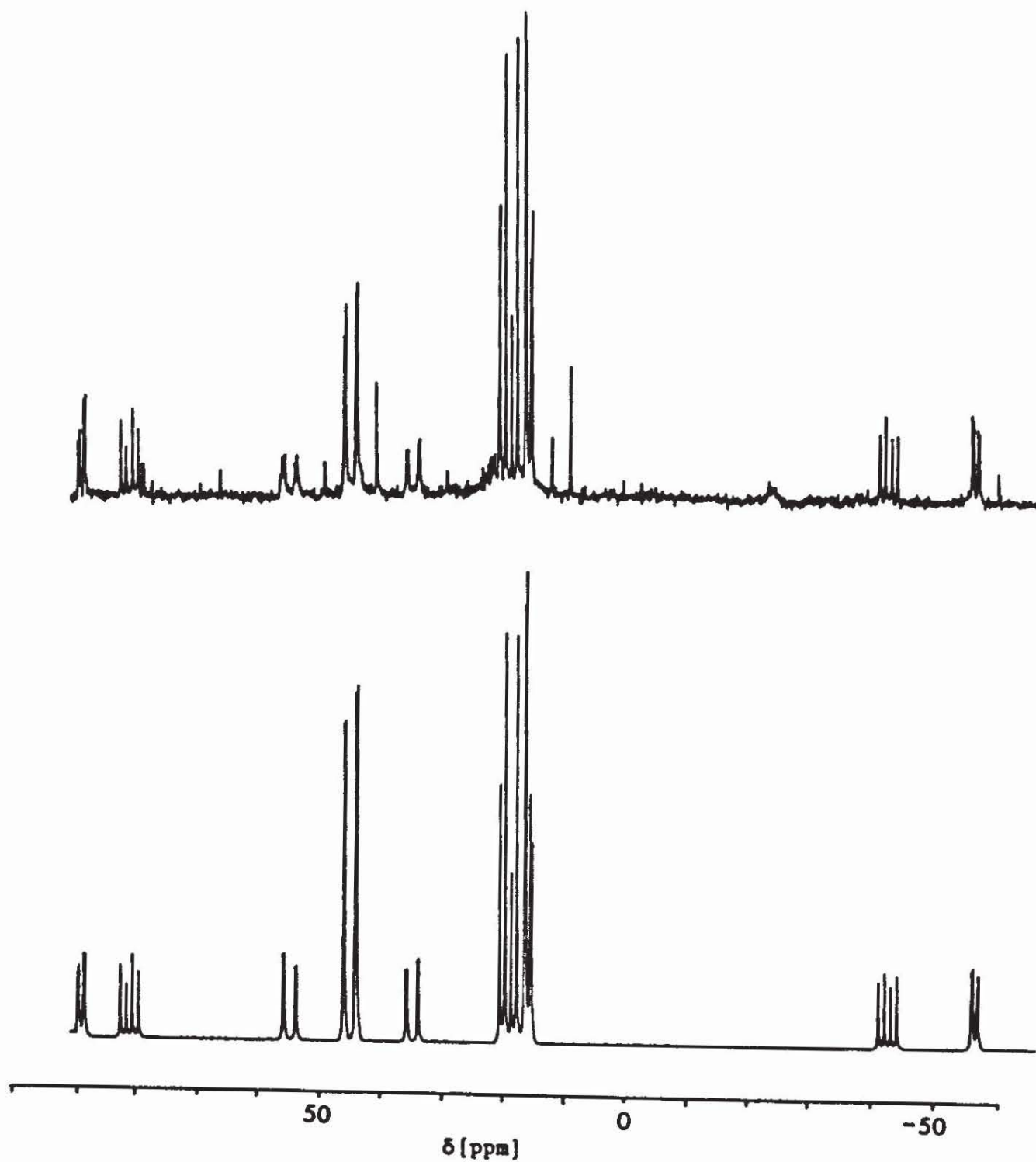


Abbildung (4-7)

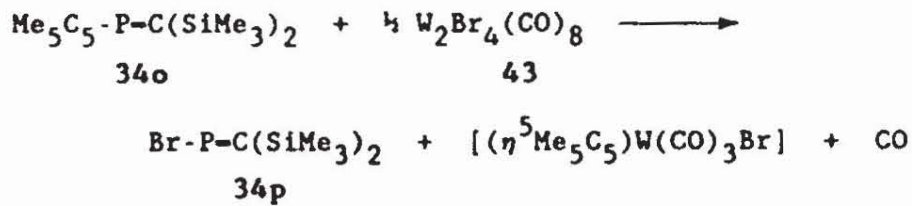
Gemessenes (-35°C, oben) und berechnetes (unten)

^{31}P -(^1H)- NMR-Spektrum des Platinkomplexes

$[(\text{Me}_5\text{C}_5\text{-P-C}(\text{SiMe}_3)_2)\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2]$ 42

Eine differenzierte Reaktivität von **34o** wird gegenüber Metallcarbonylderivaten beobachtet. So liefert die Umsetzung mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ glatt den stabilen Tetracarbonyleisenkomplex **41**, wogegen mit $\text{W}(\text{CO})_5(\text{THF})$ und $\text{Ni}(\text{CO})_4$ keine Reaktion erfolgt. Während das Ausbleiben einer Reaktion von **34o** im ersten Fall auf den höheren sterischen Anspruch eines $\text{W}(\text{CO})_5$ - gegenüber dem $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Fragment erklärt werden kann^[85], deutet das inerte Verhalten gegenüber $\text{Ni}(\text{CO})_4$ auf eine vergleichsweise geringe Basizität von **34o** hin, da die Bildung von von $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{L}$ -Komplexen auf diesem Wege für eine Reihe unterschiedlicher Phosphaalkene bekannt ist^[44]. Die Tiefeldverschiebung des ^{31}P -NMR-Signals von **41** sowie die Aufspaltung des ^{13}C -Signals der Carbonyl-C-Atome ($^2J_{\text{P,C}} = 13 \text{ Hz}$) belegen ohne Zweifel auch hier eine η^1 -Koordination. Die im IR-Spektrum auftretenden Carbonylschwingungen ($2055 \text{ cm}^{-1}(\text{m})$, $1975 \text{ cm}^{-1}(\text{s})$, $1959 \text{ cm}^{-1}(\text{s})$) sind vereinbar mit der Bindung von **34o** an einer equatorialen Koordinationsstelle einer trigonal-bipyramidalen $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{L}$ -Einheit^[86]. Die Ursache für diese ungewöhnliche Koordinationsgeometrie^[87] kann neben der Minimierung der sterischen Spannung in der hohen π -Akzeptorfähigkeit von **34o** gesehen werden, die zur Destabilisierung der Bindung eines *trans*-ständigen Carbonylliganden bei axialer Substitution führen würde.

Einen interessanten Aspekt bietet die Reaktion von **34o** mit $[\text{W}_2\text{Br}_4(\text{CO})_8]$, **43**, bei -20°C . Hier wird unter Abspaltung des Me_5C_5 -Liganden als einziges ^{31}P -NMR-spektroskopisch nachweisbares Produkt das Brommethylenphosphan **34p** gebildet, dessen Identität durch Vergleich mit einer authentischen Probe^[50] gesichert ist.



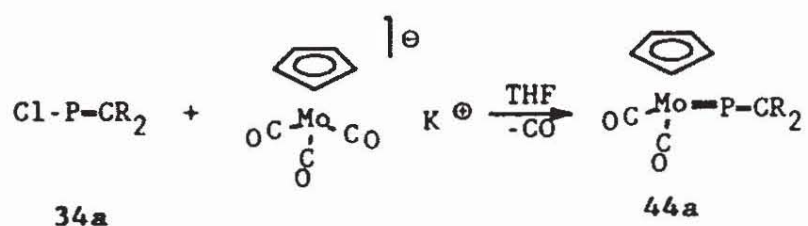
Die Herkunft von 34p kann durch den Zerfall eines instabilen Wolfram(II)-Komplexes von 34o erklärt werden, der durch die nukleophile Spaltung des Edukts 43 gebildet wird^[88] (s. Kap. 5.2.2). Der Verbleib des Cyclopentadienylliganden wurde nicht weiter untersucht; jedoch ist eine Übertragung auf das Übergangsmetall unter Bildung eines komplexen Carbonylmetallhalogenids wahrscheinlich. Damit wird für 34o ein neuartiges Synthesepotential erschlossen, da über die Aktivierung der P-C-Einfachbindung die Darstellung weiterer, funktionalisierter Phosphaalkene möglich erscheint.

5. Metallsubstituierte Methylenphosphane

5.1 Einführung und bisherige Kenntnisse

Für Phosphaalkene des Typs $(L_nM)-P=CR_2$, in denen der P-ständige Ligand durch ein Übergangsmetallfragment (L_nM) ersetzt ist, kann gleichzeitig eine Anhebung des n_p -Orbitals aufgrund des elektropositiven Charakters des Metalls und eine Stabilisierung des $\pi_{P=C}$ -Niveaus durch Konjugation mit der partiell besetzten Metall-d-Schale erwartet werden. Die P-Metallierung sollte damit die Ausbildung einer carbenartigen Orbitalsequenz begünstigen und über die Hervorhebung der nukleophilen Eigenschaften derartiger Systeme zu einer Angleichung an das carbenanalogen Reaktionsverhalten von Iminophosphanen führen.

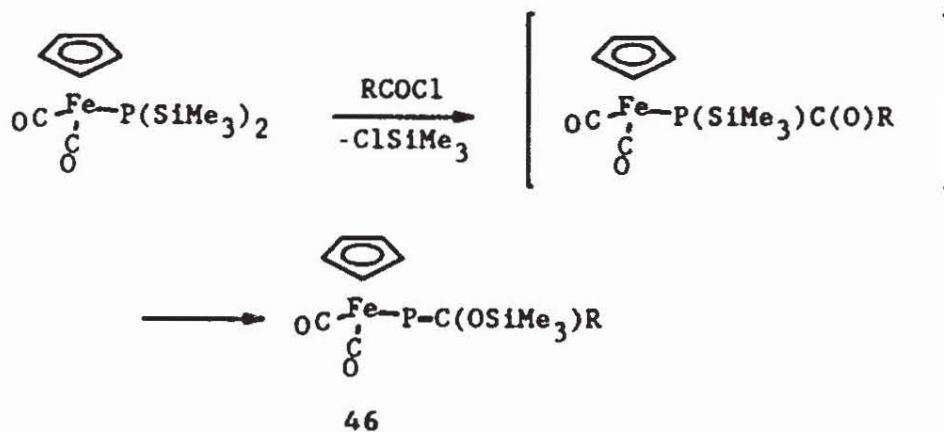
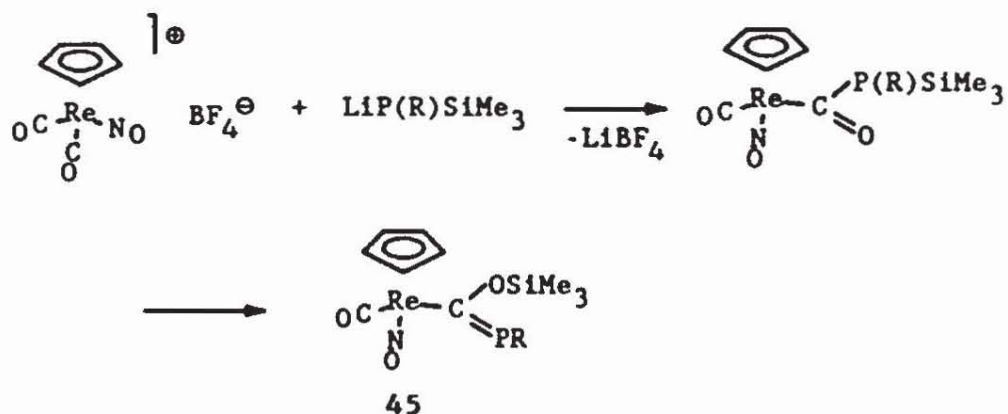
Im Unterschied zur Koordinationschemie organosubstituierter Phosphor- π -Systeme, die ausführlich untersucht worden ist^[44], sind metallierte Phosphaalkene (Phosphaalkenylkomplexe) erst in jüngster Zeit bekannt geworden. Der erste stabile Vertreter dieser Klasse wurde 1984 von Cowley et al. bei der Umsetzung des Methylenphosphans ^{34a} mit Kalium-Cyclopentadienyltricarboxylmolybdat erhalten^[89].



44a kann als ein Phosphavinylidenkomplex mit einer formalen P-Mo-Doppelbindung aufgefaßt werden. Die Einbeziehung des freien Elektronenpaares am P-Atom in eine zusätzliche koordinative Bindung geht eindeutig aus dem Vorliegen einer linearen Mo-P-C-Einheit

sowie eines außergewöhnlich kurzen Mo-P-Abstands hervor^[89].

Phosphavinylkomplexe mit einer Metall-Phosphor-Einfachbindung waren zu Beginn der Anfertigung der vorliegenden Arbeit unbekannt. Parallel zu eigenen Untersuchungen berichteten Weber et al. über die ersten Synthesen derartiger Derivate^[90] durch Übertragung der Acylphosphan/Phosphaalken-Isomerisierung^[3] auf Übergangsmetall-substituierte Acylphosphane.



(R = Bu^t, Ph, Mes)

Die breite Anwendbarkeit dieser Methode wurde seitdem durch die Synthese Ruthenium- und Osmium-substituierter Analoga von 46^[91]

sowie metallsubstituierter Diphosphene^[92] gezeigt. Über eine ähnliche Synthese eines cyclischen Metallomethylenphosphans, dessen Reaktivität die Beteiligung einer Phosphiniden-Grenzstruktur zur Beschreibung der Bindungsverhältnisse nahelegt, wurde kürzlich von Roper et al.^[93] berichtet.

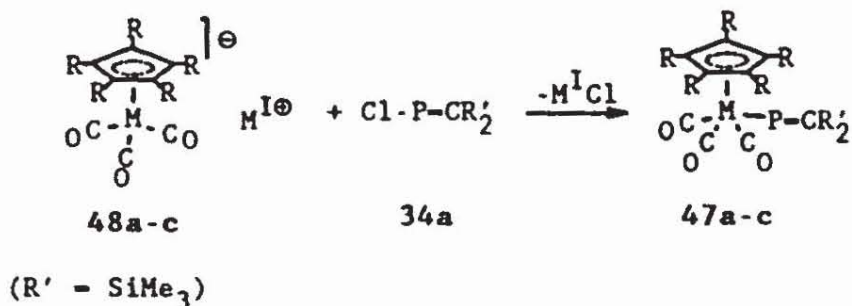
Der Aufbau der P-C-Doppelbindung der Metallophosphaalkene erfolgt nach den von Roper und Weber beschriebenen Verfahren erst als letzter Schritt in der Koordinationssphäre des Übergangsmetalls. Dagegen wurde für die eigenen Arbeiten zur Synthese metallierter Phosphaalkene eine alternative Strategie zugrundegelegt, indem die Übertragung eines $R_2C=P$ -Fragments aus einer Vorstufe, die bereits die Doppelbindung enthält, auf ein Metallzentrum versucht wurde. Für die Übertragungsreaktion erschienen zwei Varianten erfolgversprechend, nämlich (a) Substitutionsreaktionen mit Metallatanionen an **34a** analog zur Synthese von **44**^[89] und (b) Spaltung der P-C-Einfachbindung von **34o** unter Übertragung sowohl der Me_5C_5 - als auch der $(Me_3Si)_2C=P$ -Einheit auf das Metall.

5.2 Synthese und Eigenschaften von Übergangsmetallsubstituierten Methylenphosphanen

5.2.1 Substitutionsreaktionen an $Cl-P=C(SiMe_3)_2$

Die Synthese des Phosphavinylidenkomplexes **44**^[89] demonstriert, daß die Substitution von **34a** mit nukleophilen Carbonylmetallaten prinzipiell möglich ist. Offensichtlich zerfällt jedoch das zunächst entstandene Metallomethylenphosphan, $CpMo(CO)_3-P-C(SiMe_3)_2$ (**47a**), unter CO-Eliminierung zu **44a**.

Die Ergebnisse der eigenen Untersuchungen zu dieser Reaktion zeigen, daß die Umsetzung auf der Stufe des Primärproduktes stehenbleibt, wenn anstelle einer Reaktion in homogener Phase das schonendere Verfahren der heterogenen Metallierung^[94] angewandt wird.



	M	M ^I	L	R	Lösungsmittel	Ausb
47,48a	Mo	Na	CO	H	Toluol/0.5% THF	56%
47,48b	Mo	Li	CO	Me	Toluol/0.5% THF	76%
47,48c	W	Na	CO	H	THF oder Toluol/0.5% THF	63%

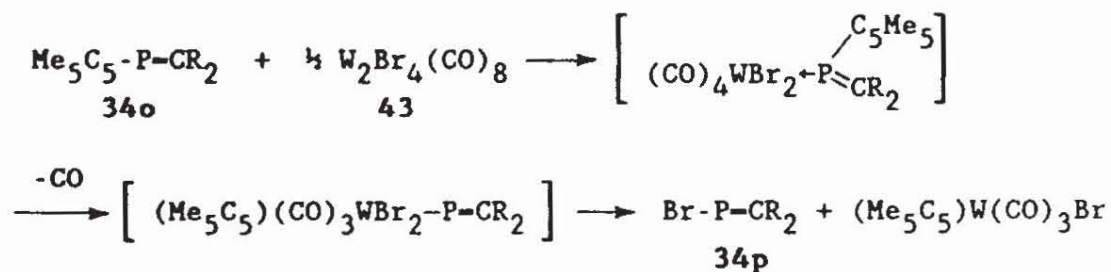
Schema (5-1): Synthese von Metallophosphaalkenen
 $(\text{R}_5\text{C}_5)\text{M}(\text{CO})_3\text{-P-C}(\text{SiMe}_3)_2$, 47a-c durch nukleophile
 Substitution von 34a

Umsetzung einer Lösung von 34a in Toluol mit festem Natriummetall 48a bei 0°C unter Katalyse von THF liefert quantitativ das Methylenphosphan 47a, ohne daß die Eliminierung von Kohlenmonoxid beobachtet wird (Schema 5-1). Durch Variation des Metallations sind auf dieselbe Weise die Derivate 47b,c zugänglich. Die Synthese von 47c ist aufgrund der größeren Stabilität gegenüber CO-Abspaltung alternativ in homogener Phase möglich. Die Isolierung

der Produkte 47a-c gelingt in guter Ausbeute nach Extraktion des nach Entfernen der Lösungsmittel verbliebenen Rückstands mit Hexan, Filtration und Kristallisation.

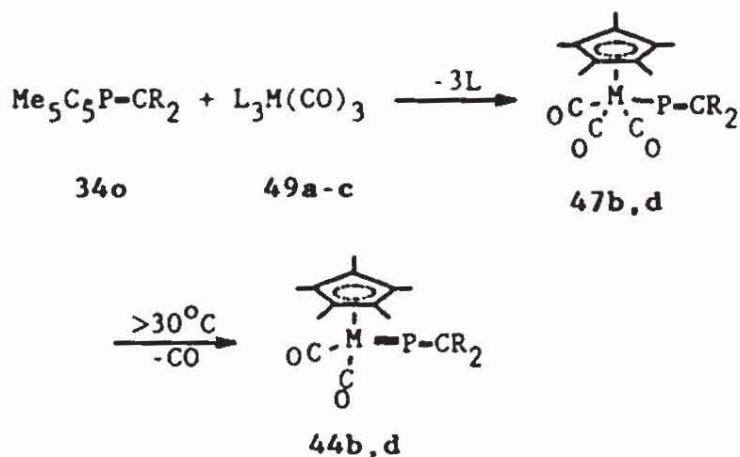
5.2.2 Cyclopentadienylübertragung aus $\text{Me}_5\text{C}_5\text{-P-C}(\text{SiMe}_3)_2$

Verdrängung labiler Liganden Y aus Komplexen des Typs Y_mML_n durch Cyclopentadienylderivate $\text{R}_5\text{C}_5\text{-X}$ ist eine verbreitete Methode zur Erzeugung von η^5 -Cyclopentadienyl-metallkomplexen^[95] $(\text{R}_5\text{C}_5)\text{ML}_n\text{X}$. Eine derartige Reaktion, die formal eine Insertion eines ML_n -Fragments in die C-X-Bindung darstellt, kann als Schlüsselschritt bei der Spaltung des Methylene phosphans 34o durch das Metallbromid 43 postuliert werden. Die beobachtete Bildung von 34p ist dabei durch den über eine reduktive Eliminierung verlaufenden Zerfall eines instabilen metallierten Phosphaalkens zu erklären.



Durch geeignete Modifikation der ML_n -Einheit sollte es möglich sein, die Stufe des Metallomethylene phosphans zu stabilisieren und so einen neuen, interessanten Zugang zu dieser Verbindungsklasse zu eröffnen. Mit diesem Ziel wurden Reaktionen von 34o mit Übergangsmetallkomplexen des Typs $\text{L}_3\text{M}(\text{CO})_3$ ($\text{L} = \text{MeCN}$, $1/3$ Aren; $\text{M} = \text{Mo}$, W) und $(\text{R}_3\text{P})\text{Ni}(\text{Olefin})_2$ untersucht, die leicht abspaltbare Olefin- bzw. Nitrilliganden aufweisen und als Quelle für $\text{M}(\text{CO})_3$ - bzw. $\text{Ni}(\text{PR}_3)$ -Fragmente geeignet erscheinen.

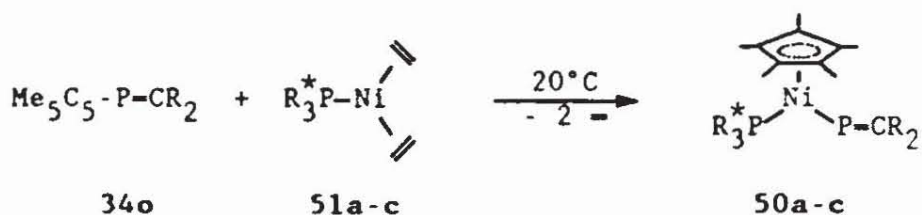
Die Umsetzung von 34o und Tris-(Acetonitril)-tricarboxylmolybdän (49a) bzw. -Wolfram (49b) in Toluol bei 60-70°C nimmt in der Tat den erwarteten Verlauf. Die über die Insertion des $M(CO)_3$ -Fragments gebildeten metallierten Phosphaalkene 47b,d können als Primärprodukte spektroskopisch nachgewiesen werden. Eine Isolierung wird jedoch durch den unter den Reaktionsbedingungen eintretenden thermischen Zerfall verhindert, der unter CO-Eliminierung die Metalla-Phospha-allene 44b,d als stabile Endprodukte liefert.



R = SiMe₃; M = Mo(44,47a), W(44,47b)

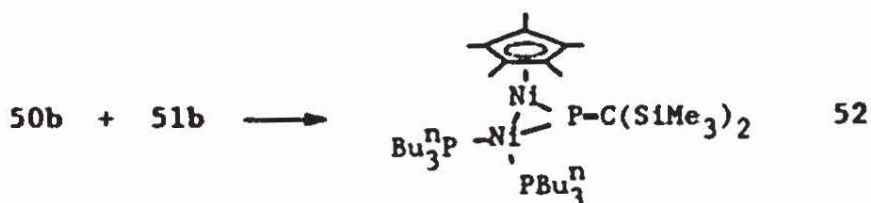
Dasselbe Ergebnis wird bei Einsatz des Arenkomplexes 49c erhalten. Die CO-Eliminierung aus 47d kann unterdrückt werden, wenn die Umsetzung von 34o mit 49b bei Raumtemperatur in Dichlormethan als Lösungsmittel durchgeführt wird. Zum vollständigen Umsatz des eingesetzten Phosphaalkens ist unter diesen Bedingungen allerdings Einsatz eines großen Überschusses an Metallkomplex erforderlich, da dieser teilweise in einer Nebenreaktion unter Bildung undefinierter Zersetzungsprodukte abreagiert. Eine Auftrennung des Reaktionsgemischs gelang nicht, so daß sich die Reinsolierung von 47d auf diesem Weg als nicht möglich erwies.

Die entsprechende Insertion eines Ni(PR₃)-Fragments unter Bildung der nickelsubstituierten Phosphaalkene 50a-c wird bei Umsetzung von 34o mit Bis-Olefin-Nickel(0)-Komplexen bereits bei 20-25°C beobachtet



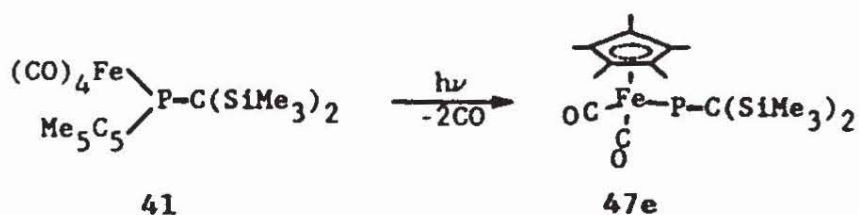
R* = Et (a), Buⁿ (b), Ph (c); R = SiMe₃

Die Erzeugung der hochreaktiven Spezies 51a-c^[45] erfolgt in situ durch Sättigung einer benzolischen Suspension äquimolarer Mengen von Bis-(Cyclooctadien)-Nickel und des tertiären Phosphans mit Ethylen, die quantitative Entstehung der Komplexe 51 in den so erhaltenen gelben Lösungen kann NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden^[96]. Die Umwandlung von 34o in die metallierten Derivate 50a-c verläuft mit Ausbeuten von 90-95% (Integration der ³¹P-NMR-Spektren der Reaktionslösungen). Reines 50c kann nach Aufarbeitung der Lösungen als braunroter, kristalliner Feststoff erhalten werden; 50a,b fallen nach Abziehen aller flüchtigen Bestandteile in 85-90%iger Reinheit als viskose, rotbraune Öle an, deren weitere Reinigung durch chromatographische Methoden oder Kristallisation nicht gelang. Spektroskopische Untersuchungen liefern neben dem Nachweis von Cyclooctadien im Fall von 50b Hinweise auf das Vorliegen eines weiteren metallhaltigen Produkts (5-10%), dessen ³¹P-(¹H)-NMR- sowie FD-MS-Daten mit der Konstitution eines μ₂-Phosphavinylidenkomplexes 52 vereinbar sind.



Die Bildung dieses Nebenprodukts kann durch Insertion eines weiteren Moleküls 51b in die Ni-PR₃-Bindung von 50b erklärt werden. Versuche, 52 gezielt durch Umsetzung von 34o mit einem Überschuß 51b zu erzeugen und zu isolieren, blieben bisher erfolglos.

Eine sinnvolle Annahme über den Verlauf der beschriebenen Me₅C₅-Transferreaktionen ist, daß als Initialschritt eine Koordination von 34o am Metallzentrum erfolgt. Unter diesem Gesichtspunkt sollten isolierbare Metallkomplexe von 34o, wie das Tetracarbonyleisenderivat 41, gleichfalls potentielle Vorstufen für Metallophosphaalkene darstellen. Tatsächlich liefert die Bestrahlung von 41 mit langwelligem UV-Licht (λ > 300 nm) unter photolytischer Eliminierung von zwei Carbonylliganden das eisensubstituierte Phosphaalken 47e über Insertion des verbleibenden Fe(CO)₂-Fragments in die Me₅C₅-P-Bindung.



Als Nebenreaktion tritt die Abspaltung des koordinierten Phosphaalkens aus 41 auf, so daß in den Reaktionslösungen geringe Anteile an freiem 34o und Fe(CO)₅ neben nicht umgesetztem 41 (ca. 5-10%) nachgewiesen werden können. Nach Aufarbeitung und chromatographischer Reinigung wird 47e in Form eines rotbraunen Öls

erhalten, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Spektroskopische Untersuchungen belegen jedoch zweifelsfrei die Identität von auf diese Weise erhaltenem Produkt und kristallinem 47e, das durch unabhängige Synthese analog zu 47a-c durch Substitution des Chlormethylenphosphans 34a mit $K[(Me_5C_5)Fe(CO)_2]$ zugänglich ist^[97].

5.2.3 Eigenschaften und Struktur

Die synthetisierten Phosphavinyl- und Phosphavinylidenkomplexe stellen tiefrot gefärbte Festkörper (44b,d, 47a-e, 50c) oder Öle (50a,b) dar, die mäßig oxidationsempfindlich und unter Inertgas bei Raumtemperatur wochenlang unzersetzt haltbar sind. Die Verbindungen lösen sich gut in aprotischen organischen Solventien. Während die roten bis braunroten Lösungen von 47c,e bei 25-30°C stabil sind, wird bei 47a,b bereits nach kurzer Zeit Zerfall unter Bildung der Phosphavinylidenkomplexe 44a,b beobachtet. Die Existenz monomerer Spezies in der Gasphase und in Lösung geht aus dem Auftreten entsprechender Molekulationen in den EI- bzw. FD-Massenspektren^[98] sowie aus der Kopplungsaufspaltung der ^{13}C - und 1H -NMR-Signale hervor, die die Bildung höher aggregierter Spezies ausschließen.

Die Ergebnisse von Röntgenbeugungsuntersuchungen an 47a,e (Abb. 5-1 bis 5-3, Tab. 5-1 bis 5-5) belegen das Vorliegen einkerniger Phosphavinylkomplexe mit gewinkelter M-P-C-Konfiguration im Festkörper. Im Vergleich zu organosubstituierten Phosphaalkenen^{[1c][55]} fällt in erster Linie die starke Aufweitung des P-Valenzwinkels um 10-15° auf 123-125° auf, die aus dem Zusammenwirken sterischer Effekte und der elektropositiven Eigenschaften des Metallsubstituenten resultiert. Der Metall-Phosphor-Bindungsabstand liegt im Bereich der Werte von

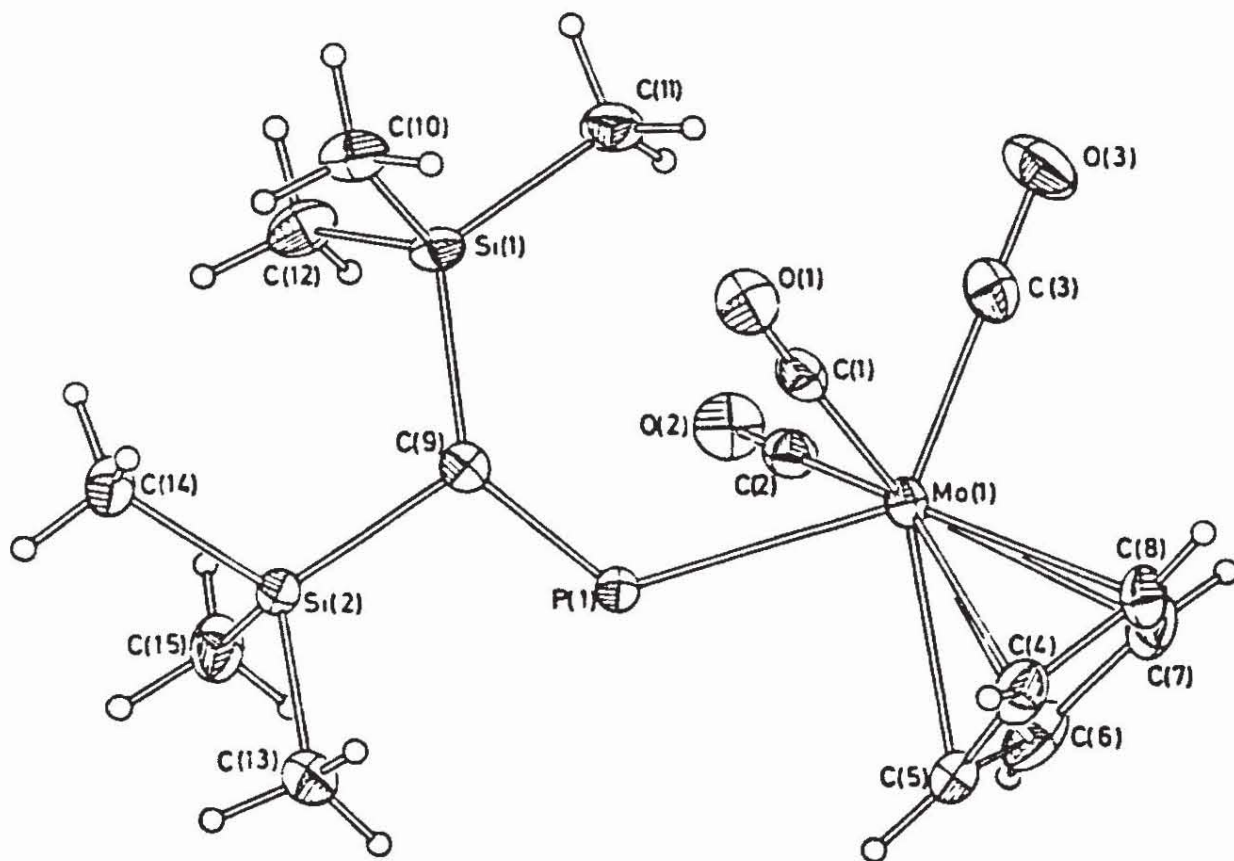
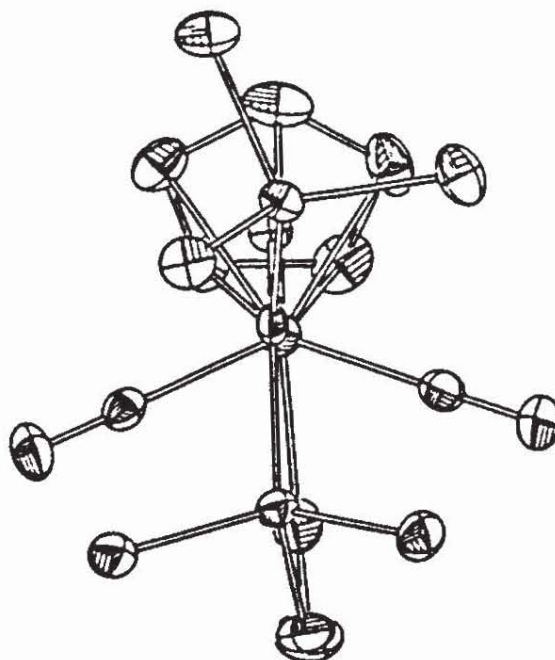


Abbildung (5-1) und (5-2)
Molekülstruktur von 47a



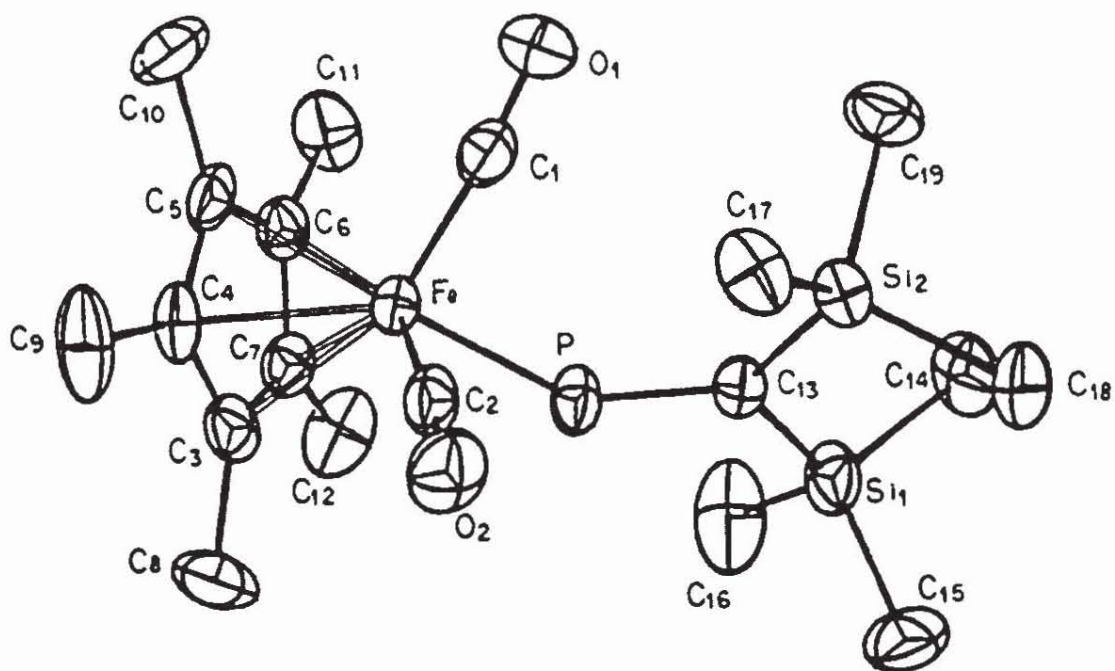


Abbildung (5-3)
Molekülstruktur von 47e

Phosphinkomplexen^[99] und entspricht einer Einfachbindung. Die senkrechte Orientierung der Phosphavinyl-"Fahne" bezüglich der Cyclopentadienyl- bzw. $M(CO)_2$ -Ebene (vergl. Abb. 5-2) folgt theoretischen Überlegungen^[100] über die energetisch begünstigte Einstellung von π -Akzeptorliganden an $CpFe(CO)_2$ - (und dazu isoelektronischen $Cp(CO)_3Mo$ -) Fragmenten. In Zusammenhang mit der Verkürzung der Fe-P-Bindung in 47e (2.256 Å) gegenüber dem von Weber beschriebenen Derivat 46 ($r_{Fe-P} = 2.289Å$)^[90] kann eine schwache intramolekulare Donor-Akzeptorwechselwirkung von besetzten Metall-d-Orbitalen mit dem π_{P-C}^* -Orbital angenommen werden, die in einer Abschwächung der Elektrophilie des $p\pi$ -Systems resultieren sollte. Die Ununterscheidbarkeit aller drei M-C- und C-O-Abstände der Carbonylgruppen in 47a läßt keine Rückschlüsse auf die beobachtete Labilität eines der Liganden^[89] zu.

Tabelle (5-1)

Daten zur Kristallstrukturbestimmung von 47a,e

	47a	47e
Summenformel	$C_{15}H_{23}O_3PSi_2Mo$	$C_{15}H_{23}O_3PSi_2Fe$
M	434.4	436.5
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$	$P2_1/n$
a [Å]	8.755(4)	12.807
b [Å]	18.607(4)	9.364
c [Å]	12.351(5)	20.328
β [°]	104.89(3)	103.55
V [Å ³]	1944	2370
Z	4	4
D_{calc} [g cm ⁻³]	1.48	1.22
Strahlung	Mo-K α , $\lambda = 0.71069$ Å	
Absorptionskoeffizient	8.7 cm ⁻¹	8.1cm ⁻¹
Meßtemperatur	140 K	290 K
Streubereich (θ -2 θ -scan)	4<2 θ <54°	3<2 θ <48°
unabhängige Reflexe	4272	3720
beob. Reflexe mit $I > 3.0\sigma(I)$	3388 [§]	2339
Anzahl der Variablen	291	
Strukturlösung	SHELXTL	SIMPEL
Verfeinerung	full matrix, least squares	
R	0.032	0.075
R_w	0.029	0.075

§ $I > 1.96\sigma(I)$

Tabelle (5-2)
Bindungslängen (Å) für 47a

Mo - C(1)	1.980(3)	Mo - C(2)	1.967
Mo - C(3)	1.973(3)	Mo - C(4)	2.353(4)
Mo - C(5)	2.382(3)		
Mo - C(6)	2.377(3)	Mo - C(7)	2.333(3)
Mo - C(8)	2.324(3)		
Mo - P	2.568(1)	P - C(9)	1.665(3)
C(9) - Si(1)	1.888(3)	C(9) - Si(2)	1.908(3)
Si(1) - C(10)	1.864(4)	Si(1) - C(11)	1.863(4)
Si(1) - C(12)	1.864(4)	Si(2) - C(13)	1.871(4)
Si(2) - C(14)	1.869(4)	Si(2) - C(15)	1.860(4)
C(1) - O(1)	1.145(4)	C(2) - O(2)	1.154(4)
C(3) - O(3)	1.147(4)		
C(4) - C(5)	1.400(5)	C(5) - C(6)	1.406(5)
C(6) - C(7)	1.393(5)	C(7) - C(8)	1.408(5)
C(8) - C(4)	1.406(5)		

Tabelle (5-3)
Bindungslängen (Å) für 47e

Fe - P	2.256(2)	Fe - C(1)	1.747(9)
Fe - C(2)	1.755(9)	Fe - C(3)	2.129(9)
Fe - C(4)	2.128(9)	Fe - C(5)	2.129(8)
Fe - C(6)	2.131(9)	Fe - C(7)	2.181(9)
P - C(13)	1.680(9)	C(13) - Si(1)	1.893(8)
C(14) - Si(1)	1.903(11)	Si(1) - C(15)	1.892(12)
Si(1) - C(16)	1.900(14)	Si(2) - C(13)	1.883(9)
Si(2) - C(17)	1.883(10)	Si(2) - C(18)	1.897(11)
Si(2) - C(19)	1.891(10)	C(1) - O(1)	1.136(11)
C(2) - O(2)	1.145(11)	C(3) - C(4)	1.445(11)
C(3) - C(7)	1.409(13)	C(3) - C(8)	1.516(12)
C(4) - C(5)	1.413(12)	C(4) - C(9)	1.524(15)
C(5) - C(6)	1.437(12)	C(5) - C(10)	1.526(12)
C(6) - C(7)	1.422(11)	C(6) - C(11)	1.513(14)
C(7) - C(12)	1.521(13)		

Tabelle (5-4)
Bindungswinkel (°) für 47a

C(1) - Mo - C(2)	106.1(1)	C(1) - Mo - C(3)	79.9(1)
C(1) - Mo - C(4)	96.0(1)	C(1) - Mo - C(5)	118.9(1)
C(1) - Mo - C(6)	152.4(1)	C(1) - Mo - C(7)	140.0(1)
C(1) - Mo - C(8)	105.9(1)	C(1) - Mo - P(1)	70.85(9)
C(2) - Mo - C(3)	79.1(1)	C(2) - Mo - C(4)	149.1(1)
C(2) - Mo - C(5)	114.7(1)	C(2) - Mo - C(6)	93.3(1)
C(2) - Mo - C(7)	110.7(1)	C(2) - Mo - C(8)	145.7(1)
C(2) - Mo - P(1)	70.58(9)	C(3) - Mo - C(4)	126.8(1)
C(3) - Mo - C(5)	148.9(1)	C(3) - Mo - C(6)	120.8(1)
C(3) - Mo - C(7)	92.0(1)	C(3) - Mo - C(8)	94.7(1)
C(3) - Mo - P(1)	129.0(1)	C(4) - Mo - C(5)	34.4(1)
C(4) - Mo - C(6)	57.5(1)	C(4) - Mo - C(7)	58.0(1)
C(4) - Mo - C(8)	35.0(1)	C(4) - Mo - P(1)	97.68(9)
C(5) - Mo - C(6)	34.4(1)	C(5) - Mo - C(7)	57.4(1)
C(5) - Mo - C(8)	57.6(1)	C(5) - Mo - P(1)	82.01(9)
C(6) - Mo - C(7)	34.4(1)	C(6) - Mo - C(8)	57.8(1)
C(6) - Mo - P(1)	136.6(1)	C(7) - Mo - C(8)	35.2(1)
C(7) - Mo - P(1)	136.57(9)	C(8) - Mo - P(1)	132.66(9)
Mo - C(1) - O(1)	177.3(3)	Mo - C(2) - O(2)	177.3(3)
Mo - C(3) - O(3)	179.2(3)	Mo - P(1) - C(9)	123.5(1)
P - C(9) - Si(1)	135.8(2)	P - C(9) - Si(2)	107.4(2)
Si(1) - C(9) - Si(2)	117.7(2)	C(9) - Si(1) - C(10)	108.9(2)
C(9) - Si(1) - C(11)	119.0(2)	C(9) - Si(1) - C(12)	107.3(2)
C(10) - Si(1) - C(11)	105.2(2)	C(10) - Si(1) - C(12)	111.7(2)
C(11) - Si(1) - C(12)	104.7(2)	C(9) - Si(2) - C(13)	111.9(2)
C(9) - Si(2) - C(14)	112.7(2)	C(9) - Si(2) - C(15)	110.0(2)
C(13) - Si(2) - C(14)	106.3(2)	C(13) - Si(2) - C(15)	107.6(2)
C(14) - Si(2) - C(15)	108.3(2)	C(8) - C(4) - C(5)	107.9(3)
C(4) - C(5) - C(6)	108.3(3)	C(5) - C(6) - C(7)	107.9(3)
C(6) - C(7) - C(8)	108.4(3)	C(7) - C(8) - C(4)	107.7(3)

Tabelle (5-5)
Bindungswinkel (°) für 47e

C(1) - Fe - C(2)	100.2(4)	C(1) - Fe - C(3)	158.0(4)
C(1) - Fe - C(4)	123.5(4)	C(1) - Fe - C(5)	92.5(4)
C(1) - Fe - C(6)	95.8(4)	C(1) - Fe - C(7)	130.3(4)
C(2) - Fe - C(3)	95.3(4)	C(2) - Fe - C(4)	92.5(4)
C(2) - Fe - C(5)	123.7(4)	C(2) - Fe - C(6)	157.7(4)
C(2) - Fe - C(7)	129.4(4)	C(3) - Fe - C(4)	39.7(3)
C(3) - Fe - C(5)	65.8(3)	C(3) - Fe - C(6)	65.4(3)
C(3) - Fe - C(7)	38.1(3)	C(4) - Fe - C(5)	38.8(3)
C(4) - Fe - C(6)	65.5(4)	C(4) - Fe - C(7)	64.5(3)
C(5) - Fe - C(6)	39.4(3)	C(5) - Fe - C(7)	64.7(3)
C(2) - Fe - P(1)	89.6(3)	C(1) - Fe - P(1)	91.4(3)
C(6) - Fe - C(7)	38.5(3)	C(5) - Fe - P(1)	145.1(3)
C(6) - Fe - P(1)	105.6(3)	C(7) - Fe - P(1)	86.7(2)
C(4) - Fe - P(1)	143.9(2)	C(3) - Fe - P(1)	104.3(2)
Fe - C(1) - O(1)	174.5(8)	Fe - C(2) - O(2)	175.5(9)
Fe - P(1) - C(13)	126.2(3)		
P - C(13) - Si(1)	107.1(5)	P - C(13) - Si(2)	134.4(5)
Si(1) - C(13) - Si(2)	118.4(5)	C(13) - Si(1) - C(14)	110.3(4)
C(13) - Si(1) - C(15)	109.5(5)	C(13) - Si(1) - C(16)	114.2(5)
C(14) - Si(1) - C(15)	109.9(5)	C(14) - Si(1) - C(16)	105.4(6)
C(15) - Si(1) - C(16)	107.3(6)	C(13) - Si(2) - C(17)	115.2(4)
C(13) - Si(2) - C(18)	111.7(4)	C(13) - Si(2) - C(19)	109.5(5)
C(17) - Si(2) - C(18)	104.2(5)	C(17) - Si(2) - C(19)	108.7(5)
C(18) - Si(2) - C(19)	107.0(2)	C(8) - C(4) - C(5)	107.9(3)
Fe - C(3) - C(4)	70.1(5)	Fe - C(3) - C(7)	72.9(5)
Fe - C(3) - C(8)	127.5(7)	Fe - C(4) - C(3)	70.2(5)
Fe - C(4) - C(5)	70.7(5)	Fe - C(4) - C(9)	127.8(7)
Fe - C(5) - C(4)	70.6(5)	Fe - C(5) - C(6)	70.4(5)
Fe - C(4) - C(5)	70.7(5)	Fe - C(4) - C(9)	127.8(7)
Fe - C(5) - C(10)	126.9(7)	Fe - C(6) - C(5)	70.2(5)
Fe - C(6) - C(7)	72.7(5)	Fe - C(6) - C(11)	127.0(7)
Fe - C(7) - C(3)	68.9(5)	Fe - C(7) - C(6)	68.9(5)
Fe - C(7) - C(12)	129.1(7)	C(6) - C(7) - C(12)	126.0(8)
C(4) - C(4) - C(7)	107.4(7)	C(4) - C(3) - C(8)	126.0(9)
C(7) - C(3) - C(8)	126.2(8)	C(3) - C(4) - C(5)	108.1(8)
C(3) - C(4) - C(9)	126.1(8)	C(5) - C(4) - C(9)	125.7(7)
C(4) - C(5) - C(6)	107.9(7)	C(4) - C(5) - C(10)	127.7(8)
C(6) - C(5) - C(10)	124.4(8)	C(5) - C(6) - C(7)	107.6(8)
C(5) - C(6) - C(11)	125.5(7)	C(7) - C(6) - C(11)	126.7(8)
C(3) - C(7) - C(6)	108.8(7)	C(3) - C(7) - C(12)	125.2(8)

Der P-C-Abstand in der Doppelbindung, ebenso wie die Planarität der MPCSi_2 -Substruktur und die Winkelasymmetrie am Methylenkohlenstoff, entsprechen den für organylsubstituierte Phosphaalkene bekannten Strukturmerkmalen^{[1c][55]}.

Die ^{13}C -(^1H)- und ^1H -NMR-Daten zeigen große Ähnlichkeit mit den von Weber ^{[90][91]} und Cowley^[89] publizierten Werten. Das Auftreten getrennter Resonanzsignale für die unterschiedlichen Carbonylliganden in 47a-c belegt eine starre Koordinationsgeometrie am Metallzentrum. Die ungewöhnliche Tieffeldverschiebung der ^1H -Resonanzen der Me_3Si -Gruppen in 50a-c ($\delta = 0.32-0.69$) kann mit großer Sicherheit auf das Vorliegen eines van der Waals-Effekts infolge starker sterischer Wechselwirkungen mit Nachbargruppen zurückgeführt werden. Demgegenüber stellt die extreme Entschirmung des ^{31}P -Kerns aller Phosphavinylkomplexe sowie die dazu korrespondierende Rotverschiebung des $n \rightarrow \pi^*$ -Elektronenübergangs (Tab. 5-6) im Vergleich zu organylsubstituierten Phosphaalkenen (vergl. Tab. 4-5) eine spezifische Folge der Metallsubstitution dar. Beide Effekte korrelieren mit der Erhöhung der σ -Donorstärke des Metallrestes (infolge des Übergangs von $\text{Mo, W}(d^6)$ über $\text{Fe}(d^8)$ zu $\text{Ni}(d^{10})$ bzw. Ersatz eines H_5C_5 - durch einen stärker elektronenschiebenden Me_5C_5 -Substituenten am Metallzentrum). Als Ursache der Verringerung der HOMO/LUMO-Differenz - und der daraus hervorgehenden Erhöhung des paramagnetischen Beitrags zur ^{31}P -Verschiebung - kann damit eine induktive Destabilisierung des n_{P} -Orbitals angenommen werden. Die vergleichsweise stärkere Abschirmung des Phosphors sowie die Vergrößerung von $^1J_{\text{P},^{13}\text{W}}$ in den Phosphavinylidenkomplexen 44b-d sind mit der Ausbildung einer formalen Metall-Phosphor-Doppelbindung^[101] unter Einbeziehung des n_{P} -Elektronenpaares in Übereinstimmung.

Tabelle (5-6):

^{31}P -NMR- und UV-Daten von metallierten Phosphaalkenen

(M)-P=C(SiMe₃)₂ 47a-e, 44b-d, 50a-c

	(M)	$\delta^{31}\text{P}$ [ppm] †	λ_{max} [nm] §
47a	CpMo(CO) ₃	528	450(150 ^S , n→π*) 375(2100 ^S) 316(16400) 251(10000)
47b	Cp'Mo(CO) ₃	589	482(240 ^S , n→π*) 385(2200 ^S) 315(18500) 252(12400 ^S)
47c	CpW(CO) ₃	505(5)	455(270 ^S , n→π*) 370(2300 ^S) 310(11900) 245(8600 ^S)
47d	Cp'W(CO) ₃	557	-
47e	Cp'Fe(CO) ₂	641	-
44b	Cp'Mo(CO) ₂	493	-
44c	CpW(CO) ₂	446(617)	-
44d	Cp'W(CO) ₂	448(622)	-
50a	Cp'Ni(PEt ₃)	740 ‡	-
50b	Cp'Ni(PBu ₃ ⁿ)	740 ‡	-
50c	Cp'Ni(PPh ₃)	722 ‡	640(330 ^S , n→π*) 454(4600) 375(4700) 331(6900 ^S) 302(^S) 274(16300) 257(^S)

† $^1J_{\text{P,W}}$ [Hz] in Klammern

§ ϵ [l cm⁻¹ mol⁻¹] in Klammern; s - Schulter

‡ $\delta^{31}\text{P}(\text{PR}_3)$ ($^2J_{\text{P,P}}$) = 10(23.4 Hz) (50a), 18(21.3 Hz) (50b),
39(35.0 Hz) (50c)

Die UV-Spektren von 47a-c und 50c werden neben der langwelligen, aufgrund der charakteristischen Intensität als n→π*-Übergang des P=C-Chromophors zu klassifizierenden Absorption, durch eine Reihe intensiver Banden zwischen 450 und 240 nm

geprägt. Während für 50c infolge der Komplikation der Spektren durch die Absorptionen der Phenylgruppen eine sichere Zuordnung nicht möglich ist, können die lagekonstanten Banden bei 370-380 nm bzw. 310-316 nm in den Spektren von 47a-c, in Anlehnung an die Verhältnisse in strukturell ähnlichen Alkyl- bzw. Acyl-Metallkomplexen^[102], M→L-Charge-Transfer-Übergängen zugeordnet werden. Dabei entspricht der langwellige Übergang der "MC-Bande" von Cais und Lundquist^[103], wogegen die kurzwellige, intensivere Absorption als CT-Bande unter Elektronenübertragung in das π_{P-C}^* -Akzeptororbital interpretiert werden kann. Die Rotverschiebung beider Banden gegenüber Acylkomplexen^[102] indiziert eine Konjugation der Metall-d-Elektronen mit dem als π -Akzeptor wirkenden Phosphaalkenylliganden im Grundzustand. Eine reine $\pi \rightarrow \pi^*$ (P=C)-Bande kann nicht identifiziert werden. Da die Messung von He-I-PE-Spektren in diesem Fall gleichfalls nicht gelang^[104], ist eine Analyse der Grenzorbitalsequenz von Metallophosphaalkenen nicht möglich. Die starke Bathochromie der $n \rightarrow \pi^*$ -Bande macht jedoch das Vorliegen eines n_p -Orbitals als HOMO wahrscheinlich.

5.3 Untersuchungen zur Reaktivität

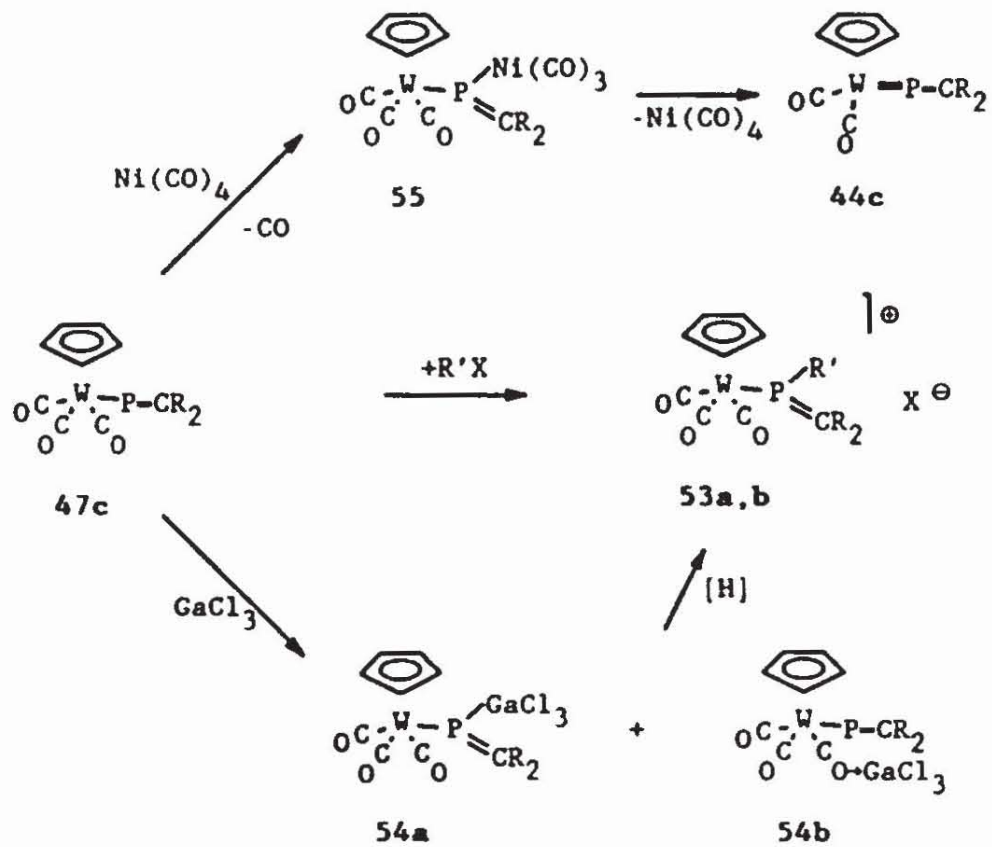
Metallomethylenphosphane besitzen neben dem P-C-Doppelbindungssystem ein weiteres reaktives Zentrum in Form des Übergangsmetallsubstituenten. Die Beschreibung der chemischen Eigenschaften wird dadurch neben der Unterscheidung von olefin- bzw. carbenanalogem Verhalten durch die Konkurrenz von Reaktionen am Phosphaalkenyl- bzw. am Metallfragment geprägt. Im Hinblick auf einen signifikanten n_p -Charakter im HOMO ist im Rahmen der vorliegenden Arbeit hauptsächlich das Reaktionsverhalten gegenüber elektrophilen Substraten von Bedeutung. Für eine systematische Untersuchung erscheint dabei das Wolframderivat 47c als Modellverbindung geeignet, wofür neben der einfachen Synthese die

vergleichsweise hohe Stabilität gegenüber der CO-Eliminierung angeführt werden kann. Darüberhinaus stellt das magnetisch aktive ^{183}W -Isotop ($I = \frac{1}{2}$) über die Auswertung von $J_{\text{W,P}}$ eine empfindliche Sonde zur Charakterisierung der Bindungsverhältnisse in den gebildeten Produkten dar.

Die Ergebnisse der durchgeführten Untersuchungen zeigen, daß für die vorliegenden Systeme, neben der bereits erwähnten Überführung in Metallphosphaallene^[89] durch CO-Eliminierung, zwei Reaktionstypen vorherrschen.

5.3.1 Anlagerung von Elektrophilen am P-Atom

Umsetzungen mit starken Brönsted- und Lewis-Säuren sowie Metallcarbonylen verlaufen unter Anlagerung eines Elektrophils am Phosphor (Schema 5-2). So liefert die Protonierung oder Alkylierung von 47c mit Trifluormethansulfonsäure bzw. deren Methylester die isolierbaren kationischen Phosphaalkenkomplexe 53a,b, die anhand ihrer ^1H - und ^{31}P -NMR-Daten charakterisiert werden können (Tab. 5-7). Die Größe von $^1J_{\text{P},^{183}\text{W}}$ sowie die Entschirmung der ^1H -Resonanz des P-gebundenen Protons in 53a^[105] belegen die η^1 -Koordination des Phosphaalkenliganden. Der Betrag von $^1J_{\text{H,P}}$ liegt im oberen Teil des für koordinierte σ^3 -Phosphane beobachteten Wertebereichs^[106]. Als wesentlicher Beitrag zur Stabilisierung der Produkte kann eine effektive Delokalisation der positiven Ladung über das $\text{CpW}(\text{CO})_3$ Fragment angesehen werden, die durch die Entschirmung des ^1H -Signals der C_5H_5 -Protonen ($\Delta\delta = 1.4$ ppm gegenüber 47c) und der Erhöhung der Frequenz der CO-Valenzschwingung in 53a,b angezeigt wird.



Schema (5-2): Reaktionen von 47c unter Anlagerung von Elektrophilen

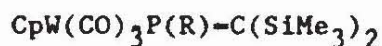
(R = SiMe₃, R' = H(53a), Me(53b))

Umsetzung von 47c mit Galliumtrichlorid führt über die Stufe der spektroskopisch nachweisbaren Lewis-Säure-Addukte 54a,b unter H-Abstraktion aus dem Solvens ebenfalls zu 53a als einzigem stabilen Endprodukt. Die Formulierung einer P-Koordination von GaCl₃ in 54a ist konsistent mit einer starken Verbreiterung des ³¹P-(¹H)-NMR-Signals und der signifikanten Hochfeldverschiebung gegenüber freiem 47c; dagegen deutet die Lage der ³¹P-Resonanz

von 54b ($\delta^{31}\text{P} = 481$) auf das Vorliegen eines Metallophosphaalkens mit einem freien σ^2 -Phosphoratom hin.

Tabelle (5-7)

^1H - und ^{31}P -NMR-Daten von Metallophosphaalkenderivaten



	R	$\delta^{31}\text{P}$ [ppm]	$^1\text{J}_{\text{W,P}}$ [Hz]	$\delta^1\text{H}$ (R) [ppm]	$^1\text{J}_{\text{P,H}}$ [Hz]
53a	H^\oplus	187	202	8.91	397 [§]
53b	Me^\oplus	231	198	2.77	14.8
54	GaCl_3	323	†	-	-
55	$\text{Ni}(\text{CO})_3$	422	417	-	-

§ $^2\text{J}_{\text{W,H}} = 15$ Hz † nicht beobachtet

Die glatte Spaltung der Donor-Akzeptorbindungen von 54a,b durch Zugabe von Pyridin, die unter quantitativer Rückbildung von 47c verläuft, kann als zusätzlicher Beleg für die postulierte Konstitution gelten.

Die Nukleophilie von Metallophosphaalkenen gegenüber Übergangsmetallcarbonylen dokumentiert sich in der glatten Reaktion von 47c mit $\text{Ni}(\text{CO})_4$ unter Bildung des Komplexes 55 bei 0°C . Das Produkt kann durch Kristallisation bei tiefer Temperatur isoliert und ^{31}P -NMR- sowie IR-spektroskopisch charakterisiert werden. Während festes 55 unter Inertgas bei 20°C einige Tage stabil ist, erfolgt in Lösung bereits nach kurzer Zeit Zerfall unter Abspaltung von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ und Bildung des Phosphavinylidenkomplexes 44c. Die Spaltungsreaktion verläuft innerhalb einiger Stunden bei 25°C vollständig, so daß die Gesamtreaktion als $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -katalysierte

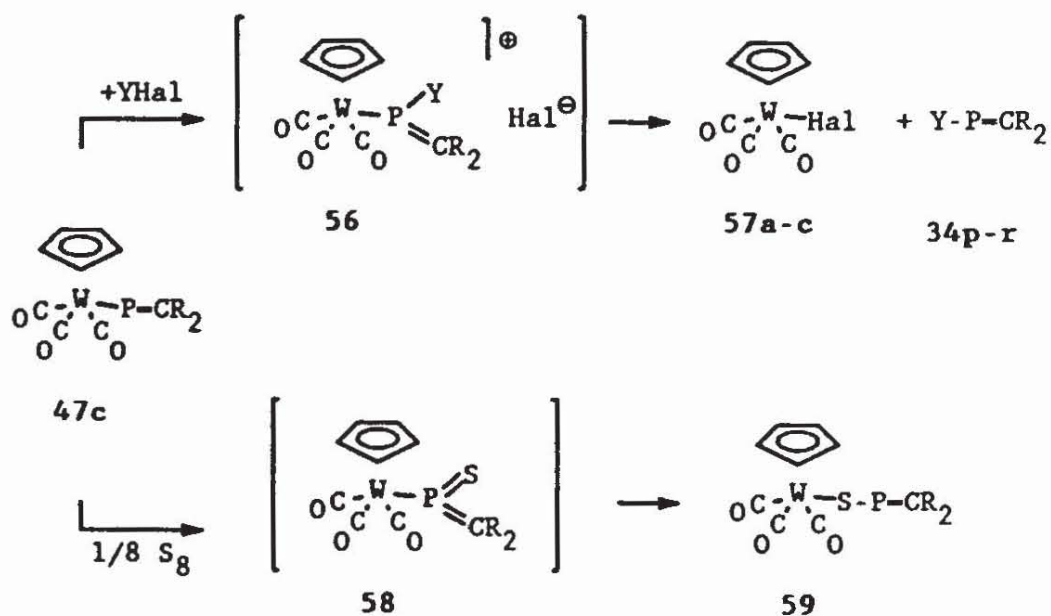
CO-Eliminierung aus 47c verstanden werden kann.

Die Ergebnisse der durchgeführten Untersuchungen bestätigen die hohe Nukleophilie des P-Atoms in Metallophosphaalkenen, die zu einer Umkehrung der bisher beobachteten Regioselektivität^{[1c][4]} für die Addition von polaren Elektrophilen an Methylenphosphane führt^[107]. Die aus den spektroskopischen Daten gewonnenen Hinweise auf einen n_p -Charakter des HOMO - und damit auf eine carbenanaloge Grenzorbitalsequenz - werden damit erhärtet.

5 3.2 Reaktionen unter Spaltung der Phosphor-Metall-Bindung

Umsetzungen von 47c mit Halogenen und Tetrachlormethan liefern unter Spaltung der P-W-Bindung neben den Metallhalogenidkomplexen 57a-c die Phosphaalkene 34p-r (Schema 5-3). Schwefelung führt unter formaler Insertion eines S-Atoms in die Phosphor-Metall-Bindung zu dem neuartigen thiometallat-substituierten Methylenphosphan 59.

Für den Reaktionsmechanismus kann wie bei den Reaktionen mit starken Elektrophilen primär die Entstehung instabiler ionischer Phosphaalkenkomplexe 56 bzw. eines Thioxometallomethylenphosphorans 58 postuliert werden, wobei ein anschließender nukleophiler Angriff durch das Halogenidion am Metallzentrum bzw. eine [1.2]-Verschiebung des Metallfragments in der Bildung der beobachteten Endprodukte resultiert. Neben der Analogie zur Schwefelung von σ^3 -Metallophosphanen^[94], die unter vergleichbaren Bedingungen stabile metallsubstituierte Thioxophosphorane liefert, wird diese Annahme durch den Verlauf der Umsetzung des Methylierungsprodukts 53b mit weichen Nucleophilen gestützt (Schema 5-4). Während das Kation von 53b in Gegenwart des nukleofugen Gegenions $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^\ominus$ stabil ist, erfolgt durch nukleophilere

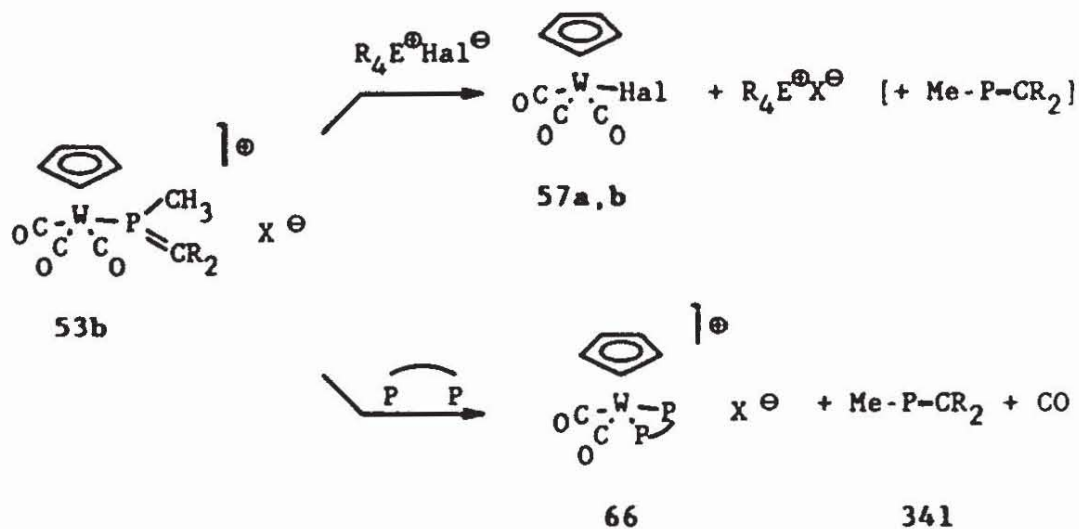


	Y	Hal
57a, 34p	Br	Br
57b, 34q	I	I
57c, 34r	CCl ₃	Cl

Schema (5-3): Reaktionen von 47c unter Spaltung der Phosphor-Wolfram-Bindung (R = SiMe₃)

Halogenidanionen oder tertiäre Phosphane eine Abspaltung des Phosphaalkenliganden unter Bildung der Metallhalogenide 57b,c bzw. des Phosphankomplexes 60. Freies Methylenphosphan 341 konnte lediglich im Verlauf der Substitutionsreaktion mit Phosphanen als instabiles Produkt spektroskopisch nachgewiesen werden, wogegen in Gegenwart der Halogenide 57 offenbar eine sofortige Zersetzung

Schema (5-4): Reaktion von
 $[\text{CpW}(\text{CO})_3(\text{MeP}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2)]^{\oplus} [\text{CF}_3\text{SO}_3]^{-}$ mit Nukleophilen



$\text{P} \text{---} \text{P}$ - 1.2-Bis-(Diphenylphosphino)-Ethan
 $\text{R}_4\text{E}^{\oplus}\text{Hal}^{\ominus}$ - Et_4NI , $[\text{Ph}_3\text{PMe}]\text{Br}$

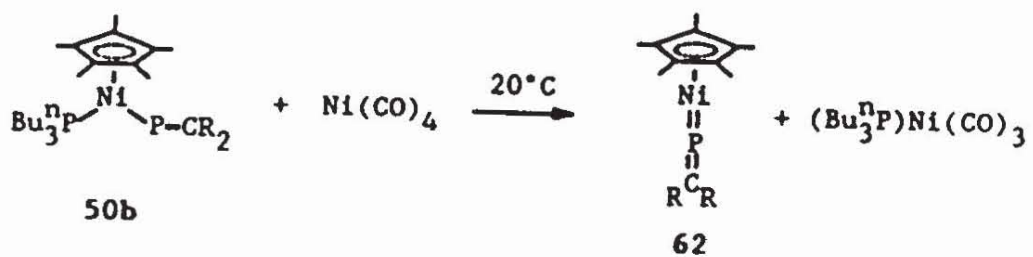
erfolgt^[108]. Die gegenüber carbenanalogen Iminophosphanen unterschiedliche Regioselektivität der Umsetzungen mit Halogenen und CCl_4 kann auf die mögliche Stabilisierung der als Zwischenstufe postulierten ionischen Komplexe 56 durch Delokalisation der Ladung auf das Übergangsmetallfragment zurückgeführt werden^[109]. Die daraus resultierende Polarisierung, die eine Erhöhung der Elektrophilie am Übergangsmetall bewirkt, erleichtert einen anschließenden, zur Substitution des koordinierten Phosphaalkens führenden, nukleophilen Angriff am Metallzentrum. Anstelle einer oxidativen Addition resultiert so für die Gesamtreaktion eine Funktionalisierung der M-P-Bindung; die Wechselwirkung des π -Systems mit den d-Elektronen des Metalls in einer instabilen

Zwischenstufe 56 führt zu einer "Verwischung" des carbenanalogen Charakters von Metallomethylenphosphanen.

5.3.3 Bildung von Phosphavinylidenkomplexen

Die Untersuchung der Bedingungen, die für die Bildung von Phosphavinylidenkomplexen durch CO-Eliminierung aus den Metallphosphaalkenen 47a-e notwendig sind, zeigt eine starke Abhängigkeit von der Art des Übergangsmetalls. Während bei 47a,b (M = Mo) thermische Abspaltung von CO bereits bei 25-30°C vollständig abläuft, erfordert die entsprechende Reaktion von 47c (M = W) mehrstündiges Erhitzen auf über 100°C in Toluol oder UV-Bestrahlung. Schonendere Bedingungen zur Erzeugung von 44c können durch die Verwendung von Katalysatoren erreicht werden. Neben der bereits erwähnten Umsetzung von 47c mit Ni(CO)₄ deutet die Erniedrigung der Zersetzungstemperatur der Wolframsubstituierten Phosphaalkene 47c,d in Gegenwart von Acetonitril - die Bildung von 44c,d setzt hier bereits oberhalb 50-60°C ein - gleichfalls auf einen katalysierten Reaktionsverlauf hin. Die Darstellung eines zu 44a-d analogen eisensubstituierten Metallphosphaallens gelingt nicht mehr. Thermolyse oder Photolyse von 47e (M = Fe) führt ausschließlich zu einer Zersetzung des Edukts.

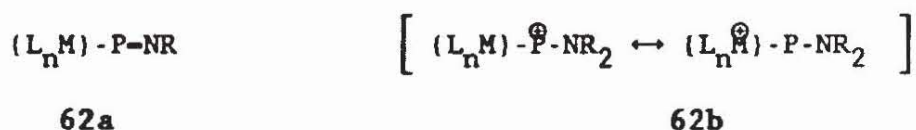
Die durch Ni(CO)₄ initiierte Abspaltung eines koordinierten Phosphans wird in der entsprechenden Umsetzung von 50 beobachtet. Neben der Bildung des Nickeltricarbonylkomplexes 61 kann die Entstehung eines neuen Produktes nachgewiesen werden, dessen Resonanzsignal im ³¹P-(¹H)-NMR-Spektrum als Singulett mit einer Verschiebung von δ = 622 ppm erscheint und einem monomeren Phosphavinyliden-Nickel-Komplex 62 zugeordnet werden kann. Versuche zur Isolierung und eindeutigen Charakterisierung dieses Produktes verliefen bislang erfolglos.



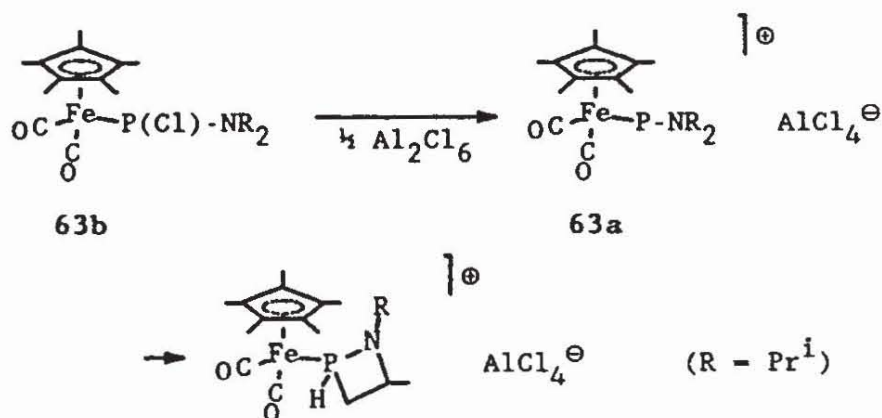
6. Erzeugung metallsubstituierter Iminophosphane und Phospheniumionen

6.1 Einführung und bisherige Erkenntnisse

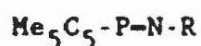
In gleicher Weise wie bei Phosphaalkenen führt die formale Substitution eines P-ständigen Liganden in Iminophosphanen bzw. Phospheniumionen zu Metallo-iminophosphanen (Phosphazenylnkomplexen) 62a und Metallo-phospheniumionen 62b, die alternativ als kationische, terminale Phosphinidenkomplexe aufgefaßt werden können.



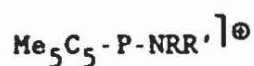
Während Phosphazenylnkomplexe 62a im Unterschied zu den verwandten Phosphavinylkomplexen bisher eine unbekannte Verbindungsklasse darstellen, berichteten Gladysz et al. kürzlich über den spektroskopischen Nachweis eines ersten metallierten Phospheniumions 63a^[110], das als instabiles Zwischenprodukt bei der Umsetzung des Metallo-Chlorphosphans 63b mit Aluminiumchlorid auftritt.



Der einfache Zugang zu Phosphaalkenylkomplexen durch Transfer eines P-ständigen Cyclopentadienylrestes auf ein Metallzentrum legt nahe, eine Übertragung dieser Methode auf die entsprechenden Phosphor-Stickstoff-Systeme zu versuchen. Auf diese Weise erzeugte Phosphazeryl- bzw. Phosphinidenkomplexe 62a,b sollten wie ihre Kohlenstoffanaloga interessante Eigenschaften hinsichtlich Struktur und Reaktionsverhalten aufweisen. Als geeignete Vorläufer der metallierten Derivate kommen Cyclopentadienyl-substituierte Iminophosphane 64 bzw. Phospheniumionen 65 in Betracht.



64



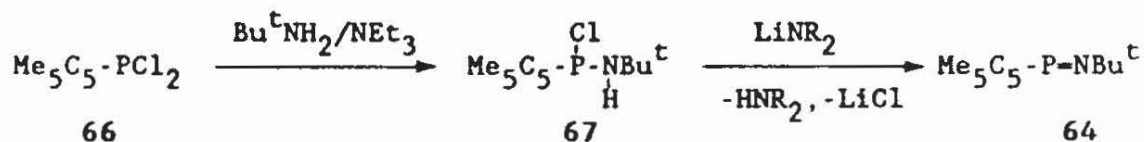
65

Der Nachweis eines Pentamethylcyclopentadienyl-Dimethylamino-Phospheniumions 65a (R = R' = Me) durch Cowley et al.^[61] zeigt, daß Me_5C_5 -Liganden außer einer kinetischen vor allem eine elektronische Stabilisierung der Phosphor-Stickstoff- $\text{p}\pi$ -Bindung bewirken. Die Synthese stabiler Derivate des Typs 64 bzw. 65 sollte damit bei geeigneter Wahl der Substituenten R,R' möglich sein.

6.2 Darstellung und Eigenschaften der cyclopentadienylsubstituierten Vorläufer

6.2.1 Synthesen

Das Me_5C_5 -substituierte Iminophosphan **64** ($\text{R} = \text{Bu}^t$) ist in guter Ausbeute in einer Zweistufensynthese ausgehend vom Dichlorphosphan **66**^[56] erhältlich. Umsetzung mit *tert.*-Butylamin / Triethylamin in CH_2Cl_2 ergibt zunächst das Aminochlorphosphan **67**, das nach Filtration und Destillation rein isoliert werden kann. Metallierung bei tiefer Temperatur und anschließende Salzelimierung liefert **64**, das nach destillativer Aufarbeitung in Form einer viskosen, gelben Flüssigkeit anfällt. Im Unterschied zu **1** ist das Me_5C_5 -Derivat **64** thermisch stabil und unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit bei Raumtemperatur mehrere Monate haltbar, ohne daß eine Dimerisation beobachtet wird.



Halogenidabstraktion aus **67** mit Aluminiumchlorid liefert entsprechend zur Erzeugung von **65a**^[61] das stabile **65b** ($\text{R} = \text{H}$, $\text{R}' = \text{Bu}^t$), das nach Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisation als hellgelber, kristalliner Feststoff isoliert werden kann.

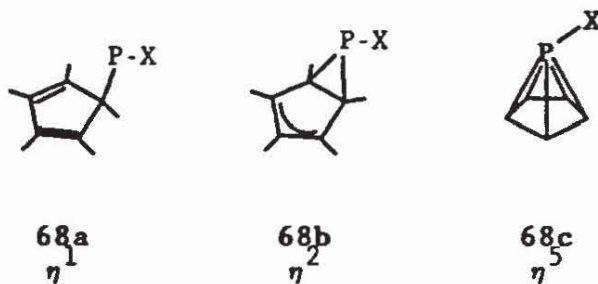


6.2.2 Eigenschaften

Zusammensetzung und Konstitution der Produkte 64 und 65b sind durch Elementaranalyse und spektroskopische Daten gesichert. Die Dublettaufspaltung der ^1H - und ^{13}C -NMR-Signale belegt das Vorliegen monomerer Spezies in Lösung. Das Auftreten einer charakteristischen scharfen ^{27}Al -Resonanz^[111] sowie die starke Lösungsmittelabhängigkeit der ^{31}P -NMR-Verschiebung für 65a sind mit dem Vorhandensein solvatisierter Ionen vereinbar.

Wie im Fall von 34o führen bei beiden Produkten entartete 1.5-Verschiebungen zur Äquivalenz der Ringatome und Methylgruppen des Me_5C_5 -Liganden, die bis -80°C erhalten bleibt. Während die Ergebnisse von Modellrechnungen an vereinfachten Systemen für das Iminophosphan 64 im Grundzustand eine Struktur mit η^1 -gebundenem Cyclopentadienylrest erwarten lassen (68a, Schema 6-1), kann für 65b wie für das Dimethylaminoderivat 65a^[61] das Vorliegen einer η^2 -gebundenen Struktur 68b diskutiert werden. Neben den Ergebnissen der MNDO-Rechnungen (Schema 6-1) ist eine solche Annahme konsistent mit der beobachteten starken Abschirmung des ^{31}P -Kerns in 65a,b, dessen Resonanzsignal gegenüber den für alkylsubstituierte Phospheniumionen typischen Werten^[111] um ca. 350 ppm nach hohen Feldstärken verschoben auftritt. Als Ursache dieses Effekts, der auch für eine Reihe weiterer Hauptgruppenelement-Cyclopentadienylverbindungen mit "multihapto"-gebundenen Liganden gesichert ist^[112], kann die effektive Erhöhung der Koordinationszahl und Delokalisation der positiven Ladung auf das Ringsystem angenommen werden. So ist im vorliegenden Fall eine statische η^2 -Struktur 68b formal als durch ein Allylkation stabilisiertes σ^3 -Phosphiran^[61] zu verstehen.

Schema (6-1): Einfluß der Bindungsverhältnisse von Cyclopentadienylliganden auf berechnete Bindungsenergien von Phosphor-p π -Systemen



X	$\Delta H_{\text{ber.}}^f$		
	(68a)	(68b)	(68c)
-CH ₂	0.0	28.2	65.8
-NH	0.0	28.0	51.0
-NH ₂ [⊕]	0.0	0.4	
-NMe ₂ ^{⊕§}	<2.0	0.0	28.6

§ aus Lit. [61]

Für das Iminophosphan 64 tritt neben einer, allerdings vergleichsweise schwächer ausgeprägten, diamagnetischen Verschiebung der ³¹P-Resonanz ($\Delta\delta^{31}\text{P} \approx 190$ ppm gegenüber für P-alkylierte Iminophosphane^{[13][26]} typischen Werten) zusätzlich eine bemerkenswerte Temperaturabhängigkeit von $\delta^{31}\text{P}$ auf (Abb. 6-1). Dieses Verhalten kann erklärt werden, wenn für 64, in gleicher Weise wie für das dynamische Verhalten von AlCl₃-Addukten Acylsubstituierter Cyclopentadiene^[62], keine konzertierte [1.5]-sigmatrope Umlagerung angenommen wird, sondern ein zweistufiger Prozeß unter Ausbildung einer Zwischenstufe 64b mit η^2 -gebundenem

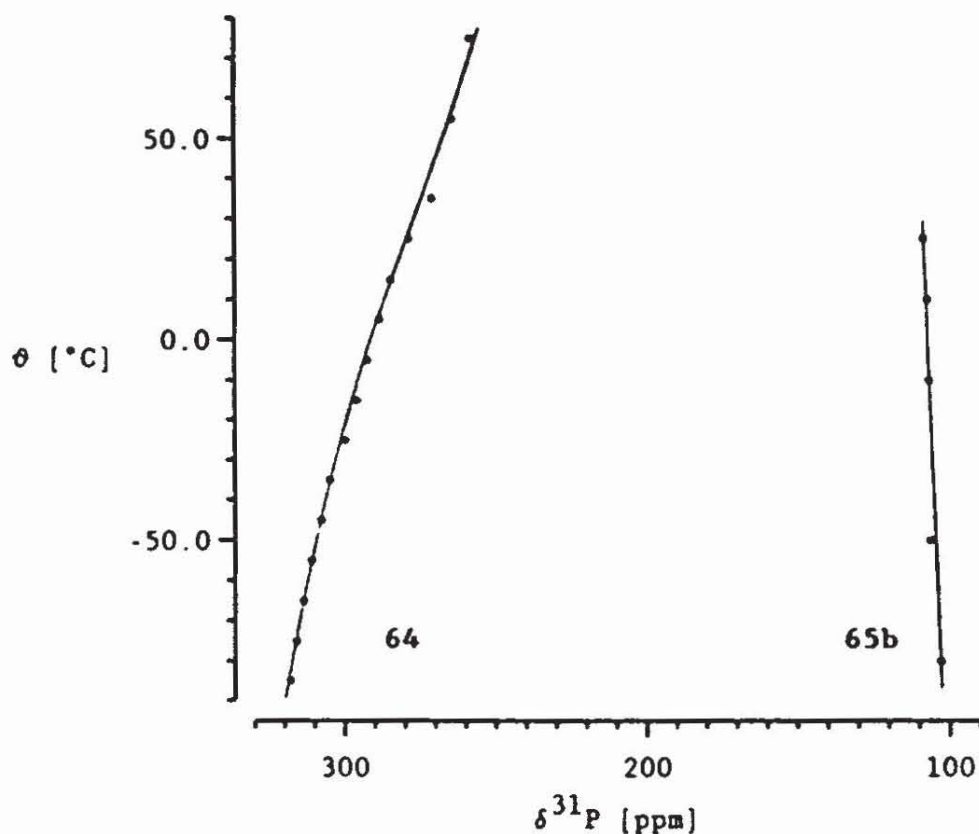
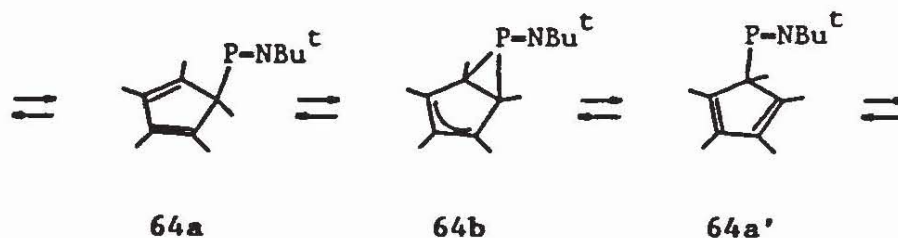


Abbildung (6-1)
Temperaturabhängigkeit der ^{31}P -NMR-Verschiebung
von 64 und 65b

Me_5C_5 -Liganden. Die mit der Temperatur zunehmende Abschirmung des ^{31}P -Kerns ist konsistent mit einem η^1 -konfigurierten System im Grundzustand und einer zunehmenden Population von 64b im thermischen Gleichgewicht. Für die Stabilisierung dieser Stufe ist wie für die Phospheniumionen 65a,b die Delokalisation der hohen

Partiellladung vom Phosphoratom auf den Fünfring als maßgeblich anzusehen.



Entgegen den bisherigen Betrachtungen über 1.5-Verschiebungen in Phospheniumionen^[61] kann nicht ausgeschlossen werden, daß entsprechend der für 64 beobachteten Situation für die Ionen 65a,b umgekehrt ein η^1 -konfiguriertes Valenzisomeres als echte Zwischenstufe auftritt und somit keine konzertierte [1.5]-sigmatrope Reaktion vorliegt. Eine weitere Klärung dieser Problematik sollte durch eine Röntgenstrukturanalyse von 64b zu erwarten sein^[113].

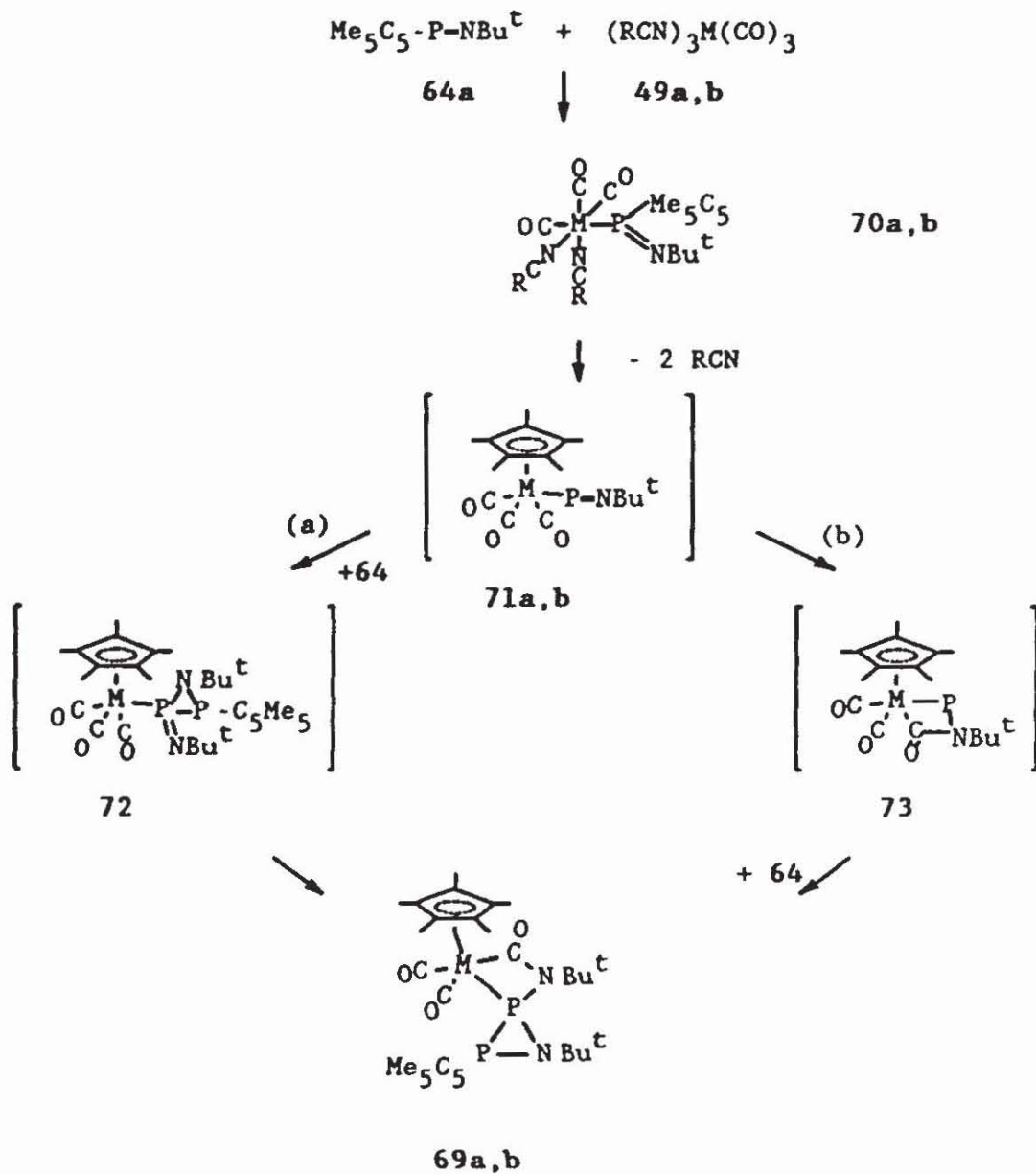
6.3 Metallierungsreaktionen

Versuche zur Darstellung metallsubstituierter Phosphor-Stickstoff- $p\pi$ -Systeme wurden analog zur Synthese der Metallophosphaalkene 47 bzw. 50 anhand der Reaktionen des Me_5C_5 -substituierten Iminophosphans 64 bzw. Phospheniumions 65b mit Tris-(Acetonitril)-Tricarbonyl-Molybdän bzw. -Wolfram 49a,b sowie Phosphan-Olefinkomplexen von Nickel(0) durchgeführt. Der Zugang zu eisensubstituierten Derivaten erwies sich auf diesem Weg als nicht möglich, da die Darstellung der als Vorstufe benötigten Tetracarbonyleisenkomplexe durch Reaktion von 64 bzw. 65b mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ nicht gelang.

6.3.1 Erzeugung von Metallo-Iminophosphanen

Umsetzung von 64 mit Tris-(Acetonitril)-Tricarbonyl-Molybdän 49a verläuft bei 20°C wie erwartet unter P-C-Bindungsspaltung. Als Reaktionsprodukt wird dabei die spirocyclische Verbindung 69a isoliert, für deren Bildung als Schlüsselschritt die [2+1]-Cycloaddition eines Metalloiminophosphans 71a mit einem weiteren Molekül 64 angesehen werden kann (Schema 6-2). Der spektroskopische Nachweis der postulierten Zwischenstufe 71a gelang nicht. Dagegen wurde das Auftreten eines ^{31}P -NMR-Signals beobachtet, das in einem für Iminophosphankomplexe charakteristischen Bereich^[44] auftritt und einem als Primärprodukt der Reaktion von 64 und 49a zu erwartenden Bis-(Acetonitril)-Iminophosphan-Komplex 70a zugeordnet wird. Die Existenz eines metallgebundenen $\eta_5\text{-Me}_5\text{C}_5$ -Liganden in 69a ist vereinbar mit einer anschließenden Umlagerung von 70a, die das Metallo-Iminophosphan 71a als instabile Zwischenstufe liefert. Für den weiteren Reaktionsablauf können zwei alternative Wege diskutiert werden: (a) [2+1]-Cycloaddition von 71a mit einem zweiten Molekül des Edukts 64 ergibt ein Diazadiphosphiridin 72, das über einen intramolekularen Angriff des Iminstickstoffs auf einen CO-Liganden^[32] zum spirocyclischen System 69a führt; (b) Alternativ kann eine intramolekulare Cyclisierung im ersten Schritt angenommen werden, wobei Isomerisierung von 71a zu einem Phosphinidenkomplex 73 resultiert, der anschließend unter oxidativer Addition von 64 zum Endprodukt 69a abreagiert.

Die Umsetzung von 64 mit dem Wolframderivat 49b nimmt einen entsprechenden Verlauf, wobei mit der Änderung des Übergangsmetalls eine deutliche Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit verbunden ist. Isolation des entstandenen 69b gelang in diesem Fall nicht, da bereits während der Reaktion Zerfall unter Bildung



Schema (6-2): Umsetzung von $\text{Me}_5\text{C}_5\text{-P-NBu}^t$ (64) mit $(\text{RCN})_3\text{M}(\text{CO})_3$ (R = Me, M = Mo (49a), W (49b))

unidentifizierter Produkte eintrat. Das Auftreten einer für Wolfram-Phosphan-Komplexe typischen Kopplung in dem zu 70a analogen Intermediat 70b ($^1J_{W,P} = 273$ Hz) kann als Bestätigung der vermuteten Konstitution angesehen werden. Versuche, durch geeignete Versuchsführung eines der Produkte 70a,b zu isolieren, blieben erfolglos.

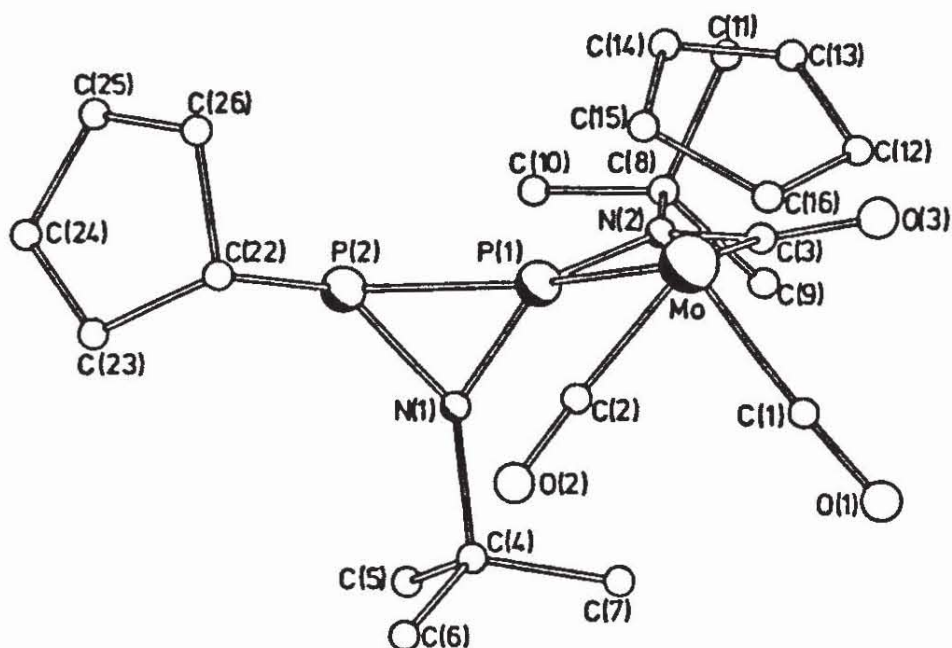


Abbildung (6-2)

Molekülstruktur von 69a (Methylgruppen der Me_5C_5 -Substituenten sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen)

Zusammensetzung und Konstitution des Molybdänkomplexes 69a, der in Form eines orangeroten, kristallinen Feststoffs anfällt, gehen aus analytischen und spektroskopischen Daten sowie den Ergebnissen einer Röntgenstrukturanalyse (Abb. 6-2, Tab. 6-1 bis

Tabelle (6-1)
Daten zur Kristallstrukturbestimmung für 69a

Summenformel $C_{31}H_{48}N_2O_3P_2Mo$	M = 654.7
Kristallsystem: orthorhombisch	Raumgruppe P $2_1^2 2_1^2 2_1$
a = 12.219(7) Å	b = 16.891(10) Å
c = 15.786(10) Å	
V = 3258 Å ³	Z = 4
$D_{calc} = 1.33 \text{ g cm}^{-3}$	
Strahlung:	Mo-K $_{\alpha}$, $\lambda = 0.71069 \text{ Å}$
Meßtemperatur:	140 K
Streubereich	4° < 2 θ < 48° $\theta - 2\theta - scan$
gemessene Reflexe	2890
beobachtete Reflexe mit I > 1.96 σ (I)	1692
Anzahl der Variablen	182
Strukturlösung	Patterson-Synthese C, O, P und N- Atome aus F-Matrix
Verfeinerung	Full matrix, least squares
R	0.089
R _w	0.079

6-3) hervor. Der Vierring des spirocyclischen Systems ist planar. Für das zentrale Atom P(1) resultiert eine stark verzerrte tetraedrische Koordination, wobei die Ringebenen einen Winkel von 102° einschließen. Die P(1)-P(2)- und P(2)-N(1)-Abstände des Dreirings entsprechen für Azadiphosphiridinen bekannten Werten^[114], wogegen der P(1)-N(1)-Abstand signifikant verkürzt ist. Die P(1)-Mo-Bindungslänge fällt in den für Molybdän-Phosphan-Komplexe typischen Bereich (2.40 - 2.57 Å)^[99].

Tabelle (6-2)

Bindungslängen für 69a (in Å)

P(1) - P(2)	2.195(9)	P(1) - N(1)	1.61(2)
P(1) - N(2)	1.75(2)	P(1) - Mo	2.449(8)
P(2) - N(1)	1.71(2)	P(2) - C(22)	1.87(2)
N(1) - C(4)	1.59(3)	C(4) - C(5)	1.55(4)
C(4) - C(6)	1.50(4)	C(4) - C(7)	1.53(4)
N(2) - C(8)	1.50(3)	N(2) - C(3)	1.39(3)
C(8) - C(9)	1.57(4)	C(8) - C(10)	1.46(4)
C(8) - C(11)	1.55(4)	Mo - C(1)	1.94(2)
Mo - C(2)	1.96(2)	Mo - C(3)	2.21(3)
C(1) - O(1)	1.18(3)	C(2) - O(2)	1.17(3)
C(3) - O(3)	1.26(3)	Mo - C(12)	2.33(2)
Mo - C(13)	2.40(3)	Mo - C(14)	2.39(2)
Mo - C(15)	2.39(2)	Mo - C(16)	2.29(2)
C(12) - C(13)	1.42(3)	C(12) - C(17)	1.50(3)
C(13) - C(14)	1.37(4)	C(13) - C(18)	1.56(4)
C(14) - C(15)	1.41(3)	C(14) - C(19)	1.56(3)
C(15) - C(16)	1.46(3)	C(15) - C(20)	1.50(4)
C(16) - C(12)	1.40(3)	C(16) - C(21)	1.61(3)
C(22) - C(23)	1.57(4)	C(22) - C(27)	1.55(3)
C(23) - C(24)	1.40(3)	C(23) - C(28)	1.50(3)
C(24) - C(25)	1.47(3)	C(24) - C(29)	1.48(4)
C(25) - C(26)	1.35(3)	C(25) - C(30)	1.59(4)
C(26) - C(22)	1.52(3)	C(26) - C(31)	1.44(4)

Die Summe der Valenzwinkel an beiden N-Atomen beträgt innerhalb der experimentellen Genauigkeit 360° . Der P(1)-N(1)-Abstand zeigt die für eine P-N-Einfachbindung typischen Wert^[99], so daß 69a am besten als ein Übergangsmetallkomplex eines λ^3, λ^3 -Azadiphosphiridins angesehen wird

Eine derartige Beschreibung ist mit den spektroskopischen Daten konsistent. Die für das λ^5 -Phosphoratom eines Azadiphosphiridins bezeichnende Tieffeldverschiebung im ^{31}P -NMR-Spektrum^{[13][26]} wird nicht beobachtet; hingegen entsprechen die chemischen Verschiebungen beider P-Atome sowie die P.P-

Tabelle (6-3)

Bindungswinkel für 69a (in °)

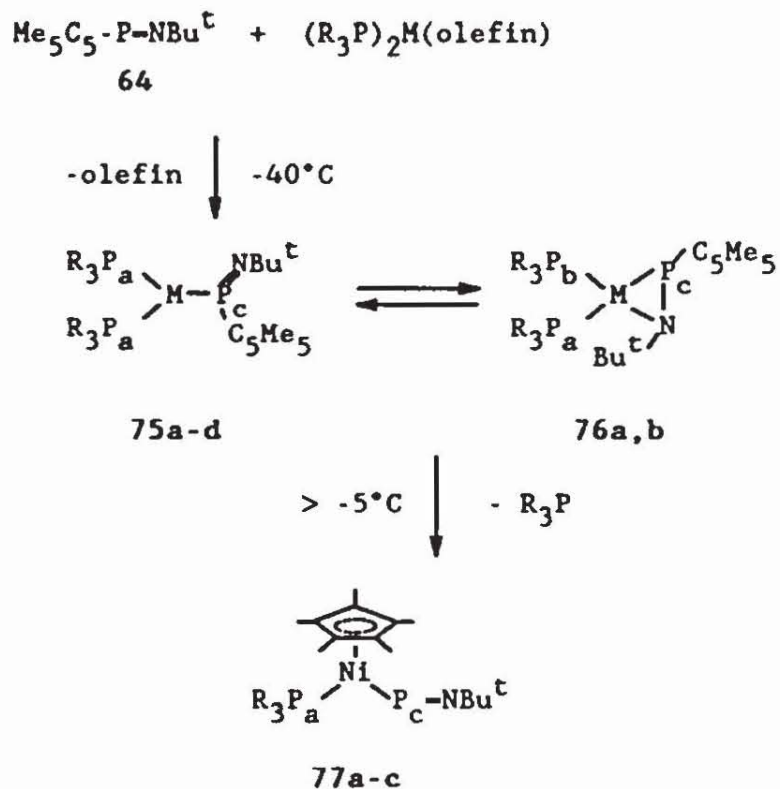
P(2) - P(1) - N(1)	50.4(7)	P(2) - P(1) - N(2)	113.8(7)
P(2) - P(1) - Mo	152.5(4)	N(1) - P(1) - N(2)	114.2(9)
N(1) - P(1) - Mo	130.3(7)	N(2) - P(1) - Mo	91.3(6)
P(1) - P(2) - N(1)	46.8(6)	P(1) - P(2) - C(22)	109.7(8)
N(1) - P(2) - C(22)	111.3(10)	P(1) - N(1) - P(2)	82.9(9)
P(1) - N(1) - C(4)	141(1)	P(2) - N(1) - C(4)	135(1)
N(1) - C(4) - C(5)	108(2)	N(1) - C(4) - C(6)	107(2)
N(1) - C(4) - C(7)	106(2)	C(5) - C(4) - C(6)	110(2)
C(5) - C(4) - C(7)	111(2)	C(6) - C(4) - C(7)	115(2)
P(1) - N(2) - C(3)	95(2)	P(1) - N(2) - C(8)	135(2)
C(6) - N(2) - C(8)	130(2)	N(2) - C(8) - C(9)	107(2)
N(2) - C(8) - C(10)	113(2)	N(2) - C(8) - C(11)	105(2)
C(9) - C(8) - C(10)	114(2)	C(9) - C(8) - C(11)	106(2)
C(10) - C(8) - C(11)	112(2)	P(1) - Mo - C(1)	102.8(7)
P(1) - Mo - C(2)	83.0(7)	P(1) - Mo - C(3)	59.4(7)
C(1) - Mo - C(2)	80.3(9)	C(1) - Mo - C(3)	77.9(10)
C(2) - Mo - C(3)	130.2(10)	Mo - C(1) - O(1)	175(2)
Mo - C(2) - O(2)	177(2)	Mo - C(3) - O(3)	128(2)
Mo - C(3) - N(2)	113(2)	O(3) - C(3) - N(2)	119(2)
C(13) - C(12) - C(16)	107(2)	C(13) - C(12) - C(17)	128(2)
C(16) - C(12) - C(17)	125(2)	C(12) - C(13) - C(14)	109(2)
C(12) - C(13) - C(18)	123(2)	C(14) - C(13) - C(18)	128(2)
C(13) - C(14) - C(15)	111(2)	C(13) - C(14) - C(19)	125(2)
C(15) - C(14) - C(19)	122(2)	C(14) - C(15) - C(16)	105(2)
C(14) - C(15) - C(20)	128(2)	C(16) - C(15) - C(20)	127(2)
C(15) - C(16) - C(12)	108(2)	C(15) - C(16) - C(21)	126(2)
C(12) - C(16) - C(21)	125(2)	P(2) - C(22) - C(23)	102(2)
P(2) - C(22) - C(26)	95(2)	P(2) - C(22) - C(27)	122(2)
C(23) - C(22) - C(26)	103(2)	C(23) - C(22) - C(27)	116(2)
C(26) - C(22) - C(27)	115(2)	C(22) - C(23) - C(24)	109(2)
C(22) - C(23) - C(28)	122(2)	C(24) - C(23) - C(28)	128(2)
C(23) - C(24) - C(25)	105(2)	C(23) - C(24) - C(29)	127(2)
C(25) - C(24) - C(29)	128(2)	C(24) - C(25) - C(26)	115(2)
C(24) - C(25) - C(30)	119(2)	C(26) - C(25) - C(30)	126(2)
C(25) - C(26) - C(22)	107(2)	C(25) - C(26) - C(31)	124(2)
C(22) - C(26) - C(31)	128(2)		

Kopplungskonstante für λ^3, λ^3 -Azadiphosphiridine^[114] charakteristischen Werten. Das Vorhandensein zweier terminaler sowie eines verbrückenden Carbonylliganden wird durch das Auftreten entsprechender intensiver IR-Banden angezeigt. Die niedrige Frequenz der Valenzschwingung des Brücken-CO-Liganden ist im Einklang mit einer für Carbonsäureamide typischen Resonanzstabilisierung der Carbonylfunktion; diese Bande kann damit einer der Amid-I-Schwingung von Säureamiden^[115] entsprechenden Valenzschwingung der -N(R)-C(=O)-Gruppierung zugeordnet werden.

Eine Koordination von 64 am Metall im ersten Reaktionsschritt kann auch für die Umsetzungen mit den Nickel- bzw. Platinkomplexen 74 bei -40°C spektroskopisch nachgewiesen werden (Schema 6-3). Unter Substitution des Olefins entstehen dabei die tiefrot gefärbten Komplexe 75a-d, in denen aufgrund der spektroskopischen Befunde eine η^1 -Koordination des Iminophosphans anzunehmen ist^{[44][116]}. Während die Triphenylphosphin-substituierten Derivate 75c,d bei Temperaturen unterhalb -10°C stabil sind, wird im Fall von 75a,b ein Koordinationswechsel des Iminophosphans unter Bildung der η^2 -Komplexe 76a,b beobachtet. Die Umwandlung kann anhand der charakteristischen Änderung der ^{31}P -(^1H)-NMR-Spektren^[116] verfolgt werden; als Endzustand resultiert ein dynamisches Gleichgewicht beider Formen, wobei die Produktverteilung (75a : 76a = 1 : 3; 75b : 76b = 3 : 7) auf eine höhere thermodynamische Stabilität der η^2 -Komplexe hindeutet.

Weitere Temperaturerhöhung auf über -5°C führt im Fall von 75d zu einer unspezifischen Zersetzung, während für 75/76a-c unter Abspaltung eines Moleküls R_3P^* und Transfer des Me_5C_5 -Liganden auf das Metallzentrum die Bildung der Metalloiminophosphane 77a-c erfolgt (Schema 6-3). Die Abspaltung eines Äquivalents des Trialkylphosphins aus den Komplexen 75/76a,b

Schema (6-3): Reaktion von $\text{Me}_5\text{C}_5\text{-P-NBu}^t$ 64 mit den Komplexen $(\text{R}_3\text{P})_2\text{M(olefin)}$ ($\text{M} = \text{Ni, Pt}$; olefin = COD, C_2H_4)



	M	R	$\delta^{31}\text{P}$ [ppm]			$^2\text{J}_{\text{P,P}}$ [Hz]		
			P_a	P_b	P_c	$\text{J}_{a,b}$	$\text{J}_{a,c}$	$\text{J}_{b,c}$
(75a)	Ni	Et	11.1	-	314.5	-	105	-
(75b)	Ni	Bu	3.0	-	312.0	-	107	-
(75c)	Ni	Ph	26.8	-	325.2	-	96	-
(75d)†	Pt	Ph	47.1	-	356.8	-	161	-
(76a)	Ni	Et	10.2	14.0	73.7	24.4	27.0	1.2
(76b)	Ni	Bu	2.1	7.2	73.6	26.8	29.2	3.5
(77a)	Ni	Et	35.5	-	767.5	-	1.4	-
(77b)	Ni	Bu	27.4	-	768.4	-	1.4	-
(77c)	Ni	Ph	51.4	-	752.0	-	-	-

† $^1\text{J}_{\text{Pt,P}} = 4063 \text{ Hz (P}_a\text{)}, 5040 \text{ Hz (P}_c\text{)},$

verläuft innerhalb einer Stunde bei 20°C quantitativ, wobei 77a,b in 90-95%iger Ausbeute anfallen. Die so erhaltenen, extrem oxidationsempfindlichen Lösungen sind einige Stunden stabil und ermöglichen eine spektroskopische Charakterisierung. Reinigung und Isolation der Produkte gelang nicht; Versuche zur Aufarbeitung führten zu einer beschleunigten Zersetzung unter Bildung unidentifizierter polymerer Produkte. Für das Triphenylphosphanderivat 77c wurde bereits bei Temperaturen von -5°C ein entsprechender Zerfall beobachtet, so daß hier nur ein $^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopischer Nachweis möglich war

Bildung von Metallo-Iminophosphanen erfolgt gleichfalls bei der Umsetzung der Bis-Olefin-Nickel-Komplexe 51a-c mit 64. Der schwer kontrollierbare Reaktionsverlauf führt in diesem Fall jedoch zu einem stark erhöhten Anteil an undefinierten, wahrscheinlich polymeren Nebenprodukten, so daß dieser Weg zur gezielten Erzeugung der metallierten Derivate 77a-c als weniger geeignet erscheint

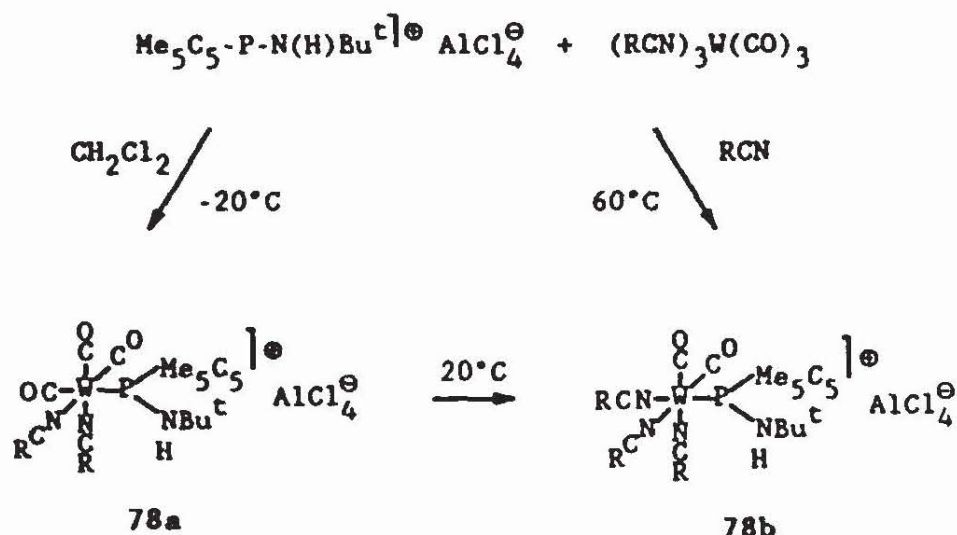
Die eindeutige Identifikation von 77a,b als Metallo-Iminophosphane ergibt sich aus den NMR-Daten. In den $^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren treten die erwarteten AX-Systeme auf, wobei die extreme Entschirmung des Tieffeldteils ($\delta^{31}\text{P} = 753 - 768 \text{ ppm}$) als spezifisch für ein Übergangsmetallsubstituiertes Phosphor- π -System anzusehen ist. Die Kopplungskonstante $^2J_{\text{P,P}}$ zeigt eine deutliche Verringerung gegenüber den Metallophosphaalkenen 50a-c. In den ^1H -NMR-Spektren treten, neben den Resonanzen von freiem Cyclooctadien, zwei Singletts für die äquivalenten Kerne der Bu^t - und Me_5C_5 -Gruppen auf; die Signale des freien und koordinierten Phosphors werden nicht aufgelöst. Einen direkten Nachweis für die Phosphor-Metall-Verschiebung des Me_5C_5 -Liganden bieten die $^{13}\text{C}-\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren. Chemische Verschiebung der Ring-

Kohlenstoffatome ($\delta = 100$ ppm) sowie die Werte von $J_{P,C}$ für die Ring- ($^2J = 0.9$ Hz) und Methyl-Kohlenstoffatome ($^3J = 7-8$ Hz) zeigen signifikante Unterschiede gegenüber den für 34o, 64 bzw. 65a,b gefundenen Werten; hingegen ergibt sich eine gute Übereinstimmung mit den $^{13}C\text{-}(^1H)$ -NMR-Daten der Me_5C_5 -Substituenten metallsubstituierter Phosphaalkene oder Diphosphene^[92].

6.3.2 Versuche zur Erzeugung von Metallophospheniumionen

Als zwangsläufige Folge der Stabilisierung der positiven Ladung der Phospheniumionen 65a,b durch Delokalisation auf das Fünfringsystem des Liganden kann eine Stärkung der Me_5C_5 -Phosphor-Bindung angenommen werden, so daß im Vergleich zu 34o bzw. 64 die Abspaltung des Substituenten unter Insertion eines Metallfragments erschwert sein sollte. In der Tat konnten Hinweise auf eine derartige Reaktivität von 65b nicht erhalten werden.

Während Reaktion von 65b mit den Nickel-Olefinkomplexen 51 bzw. 74 spontan unter unkontrollierter Zersetzung verläuft, liefert die Umsetzung mit Tris-(Acetonitril)-Tricarbonyl-Wolfram 49b in Dichlormethan bei $-20^\circ C$ unter Austausch eines der koordinierten Nitrilmoleküle durch 65b den kationischen Komplex 78a. Temperaturerhöhung auf $20^\circ C$ resultiert in langsamem Zerfall dieses Produkts, wobei unter Substitution des *trans*-ständigen Carbonylliganden durch das im ersten Schritt freigesetzte Nitril ein Dicarbonylkomplex 78b gebildet wird.



Die direkte Entstehung von 78b wird bei der Umsetzung von 65b und 49b in Acetonitril beobachtet. Die starke Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit - die Umsetzung verläuft erst oberhalb von 50°C mit annehmbarer Geschwindigkeit- kann auf die höhere kinetische Stabilität von 49b in Gegenwart des freien Liganden zurückgeführt werden. Im Unterschied zu den Synthesen von metallierten Phosphaalkenen und Iminophosphanen, bei denen analoge Zwischenstufen postuliert bzw. nachgewiesen wurden, erweisen sich die Phospheniumkomplexe 78a,b als stabil gegenüber der Eliminierung weiterer Nitrilliganden und [1.2]-Verschiebung des Me₅C₅-Liganden; längeres Erhitzen in Toluol oder Acetonitril führt mit Ausnahme einer langsamen, unspezifischen Zersetzung zu keiner Reaktion.

Die Konstitution von 78a,b folgt aus den spektroskopischen Daten. Die ³¹P-NMR-Verschiebung ist ähnlich der der spektroskopisch nachgewiesenen Iminophosphankomplexe 70a,b. Der hohe Betrag von ¹J_{W,P} impliziert einen signifikanten π-Bindungsanteil in der P-W-Bindung^[94], so daß im Rahmen des Isolobalkonzepts^[117] ein Vergleich von 78a,b mit Carbenkomplexen L_nW-CR₂ naheliegt

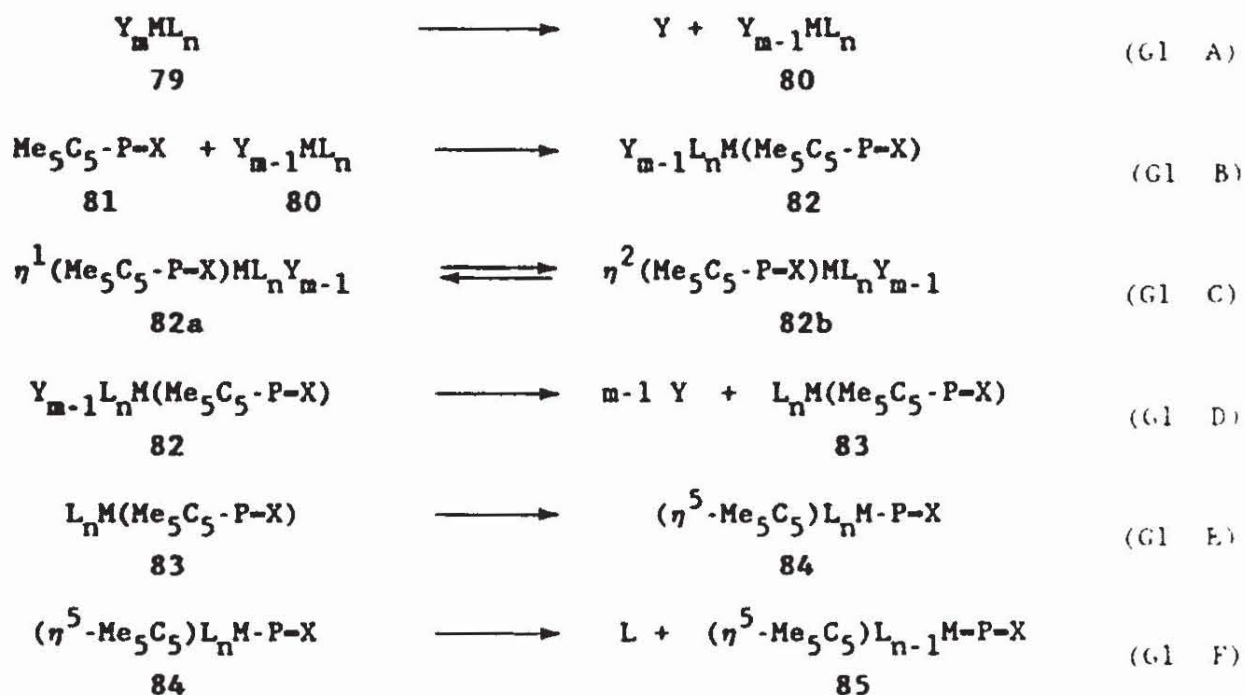
(Phospheniumionen $RR'P^{\oplus}$ sind isolobal und isovalent zu Carbenen $RR'C$). In den IR-Spektren treten im Bereich der CO-Valenzschwingungen drei (78a) bzw. zwei (78b) intensive Banden auf, die mit einer lokalen C_2 -Symmetrie am Metall vereinbar sind. Eine zusätzliche Aufspaltung der Banden von 78b kann auf die Existenz von Konformationsisomeren zurückgeführt werden. Die Erhöhung der Schwingungsfrequenzen von 78b gegenüber 49b um 25 bzw. 66 cm^{-1} deutet auf eine stärkere π -Acidität des koordinierten Phospheniumions im Vergleich zu CO hin. Die Labilität eines Carbonylliganden in 78a kann damit als Folge des *trans*-Effekts^[118] des R_2P^{\oplus} -Liganden verstanden werden: Substitution des *trans*-ständigen CO durch den schwächeren π -Akzeptor MeCN resultiert in einer Stabilisierung der M-P- π -Rückbindung, die mit der signifikanten Erhöhung von $^1J_{W,P}$ in 78b vereinbar ist.

Das Auftreten getrennter ^{13}C -NMR-Signale für die Ringatome des Me_5C_5 -Substituenten belegt eine Erhöhung der Aktivierungsenergie für die [1.5]-Umlagerung im Vergleich zu 65b als Folge der Übergangsmetallkoordination^[56]. Die beobachteten chemischen Verschiebungen und Intensitätsverhältnisse sind dabei mit dem Vorliegen eines η^1 -konfigurierten Zustands vereinbar. Trotz der Verringerung der Me_5C_5 -Phosphor-Wechselwirkung verbleibt eine nennenswerte Stabilisierung der positiven Ladung durch Konjugation mit dem Fünfringsystem, die an einer Entschirmung der ^{13}C -NMR-Signale aller Ringatome in 78a,b gegenüber neutralen Me_5C_5 -substituierten Phosphanen^[56] erkennbar ist und in einer Stärkung der P-C-Bindung resultiert.

6.4 Zum Mechanismus der Me_5C_5 -Übertragungsreaktionen

Die Bildung metallsubstituierter Phosphor $p\pi$ -Systeme durch Umwandlung eines P-ständigen Me_5C_5 -Substituenten kann, ausgehend von den Ergebnissen, die aus den Reaktionen von 34o, 64 und 65b mit unterschiedlichen Metallkomplexen erhalten wurden, im Rahmen eines einheitlichen Reaktionsmechanismus interpretiert werden (Schema 6-4).

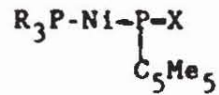
Schema (6-4): Schematische Darstellung des Reaktionsablaufs für die Darstellung metallsubstituierter Phosphor- $p\pi$ -Systeme durch Cyclopentadienyl-Übertragung



Danach erfolgt bei der Umsetzung einer Verbindung $\text{Me}_5\text{C}_5\text{-P-X}$, 81, mit Übergangsmetallkomplexen Y_mML_n 79, in denen Y einen leicht

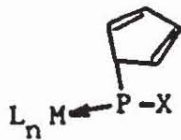
substituierbaren Liganden bezeichnet, zunächst eine Komplexierung unter Abspaltung eines Liganden Y (Gl. A, B). Die Koordination von 81 kann dabei über das nichtbindende Elektronenpaar des P-Atoms (η^1 -Koordination, 82a) oder alternativ über das π -System (η^2 -Koordination, 82b) erfolgen; in speziellen Fällen kann ein Koordinationswechsel beobachtet werden (Gl. C). Abspaltung weiterer Liganden Y und formale [1.2]-Verschiebung des P-ständigen Me_5C_5 -Substituenten liefert schließlich die Derivate 84 mit metallsubstituierter Phosphor- π -Bindung (Gl. D,E). Umwandlung zu Metalla-Phospha-Allenen 85 mit einer formalen M-P-Doppelbindung erfolgt durch Eliminierung eines weiteren Liganden L unter intramolekularer "Substitution" durch das freie P-Elektronenpaar (Gl. F).

Die beobachtete Solvensabhängigkeit der Umsetzungen von 34a und 65b mit $(\text{MeCN})_3\text{M}(\text{CO})_3$, 49a,b ist mit einem S_{NI} -Reaktionsmechanismus konsistent. Dabei verläuft die Bildung der Komplexe 82 über Reaktion von 81 mit einer koordinativ ungesättigten Zwischenstufe 80, die zuvor durch Eliminierung des Liganden Y aus 79 entsteht (Gl. A). Ein entsprechender Ablauf ist für Substitutionsreaktionen an Nickelkomplexen des Typs $(\text{R}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{olefin})$, 74, bzw. $(\text{R}_3\text{P})_3\text{Ni}$ bekannt^[45], wobei die Zwischenstufe der Bis-Phosphan-Nickelkomplexe $(\text{R}_3\text{P})_2\text{Ni}$ mit einer 14-e-Konfiguration am Metallzentrum in einigen Fällen isoliert werden konnte^[45]. Für den Zerfall der Komplexe 75/76, die als Vorläufer der Metalloiminophospane 77 nachgewiesen wurden, kann demzufolge analog die Abspaltung eines Phosphanliganden unter Ausbildung von Zwischenstufen des Typs 86 angenommen werden.



86

Da die Stabilität vergleichbarer 14e-Komplexe **87a** von d^8 - (Fe) bzw. d^6 -Metallen (Mo,W) als weit geringer einzuschätzen ist, sollte in diesen Fällen eine intramolekulare Stabilisierung derartiger Zwischenstufen durch das 4π -Elektronensystem des P-ständigen Me_5C_5 -Substituenten größere Bedeutung erlangen. So können alternativ zu **87a** als unmittelbare Vorläufer von P-metallierten Verbindungen Komplexe des Typs **87b,c** diskutiert werden, in denen durch Betätigung des Me_5C_5 -Liganden als 2e-Donor **87b** bzw. 4e-Donor **87c** eine 16e- bzw. 18e-Konfiguration am Metallzentrum resultiert



87a



87b



87c

Die hohe Stabilität der Phospheniumkomplexe **78a,b** kann in diesem Zusammenhang zwanglos als direkte Folge der partiellen Delokalisation der positiven Ladung auf das π -System des Fünfrings angesehen werden; die daraus resultierende effektive Verringerung der π -Elektronendichte führt zu einer ungünstigen Beeinflussung der Koordinationseigenschaften des Dien-Systems und damit zu einer Destabilisierung möglicher Zwischenstufen vom Typ **87a,b**.

Der Vergleich der Reaktivität unterschiedlicher Metalle einer Gruppe des Periodensystems zeigt, daß die Geschwindigkeit der Insertion eines Metallfragments in die P-C-Einfachbindung mit steigender Kernladung des Metalls abnimmt, bzw. daß eine solche Reaktion ganz ausbleibt. Dieser Effekt korreliert mit der starken Stabilisierung der Metall-s-Elektronen, die für die Elemente höherer Perioden des PSE auftritt. Damit kann die für die Umhybridisierung des Metallatoms notwendige Promotionsenergie als wesentlicher Beitrag zur Aktivierungsenergie des letzten Reaktionsschrittes identifiziert werden. Darüberhinaus sollte die zur Spaltung der P-C-Bindung notwendige Energie eine bestimmende Rolle spielen. Die gegenüber bekannten, unter Aktivierung einer Phosphor-Kohlenstoffbindung durch ein Metallfragment erfolgenden Umssetzungen^[119], außerordentlich milden Reaktionsbedingungen können damit, neben der Ausbildung einer η^5 -Koordination des Liganden in den gebildeten Produkten zuzurechnenden Stabilisierung, auf die extreme Labilität der Me_5C_5 -P-Bindung in den Edukten zurückgeführt werden.

7. Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in einer Inertgasatmosphäre (Ar, N₂) durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach gängigen Methoden gereinigt, getrocknet und gegebenenfalls entgast.

7.1 Ausführung der Messungen

NMR-Spektren: Positives Vorzeichen bedeutet Tieffeldverschiebung relativ zum Standard. Chemische Verschiebungen werden in δ -Werten angegeben. Sofern nicht erwähnt, wird für Messungen bei normaler Temperatur (25-30°C) Benzol-d₆ und bei Tieftemperaturmessungen Dichlormethan-d₂ als Lösungsmittel verwendet. Aufspaltungen von Signalen bezeichnen, wenn nicht anders spezifiziert, Kopplungen mit ³¹P. Die verwendeten Abkürzungen bedeuten: s - Singlett, d - Dublett, t - Triplett, q - Quartett, br - breit.

³¹P-NMR-Spektren: Varian FT 80 A (32.2 MHz) bzw. Bruker AM 300 (121.4 MHz), ext. Standard H₃PO₄

¹³C-NMR-Spektren: Varian FT 80 A (20.0 MHz) bzw. Bruker AM 300 (75.4 MHz); ext. Standard TMS

¹H-NMR-Spektren: Varian EM 360 L (60 MHz), Bruker WP 80 (80 MHz) und Bruker AM 300 (300 MHz); ext. Standard TMS

¹⁹F-NMR-Spektren: Varian EM 360 L (56.42 MHz) bzw. Bruker AM 300 (282.3 MHz), ext. Standard CFC₃

¹¹B-NMR-Spektren: Varian FT 80 A (25.517 MHz), ext. Standard BF₃-Etherat

²⁷Al-NMR-Spektren: Varian FT 80 A (20 727 MHz), ext. Standard Al(H₂O)₆³⁺

Massenspektren: Varian MAT 311 A (EI, 70eV, Direkteinlaßsystem) bzw. Varian MAT CH5 (FD-MS). Die angegebenen Massenzahlen beziehen sich auf das jeweils häufigste Isotop eines Elements.

IR-Spektren: Flüssigkeiten wurden als kapillarer Film, Feststoffe als Nujol-Verreibung zwischen KBr-Platten auf einem Perkin Elmer 298 Gitterspektrometer vermessen. Spektren von verdünnten Lösungen von Metallcarbonylkomplexen in Hexan oder CH_2Cl_2 wurden im Bereich zwischen 2200 und 1600 cm^{-1} in CsI-Küvetten ($d = 0.1 \text{ mm}$) erhalten. Alle Angaben sind in cm^{-1} ; Bandenintensitäten sind wie folgt bezeichnet: sst - sehr stark, st - stark, m - mittel, w - schwach, sch - Schulter.

UV-Spektren bei Normaltemperatur wurden auf einem Beckmann Acta M IV UV-Spektrometer in Quarzküvetten ($d = 0.1 \text{ cm}$, $c = 10^{-3} - 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$, Solvens - n-Heptan) gegen reines Lösungsmittel gemessen. Für Messungen im Temperaturbereich von +5 bis +65°C stand ein Cary 219 UV-Spektrometer mit temperierbarer Küvettenhalterung zur Verfügung. Die genaue Bestimmung der Lage von Banden, die in den Spektren nur als Schulter erkennbar sind, erfolgte über ein graphisches Verfahren.

He-I-Photoelektronenspektren (Anregungsenergie 21.21 eV) wurden auf einem Leybold-Heraeus UPG 200 Spektrometer im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. P. Rademacher, Universität Essen, gemessen. Die Probenzufuhr erfolgte über ein Direkteinlaßsystem, die Meßtemperatur betrug je nach Flüchtigkeit der Probe zwischen 20 und 120°C. Kalibrierung der Spektren erfolgte vor und nach jeder Messung mittels eines Ar/Xe-Gemisches. Die angegebenen vertikalen Ionisationspotentiale entsprechen jeweils dem Mittelwert aus mehreren Einzelmessungen; die erreichte Genauigkeit der Ergebnisse beträgt $\pm 50 \text{ meV}$.

Elementaranalysen auf die Elemente C, H, N wurden im Mikromaßstab an einem Perkin Elmer 240 Analyseautomaten durchgeführt. Schmelzpunkte wurden auf einem Büchi 510 Bestimmungsapparat in verschlossenen Kapillarrohren gemessen. Die angegebenen Werte sind unkorrigiert.

Die Tieftemperatur-Röntgenstrukturanalysen der Verbindungen 34o, 47c und 68a wurden von Prof. Dr. B. Krebs und Frau M. Dartmann am Anorganisch Chemischen Institut der Universität Münster ausgeführt. Die Strukturanalyse von 47e wurde im Arbeitskreis von Herrn Prof. A. H. Cowley, A&M University, Austin, Texas, USA durchgeführt.

Molekülorbitalrechnungen wurden mit einem MNDO-Rechenprogramm^[72] auf einem TR 440 bzw. BASF 7/70 Großrechner am HRZ der Universität Bielefeld durchgeführt. Für die Überlassung einer lauffähigen Version des Programms sowie für zahlreiche Diskussionen sei Herrn Prof. Dr. W. Schoeller gedankt.

Für die Ausführung zahlreicher Messungen sei an dieser Stelle weiterhin Frau G. Koopmann (UV-Spektren) sowie den Herrn P. Mester und G. Lipinski (NMR-Spektren), E. Gärtner und Dr. D. Böhler (MS), H. Siffcyk (Elementaranalysen) und R. Poppeck (PE-Spektren) gedankt.

7.2 Präparative Arbeiten

7.2.1 Ausgangsverbindungen

Bis-tert.-Butyl-Iminophosphan 1 bzw. dessen Dimeres 5 wurden nach Steuwe^[31] hergestellt. Reaktionen mit dem Monomeren 1 werden in einer Apparatur gemäß Abb. (7-1) durchgeführt. 1 wird dabei aus der Vorstufe 5 durch Vakuumthermolyse (120°C, 0.5-5 Torr) erzeugt und auf einem Kühlfinger bei -196°C ausgefroren. Nach Aufkondensation der benötigten Menge eines Lösungsmittels wird unter Rühren über die Schmelztemperatur der Lösung erwärmt. Die Zugabe des Reaktionspartners erfolgt wahlweise durch Aufkondensation oder durch direkte Injektion über ein Septum.

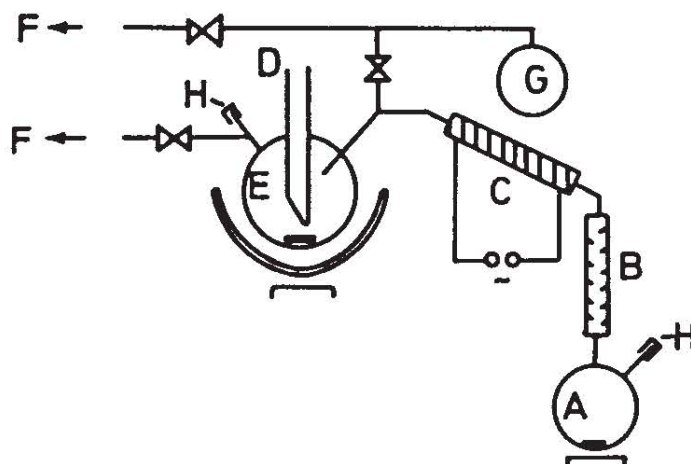


Abbildung (7-1)

Reaktionsapparatur zur Durchführung von Umsetzungen mit monomerem 1
A - Pyrolysekolben, B - Vigreuxkolonne, C - heizbare Füllkörperkolonne ($\theta = 110^\circ\text{C}$), D - flüssigkeitsgekühlter Kühlfinger, E - Reaktionskolben, F - Hochvakuumpumpe, G - Vorratsbehälter für Lösungsmittel bzw. Reagentien, H - Septum.

Chlor-Bis-(Trimethylsilyl)-Methylenphosphan (34a) wurde in Anlehnung an die Methode von Appel und Westerhaus^[48] durch basen-induzierte HCl-Eliminierung aus dem entsprechenden Dichlorphosphan dargestellt, wobei als Base anstelle einer Lösung von [2.2.2]-Diaza-bicyclo-octan in THF ein vierfacher Überschuß von Triethylamin verwendet wurde.

Aminoiminophosphate (3a-d)^{[2][27]}, Cyclopentadienyl-Carbonylmetallate (48a-c)^[120], Bis-(Triphenylphosphan)-(Ethylen)-Platin^[120], Tris-Acetonitril-Tricarbonyl-Molybdän bzw. -Wolfram (49a,b)^[120], Toluol-Tricarbonyl-Molybdän (49c)^[120], Pentamethylcyclopentadienyl-Dichlorphosphan (66)^[56], Bis-(Cyclooctadien)-Nickel^[120] und Bis-(tri-n-Butylphosphan)-(Cyclooctadien)-Nickel (74b)^[121] wurden nach bekannten Literaturvorschriften hergestellt. Pentamethylcyclopentadienyl-Lithium wurde unmittelbar vor Gebrauch durch Metallierung von Pentamethylcyclopentadien mit n-Butyl-Lithium in Hexan (24h bei Raumtemperatur) dargestellt.

Hexafluoraceton sowie Bis-tert.-Butyliminoboran (20) wurden dankenswerterweise von Herrn Prof. Dr. V. Roeschenthaler, Universität Bremen, bzw. Herrn Prof. Dr. P. Paetzold, TH Aachen, zur Verfügung gestellt. Alle übrigen Stoffe wurden in Form kommerziell erhältlicher Präparate verwendet und gegebenenfalls getrocknet und durch Destillation bzw. Umkristallisation gereinigt.

Frau K. Kühnel sei an dieser Stelle herzlich für Ihre Mitwirkung bei der Herstellung der benötigten Ausgangsverbindungen gedankt.

7.2.2 Reaktionen von Bis-(tert.-Butyl)-Iminophosphan 1 und dessen Dimeren

2-tert.-Butyl-3-Di-iso-Propylamino-1.1-bis-Trifluormethyl-2-Aza-4-Oxa-2-Phosphetidin (4a)

In einem Glasbombenrohr werden zu 2.02 g (10 mmol) Bis-Di-iso-Propylamino-tert.-Butyliminophosphan 3a 2.49 g (15 mmol) Hexafluoracetone kondensiert. Das Bombenrohr wird verschlossen, langsam auf 40°C erwärmt und für 2h bei dieser Temperatur gehalten. Anschließend wird auf Raumtemperatur abgekühlt, überschüssiges Hexafluoracetone abkondensiert und der Rückstand im Vakuum destilliert. Man erhält 2.32 g 4a in Form einer farblosen Flüssigkeit vom Siedepunkt 28-30°C/0.1 Torr (Ausb. 63%). Im Destillationsrückstand kann ³¹P-NMR-spektroskopisch das Dimere des Edukts 3a nachgewiesen werden.

C₁₃H₂₃N₂F₆OP: berechnet, C 42.39% H 6.29% N 7.61%
gefunden, C 41.59% H 6.54% N 7.44%

³¹P-(¹H)-NMR: 181.7 (q, ⁴J_{PF} 22 Hz)

¹H-NMR: 4.60 (m, ³J_{HH} 6.6 Hz, ³J_{HP} 2.0 Hz, 1H) und 3.21 (m, ³J_{HH} 6.9 Hz, ³J_{PH} 16.3 Hz, 1H) NCH; 1.23 (d, ³J_{HH} 6.9 Hz, 3H), 1.16 (d, ³J_{HH} 6.9 Hz, 3H), 1.01 (d, ³J_{HH} 6.7 Hz, 3H) und 0.91 (d, ³J_{HH} 6.7 Hz, 3H) NCCH₃; 1.15 (s, 9H) NCCH₃.

¹³C-(¹H)-NMR: 123.8 (dq, ¹J_{CF} 291.9 Hz, ³J_{CP} 8.1 Hz) und 121.0 (dq, ¹J_{CF} 291.0 Hz, ³J_{CP} 9.0 Hz) CF₃; 89.6 (m, ²J_{CF} 33.6 Hz, ²J_{CP} 2.0 Hz) CCF₃; 53.2 (d, ²J_{CP} 6.8 Hz) NCMe₃; 45.6 (d, ²J_{CP} 30.3 Hz) und 43.9 (s) NCHMe₂; 29.6 (d, ³J_{CP} 1.7 Hz)NCC₃; 27.7 (d, ³J_{CP} 22.1 Hz), 26.4 (d, ³J_{CP} 11.0 Hz), 23.2 (s) und 20.0 (s) NCHC₂.

¹⁹F-NMR (CDCl₃): -74.7 (dq, ⁴J_{FP} 21 Hz, ⁴J_{FF} 8.3 Hz) und

-76.7 (q, $^4J_{FF}$ 8.3 Hz) CF_3

MS (EI, 70 eV, Charakteristische Fragmente): 368(8%, M^+);
212(2%, $M^+ - C_4H_8, -Pr_2^1N$); 206 (25%, $Me_2CNC(CF_3)_2$); 148(100%, $Pr_2^1NPOH^+$),
132(21%, $Pr_2^1NPH^+$); 106(16%, $Pr^1NPOH_2^+$), 57(67%, $C_4H_9^+$)

Halogenierung von Bis-tert.-Butyl-Iminophosphan (1)

a) 320 mg (2 mmol) 5 werden in einer Apparatur gemäß Abb. (7-1) thermolysiert. Das erzeugte Iminophosphan 1 wird in 2 ml Hexan aufgenommen und auf $-50^\circ C$ erwärmt. Die erhaltene Lösung wird mit 44 ml Chlorgas (2 mmol) bzw. 320 mg Brom, gelöst in 1 ml Hexan versetzt. Nach Erwärmung auf Raumtemperatur wird die Lösung ^{31}P -NMR-spektroskopisch untersucht.

b) Dibrom-tert.-Butyl-(tert.-Butyl-Imino)-Phosphoran (11b)

Zu einer Lösung von 4.00 g (13 mmol) 5 in 30 ml Heptan werden unter Rühren bei $60^\circ C$ 4.00 g (25 mmol) Brom, gelöst in 40 ml Heptan, innerhalb von 1 h zugetropft. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Destillation des Rückstandes ergibt 4.90 g 11b (61%) als farblose Flüssigkeit (Sdp. $55-60^\circ C/0.1$ Torr).

$C_8H_{18}NBr_2P$: berechnet, C 31.34% H 5.69% N 4.41%;
gefunden, C 30.03% H 30.03% N 4.22%

^{31}P -(1H)-NMR ($CDCl_3$): -44.4

1H -NMR ($CDCl_3$): 1.35 (d, 1.9 Hz, 9H) $NCCH_3$; 1.23 (d, 28 Hz, 9H) $PCCH_3$.

^{13}C -(1H)-NMR ($CDCl_3$): 55.4 (d, 21.5 Hz) PNC ; 47.8

(d, 108.5 Hz) PC; 32.1 (d, 20.3 Hz) PNCG; 24.8 (s) PCC.

MS (EI, 70 eV, Charakteristische Fragmente): 317(0.1%, M⁺); 302(14%, M⁺-Me); 246(6%, M⁺-NC₄H₉), 238(2%, M⁺-Br); 182(4%; M⁺-Br, -C₄H₈), 166(28%, M⁺-Me, -HBr, -C₄H₈); 102(69%, C₄H₉PN⁺), 57(100%, C₄H₉⁺).

IR (pur): 2960st, 2925st, 2900st, 2863m, 1471m, 1455st, 1393st, 1350sst, 1221st, 1185st, 1015m, 940w, 843m, 806m, 689m-st, 610st, 483st, 450sst, 416m.

Umsetzung von 1 mit Alkylhalogeniden

Eine Lösung von 320 mg (2 mmol) 1 in 2 ml des jeweiligen Alkylhalogenids (MeI, EtBr, PrⁱI, Bu^tI) wird 2h zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlung wird die Lösung ³¹P-NMR-spektroskopisch untersucht.

Di-tert.-Butyl-(tert.-Butylimino)-Iod-Phosphoran (11c)

1.59 g (5 mmol) 5 werden in 2.50 g (14 mmol) tert.-Butyliodid gelöst und langsam auf 100°C erhitzt. Nach 30 min wird auf Raumtemperatur abgekühlt, überschüssiges Alkyliodid im Vakuum entfernt und der Rückstand destilliert. Man erhält 2.30 g (67%) einer hellgelben Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von 62°C/0.1 Torr, die beim Stehenlassen langsam erstarrt.

C₁₂H₂₇NIP: berechnet, C 41.98% H 7.93% N 4.10%;
gefunden, C 41.54% H 41.54% N 4.05%.

³¹P-(¹H)-NMR (CDCl₃): 23.8

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1.37 (d, 18 Hz, 18H) PCCH_3 ; 1.12 (d, 1.6 Hz, 9H) PNCCH_3 .

$^{13}\text{C-}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3): 52.7 (d, 11.9 Hz) PNC; 45.8 (d, 57.7 Hz) PC; 32.6 (d, 11.4 Hz) PNCC; 28.2 (d, 0.8 Hz) PCC.

MS (EI, 70 eV, Charakteristische Fragmente): 343(1%, M^+); 328(19%, $\text{M}^+ - \text{Me}$); 272(7%, $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_8$), 216(35%, $\text{M}^+ - \text{I}$); 160(16%, $\text{M}^+ - \text{I} - \text{C}_4\text{H}_8$), 144(19%, $\text{M}^+ - \text{Me} - \text{HI}$); 104(40%, $\text{C}_4\text{H}_9\text{PNH}_2^+$), 102(41%, $\text{C}_4\text{H}_9\text{PN}^+$); 57(100%, C_4H_9^+).

tert.-Butyl-(*tert.*-Butylimino)-Chlor-(Dichlormethyl)-Phosphoran
(14)

Eine Lösung von 3.18 g (10 mmol) 5 in 15 ml Chloroform wird 6h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird überschüssiges CHCl_3 sowie entstandenes Chlorphosphan 10a bei Raumtemperatur im Vakuum entfernt. Destillation des Rückstandes liefert 3.05 g 14 in Form einer farblosen Flüssigkeit vom Siedepunkt 50-60°C/0.1 Torr (Ausb. 55%).

$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{NCl}_3\text{P}$: berechnet, C 38.93% H 6.90% N 5.07%;
gefunden, C 38.66% H 6.99% N 5.00%

$^{31}\text{P-}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3): -6.99

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 5.81 (d, 7.9 Hz, 1H) PCH; 1.32 (d, 20.2 Hz, 9H) PCCH_3 ; 1.24 (d, 1.5 Hz, 9H) PNCCH_3 .

$^{13}\text{C-}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3): 66.8 (d, 35.1 Hz) PCHCl_2 ; 51.6 (d, 13.1 Hz) PNC; 41.0 (d, 109.5 Hz) PC; 33.7 (d, 12.8 Hz) PNCC; 26.2 (d, 0.9 Hz) PCC.

MS (EI, 70 eV, Charakteristische Fragmente): 277(0.2%, M^+);

262(12%, M⁺-Me); 206(15%, M⁺-C₄H₉N); 170(6%, C₄H₉PCCl₂⁺);
102(7%, C₄H₉PN⁺); 57(100%, C₄H₉⁺).

IR (pur): 2960st, 2924st, 2900m, 2863m, 1478m, 1460m, 1415br,m,
1385m, 1363m-st, 1220st, 1200st, 1042m, 1018m, 940m, 851w, 815m,
750m-st, 700w, 662w, 621m, 490m-st.

tert.-Butyl-(tert.-Butylamino)-Trichlormethyl-Phosphan (15)

Eine Lösung von 318 mg (1 mmol) 5 in 2 ml Benzol-d₆ wird bei 3-5 °C in einem NMR-Rohr 5h lang mit einer Hanau TQ 150 Hg-Dampflampe bestrahlt. Nach Zugabe von 260 mg CHCl₃ (2.2 mmol) wird die Bestrahlung für weitere 2h fortgesetzt. Als Hauptreaktionsprodukt kann das Phosphan 15, neben geringen Mengen der Folgeprodukte 14 und 10a sowie des Edukts 5, NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden.

³¹P-(¹H)-NMR: 80.3

¹H-NMR: 1.21 (s, 9H) PNCCH₃; 0.93 (d, 13 Hz, 9H) PCCH₃.

¹³C-(¹H)-NMR: 51.7 (d, 17.0 Hz) PNC; 35.7 (d, 21.3 Hz) PC;
32.3 (d, 7.5 Hz) PNCC; 27.8 (d, 16.6 Hz) PCC.

Umsetzung von 1 mit Butadienen

a) Eine in einer Apparatur gem. Abb. (7-1) erzeugte Lösung von 1 (aus 1.59 g (5 mmol) 5) in 15 ml Hexan wird bei 0°C mit 615 mg (15 mmol) 2.3-Dimethylbutadien versetzt und nach langsamer Erwärmung auf Raumtemperatur 1h gerührt. Nach Entfernung aller bis 70°C im Hochvakuum flüchtigen Bestandteile verbleibt ein

undestillierbares, farbloses Produkt von glasartiger Konsistenz. Spektroskopische Untersuchungen belegen das Vorhandensein von polymerem 16 als Hauptprodukt neben Resten der monomeren Edukte.

b) Eine Lösung von 1.59 g (5 mmol) 5 in 15 ml Hexan wird mit 615 mg (15 mmol) 2.3-Dimethylbutadien versetzt und unter Rühren 24h auf 50°C erwärmt, wobei eine deutliche Zunahme der Viskosität der Mischung beobachtet wird. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wird wie unter a) aufgearbeitet.

$C_{14n}H_{28n}N_nP_n$: berechnet, C 69.65% H 11.69% N 5.83%;
gefunden, C 70.51% H 12.33% N 5.36%

^{31}P -(1H)-NMR: -4.2

1H -NMR: 2.73 (br, 1H) und 2.58 (br, 1H) PH_2 ; 2.21 (br, 3H) $PCCCH_3$; 1.52 (s, 9H) $PNCCH_3$; 1.20 (d, br 10 Hz, 9H) $PCCH_3$.

^{13}C -(1H)-NMR: 125.7 $>C-$; 50.9 PNC ; 36.4 (d, 55 Hz) PCC_3 ; 36.0 $PNCC$; 33.0 (d, br, 9 Hz) PCH_2 , 26.3 PCC_3 ; 21.6 $-CCH_3$.

MS^[122] (EI, 70 eV, Charakteristische Fragmente): 804(0.6%, A_3B_4-H); 724(3.5%, A_3B_3+H); 642(0.8%, A_3B_2+H); 563(4.7%, A_2B_3-H); 483(28%, A_2B_2+H); 322(39%, AB_2-H); 242(8%, $AB+H$); 241(8%, AB); 240(8%, $AB-H$); 57(100%, $C_4H_9^+$).

c) Wie unter b) beschrieben, wird eine Lösung von 318 mg (1 mmol) 5 in 2ml Hexan mit 200 mg (3 mmol) Isopren umgesetzt. Nach Abkühlung wird die Lösung ^{31}P -NMR-spektroskopisch untersucht.

tert.-Butyl-(*tert.*-Butylamino)-Phosphinigsäure-2-(3-Oxoisobuten-1-yl)-ester (18)

Zu einer Lösung von 1, das durch Vakuumthermolyse von 3.18 g (10 mmol) 5 erzeugt wurde, in 20 ml Hexan werden bei -70 °C 1.80 g (21 mmol) Diacetyl zukondensiert. Nach langsamer Erwärmung auf Raumtemperatur wird die Reaktionslösung im Vakuum eingengt und der Rückstand destilliert. Bei 80-95°C/0.1 Torr gehen 2.57 g einer gelben Flüssigkeit über, die spektroskopisch als das Additionsprodukt 18 identifiziert wird (Ausb. 57%).

$C_{12}H_{24}NO_2P$: berechnet, C 58.74% H 9.86% N 5.73%;
gefunden, C 58.55% H 9.70% N 5.66%

^{31}P -(1H)-NMR ($CDCl_3$): 120.6

1H -NMR ($CDCl_3$): 5.20 (dd, $^2J_{HH}$ 2.6 Hz, $^4J_{HP}$ 1.6 Hz, 1H) und 4.85 (dd, $^2J_{HH}$ 2.6 Hz, $^4J_{HP}$ 1.6 Hz, 1H) C-CH₂; 2.70 (d, 12 Hz, 1H) PNH; 2.10 (s, 3H) C(-O)CH₃; 1.08 (d, 0.8 Hz, 9H) PNCCH₃; 0.90 (d, 13.2 Hz, 9H) PCCH₃.

^{13}C -(1H)-NMR ($CDCl_3$): 196.0 (s) >C=O; 155.7 (d, 5.3 Hz) POC; 98.4 (d, 20.2 Hz) POC-C; 49.9 (d, 12.9 Hz) PNC; 32.1 (d, 8.4 Hz) PNCC₃; 25.7 (s) C(-O)CH₃; 24.1 (d, 16.4 Hz) PCC₃.

MS (EI, 70 eV, Charakteristische Fragmente): 245(16%, M⁺); 188(32%, M⁺-C₄H₉); 160(13%, M⁺-MeCO-CH₂O); 132(100%, M⁺-C₄H₈, -C₄H₉); 104(22%, C₄H₉PO⁺); 68(23%, MeCOC₂H⁺); 57(57%, C₄H₉⁺).

IR (pur): 3330w, 2960st, 2940st, 2900m, 2860m, 1700st, 1600st, 1468m, 1420w, 1375st, 1361st, 1290st, 1223st, 1204sch, 1146st, 1135sch, 1031w, 1016m, 992m-st, 976st, 953st, 860m, 812m, 744m, 687m, 632w, 609m, 564m.

1.2.3-Tris-tert.-Butyl-3-(tert.-Butylimino)-5.5-Bis-Trifluormethyl-2-Aza-4-Oxa-Diphospholidin (19)

Zu 1.59 g (5 mmol) 5 werden bei -196°C in einem Glasbombenrohr 1.24 g (7.5 mmol) Hexafluoraceton kondensiert. Das Bombenrohr wird verschlossen, auf Raumtemperatur erwärmt und solange geschüttelt, bis die Mischung weitgehend zu einem weißen Feststoff erstarrt ist. Nach erneuter Abkühlung auf -196°C werden 5 ml Benzol zukondensiert, auf 20°C erwärmt und 15 min gerührt. Anschließend wird überschüssiges Hexafluoraceton sowie das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand im Hochvakuum getrocknet. Man erhält so 2.37 g analysenreines Produkt als farblosen Feststoff vom Schmelzpunkt 84°C (Ausb. 98%).

$\text{C}_{19}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{F}_6\text{OP}_2$ berechnet, C 47.11% H 7.49% N 5.78%;
gefunden, C 47.35% H 8.52% N 5.32%

^{31}P -(^1H)-NMR: 113.6 (dq, $^2\text{J}_{\text{PP}}$ 50.8 Hz, $^3\text{J}_{\text{PF}}$ 30.7 Hz) P^{III} ;
7.7 (d, 51.0 Hz) P^{V} .

^1H -NMR: 1.42 (d, 0.8 Hz, 9H) $>\text{NCCH}_3$; 1.34 (d, 1.5 Hz, 9H)
 $\text{P}-\text{NCCH}_3$; 1.29 (d, 18.4 Hz, 9H) $\text{P}^{\text{V}}\text{CCH}_3$; 1.28 (d, 12.8 Hz, 9H)
 $\text{P}^{\text{III}}\text{CCH}_3$.

^{13}C -(^1H)-NMR: 123.3 (q, $^1\text{J}_{\text{CF}}$ 288 Hz) und 123.0
(dq, $^3\text{J}_{\text{CP}^{\text{V}}}$ 23.7 Hz, $^1\text{J}_{\text{CF}}$ 288 Hz) CF_3 ; 80.6 (m, $^2\text{J}_{\text{CF}}$ 5 Hz)
 $\text{C}(\text{CF}_3)_2$; 55.1 (dd, $^2\text{J}_{\text{CP}}$ 10.4 Hz, 3.5 Hz) $>\text{NC}$; 51.1 (d, 6.3 Hz)
 $\text{P}-\text{Nbc}$; 39.7 (d, 149.0 Hz), $\text{P}^{\text{V}}\text{C}$; 38.6 (d, 67.0 Hz) $\text{P}^{\text{III}}\text{C}$; 34.4
(d, 9.0 Hz) $\text{P}-\text{NCC}$; 32.8 (dd, 6.5 Hz, 2.4 Hz) $>\text{NCC}$; 29.6
(d, 23 Hz) $\text{P}^{\text{III}}\text{CC}$; 28.9 (d, 0.8 Hz) $\text{P}^{\text{V}}\text{CC}$.

^{19}F -NMR: -65.4 (dq, $^4\text{J}_{\text{FP}}$ 3.5 Hz, $^4\text{J}_{\text{FF}}$ 10.0 Hz, 3F) und
-69.5 (dq, $^4\text{J}_{\text{FP}}$ 29.8 Hz, $^4\text{J}_{\text{FF}}$ 10.0 Hz, 3F) CF_3 .

MS (EI, 70 eV, Charakteristische Fragmente): 428(2%, M^+).

C_4H_8); 427(3%, $M^+ - C_4H_9$); 413(6%, $M^+ - NC_4H_9$); 371(6%, $M^+ - C_4H_8, - C_4H_9$);
357(6%, $M^+ - NC_4H_9, - C_4H_8$); 315(6%, $M^+ - C_4H_9P, - CF_3$); 259(3%, $M^+ -$
 $C_4H_9NPO, - CF_2$); 57(100%, $C_4H_9^+$).

Umsetzung von Bis-tert.-Butyl-Iminophosphan 1 und Bis-tert.-Butyl-Iminoboran 20

a) Zu einer Lösung von 3.18 g (10 mmol) 5 in 30 ml Hexan werden 2.78 g (20 mmol) 20 zukondensiert. Die Lösung wird auf 60°C erwärmt und der Reaktionsverlauf ^{31}P -NMR-spektroskopisch verfolgt. Nach 12h ist die Umsetzung vollständig. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand sublimiert, das Sublimat in Hexan aufgenommen und bei -80°C umkristallisiert. Man erhält 2.10 g reines 23 als farblosen, bei 168°C schmelzenden Feststoff (Ausb. 35%).

Eventuell vorhandenes Oxidationsprodukt 25 wird vor der Sublimation bei einer Temperatur von 40-44°C/0.1 Torr abdestilliert.

1.2.3.4-Tetrakis-tert.-Butyl-1-tert.-Butylimino-2.4-Diaza-3-Bora-1-Phosphetidin (23)

$C_{20}H_{45}N_3BP$: berechnet, C 65.03% H 12.28% N 11.38%;
gefunden, C 64.15% H 11.57% N 10.81%

^{31}P -(1H)-NMR ($CDCl_3$): 3.5

1H -NMR ($CDCl_3$): 1.48 (s, 18H) $>NCCH_3$; 1.25 (d, 1.0 Hz, 9H) $P=NCCH_3$; 1.24 (d, 16.2 Hz, 9H) $PCCH_3$; 1.22 (s, 9H) $BCCH_3$.

^{13}C -(1H)-NMR ($CDCl_3$): 50.8 (s) PNC ; 50.7 (d, 10.3 Hz) $P=NC$;
33.9 (d, 133.2 Hz) PC ; 33.8 (d, 4.7 Hz) $PNCC_3$; 33.4 (d, 11.1 Hz)

P-NCC₃; 31.5 (d, 0.7 Hz) PCC₃, 28.3 (s) BCC₃

¹¹B-NMR (CDCl₃): 35.1

MS (EI, 70 eV, Charakteristische Fragmente): 369(4%, M⁺),
354(100%, M⁺-Me); 313(40%, M⁺-C₄H₈); 312(77%, M⁺-C₄H₉); 298(66%, M⁺-
NC₄H₉); 256(25%, M⁺-C₄H₉, -C₄H₈); 241(20%, M⁺-C₄H₉, -NC₄H₉);
200(33%, M⁺-C₄H₉, -2C₄H₈); 144(37%, M⁺-C₄H₉, -3C₄H₈); 88(22%, M⁺-
C₄H₉, -4C₄H₈); 57(98%, C₄H₉⁺).

IR (Nujol): 1248sch, 1230sch, 1218sst, 1205sch, 1165st, 1084st,
1033w, 1016w, 936w, 860m, 831w, 818st, 756st, 691w, 680m, 610w,
519w, 500w, 463w.

1.2.3-Tris-tert -Butyl-1-tert -Butylimino-2-Aza-
3-Bora-4-Oxa-1-Phosphetidin (25)

³¹P-(¹H)-NMR (CDCl₃): 15.9

¹H-NMR (CDCl₃): 1.40 (s, 9H) >NCCH₃, 1.21 (d, 1.0 Hz, 9H)
P-NCCH₃, 1.19 (d, 17.1 Hz, 9H) PCCH₃, 1.08 (s, 9H) BCCH₃

¹³C-(¹H)-NMR (CDCl₃): 51.3 (d, 11.2 Hz) P-NC; 49.5 (d, 1.6 Hz)
>NC, 34.3 (d, 12.4 Hz) P-NCC₃, 32.8 (d, 134.6 Hz) PC; 32.3
(d, 4.2 Hz) >NCC₃; 27.9 (s) PCC₃, 26.8 (s) BCC₃

¹¹B-NMR (CDCl₃): 36.9

MS (EI, 70 eV, Charakteristische Fragmente): 314(3%, M⁺),
299(93%, M⁺-Me), 243(38%, M⁺-NC₄H₉), 187(15%, M⁺-NC₄H₉, -C₄H₈),
57(100%, C₄H₉⁺).

b) Zu einer Lösung von 445 mg (1.4 mmol) 5 in 5 ml THF werden

mittels einer Spritze 390 mg (2.8 mmol) frisch umkondensiertes 20 gegeben und anschließend 24h auf 60°C erwärmt. Nach Beendigung der Reaktion wird die Lösung auf 2 ml eingeeengt und auf -30°C gekühlt. Die nach einigen Tagen ausgefallenen farblosen Kristalle werden abgesaugt und im Vakuum getrocknet. Spektroskopische Untersuchungen ergeben, daß ein Gemisch von 23 und 24 in einem Verhältnis von ca. 1.5:1 (Integration der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren) vorliegt; die spektroskopischen Daten von 24 können aufgrund des Vergleichs mit Spektren von reinem 23 ermittelt werden.

1.2.3.4.5-Pentakis-tert.-Butyl-3.5-Diaza-4-Bora-1.2-Diphospholidin
(24)

^{31}P -(^1H)-NMR (CDCl_3): 51.1

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1.50 (s, 18H) NCCH_3 ; 1.32 (s, 9H) BCCH_3 ; 1.10 (t, $^3\text{J}_{\text{HP}} + ^4\text{J}_{\text{HP}}$ 25.4 Hz, 18H) PCCH_3 .

^{13}C -(^1H)-NMR (CDCl_3): 55.8 (t, $^2\text{J}_{\text{CP}} + ^3\text{J}_{\text{CP}}$ 19.4 Hz) NC ; 35.6 (s) BCC_3 ; 34.2 (t, $^3\text{J}_{\text{CP}} + ^4\text{J}_{\text{CP}}$ 10.6 Hz) NCC_3 ; 32.1 (t, $^1\text{J}_{\text{CP}} + ^2\text{J}_{\text{CP}}$ 27.2 Hz) PC ; 29.2 (t, $^2\text{J}_{\text{CP}} + ^3\text{J}_{\text{CP}}$ 25.4 Hz) PCC_3 .

MS (EI, 70 eV, Charakteristische Fragmente): 386(80.4%, M^+); 329(32%, $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$); 298($\text{M}^+ - \text{PC}_4\text{H}_9$); 273(26%, $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9, -\text{C}_4\text{H}_8$); 217(39%, $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9, -2\text{C}_4\text{H}_8$); 161(100%, $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9, -3\text{C}_4\text{H}_8$); 57(C_4H_9^+).

1.2.4-Tris-tert.-Butyl-1-(tert.-Butyl-Fluor-Phosphino)-
3-Fluor-2.4-Diaza-3-Bora-1-Phosphetidinium-Tetrafluoroborat (26)

Eine auf -80°C gekühlte Lösung von 1 (erzeugt durch Vakuumthermolyse von 318 mg (1 mmol) 5) in 3 ml Toluol wird mit 284 mg (2 mmol) Bortrifluorid-Etherat versetzt. Nach langsamer Erwärmung auf Raumtemperatur fällt ein farbloser Feststoff aus, der durch Filtration von der überstehenden Lösung (2 Phasen) abgetrennt wird. Das Produkt wird aus CH_2Cl_2 /Hexan umkristallisiert und im Vakuum getrocknet. Spektroskopische Untersuchungen zeigen, daß ein Gemisch vorliegt, als dessen Hauptkomponente (70%) das cyclische Phosphoniumsalz 26 identifiziert werden kann.

^{31}P -(^1H)-NMR (CD_2Cl_2 , -70°C):

139.9 (ddd, $^1\text{J}_{\text{PF}}$ 1179 Hz, $^1\text{J}_{\text{PP}}$ 350 Hz, $^4\text{J}_{\text{PF}}$ 23 Hz) P^{III} ;

23.3 (ddd, $^1\text{J}_{\text{PP}}$ 350 Hz, $^2\text{J}_{\text{PF}}$ 25 Hz, $^3\text{J}_{\text{PF}}$ 11 Hz) P^{\oplus} .

^1H -NMR (CD_2Cl_2): 1.60 (dd, 1.2 Hz, 2.2 Hz, 9H) und 1.46

(ddd, 1.9 Hz, 1.0 Hz, 1.0 Hz, 9H) NCCH_3 ; 1.56 (ddd, $^3\text{J}_{\text{PH}}$

21.7 Hz, $^4\text{J}_{\text{PH}}$ 1.5 Hz, $^5\text{J}_{\text{HF}}$ 0.4 Hz, 9H) $\text{P}^{\oplus}\text{CCH}_3$; 1.29

(dt, $^3\text{J}_{\text{HP}}$ 15.1 Hz, $^4\text{J}_{\text{HP}} = ^4\text{J}_{\text{HF}}$ 1.1 Hz, 9H) $\text{P}^{\text{III}}\text{CCH}_3$.

^{19}F -NMR (CD_2Cl_2): -94.9 (br, 1F) BF;

-128.8 (ddd, $^1\text{J}_{\text{PF}}$ 1179 Hz, $^2\text{J}_{\text{PF}}$ 25 Hz, $^5\text{J}_{\text{FF}}$ 5 Hz, 1F) PF;

-148.1 (s, br, 4F) BF_4^{\ominus} .

^{11}B -NMR (CD_2Cl_2): 24.5 (br) N_2BF ; -1.4 (s) BF_4^{\ominus} .

(Bis-tert.-Butyl-Iminophosphan)-Tricarbonyl-Nickel (29a)

318 mg (1 mmol) 5 werden bei 20°C unter Rühren mit 343 mg (2 mmol) Nickeltetracarbonyl versetzt und bis zur Beendigung der Gasentwicklung gerührt. ^{31}P -NMR-spektroskopische Kontrolle belegt die Entstehung eines Gemischs 29a:29b im Verhältnis 8:1. Eine weitere Reinigung des Rohprodukts erwies sich als nicht möglich; beim Versuch der Destillation erfolgte Zersetzung unter Abscheidung von metallischem Nickel.

^{31}P -(^1H)-NMR: 390.7

^1H -NMR: 1.60 (d, 1.2 Hz, 9H) NCCH_3 ; 1.33 (d, 14.4 Hz, 9H) PCCH_3 .

^{13}C -(^1H)-NMR (CDCl_3): 194.5 (s) CO; 60.6 (d, 7.8 Hz) NC; 46.3 (d, 1.7 Hz) PC; 32.4 (d, 12.1 Hz) NCC_3 ; 26.6 (d, 7.2 Hz) PCC_3 .

IR (ν_{CO} , Hexan): 2078st, 2018sst, 2016sst

IR (pur): 2960st, 2925sch, 2890st, 2860m, 2075st, 1995sst,br
1468m-st, 1455m-st, 1381st, 1368st, 1292st, 1268st, 1247st,
1030sch, 1020sch, 1005m, 938w, 873m-st, 834m-st, 800m, 730w, 695m
600st, 485m, 440st, 420m-st, 400m.

*1.2.3-Tri-tert.-Butyl-1-(tert.-Butylamino)-2-Aza-
1.3-Diposphiridinium-Trifluormethansulfonat (30)*

Eine Lösung von 1.59 g (5 mmol) 5 in 30 ml CH_2Cl_2 wird bei -40°C unter Rühren mit 750 mg (5 mmol) Triflatsäure und nach 5 min mit 30 ml Hexan versetzt. Der ausgefallene Niederschlag wird abfiltriert und mehrmals mit Hexan gewaschen. Nach Trocknung im Hochvakuum werden 1.28 g 30 als farbloser Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 101-103°C erhalten (Ausb. 55%).

$C_{17}H_{37}N_2F_3O_3P_2S$: berechnet, C 43.58% H 7.96% N 5.98%;
gefunden, C 40.06% H 8.26% N 5.74%

^{31}P -(1H)-NMR (CD_2Cl_2 , $-40^\circ C$): 40.8 (d, 197 Hz) P^\oplus ; -20.9
(d, 197 Hz) P^{III} .

1H -NMR (CD_2Cl_2): 5.71 (br,d, 6 Hz 1H) NH; 1.56 (d, 24.1 Hz, 9H)
 $P^{III}CCH_3$; 1.41 (s, 9H) und 1.37 (s, 9H) $NCCH_3$; 1.25
(d, 14.8 Hz, 9H) $P^\oplus CCH_3$.

^{13}C -(1H)-NMR (CD_2Cl_2 , $-40^\circ C$): 56.9 (t, 9.2 Hz) $>NC$;
55.9 (d, 5.4 Hz) $PN(H)C$; 40.1 (dd, ΣJ_{CP} 68.7 Hz) $P^\oplus C$;
35.0 (dd, ΣJ_{CP} 68.9 Hz) $P^{III}C$; 31.0 (dd, ΣJ_{CP} 11.4 Hz) $>NCC_3$;
30.2 (dd, ΣJ_{CP} 7.1 Hz) $PN(H)CC_3$; 27.9 (dd, ΣJ_{CP} 27.2 Hz) $P^{III}CC_3$;
27.6 (d, $^2J_{CP}$ 0.6 Hz) $P^\oplus CC_3$

IR (Nujol): 3190m,br, 1283st, 1253st, 1225st, 1178m, 1154st,
1080w, 1033st, 932w, 859w, 796w, 746w, 640st, 572w, 516w.

1.2.3.4-Tetrakis-tert.-Butyl-2.4-Diaza-1.3-Diphosphetidinium- Trifluormethansulfonat (31)

Eine Lösung von 1.59 g (5 mmol) 5 in 30 ml CH_2Cl_2 wird bei $-40^\circ C$ unter Rühren mit 750 mg (5 mmol) Triflatsäure versetzt, langsam auf $20^\circ C$ erwärmt und 4d gerührt. Das Produkt wird durch Zugabe von 30 ml Hexan und Einengen auf 40 ml ausgefällt. Umkristallisation aus wenig Toluol/Acetonitril (1:1) ergibt 1.05g (45%) 31 in Form eines farblosen Feststoffs, Schmelzpunkt $98-100^\circ C$.

$C_{17}H_{37}N_2F_3O_3P_2S$: berechnet, C 43.58% H 7.96% N 5.98%;
gefunden, C 43.28% H 7.61% N 5.52%

^{31}P -(1H)-NMR (CD_2Cl_2): 210.2 (d, 18 Hz) P^{III} ;

79.2 (d, 18 Hz) P[⊕].

¹H-NMR (CD₂Cl₂): 8.87 (d, 520 Hz 1H) P[⊕]H; 1.48 (d, 20.8 Hz, 9H) P^{III}CCH₃; 1.41 (s, 18H) NCCCH₃; 1.15 (d, 13.0 Hz, 9H) P[⊕]CCH₃.

¹³C-(¹H)-NMR (CD₂Cl₂):

55.8 (dd, ²J_{CP[⊕]} 1.7 Hz, ²J_{CP^{III}} 10.4 Hz) NC;
38.7 (dd, ¹J_{PC} 49.3 Hz, ³J_{CP} 8.4 Hz) P[⊕]C; 37.8 (d, ¹J_{PC} 49.1 Hz) P^{III}C;
30.7 (dd, ³J_{CP} 7.2 Hz, 5.5 Hz) NCC₃; 25.2 (d, ²J_{CP} 1.0 Hz) P[⊕]CC₃;
24.6 (d, ²J_{CP} 14.8 Hz) P^{III}CC₃.

IR (Nujol): 2300-2400br.w, 1497m, 1278st, 1269st, 1260st, 1245sch, 1222st, 1172sch, 1160st, 1140st, 1040m-st, 1028st, 1012m, 974w, 940w, 924w, 873st, 821w, 797m, 754w-m, 746w, 640st, 593w, 570w, 516m, 467w, 430w.

1.2 3.4-Tetrakis-tert.-Butyl-2.4-Diaza-1.3-Diphosphetidin (12)

a) Eine Lösung von 1.59 g (5mmol) 5 in 30 ml CH₂Cl₂ wird unter Eiskühlung mit einer katalytischen Menge Triflatsäure (75 mg = 0.5 mmol) versetzt und 72h bei 30°C gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand mit 30 ml Hexan versetzt und filtriert. Das Filtrat wird zur Trockne eingengt und der Rückstand aus Et₂O/Acetonitril (1:5) umkristallisiert. Man erhält 12 in Form farbloser Nadeln (Schmelzpunkt 66°C, Ausb. 0.95g (60%)).

b) Eine Lösung von 1.59 g (5 mmol) 5 in 30 ml THF wird mit 10 ml einer durch Umsetzung von Zinkpulver mit Brom in THF bereiteten, ca. 0.1 molaren Lösung von Zinkbromid versetzt und unter Rühren 4h auf 50°C erwärmt. Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie unter a) angegeben.

C₁₆H₃₆N₂P₂: berechnet, C 60.35% H 11.40% N 8.80%;

gefunden, C 59.07% H 11.38% N 8.91%

^{31}P -(^1H)-NMR (CDCl_3): 191.2

^1H -NMR (CDCl_3): 1.16 (s, 18H) NCCH_3 ; 1.07 (d, 12.4 Hz, 18H) PCCH_3 .

^{13}C -(^1H)-NMR (CDCl_3): 52.6 (t, 17.0 Hz) NC ;
34.5 (dd, $^1\text{J}_{\text{CP}} + ^3\text{J}_{\text{CP}}$ 50.0 Hz) PC ; 29.6 (t, 8.4 Hz) NCC_3 ;
27.4 (m, $^2\text{J}_{\text{CP}} + ^4\text{J}_{\text{CP}}$ 25.7 Hz) PCC_3 .

MS (EI, 70 eV, Charakteristische Fragmente): 318(0.6%, M^+);
261(100%, $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$); 205(79%, $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9, - \text{C}_4\text{H}_8$); 149(81%, $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9, - 2\text{C}_4\text{H}_8$); 93(62%, $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9, - 3\text{C}_4\text{H}_8$); 57(63%, C_4H_9^+).

IR (Nujol): 1383st, 1358st, 1243m, 1220st,br, 1184st,br, 1032w,
1026sch, 1018w, 970w, 930m-st, 907w, 829sst, 798m, 780w-m, 666w,
636w, 592m, 568w, 479w, 422w.

tert.-Butyl-(*tert.*-Butylamino)-Trifluormethansulfonato-Phosphan
(32)

a) Eine Lösung von 1 mmol 1 in 2 ml CH_2Cl_2 wird bei -80°C mit 150 mg (1 mmol) Trifluormethansulfonsäure versetzt. Es tritt schlagartige Entfärbung ein. Die quantitative Bildung von 32 wird ^{31}P -NMR-spektroskopisch nachgewiesen.

b) Eine Suspension von 256 mg (1 mmol) Silbertrifluormethansulfonat in 2 ml CH_2Cl_2 wird unter Rühren und Eiskühlung mit 195 mg (1 mmol) 10a versetzt. Es wird 2h nachgerührt und zentrifugiert. Im klaren Zentrifugat wird als einziges Reaktionsprodukt 32 nachgewiesen.

^{31}P -(^1H)-NMR (CH_2Cl_2): 189.2

7.2.3 Synthesen und Reaktionen von (Bis-Trimethylsilyl-Methylen)-Phosphanen

Fluor-(Bis-trimethylsilyl-Methylen)-Phosphan (34b)

Zu einer heftig gerührten Suspension von 4.87 g (25 mmol) Silbertetrafluoroborat in 50 ml CH_2Cl_2 werden unter Eiskühlung 5.60 g (25 mmol) 34a in 10 ml CH_2Cl_2 getropft. Nach Beendigung der Gasentwicklung wird auf Raumtemperatur erwärmt, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Destillation über eine 15cm-Vigreuxkolonne liefert 1.99 g einer farblosen Flüssigkeit vom Siedepunkt 24-25 °C/2 Torr (Ausb. 38%).

$\text{C}_7\text{H}_{18}\text{FPSi}_2$: berechnet, C 40.35% H 8.71%;
gefunden, C 39.71% H 9.02%

^{31}P -(^1H)-NMR: 367.5 (d, $^1\text{J}_{\text{FP}}$ 1087 Hz)

^1H -NMR: 0.22 (d, 1.0 Hz, 9H) und 0.13 (d, 2.5 Hz, 9H) SiCH_3

^{13}C -(^1H)-NMR: 169.8 (dd, $^1\text{J}_{\text{CP}}$ 82.1 Hz, $^2\text{J}_{\text{FP}}$ 24.8 Hz) P-C;
2.4 (dd, $^4\text{J}_{\text{CP}}$ 3.4 Hz, $^5\text{J}_{\text{CF}}$ 1.7 Hz) und 1.6 (dd, $^4\text{J}_{\text{CP}}$ 13.4 Hz, $^5\text{J}_{\text{CF}}$ 1.5 Hz) SiC_3 .

^{19}F -NMR: -50.9 (d, 1087 Hz)

Umsetzung von 34a mit Alkoholen, Aminen und Thiolen in Gegenwart einer Hilfsbase

Zu einer Lösung von 5.60 g (25mmol) 34a und 2.60 g (26 mmol) Triethylamin in 50 ml Hexan werden bei -40°C unter Rühren 25 mmol tert.-Butanol (tert.-Butylthiol, Diethylamin, tert.-Butylamin) in 10 ml Hexan zugetropft. Es wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt, 12 h nachgerührt und vom ausgefallenen Ammoniumsalz abfiltriert. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird fraktioniert destilliert.

tert.-Butoxy-(Bis-Trimethylsilyl-Methylen)-Phosphan (34c)

Siedepunkt 40-42°C/0.1 Torr, Ausb. 3.37 g (50%).

$C_{11}H_{27}OPSi_2$: berechnet, C 50.34% H 10.37%;

gefunden, C 50.12% H 10.42%

^{31}P -(1H)-NMR: 354.0

1H -NMR: 1.17 (d, 0.9 Hz, 9H) $POCCH_3$; 0.33 (s, 9H) und 0.28 (d, 2.2 Hz, 9H) $SiCH_3$.

^{13}C -(1H)-NMR: 153.7 (d, 71.3 Hz) P-C; 77.7 (d, 4.6 Hz) POC; 30.8 (d, 8.6 Hz) $POCC_3$; 2.8 (d, 3.4 Hz) und 2.4 (d, 13.5 Hz) SiC_3 .

MS (EI, 70 eV, Charakteristische Fragmente): 262(7%, M^+); 206(20%, $M^+ - C_4H_8$); 191(65%, $M^+ - C_3H_7Si$); 147(100%); 73(79%, Me_3Si^+).

IR (pur): 2950st, 2895st, 1458m, 1390m-st, 1366st, 1243sst, 1178st, 1095st, 1030m, 945st, 885sst, 840sst, 805st, 762st, 689st, 639m-st, 617m, 404m.

tert.-Butylthio-(Bis-Trimethylsilyl-Methylen)-Phosphan (34d)

Siedepunkt 54-56°C/0.1 Torr, Schmelzpunkt 33-34°C, Ausb. 4.38 g (64%)

$C_{11}H_{27}PSSi_2$: berechnet, C 47.43% H 9.77% N;

gefunden, C 47.07% H 9.67%

^{31}P -(1H)-NMR: 364.6

1H -NMR: 1.39 (s, 9H) $PSCCH_3$; 0.48 (s, 9H) und
0.27 (d, 2.5 Hz) $SiCH_3$.

^{13}C -(1H)-NMR: 176.5 (d, 85.0 Hz) P-C; 47.2 (d, 9.2 Hz) PSC;
33.4 (d, 6.9 Hz) $PSCC_3$; 2.2 (d, 16.3 Hz) und
2.1 (d, 2.9 Hz) SiC_3 .

MS (EI, 70 eV, Charakteristische Fragmente): 278(10%, M^+);
222(16%, $M^+ - C_4H_8$); 221(17%, $M^+ - C_4H_9$); 207(45%, $M^+ - C_3H_7Si$);
73(100%, Me_3Si^+).

IR (pur): 2950st, 2909m-st, 2890st, 2855m, 1468m, 1453m-st,
1400m, 1363st, 1260st, 1245sst, 1216w, 1162st, 1065st, 870sst,
845sst, 815st, 760st, 640sch, 681st, 639m, 616w-m, 573w, 515st,
425w, 410m.

tert.-Butylamino-(Bis-Trimethylsilyl-Methylen)-Phosphan (34e)

Siedepunkt 47-49°C, Ausb. 3.78 g (58%)

$C_{11}H_{28}NPSi_2$: berechnet, C 50.52% H 10.79% N 5.36%;

gefunden, C 50.50% H 11.00% N 5.70%

^{31}P -(1H)-NMR: 307.5

1H -NMR: 5.13 (d, 8.5 Hz, 1H) PNH; 1.03 (d, 1.3 Hz, 9H) $PNCCH_3$;
0.19 (s, 9H) und 0.13 (d, 2.2 Hz, 9H) $SiCH_3$.

^{13}C -(^1H)-NMR: 128.8 (d, 70.6 Hz) P-C; 54.6 (d, 10.1 Hz) PNC;
34.2 (d, 8.3 Hz) PNCC₃; 4.9 (d, 5.2 Hz) und 4.7 (d, 14.4 Hz)
SiC₃.

MS (EI, 70 eV, Charakteristische Fragmente): 261(26%, M⁺);
246(32%, M⁺-Me); 205(5%, M⁺-C₄H₉); 130(100%, M⁺-C₄H₉, -Me₃SiH);
74(70%, Bu^tNH₃⁺); 73(88%, Me₃Si⁺).

IR (pur): 3380m, 2950st, 2890m, 2870m, 1461m, 1369m-st, 1361st,
1258st, 1246sst, 1230st, 1078st, 1030m, 990st, 902sst, 860st,
835sst, 815st, 760m-st, 680st, 637m, 613m, 510w-m, br, 413m.

Diethylamino-(Bis-Trimethylsilyl-Methylen)-Phosphan (34h)

Siedepunkt 50-52°C/0.1 Torr, Ausb. 3.60 g (55%)
C₁₁H₂₈NPSi₂: berechnet, C 50.52% H 10.79% N 5.36%
gefunden, C 50.57% H 10.95% N 5.38%

^{31}P -(^1H)-NMR: 329.5

^1H -NMR: 3.16 (m, $^3J_{\text{HH}} = ^3J_{\text{HP}}$ 7.0 Hz, 4H) PNCH₂;
0.79 (t, $^3J_{\text{HH}}$ 7.0 Hz, 6H) PNCCH₃; 0.42 (d, 2.6 Hz, 9H) und
0.34 (s, 9H) SiCH₃.

^{13}C -(^1H)-NMR: 129.0 (d, 79.9 Hz) P-C; 44.3 (d, 13.5 Hz) PNC;
14.9 (d, 2.0 Hz) PNCC; 4.1 (d, 13.4 Hz) und 3.7 (s) SiC₃.

MS (EI, 70 eV, Charakteristische Fragmente): 261(11%, M⁺),
246(2%, M⁺-Me); 190(16%, M⁺-NC₄H₉); 130(29%, M⁺-C₄H₉, -Me₃SiH);
73(100%, Me₃Si⁺).

IR (pur): 2980st, 2894st, 1458m, 1400w, 1365m-st, 1350m-st,
1329w-m, 1243st, 1199m-st, 1170st, 1085st, 1070sch, 1050sch,
1012st, 922m-st, 850sst, 830sst, 782m 755m, 670m-st, 622m, 442w

Umsetzung von 34a mit Silylaminen

5.60 g (25 mmol) 34a und 25 mmol des Trimethylsilylamins (Hexamethyldisilazan bzw. Dimethylaminotrimethylsilan) werden in einer Mischung aus 10 ml Triethylamin und 40 ml CH_2Cl_2 24h zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird filtriert. Alle im Vakuum bei Raumtemperatur flüchtigen Bestandteile werden entfernt; der Rückstand wird fraktioniert destilliert.

Trimethylsilylamino-(Bis-Trimethylsilyl-Methylen)-Phosphan (34f)

Siedepunkt $61^\circ\text{C}/0.1$ Torr, Ausb. 3.38 g (49%).

$\text{C}_{10}\text{H}_{28}\text{NPSi}_3$: berechnet, C 43.27% H 10.17% N 5.05%;

gefunden, C 42.98% H 9.85% N 5.13%

^{31}P -(^1H)-NMR: 322.8

^1H -NMR: 4.87 (s, 1H) PNH; 0.34 (d, 2.2 Hz, 9H) und 0.28 (s, 9H) CSiCH_3 ; 0.09 (d, 0.8 Hz, 9H) NSiCH_3 .

^{13}C -(^1H)-NMR: 139.9 (d, 75.5 Hz) P-C; 3.1 (d, 3.8 Hz) und 2.9 (d, 14.2 Hz) CSiC_3 ; 1.1 (d, 5.5 Hz) NSiC_3 .

MS (EI, 70 eV, Charakteristische Fragmente): 277(8%, M^+); 262(12%, M^+ -Me); 146(100%, M^+ -Me, - PCSiMe_3); 130(15%); 73(20%, Me_3Si^+).

IR (pur): 3360m, 2950st, 2895m-st, 1514w, 1450w, 1405m, 1260st, 1249sst, 1186st, 1089st, 900sst, 838sst, 756st, 681st, 629m, 603w, 480m, 425m.

Dimethylamino-(Bis-Trimethylsilyl-Methylen)-Phosphan (34g)

Siedepunkt 65°C/0.1 Torr, Ausb. 2.80 g (48%).

$C_9H_{24}NPSi_2$: berechnet, C 46.30% H 10.37% N 5.99%;
gefunden, C 45.24% H 9.46% N 5.15%

^{31}P -(1H)-NMR: 332.4

1H -NMR: 2.60 (d, 6.2 Hz, 6H) NCH_3 ; 0.37 (d, 2.5 Hz, 9H) und
0.29 (s, 9H) $SiCH_3$.

^{13}C -(1H)-NMR: 128.9 (d, 78.0 Hz) P-C; 42.5 (d, 12.2 Hz) NC;
4.4 (d, 12.6 Hz) und 3.7 (s) SiC_3 .

IR (pur): 2950st, 2890m-st, 2830st, s790m, 1480m, 1450m, 1430m,
1400m, 1360m-st, 1250st, 1090st, 850sst, 760sst, 680st.

Umsetzungen von 34a mit Lithiumamiden

Zu einer Lösung von 5.60 g (25 mmol) 34a in 50 ml Hexan werden bei -10°C unter starkem Rühren 25 mmol der entsprechenden Aminolithiumverbindung (frisch bereitet aus 25 mmol n-BuLi/Hexan und 25 mmol Diisopropylamin, 2.2.6.6-Tetramethylpiperidin, tert.-Butyl-Trimethylsilylamin bzw. Hexamethyldisilazan), gelöst in 30 ml Hexan, zugetropft. Es wird 1h bei -10°C nachgerührt, langsam auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 12h gerührt. Anschließend wird vom ausgefallenen Salz abfiltriert und nach Abziehen des Lösungsmittels fraktioniert destilliert.

Diisopropylamino-(Bis-Trimethylsilyl-Methylen)-Phosphan (34i)

Siedepunkt 51-53°C/0.1 Torr, Schmelzpunkt 41°C, Ausb. 2.99 g (41%)

$C_{13}H_{32}NPSi_2$: berechnet, C 53.93% H 11.14% N 4.84%;

gefunden, C 54.05% H 10.90% N 4.91%

^{31}P -(1H)-NMR: 309.6

1H -NMR (25°C): 3.82 (m, $^3J_{HH} = ^3J_{HP}$ 6.8 Hz, 2H) PNCH;

1.07 (d, $^3J_{HH}$ 6.8 Hz, 12H) PNCCH₃; 0.40 (d, 2.4 Hz, 9H) und
0.34 (s, 9H) SiCH₃.

(Toluol-*d*₈, -90°C): 4.56 (br, 1H) und 2.83 (br, 1H) PNCH;

1.18 (br, 6H) und 0.93 (br, 6H) PNCCH₃; 0.57 (s, 9H) und
0.48 (s, 9H) SiCH₃.

^{13}C -(1H)-NMR: 122.5 (d, 83.1 Hz) P-C; 49.5 (d, 4.6 Hz) PNC;
24.5 (d, 8.3 Hz) PNCC; 4.6 (d, 16.6 Hz) und 4.2 (s) SiC₃.

MS (EI, 70 eV, Charakteristische Fragmente): 289(10%, M⁺);
274(1%, M⁺-Me); 246(5%, M⁺-C₃H₇); 216(5%, M⁺-Me₃Si); 190(17%, M⁺-
NC₆H₁₃); 158(13%); 73(100%, Me₃Si⁺).

IR (Nujol): 1388m, 1362st, 1346m, 1308w, 1260m, 1245st, 1196m-
st, 170st, 1155m, 1126m, 1085st, 1025m, 960m; 860st,br, 840st,br,
760m, 692m, 689m, 631w, 614w, 530w.

*2.2.6.6-Tetramethylpiperidino-(Bis-Trimethylsilyl-Methylen)-
Phosphan (34j)*

Siedepunkt 75-78°C/0.1 Torr, Schmelzpunkt 55-58°C, Ausb. 4.29 g (52%).

$C_{16}H_{36}NPSi_2$: berechnet, C 58.29% H 11.01% N 4.26%;

gefunden, C 57.89% H 11.54% N 4.11%

Die spektroskopischen Daten sind mit den Literaturangaben

identisch (Lit. [53]).

(tert.-Butyl-Trimethylsilyl-Amino)-(Bis-Trimethylsilyl-Methylen)-Phosphan (34k)

Siedepunkt 63-66°C/0.1 Torr, Ausb. 6.02 g (73%).

$C_{14}H_{36}NPSi_3$: berechnet, C 50.39% H 10.88% N 4.20%;
gefunden, C 49.99% H 11.76% N 4.15%

Die spektroskopischen Daten sind mit den Literaturangaben identisch (Lit. [53]).

Bis-(Trimethylsilyl)-Amino-(Bis-Trimethylsilyl-Methylen)-Phosphan (34l)

Siedepunkt 79-81°C/0.1 Torr, Ausb. 4.56 g (53%).

$C_{13}H_{36}NPSi_4$: berechnet, C 44.64% H 10.38% N 4.00%;
gefunden, C 44.72% H 11.00% N 4.00%

Die spektroskopischen Daten sind mit den Literaturangaben identisch (Lit. [52]).

Alkylierung von 34a

a) Zu einer auf -80°C gekühlten Lösung von 5.60 g (25 mmol) 34a in 50 ml Hexan werden unter Rühren 25 mmol einer aus Magnesium und Methyljodid bzw. tert.-Butylchlorid in 30 ml Ether bereiteten Lösung der entsprechenden Grignardverbindung getropft. Es wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt, 1h nachgerührt und vom ausgefallenen Magnesiumsalz abfiltriert. Nach Abziehen der

Lösungsmittel wird fraktioniert destilliert.

Methyl-(Bis-Trimethylsilyl-Methylen)-Phosphan (34m)

Siedepunkt 30-33°C/0.1 Torr, Ausb. 1.27 g 22(25%).

$C_8H_{21}PSi_2$: berechnet, C 47.01% H 10.36%;

gefunden, C 45.98% H 10.12%

^{31}P -(1H)-NMR: 388.9

1H -NMR: 1.62 (d, 1.1 Hz, 3H) PCH_3 ; 0.31 (d, 2.1 Hz, 9H) und 0.19 (s, 9H) $SiCH_3$.

^{13}C -(1H)-NMR: 202.7 (d, 82.9 Hz) P-C; 23.9 (d, 56.7 Hz) P-C; 3.0 (d, 3.0 Hz) und 1.9 (d, 14.2 Hz) SiC_3 .

MS (EI, 70 eV, Charakteristische Fragmente): 204(10%, M^+); 189(26%, $M^+ - Me$); 73(100%, Me_3Si^+).

IR (pur): 2945st, 2895m-st, 1400m, 1255sch, 1248st, 1072st, 1045m, 1010w, 914st, 840sst, 760m, 684m, 671m, 636m, 618w-m, 424w-m, 400w-m.

tert.-Butyl-(Bis-Trimethylsilyl-Methylen)-Phosphan (34n)

Siedepunkt 40-43°C/0.1 Torr, Ausb. 3.17 g (51%).

$C_{11}H_{27}PSi_2$: berechnet, C 53.62% H 11.04%;

gefunden, C 53.25% H 10.91%

Die spektroskopischen Daten sind mit den Literaturangaben identisch (Lit. [54]).

b) Eine Suspension von 2.84 g (20 mmol)

Pentamethylcyclopentadienyllithium in 50 ml Hexan wird unter starkem Rühren mit einer Lösung von 4.49 g (20 mmol) 34a versetzt. Man läßt 12h nachrühren, filtriert vom ausgefallenen Salz ab und engt das Filtrat auf ca. 15 ml ein. Kristallisation bei -80°C, liefert 34o als kristallinen Feststoff, der abgesaugt und im Vakuum getrocknet wird (gelbe Nadeln, Schmp. 103-104°C, Ausb 4.02 g (62%)).

Pentamethylcyclopentadienyl-(Bis-Trimethylsilyl-Methylen)-Phosphan (34o)

$C_{17}H_{33}PSi_2$: berechnet, C 62.94% H 10.25%;
gefunden, C 62.79% H 10.18%

^{31}P -(1H)-NMR (CD_2Cl_2): 370.6

1H -NMR (CD_2Cl_2 , 25°C): 1.76 (d, 1.5 Hz, 15H) CH_3 (Ring);
0.35 (br, 18H) $SiCH_3$.

(Toluol- d_6 , -70°C): 1.78 (s, 15H) CH_3 (Ring); 0.49 (s, 9H) und
0.37 (d, 2.6 Hz, 9H) $SiCH_3$

^{13}C -(1H)-NMR (CD_2Cl_2 , 25°C): 181.8 (d, 106.2 Hz) P-C;
124.8 (d, 9.0 Hz) C(Ring); 11.8 (d, 1.6 Hz) CCH_3 (Ring);
4.1 (d, 9.9 Hz) SiC_3 .

MS (EI, 70 eV, Charakteristische Fragmente): 324(12%, M^+),
309(2%, $M^+ - Me$); 189(11%, $M^+ - C_5Me_5$); 135(8%, $C_5Me_5^+$); 134(14%, $C_5Me_5^+ - H$);
119(7%, $C_5Me_5^+ - CH_4$); 73(100%, Me_3Si^+).

IR (Nujol): 1612m, 1547m, 1260m-st, 1244st, 1200sch, 1136w,
1069st, 1048m, 972w, 948w, 845sst,br, 793w, 765w-m, 691m, 683m,
671w-m, 640w-m, 618w-m, 582w, 470m, 418w-m.

*Diels-Alder-Reaktionen von (Bis-Trimethylsilyl-Methylen)-
Phosphanen mit 2.3-Dimethylbutadien*

Eine Lösung von 2 mmol der Methylenphosphane **34g,n** in 5 ml Hexan wird mit 410 mg (5 mmol) Dimethylbutadien versetzt und auf 40-50°C erwärmt. Nach Beendigung der Reaktion (1-2d, ^{31}P -NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle) werden alle bis 35°C im Hochvakuum flüchtigen Bestandteile entfernt. Die als Rückstand verbleibenden gelben Öle werden in Benzol- d_6 aufgenommen und NMR-spektroskopisch charakterisiert.

1-Dimethylamino-4.5-Dimethyl-2.2-Bis-Trimethylsilyl-1.2.3.6-Tetrahydrophosphinin (36g)

^{31}P -(^1H)-NMR: 50.1

^1H -NMR: 2.62 (d, 6.0 Hz, 6H) NCH_3 ; 2.40 (m, 4H) CH_2 ;
1.78 (s, 6H) CH_3 ; 0.53 (s, 9H) und 0.29 (s, 9H) SiCH_3

^{13}C -(^1H)-NMR: 126.1 (d, 3.6 Hz) und 123.6 (d, 3.4 Hz) $>\text{C}=\text{C}<$;
43.4 (d, 15.6 Hz) PNCH_3 ; 31.2 (s) PCCH_2 ; 29.2 (d, 16.8 Hz) PCH_2 ;
21.2 (d, 8.1 Hz) und 21.1 (d, 6.1 Hz) CCH_3 ; 0.80 (d, 6.5 Hz) und
-0.14 (d, 5.4 Hz) SiC_3

1-tert.-Butyl-4.5-Dimethyl-2.2-Bis-Trimethylsilyl-1.2.3.6-Tetrahydrophosphinin (36n)

^{31}P -(^1H)-NMR: -2.9

^1H -NMR: 2.11 (m, 2H) und 1.84 (m, 2H) CH_2 ; 1.56 (s, 6H) CCH_3 ;
1.00 (d, 12.3 Hz, 9H) PCCH_3 ; 0.08 (s, 9H) und -0.12 (s, 9H)
 SiCH_3 .

^{13}C -(^1H)-NMR: 125.7 (d, 2.7 Hz) und 124.5 (d, 4.4 Hz) $>\text{C}=\text{C}<$;

33.9 (d, 28.1 Hz) PCC_3 ; 32.7 (d, 2.2 Hz) PCCCH_3 ;
29.7 (d, 14.1 Hz) PCC_3 ; 25.2 (d, 18.0 Hz) PCH_2 ;
21.9 (d, 2.9 Hz) PCCH_2 ; 20.9 (s) PCCCCH_3 ;
14.8 (d, 55.6 Hz) PCSi_2 ; 2.3 /d, 3.2 Hz) und
1.5 (d, 6.8 Hz) SiC_3 .

Protolyse von 2.2.6.6-Tetramethylpiperidino-(Bis-Trimethylsilyl-Methylen)-Phosphan (341)

Eine Lösung von 330 mg (1 mmol) 341 in 4 ml CH_2Cl_2 wird bei -60°C unter Rühren langsam mit 300 mg (2 mmol) Trifluormethansulfonsäure versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird die farblose Lösung auf 2 ml eingeeengt und mit 4 ml Hexan überschichtet. Innerhalb einiger Tage fällt ein farbloser Feststoff aus, der abgesaugt, getrocknet, und mit Hilfe analytischer und spektroskopischer Methoden als das Tetramethylpiperidiniumsalz 38 identifiziert wird.

$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{NF}_3\text{SO}_3$: berechnet, C 41.22% H 6.92% N 4.83%;
gefunden, C 40.42% H 7.55% N 5.00%

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 2.45 (br, 2H) NH_2 ; 2.10 (m, 2H) CH_2 ;
1.33 (m, 4H) CH_2 ; 1.29 (s, 12H) CH_3 .

Umsetzung von 2.2.6.6-Tetramethylpiperidino-(Bis-Trimethylsilyl-Methylen)-Phosphan (341) mit Silber-Trifluormethansulfonat

a) 256 mg Silber-Trifluormethansulfonat werden mit einer auf -60°C gekühlten Lösung von 330 mg (1 mmol) 341 versetzt und bis zur weitgehenden Auflösung des Bodensatzes gerührt. Die gebildeten Silberkomplexe 39a,b können ^{31}P -NMR-spektroskopisch charakterisiert werden.

[Mono- und Bis-(2.2.6.6-Tetramethylpiperidino-(Bis-Trimethylsilyl-Methylen)-Phosphan)-Silber]-Trifluormethansulfonat (39a,b)

^{31}P -(^1H)-NMR (CH_2Cl_2 , -90°C):

298.5 ($^1\text{J}_{\text{P},^{107}\text{Ag}}$ 890 Hz, $^1\text{J}_{\text{P},^{109}\text{Ag}}$ 1027 Hz) (AgL) $^{\oplus}$ (39a)

282.8 ($^1\text{J}_{\text{P},^{107}\text{Ag}}$ 630 Hz, $^1\text{J}_{\text{P},^{109}\text{Ag}}$ 727 Hz) (AgL_2) $^{\oplus}$ (39b)

b) Die nach a) erhaltene Mischung wird bei -60°C mit einer Lösung von 262 mg (1 mmol) Triphenylphosphin in 1.5 ml CH_2Cl_2 versetzt, 4h gerührt und anschließend ^{31}P -NMR-spektroskopisch untersucht. Neben 39b und $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ag}]^{\oplus}$ kann als Hauptprodukt der gemischte Silberkomplex 39c nachgewiesen werden.

[(Triphenylphosphin)-(2.2.6.6-Tetramethylpiperidino-(Bis-Trimethylsilyl-Methylen)-Phosphan)-Silber]-Trifluormethansulfonat (39c)

^{31}P -(^1H)-NMR (CDCl_3):

303.8 ($^1\text{J}_{\text{P},^{107}\text{Ag}}$ 581 Hz, $^1\text{J}_{\text{P},^{109}\text{Ag}}$ 668 Hz, $^2\text{J}_{\text{P},\text{P}}$ 160 Hz) P=C;

9.6 ($^1\text{J}_{\text{P},^{107}\text{Ag}}$ 506 Hz, $^1\text{J}_{\text{P},^{109}\text{Ag}}$ 585 Hz, $^2\text{J}_{\text{P},\text{P}}$ 160 Hz) PPh_3

Umsetzung von Pentamethylcyclopentadienyl-(Bis-Trimethylsilyl-Methylen)-Phosphan (34o) mit Silber-Trifluormethansulfonat

a) 256 mg Silber-Trifluormethansulfonat werden mit einer auf -60°C gekühlten Lösung von 324 mg (1 mmol) 34o in 1.5 ml CH_2Cl_2 versetzt und bis zur weitgehenden Auflösung des Bodensatzes gerührt. Die gebildeten Silberkomplexe 40a-c können ^{31}P -NMR-spektroskopisch charakterisiert werden.

b) In derselben Weise werden 256 mg (1 mmol) Silber-Trifluormethansulfonat mit 650 mg (82 mmol) 34o umgesetzt. Als einziges Produkt ist der Bis-Methylenphosphan-Komplex 40c ^{31}P -NMR-spektroskopisch nachweisbar.

^{31}P -(^1H)-NMR (CH_2Cl_2):

305.0 ($^1\text{J}_{\text{P},^{107}\text{Ag}}$ 793 Hz, $^1\text{J}_{\text{P},^{109}\text{Ag}}$ 912 Hz) 40a;

234.4 (t, br $^1\text{J}_{\text{Ag},\text{P}}$ 418 Hz,) 40b;

296.0 ($^1\text{J}_{\text{P},^{107}\text{Ag}}$ 592 Hz, $^1\text{J}_{\text{P},^{109}\text{Ag}}$ 683 Hz) 40c;

[Pentamethylcyclopentadienyl-(Bis-Trimethylsilyl-Methylen)-Phosphan]-Tetracarbonyl-Eisen (41)

3.64 g (10 mmol) $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ werden mit einer Lösung von 3.24 g (10 mmol) 34o in 35 ml Hexan versetzt und 3d bei Raumtemperatur gerührt. Die tiefrote Lösung wird filtriert; flüchtige Bestandteile werden im Vakuum entfernt und das zurückbleibende rote Öl in 20 ml Toluol/Acetonitril (2:3) aufgenommen. Kristallisation bei -35°C liefert 2.02 g (41%) 41 als tiefrot gefärbte Kristalle, Schmelzpunkt 79°C (Zers.).

$\text{C}_{21}\text{H}_{33}\text{FePO}_4\text{Si}_2$: berechnet, C 51.22% H 6.75%;
gefunden, C 51.06% H 6.97%

^{31}P -(^1H)-NMR: 371.5

^1H -NMR: 1.83 (br, 15H) $\text{CCH}_3(\text{Ring})$; 0.38 (s, 9H) und
0.33 (s, 9H) SiCH_3

^{13}C -(^1H)-NMR: 216.1 (d, 15.0 Hz) CO ; 187.8 (d, 24.5 Hz) $\text{P}=\text{C}$;
142.8 (br) und 136.5 (br) $\text{C}(\text{Ring})$; 11.8 (br) $\text{CCH}_3(\text{Ring})$;
5.1 (d, 4.8 Hz) und 4.8 (d, 8.2 Hz) SiC_3

MS (EI, 70 eV, Charakteristische Fragmente): 492(0.4%, M^+);
477(0.4%, $\text{M}^+ - \text{Me}$); 436(3%, $\text{M}^+ - 2\text{CO}$); 408(27%, $\text{M}^+ - 3\text{CO}$); 380(76%, $\text{M}^+ - 4\text{CO}$);
273(10%, $\text{M}^+ - 3\text{CO}, -\text{Me}_5\text{C}_5$); 245(16%, $\text{M}^+ - 4\text{CO}, -\text{Me}_5\text{C}_5$); 73(100%, Me_3Si^+)

IR (ν_{CO} , Hexan): 2053m, 1976sst, 1960st

IR (Nujol): 2057st, 1975sst, 1959st, 1250st, 1228w, 1058st,
845br, st, 786w, 763w, 692w, 680w, 630st, 598m, 516w, 482m, 455w,
437w

*[Pentamethylcyclopentadienyl-(Bis-Trimethylsilyl-Methylen)-
Phosphan]-Bis-Triphenylphosphan-Platin (42)*

Eine Lösung von 748 mg (1 mmol) Bis-Triphenylphosphan-
(η -Ethylen)-Platin in 2.5 ml Toluol wird bei -40°C mit 350 mg
(1.1 mmol) **34o**, gelöst in 0.5 ml Toluol, versetzt. Die Mischung
wird unter Rühren auf -20°C erwärmt und ^{31}P -NMR-spektroskopisch
untersucht.

^{31}P -(^1H)-NMR (Toluol, -20°C): ABX- bzw. ABMX-Spektrum
(zusätzl. Aufspaltung durch Kopplungen mit ^{195}Pt); eine direkte
Analyse ergab die folgenden Parameter:

$\delta(\text{P}_a)$ 44.3 $^2\text{J}_{\text{P}_a, \text{P}_b}$ 48.3 Hz $^1\text{J}_{\text{Pt}, \text{P}_a}$ 507 Hz $\text{P}=\text{C}$

$\delta(P_b)$ 21.3	${}^2J_{P_b, P_c}$ 23.4 Hz	${}^1J_{P_t, P_b}$ 3117 Hz	$PPh_3(cis)$
$\delta(P_c)$ 18.0	${}^2J_{P_a, P_c}$ 4.7 Hz	${}^1J_{P_t, P_c}$ 3664 Hz	$PPh_3(trans)$

Umsetzung von 34o mit $[WBr_2(CO)_4]_2$ (43)

912 mg (1 mmol) 43 werden unter Rühren mit einer auf $-20^\circ C$ gekühlten Lösung von 650 mg (2 mmol) 34o in 3 ml CH_2Cl_2 versetzt, wobei sofort eine tiefrot gefärbte Lösung entsteht. ${}^{31}P$ -NMR-spektroskopisch kann die Bildung von 34r als einzigem phosphorhaltigen Produkt nachgewiesen werden.

${}^{31}P$ -(1H)-NMR (CH_2Cl_2): 348.1

7.2.4 Synthese und Reaktionen von Metallomethylenphosphanen

Umsetzung von 34o mit Alkalimetall-Cyclopentadienyl-Tricarbonylmetallaten

10 mmol der festen Cyclopentadienyl-Tricarbonyl-Metallate 48a-c ($H_5C_5(CO)_3MoNa$ (48a), 2.68 g; $Me_5C_5(CO)_3MoLi$ (48b), 3.22 g, $H_5C_5(CO)_3WNa$ (48c), 3.56 g) werden unter Rühren in einer Lösung von 2.25 g (10 mmol) 34a in 40 ml Toluol suspendiert. Die Mischung wird auf $0^\circ C$ gekühlt und mit 2 ml abs. THF versetzt. Nach 2h bei $0^\circ C$ wird auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 12h gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt, der Rückstand zweimal mit 35 ml Hexan extrahiert und die vereinigten Extrakte auf 15-20 ml eingeeengt. Kristallisation bei $-80^\circ C$ liefert die Metallomethylenphosphane 47a-c, die

abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet werden.

[(η^5 -Cyclopentadienyl)-Tricarbonyl-Molybdän]-(Bis-Trimethylsilyl-Methylen)-Phosphan (47a)**

Schmelzpunkt 72-74°C (Zers.), Ausb. 2.43 g (56%).

$C_{15}H_{23}MoO_3PSi_2$: berechnet, C 41.47% H 5.33%;
gefunden, C 42.25% H 5.75%

^{31}P -(1H)-NMR: 528.5

1H -NMR: 4.81 (d, 1.8 Hz, 5H) C_5H_5 ; 0.55 (s, 9H) und
0.35 (d, 2.4 Hz, 9H) $SiCH_3$

^{13}C -(1H)-NMR: 235.3 (s) und 225.4 (d, 13.9 Hz) CO;
217.6 (d, 109.5 Hz) P-C; 96.4 (d, 4.6 Hz) C_5H_5 ; 3.5 (d, 15.2 Hz)
und 2.9 (s) SiC_3

MS (EI, 70 eV, Charakteristische Fragmente): 436(1%, M^+);
408(16%, $M^+ - CO$); 380(10%, $M^+ - 2CO$); 352(35%, $M^+ - 3CO$); 350(47%);
276(22%); 73(100%, Me_3Si^+)

IR (ν_{CO} , Hexan): 1996st, 1930m, 1915st

IR (Nujol): 1996st, 1930m-st, 1915st, 1246m, 1215w,br, 1105w,br,
1065m, 845st,br, 812m, 765w, 616w, 560w, 500w, 463w

[(η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl)-Tricarbonyl-Molybdän]-(Bis-Trimethylsilyl-Methylen)-Phosphan (47b)**

Schmelzpunkt 74-76°C (Zers.), Ausb. 3.83 g (76%).

$C_{20}H_{33}MoO_3PSi_2$: berechnet, C 47.63% H 6.59%;
gefunden, C 46.95% H 6.53%

^{31}P -(^1H)-NMR: 588.8

^1H -NMR: 1.64 (s, 15H) $\text{CCH}_3(\text{Ring})$; 0.54 (s, 9H) und
0.38 (d, 2.2 Hz, 9H) SiCH_3

^{13}C -(^1H)-NMR: 237.1 (d, 7.9 Hz) und 226.3 (d, 14.1 Hz) CO;
218.0 (d, 106.9 Hz) P-C; 106.5 (s) $\text{C}_5(\text{Ring})$;
9.9 (d, 8.7 Hz) $\text{CCH}_3(\text{Ring})$; 3.4 (d, 15.1 Hz) und 2.8 (d, 2.5 Hz)
 SiC_3

MS (EI, 70 eV, Charakteristische Fragmente): 478(2%, $\text{M}^+ - \text{CO}$);
422(9%, $\text{M}^+ - 3\text{CO}$); 73(100%, Me_3Si^+)

IR (ν_{CO} , Hexan): 1992st, 1924m, 1914st

IR (Nujol): 1985sst, 1917st, 1906sst, 1257m, 1240st, 1103w,
1065st, 1030w, 855sst, 840sch, 795w, 758w-m, 650w, 588w, 562m,
500w-m, 468m, 425w

*[(η^5 -Cyclopentadienyl)-Tricarbonyl-Wolfram]-(Bis-Trimethylsilyl-
Methylen)-Phosphan (47c)*

Schmelzpunkt 99-101°C (Zers.), Ausb. 3.29 g (63%).

$\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{PSi}_2\text{W}$: berechnet, C 34.49% H 4.44%;
gefunden, C 34.37% H 4.36%

^{31}P -(^1H)-NMR: 505.2 ($^1J_{\text{P},^{183}\text{W}}$ 5 Hz)

^1H -NMR: 4.78 (d, 1.6 Hz, 5H) C_5H_5 ; 0.58 (s, 9H) und
0.36 (d, 2.4 Hz, 9H) SiCH_3

^{13}C -(^1H)-NMR: 224.3 (d, 6.9 Hz) und 215.7 (d, 9.3 Hz) CO;
209.8 (d, 106.4 Hz) P-C; 95.0 (d, 4.5 Hz) C_5H_5 ; 3.4 (d, 15.8 Hz)
und 2.8 (d, 2.5 Hz) SiC_3

MS (EI, 70 eV, Charakteristische Fragmente): 522(1%, M^+);

494(10%, M⁺-CO); 466(9%, M⁺-2CO); 451(5%, M⁺-Me, -2CO); 436(9%, M⁺-3CO, -H₂); 423(9%, M⁺-Me, -3CO); 73(100%, Me₃Si⁺)

IR (ν_{CO} , Hexan): 1992st, 1922m, 1910st

IR (Nujol): 1992st, 1922m-st, 1910st, 1244m, 1210w,br, 1100w,br, 1068m, 846m-st,br, 820m, 762w, 683w, 618w, 556w, 489w, 463w

Umsetzung von 34o mit (Tris-Acetonitril)-Tricarbonyl-Molybdän und -Wolfram (49a,b)

5 mmol 49a (1.47 g) bzw. 49b (1.95 g) werden mit einer Lösung von 5 1.62 g (5 mmol) 34o in 20 ml Toluol versetzt. Man erwärmt auf 65°C und rührt bis zum Ende der Reaktion (Kontrolle durch ³¹P-NMR-Spektroskopie; 24h (49a), 72h (49b)). Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in Hexan aufgenommen und vom Unlöslichen abfiltriert. Nach mehrfacher Umkristallisation aus Hexan bei -80°C erhält man die Phosphaallen-Derivate 44b,d in Form roter Kristalle.

[(η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl)-Dicarbonyl-Molybdän]-(Bis-Trimethylsilyl-Methylen)-Phosphan (44b)

Schmelzpunkt 67°C (Zers.), Ausb. 0.81 g (34%).

C₁₉H₃₃MoO₂PSi₂: berechnet, C 45.98% H 6.70%;
gefunden, C 45.83% H 6.88%

³¹P-({¹H})-NMR: 493

¹H-NMR: 1.95 (d, 1.6 Hz, 15H) CCH₃(Ring); 0.40 (s, 18H) SiCH₃

¹³C-({¹H})-NMR: 334.0 (d, 15.4 Hz) CO; 132.8 (d, 59.8 Hz) P=C;
105.2 (s) C(Ring); 11.5 (s) CCH₃(Ring); 2.9 (s) SiC₃

MS (EI, 70 eV, Charakteristische Fragmente): 478(8%, M⁺);
422(23%, M⁺-2CO); 420(26%, M⁺-2CO, -H₂); 73(100%, Me₃Si⁺)

IR (ν_{CO}, Heptan): 1961st, 1901st

IR (Nujol): 1950st, 1880st, 1246m, 1240m, 1105st, 1028w-m,
861st, 830m-st, 757w, 684w, 615w, 588w, 540w, 490w, 461w

[(η⁵-Pentamethylcyclopentadienyl)-Dicarbonyl-Wolfram]-(Bis-Trimethylsilyl-Methylen)-Phosphan (44d)

Schmelzpunkt 69°C (Zers.), Ausb. 0.88 g (31%)

C₁₉H₃₃O₂PSi₂W: berechnet, C 40.43% H 5.92%,
gefunden, C 40.54% H 5.92%

³¹P-(¹H)-NMR: 448.0 (¹J_{P, 183W} 622 Hz)

¹H-NMR: 2.00 (d, 1.5 Hz, 15H) CH₃(Ring); 0.40 (s, 18H) SiCH₃

¹³C-(¹H)-NMR: 223.6 (s) CO; 103.7 (d, 1.7 Hz) C₅(Ring);
11.4 (s) CCH₃(Ring); 2.9 (d, 5.0 Hz) SiC₃

MS (EI, 70 eV, Charakteristische Fragmente): 564(7%, M⁺);
536(1%, M⁺-CO); 508(7%, M⁺-2CO); 506(9%, M⁺-2CO, -H₂); 491(11%, M⁺-
Me₃Si); 73(100%, Me₃Si⁺)

IR (ν_{CO}, Hexan): 1957st, 1894st

IR (Nujol): 1941sst, 1866st, 1247m, 1241m, 1218w,br, 1108m,
1030w, 870m-st,br, 830sch,760w, 684w, 639w, 617w, 479w, 425w

Umsetzung von 34o mit Bis-(Olefin)-Phosphan-Nickel-Komplexen 50a-c

a) Eine Suspension von 550 mg (2 mmol) Bis-(Cyclooctadien)-Nickel in 2.5 ml Benzol wird unter Rühren mit 2 mmol eines tertiären Phosphans (236 mg Triethylphosphan, 404 mg Tri-n-Butylphosphan, 524 mg Triphenylphosphan) versetzt. Anschließend wird Ethylen durch die Mischung geleitet, bis eine klare, hellgelbe Lösung entstanden ist.

b) Eine Lösung von 650 mg (2 mmol) 34o in 2 ml Benzol wird unter Rühren mit der nach a) erzeugten Lösung der Nickelkomplexe 51a-c versetzt, wobei eine spontane Reaktion unter Rotfärbung und Gasentwicklung beobachtet wird. Es wird 1h nachgerührt, anschließend werden alle im Vakuum bis 35°C flüchtigen Bestandteile entfernt. Umkristallisation des Rückstands aus Ether liefert reines 50c in Form tiefroter Kristalle; im Fall von 50a,b gelang eine entsprechende Reinigung nicht, so daß lediglich die als rotbraune Öle anfallenden Rohprodukte charakterisiert werden konnten.

*[(η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl)-(Triethylphosphan)-Nickel]-
(Bis-Trimethylsilyl-Methylen)-Phosphan (50a)*

^{31}P -(^1H)-NMR: 740.5 (d, 21.3 Hz) P-C; 17.7 (d, 21.3 Hz)

PR_3

^1H -NMR: 1.71 (s, 15H) $\text{CCH}_3(\text{Ring})$; 1.15 (m,br, 6H) PCH_2 ;
0.81 (m,br, 9H) PCCH_3 ; 0.66 (s, 9H) und 0.45 (s, 9H) SiCH_3

^{13}C -(^1H)-NMR: 207 (d, 112.8 Hz) P-C; 99.5 (d, 1.1 Hz) $\text{C}_5(\text{Ring})$;
16.9 (dd, $^1\text{J}_{\text{CP}}$ 25.6 Hz, $^3\text{J}_{\text{CP}}$ 3.0 Hz) PCH_2 ;
10.1 (d, 5.1 Hz) $\text{CCH}_3(\text{Ring})$; 7.5 (br) PCCH_3 ; 3.7 (d, 13.0 Hz) und
2.8 (d, 1.6 Hz) SiC_3

*[(η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl)-(Tri-n-Butylphosphan)-Nickel]-
(Bis-Trimethylsilyl-Methylen)-Phosphan (50b)*

^{31}P -(^1H)-NMR: 740.2 (d, 23.4 Hz) P-C, 10.3 (d, 23.4 Hz)
 PR_3

^1H -NMR: 1.76 (s, 15H) $\text{CCH}_3(\text{Ring})$; 1.40 (m, br, 6H) PCH_2 ,
1.28 (m, br, 12H) PCCH_2CH_2 , 0.88 (m, br, 9H) PCCCCH_3 , 0.69 (s, 9H)
und 0.47 (s, 9H) SiCH_3

^{13}C -(^1H)-NMR: 206.7 (d, 111.2 Hz) P-C,
99.5 (d, 0.7 Hz) $\text{C}_5(\text{Ring})$, 26.1 (s) PCCH_2 ,
25.2 (d, 25.0 Hz) PCH_2 , 24.7 (d, 12.5 Hz) PCCCH_2 ,
14.0 (s) PCCCCH_3 ; 10.2 (d, 5.8 Hz) $\text{CCH}_3(\text{Ring})$, 3.7 (d, 12.7 Hz)
und 2.9 (s) SiC_3

MS (FD, Charakteristische Fragmente): 584 (100%, M^+ ,
202.5%, Bu_3P^+)

Die im ^{31}P -(^1H)-NMR- sowie im Massenspektrum auftretenden
zusätzlichen Signale können einem 1-Pentamethylcyclopentadienyl-
2,2-Bis-Tributylphosphan-3-(Bis-Trimethylsilyl-Methylen)-
1,2-Dinickela-3-phosphiridin 52 zugeschrieben werden.

^{31}P -(^1H)-NMR: -1.0 (d, 119 Hz) PR_3 , 509.7 (t, 119 Hz) P-C.

MS (FD) 844 (Isotopenmuster entspricht einem Ion der Zusammensetzung $\text{C}_{41}\text{H}_{87}\text{Ni}_2\text{P}_3\text{Si}_2$)

*[(η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl)-(Triphenylphosphan)-Nickel]-
(Bis-Trimethylsilyl-Methylen)-Phosphan (50c)*

Schmelzpunkt 114-119°C (Zers.), Ausb. 35-40%.

$\text{C}_{35}\text{H}_{48}\text{NiP}_2\text{Si}_2$: berechnet, C 65.12% H 7.49%;
gefunden, C 65.00% H 7.50%

^{31}P -(^1H)-NMR: 722.5 (d, 35.0 Hz) P=C; 39.2 (d, 35.0 Hz) PR_3

^1H -NMR: 7.52 (m, 6H) und 7.02 (m, 9H) PC_6H_5 ;
1.56 (d, 0.8 Hz, 15H) $\text{CCH}_3(\text{Ring})$; 0.54 (s, 9H) und
0.32 (s, 9H) SiCH_3

^{13}C -(^1H)-NMR: 203.7 (dd, $^1\text{J}_{\text{CP}}$ 109.8 Hz, $^3\text{J}_{\text{CP}}$ 3.0 Hz) P=C;
134.5 (d, 11.3 Hz) $\text{C}_{2,6}(\text{Ph})$; 134.0 (d, 41.5 Hz) $\text{C}_1(\text{Ph})$;
129.5 (s) $\text{C}_4(\text{Ph})$; 128.8 (s) $\text{C}_{3,5}(\text{Ph})$; 100.9 (s) $\text{C}_5(\text{Ring})$;
10.0 (s) $\text{CCH}_3(\text{Ring})$; 3.9 (d, 11.6 Hz) und 2.9 (s) SiC_3

IR (Nujol): 3068w, 3050w, 1480w, 1475m, 1435m, 1430m, 1353w,
1252m, 1238m-st, 1234m-st, 1156w, 1089w, 1046st, 940w, 857st,
850st, 838st, 750w-m, 742m, 737w-m, 694st, 680sch, 636w, 614w,
528st, 505w, 489w, 454w

*[η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl)-Dicarbonyl-Eisen]-(Bis-
Trimethylsilyl-Methylen)-Phosphan (47e)*

Eine Lösung von 1.23 g (2.5 mmol) 41 in 120 ml Hexan wird in einem Kolben aus Pyrex-Glas von außen mit einer Hanau TQ-718 Hg-Dampflampe bestrahlt, wobei unter Gasentwicklung eine langsame Farbänderung nach rotbraun eintritt. Die Reaktion ist nach 3-4 h beendet (IR-Kontrolle). Die Reaktionslösung wird auf 25 ml eingeeengt und filtriert. Das Filtrat wird über eine kurze Säule (5 cm, mit Triethylamin vorbehandeltes Kieselgel, Hexan) chromatografiert. Nach Einengen der roten Fraktion des Eluats im Vakuum verbleibt ein braunrotes Öl, das spektroskopisch als das Metallomethylenphosphan 47e identifiziert werden kann (Ausb. 380 mg, 35%).

^{31}P -(^1H)-NMR: 641.5

^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR: 217.6 (s) CO; 208.9 (d, 106.1 Hz) P=C;
98.9 (s) C_5 (Ring); 9.3 (d, 9.2 Hz) CCH_3 (Ring); 3.9 (d, 15.6 Hz)
und 3.5 (s) SiC_3

MS (EI, 70 eV, Charakteristische Fragmente): 436(3%, M^+);
408(44%, $\text{M}^+ - \text{CO}$); 380(100%, $\text{M}^+ - 2\text{CO}$); 73(73%, Me_3Si^+)

IR (ν_{CO} , Hexan): 1988st, 1942st

*[(η^5 -Cyclopentadienyl)-Tricarbonyl-((Bis-Trimethylsilyl-
Methylen)-Phosphan)-Wolfram]-Trifluormethansulfonat (53a)*

Zu einer Lösung von 522 mg (1 mmol) 47c in 3.5 ml CH_2Cl_2 werden bei -70°C 150 mg (1 mmol) Triflatsäure gegeben. Die Lösung wird auf -20°C erwärmt, auf 2 ml eingeeengt und mit 4 ml Hexan versetzt. Der ausgefallene Niederschlag wird abfiltriert, mehrmals mit Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält 300 mg 53a als braungelbes Pulver vom Schmelzpunkt $94-95^\circ\text{C}$ (Zers.).

$\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{F}_3\text{O}_6\text{PSSi}_2\text{W}$: berechnet, C 28.58% H 3.60%;
gefunden, C 27.26% H 3.77%

^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2): 187.2 ($^1\text{J}_{\text{P}, ^{183}\text{W}}$ 202 Hz)

^1H -NMR (CD_2Cl_2): 8.91 (d, 397 Hz, $^2\text{J}_{\text{H}, ^{183}\text{W}}$ 15 Hz, 1H) PH;
6.16 (d, 1.3 Hz, 5H) C_5H_5 ; 0.34 (s, 18H) SiCH_3

IR (ν_{CO} , CD_2Cl_2): 2058st, 1988st, 1960st, br

IR (Nujol): 2058st, 1985st, 1962sst, br, 1420w-m, 1294w, 1270st,
1259st, 1223st, 1154st, 1100m, 1080st, 1060m-st, 846st, br, 766w,
685w, 640st, 567w, 517m, 479w, 450w

[(η^5 -Cyclopentadienyl)-Tricarbonyl-(Methyl-(Bis-Trimethylsilyl-Methylen)-Phosphan)-Wolfram]-Trifluormethansulfonat (53b)

Eine Lösung von 1.04 g (2 mmol) 47c in 10 ml Toluol wird mit 350 mg (2.1 mmol) Triflatsäuremethylester versetzt, kurz auf 30°C erwärmt und 48h bei Raumtemperatur stehengelassen. Der ausgefallene, hellgelbe Niederschlag wird abfiltriert, mit Toluol und Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält 1.10 g 53b (80%), Schmelzpunkt 89-90°C (Zers.).

$C_{17}H_{26}F_3O_6PSSi_2W$: berechnet, C 29.75% H 3.82%;
gefunden, C 30.28% H 4.19%

^{31}P -(1H)-NMR (CD_2Cl_2): 230.8 ($^1J_{P,W}$ 183_W 198 Hz)

1H -NMR (CD_2Cl_2): 6.17 (d, 0.3 Hz, 5H) C_5H_5 ;
2.77 (d, 14.7 Hz, 3H) PCH_3 ; 0.41 (s, 9H) und 0.36 (d, 0.5 Hz, 9H)
 $SiCH_3$

IR (ν_{CO} , CH_2Cl_2): 2042st, 1950sst,br IR (Nujol): 3185m,
2052st, 1981st, 1940sst,br, 1422m, 1296m, 1265sch, 1255st, 1223st,
1156st, 1086m-st, 1031st, 915m, 840st,br, 793w, 770w, 758w, 696w,
684w, 640st, 620w, 570w, 556w, 521m, 515m, 458m, 436m, 417w

Umsetzung von 47c mit Galliumtrichlorid

a) 184 mg (1 mmol) Galliumtrichlorid werden mit einer auf -80°C gekühlten Lösung von 522 mg (1 mmol) 47c in 3.5 ml Toluol versetzt und bis zum Entstehen einer homogenen Lösung gerührt. ^{31}P -NMR-spektroskopisch kann die Bildung der Addukte 54a,b (Verhältnis ca. 7:3) neben wenig 53a nachgewiesen werden. Kristallisationsversuche aus Hexan/Toluol führten lediglich zur Zersetzung der Produkte.

^{31}P -(^1H)-NMR (Toluol): 481.2 (54b), 322.8 (br) (54a)

b) Eine gemäß a) bereitete Lösung wird mit 0.5 ml Pyridin versetzt. Die ^{31}P -NMR-Signale der Produkte 54a,b verschwinden vollständig und werden durch die Resonanz des Eduktes 47c ersetzt.

[(η^5 -Cyclopentadienyl-Tricarbonyl-Wolfram)-(Bis-Trimethylsilyl-Methylen)-Phosphan]-Tricarbonyl-Nickel (55)

Zu einer Lösung von 1.04 g (2 mmol) 47c in 7.5 ml Hexan werden 520 mg (3 mmol) Nickeltetracarbonyl zukondensiert. Es wird auf 0°C erwärmt und 1h gerührt. Anschließend wird die Lösung auf 3 ml eingeeengt und das Produkt durch Abkühlung auf -35°C ausgefällt. Man erhält ein rotbraunes Pulver, Schmelzpunkt 53-59°C (Zers.). Ausb. 520 mg (39%), das in Lösung extrem unbeständig ist und unter Bildung von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ und 44c zerfällt.

$\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{NiO}_6\text{PSi}_2\text{W}$: berechnet, C 32.51% H 3.49%;
gefunden, C 35.11% H 4.45%

^{31}P -(^1H)-NMR: 423.0 ($^1\text{J}_{\text{P},183\text{W}}$ 417 Hz)

IR (Nujol): 2073st, 2032st, 2008st, 1936st, 1927st, 1868st, 1260w-m, 1246m, 1087m, 1045w, 1010w, 850st, 820m, 762w, 690w, 681w, 641w, 580w, 536w, 466w, 431w

Umsetzung von 47c mit Halogenen

Eine Lösung von 522 mg (1 mmol) 47c in 5 ml CH₂Cl₂ wird bei -80°C mit 1 mmol elementarem Brom (160 mg, gelöst in 1 ml CH₂Cl₂) bzw. Iod (254 mg) versetzt und unter Rühren langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Die gebildeten Halogenmethylenphosphane 34p,q werden ³¹P-NMR-spektroskopisch nachgewiesen. Das Metallhalogenid 57a kann nach Einengen der Reaktionslösung auf 2 ml durch Zusatz von Hexan ausgefällt und IR-spektroskopisch charakterisiert werden; 57b wird lediglich in Lösung nachgewiesen.

³¹P-(¹H)-NMR (CH₂Cl₂): 348.1 (34p); 355.0 (34q)

IR (ν_{CO}, CH₂Cl₂): 2048st, 1966st,br (57a);

2040st, 1960st,br (57b)

IR (Nujol): 2040st, 1961st,br, 1920st (57a)

Trichlormethyl-(Bis-Trimethylsilyl-Methylen)-Phosphan (34r)

2.08 g (4 mmol) 47c werden in 25 ml Hexan gelöst und mit 5 ml CCl₄ versetzt. Man rührt 48h bei 20°C, wobei langsam ein dunkelroter Feststoff abgeschieden wird. Nach Beendigung der Umsetzung wird filtriert, das Filtrat im Vakuum eingeengt und der Rückstand destilliert. Man erhält 150 mg (11%) 34r als gelbe Flüssigkeit vom Siedepunkt 63-68°C/0.1 Torr.

C₈H₁₈Cl₃PSi₂: berechnet, C 31.23% H 5.89%

gefunden, C 30.47% H 6.56%

³¹P-(¹H)-NMR: 354.6

¹H-NMR: 0.29 (s, 9H) und 0.17 (d, 3.2 Hz) SiCH₃

^{13}C -(^1H)-NMR: 195.8 (d, 90.9 Hz) P-C, 99.6 (d, 65.7 Hz) CCl_3 ,
3.8 (d, 2.6 Hz) und 2.5 (d, 16.9 Hz) SiC_3

Der ausgeschiedene Feststoff kann durch analytische und spektroskopische Untersuchungen als $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{WCl}$, 57c, identifiziert werden. Die isolierte Ausbeute beträgt 870 mg (59%).

$\text{C}_8\text{H}_5\text{ClO}_3\text{W}$: berechnet, C 26.08% H 3.37%; gefunden, C 25.55% H 2.00%

^1H -NMR: 4.95

MS (EI, 70 eV, Charakteristische Fragmente): 368(11%, M^+),
340(28%, $\text{M}^+ - \text{CO}$); 333(3%, $\text{M}^+ - \text{Cl}$); 312(43%, $\text{M}^+ - 2\text{CO}$); 305(9%, $\text{M}^+ - \text{CO}, -\text{Cl}$),
284(100%, $\text{M}^+ - 3\text{CO}$); 258(42%, $\text{M}^+ - 3\text{CO}, -\text{C}_2\text{H}_4$); 247(16%, $\text{W}(\text{CO})\text{Cl}^+$)

IR (Nujol): 3195w, 2040st, 1955st,br, 1913st, 840w, 833w, 560w,
515w, 475w

[(η^5 -Cyclopentadienyl-Tricarbonyl-Wolframato)-Thio]-(Bis-Trimethylsilyl-Methylen)-Phosphan (59)

Eine auf 5°C gekühlte Lösung von 1.04 g (2 mmol) 47c in 10 ml Benzol wird mit 64 mg (2 mmol) Schwefel versetzt und bis zur Auflösung des Bodenkörpers gerührt (2h). Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand aus Benzol/Hexan umkristallisiert. Nach mehrfachem Waschen mit Hexan und Trocknung im Vakuum erhält man 0.99 g (90%) eines roten Kristallpulvers, Schmelzpunkt 51°C (Zers.).

$\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{PSSi}_2\text{W}$: berechnet, C 32.48% H 4.18%;
gefunden, C 31.23% H 3.23

^{31}P -(^1H)-NMR: 417 ($^2\text{J}_{\text{P},^{183}\text{W}}$ 14 Hz)

^1H -NMR: 4.96 (s, 5H) C_5H_5 ; 0.51 (s, 9H) und 0.33 (d, 2.2 Hz, 9H)
 SiCH_3

^{13}C -(^1H)-NMR: 226.6 (s) und 214.0 (s) CO; 93.1 (s) C_5H_5 ;
2.9 (s) und 2.5 (d, 13.9 Hz) SiC_3

IR (ν_{CO} , Toluol): 2034st, 1960st, 1952st

Umsetzung von 53b mit Nukleophilen

a) Eine Lösung von 343 mg (0.5 mmol) 53a in 2 ml CH_2Cl_2 wird mit 0.5 mmol Tetraethylammoniumiodid bzw. Triphenyl-Methyl-Phosphoniumbromid, gelöst in 1 ml CH_2Cl_2 , versetzt. Die Bildung der Metallhalogenide 57a,b wird IR-spektroskopisch nachgewiesen.

IR (ν_{CO} , CH_2Cl_2): 2048st, 1966st,br (57a);
2040st, 1960st,br (57b)

b) Eine Lösung von 343 mg (0.5 mmol) 53a in 2 ml Acetonitril wird mit 199 mg (0.5 mmol) 1.2-Bis-(Diphenylphosphino)-Ethan versetzt und auf 75°C erhitzt. Der Nachweis der Spaltprodukte, Methyl-(Bis-Trimethylsilyl-Methylen)-Phosphan, 341, und $[\text{H}_5\text{C}_5(\text{CO})_2(\text{dppe})\text{W}]^{\oplus}$, 66, erfolgt ^{31}P -NMR-spektroskopisch.

^{31}P -(^1H)-NMR (CH_3CN): 388.1 (341); 50.9 ($^1\text{J}_{\text{P},^{183}\text{W}}$ 228 Hz) (66)

[(η^5 -Cyclopentadienyl)-Dicarbonyl-Wolfram]-(Bis-Trimethylsilyl-Methylen)-Phosphan (44c)

a) Eine Lösung von 1 mmol 55 in 4 ml Benzol wird 2h auf 30°C erwärmt. Die quantitative Spaltung unter Bildung von 44c wird ^{31}P -NMR-spektroskopisch nachgewiesen.

b) Eine Lösung von 1.04 g (2 mmol) 47c in 10 ml Acetonitril wird 6h zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlung wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand aus Hexan umkristallisiert. Man erhält 424 mg (43%) eines roten Kristallpulvers, Schmelzpunkt 84-88°C (Zers.).

$\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{PSi}_2\text{W}$: berechnet, C 34.03% H 4.69%;
gefunden, C 33.49% H 4.42%

^{31}P -(^1H)-NMR: 446 ($^1J_{\text{P},^{183}\text{W}}$ 617 Hz)

^1H -NMR: 5.58 (s, 5H) C_5H_5 ; 0.27 (s, 18H) SiCH_3

IR (ν_{CO} , Hexan): 1952st, 1880st

Umsetzung von 50b mit Nickeltriacarbonyl

Zu 590 mg (1 mmol) 50b, gelöst in 3 ml Hexan, werden mittels einer Mikroliterspritze 190 mg (1.1 mmol) Nickeltriacarbonyl gegeben. Die Reaktionslösung wird ^{31}P -NMR- und IR-spektroskopisch untersucht.

^{31}P -(^1H)-NMR (Hexan): 621.8 (s) (62); 11.9 (s) ($(\text{Bu}_n^3\text{P})\text{Ni}(\text{CO})_3$)

IR (ν_{CO} , Hexan): 2060m, 1985st ($(\text{Bu}_n^3\text{P})\text{Ni}(\text{CO})_3$); 2040 ($\text{Ni}(\text{CO})_4$)

7.2.5 Synthese und Metallierungsreaktionen Me_5C_5 -substituierter Iminophosphane und Phospheniumionen

Pentamethylcyclopentadienyl-(tert.-Butyl-amino)-Chlor-Phosphan (67)

Zu einer Lösung von 23.70 g (0.10 mol) Pentamethylcyclopentadienyl-Dichlor-Phosphan, 66, und 10.10 g (0.1 mol) Triethylamin in 200 ml CH_2Cl_2 werden unter Eiskühlung 7.30 g *tert.*-Butylamin getropft. Nach Erwärmung auf Raumtemperatur wird filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Destillation des Rückstands liefert reines 67 in Form einer hellgelben Flüssigkeit vom Siedepunkt 80-90°C/0.1 Torr (Ausb. 21.02 g, 77%).

$\text{C}_{14}\text{H}_{25}\text{NC1P}$: berechnet, C 61.42% H 9.20% N 5.11%;
gefunden, C 61.24% H 9.31% N 5.15%

^{31}P -(^1H)-NMR (CDCl_3): 142.9

^1H -NMR (CDCl_3): 2.87 (d,br, 15.4 Hz, 1H) NH; 1.9-1.7 (m,br, 15H) CCH_3 (Ring); 1.09 (d, 1.1 Hz, 9H) NCC_3

^{13}C -(^1H)-NMR (CDCl_3): 136.7 (br) und 62.0 (br) C_5 (Ring); 51.5 (d, 12.1 Hz) NC; 31.4 (d, 9.3 Hz) NCC_3 ; 14.8 (br) und 10.9 (br) CCH_3 (Ring)

IR (pur): 3320m, 2970st, 2920m-st, 2885m, 1643w, 1460sch, 1448m, 1373sch, 1365st, 1222st, 1183w, 1081w, 1060m-st, 904w, 850w, 792w, 780w, 596w, 560w, 546w, 516w, 500w, 457w, 420m

Pentamethylcyclopentadienyl-(tert.-Butyl-Imino)-Phosphan (64)

Zu einer Lösung von 8.35 g (50 mmol) Lithium-Hexamethyldisilazan in 100 ml THF werden bei -70°C unter starkem Rühren 13.65 g (50 mmol) des Aminochlorphosphans 67 getropft. Die so erhaltene, tiefgelbe Lösung wird anschließend langsam auf 0°C erwärmt, wobei langsam ein farbloser Feststoff ausfällt. Nach Zugabe von 1 ml Trimethylchlorsilan (zum Abfangen von evtl. nicht umgesetzten Amid) wird auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der Rückstand in 60 ml Hexan aufgenommen und filtriert. Abziehen des Lösungsmittels und Vakuumdestillation liefert 8.77 g (74%) 64 als orangegelbe, viskose Flüssigkeit (Siedepunkt $50-54^{\circ}\text{C}/0.1$ Torr).

$\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{NP}$ berechnet, C 70.85% H 10.19% N 5.90%;
gefunden, C 69.33% H 9.99% N 5.72%

^{31}P -(^1H)-NMR: 283.2

^1H -NMR: 1.81 (d, 1.5 Hz, 15H) $\text{CCH}_3(\text{Ring})$;

1.39 (d, 1.4 Hz, 9H) NCCH_3

^{13}C -(^1H)-NMR: 124.1 (d, 5.3 Hz) $\text{C}_5(\text{Ring})$; 59.2 (s) NC;

34.4 (d, 10.4 Hz) NCC_3 ; 10.6 (d, 0.9 Hz) $\text{CCH}_3(\text{Ring})$

MS (EI, 70 eV, Charakteristische Fragmente): 237(10%, M^+);

206(10%, $\text{M}^+ - \text{Me}, -\text{CH}_4$); 135(32%, Me_5C_5^+); 134(44%, $\text{Me}_5\text{C}_5^+ - \text{H}$);

119(100%, $\text{Me}_5\text{C}_5^+ - \text{CH}_4$); 57(53%, C_4H_9^+)

IR (pur): 2959st, 2915st, 2855m-st, 1600w, 1530w, 1446m, 1410m,

1375m-st, 1357st, 1219sst, 1186m, 935w, 903w, 845sch, 841w-m,

800w, 707w, 642w, 519st, 451m, 400m

[Pentamethylcyclopentadienyl-(tert.-Butylamino)-Phosphenium]-
Tetrachloroaluminat (65b)

6.83 g (25 mmol) 67, gelöst in 15 ml CH₂Cl₂, werden unter Eiskühlung langsam zu einer heftig gerührten Suspension von 3.33 g (25 mmol) Aluminiumtrichlorid in 50 ml CH₂Cl₂ getropft. Unter Auflösung des Bodenkörpers tritt intermediär eine braungelbe Farbe auf, die gegen Ende der Reaktion nach hellgelb umschlägt. Nach Beendigung der Zugabe wird auf Raumtemperatur erwärmt, die Lösung auf 15 ml eingeeengt und mit 75 ml Hexan versetzt. Der ausgefallene, hellgelbe Feststoff wird abfiltriert, aus CH₂Cl₂/Hexan umkristallisiert und im Vakuum getrocknet. Hellgelbe Kristalle, Schmelzpunkt 123°C, Ausb. 8.84 g (87%).

C₁₄H₂₅NAI₄Cl₄P: berechnet, C 41.30% H 6.19% N 3.44%;
gefunden, C 37.94% H 7.40% N 3.39%

³¹P-(¹H)-NMR: 106.7 (CD₂Cl₂); 126.1 (CH₃CN)

¹H-NMR (CD₂Cl₂): 6.4 (br, 1H) NH;

2.07 (d, 3.4 Hz, 15H) CCH₃(Ring); 1.36 (d, 1.7 Hz, 9H) NCCH₃

¹³C-(¹H)-NMR (CD₂Cl₂): 130.2 (d, 10.2 Hz) C₅(Ring);

58.3 (d, 4.3 Hz) NC; 31.1 (d, 8.8 Hz) NCC₃; 10.4 (s) CCH₃(Ring)

²⁷Al-NMR (CD₂Cl₂): 102.7

IR (Nujol): 3315m, 1225sch, 1213st, 1186m-st, 1035w, 998st,
930w-m, 852w, 721w, 651w, 615w, 497st, 478st

Umsetzung von 64 mit Tris-(Acetonitril)-Tricarbonyl-Molybdän bzw. -Wolfram

Eine stark gerührte, eisgekühlte Lösung von 950 mg (4 mmol) 64 in 10 ml CH_2Cl_2 wird mit 2 mmol Tris-(Acetonitril)-Tricarbonyl-Molybdän (49a, 610 mg) bzw. -Wolfram (49b, 780 mg) versetzt. Die Lösung färbt sich augenblicklich tiefrot, und ^{31}P -NMR-spektroskopisch kann die Bildung von Komplexen $(\text{MeCN})_2(\text{CO})_3\text{M}(\text{Me}_5\text{C}_5\text{P}=\text{NBu}^t)$, 70a,b, nachgewiesen werden. Nach Erwärmung auf Raumtemperatur wird solange gerührt, bis eine homogene, tief rotbraune Lösung entstanden ist (49a: 2h; 49b 20h). Die vollständige Umsetzung unter Bildung der spirocyclischen Produkte 69a,b kann ^{31}P -NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden.

^{31}P -(^1H)-NMR (CH_2Cl_2):

359.2 (70a); -20.3 (d, 163 Hz) und -42.5 (d, 163 Hz) (69a)

326.2 ($^1\text{J}_{\text{P},^{183}\text{W}}$ 276 Hz) (70b);

-35.5 (d, 165 Hz) und -63.0 (d, 165 Hz) (69b)

2.6-Di-tert. Butyl-3-Pentamethylcyclopentadienyl-5-Oxo-2.6-Diaza-4-(η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl-Dicarbonyl-Molybdän)-1.3-Diphospha-Spiro-[3.2]-Hexan (69a)

Eine stark gerührte, eisgekühlte Lösung von 950 mg (4 mmol) 64 in 10 ml CH_2Cl_2 wird mit 610 mg (2 mmol) Tris-(Acetonitril)-Tricarbonyl-Molybdän versetzt und nach Erwärmung auf Raumtemperatur 2h gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand mit 25 ml Hexan extrahiert und filtriert. Das Filtrat wird bei -20°C im Vakuum auf 4 ml eingeeengt. Der dabei ausgefallene Feststoff wird abfiltriert und aus Hexan umkristallisiert. Man erhält so 163 mg (10%) 69a als orange-braunen, feinkristallinen Feststoff vom Schmelzpunkt $142-144^\circ\text{C}$

(Zers.).

$C_{31}H_{48}N_2MoO_3P_2$: berechnet, C 56.88% H 7.39% N 4.28%;
gefunden, C 54.81% H 7.51% N 4.18%

^{31}P -(1H)-NMR: -20.3 (d, 163.4 Hz) P(1);
-42.5 (d, 163.4 Hz) P(3)

1H -NMR: 1.94 (d, 1.1 Hz, 15H) und 1.74 (d, 1.7 Hz, 15H)
CCH₃(Ring); 1.51 (s, 9H) und 1.29 (s, 9H) NCCH₃

MS (FD): 656(100%, M⁺); 237(84%, Me₅C₅PNBu^{t+}); 134(53%, Me₅C₅⁺-H)

IR (ν_{CO} , Hexan): 1936st, 1863st, 1618m

IR (Nujol): 1934st, 1862st, 1618m, 1361m, 1220m, 1193m-st,
1110m,br, 1050sch, 1030sch, 940m, 846w, 835w, 813w, 769w-m, 616w-
m, 542w, 535w, 508w, 482w, 470w

Umsetzung von 64 mit Bis-(tert.-Phosphan)-Olefin-Nickel- und
-Platinkomplexen [(R₃P)₂M(olefin)] (M = Ni, Pt; olefin = C₂H₄,
COD), 74

a) Zu einer Lösung von 475 mg (2 mmol) 64 in 3 ml Toluol wird
bei -20°C eine Lösung von 2 mmol [(Bu_n³P)₂Ni(COD)] (74b, 570 mg)
bzw. [(Ph₃P)₂Pt(C₂H₄)] (74d, 750 mg) in 2.5 ml Toluol gegeben.
Es erfolgt augenblicklich ein Farbumschlag nach tiefrot bzw.
orange. Die Bildung der Komplexe 75b, 76b bzw. 75d wird ^{31}P -
NMR-spektroskopisch nachgewiesen.

b) Man versetzt eine Suspension von 260 mg (1 mmol) Bis-
(Cyclooctadien)-Nickel in 3 ml Toluol, das zuvor bei 20°C mit
Ethylen gesättigt wurde, mit 2 mmol Triphenylphosphan (520 mg)
bzw. Triethylphosphan (235 mg). Die so erhaltenen, hellgelben

Lösungen von $[(Et_3P)_2Ni(C_2H_4)]$, 74a bzw. $[(Ph_3P)_2Ni(C_2H_4)]$, 74c, werden bei $-20^\circ C$ zu einer Lösung von 240 mg (1 mmol) 64 in 1 ml Toluol gegeben. Die Entstehung der Komplexe 75a, 76a bzw. 75c in den tiefroten Lösungen wird ^{31}P -NMR-spektroskopisch nachgewiesen.

^{31}P -(1H)-NMR:

	M	R	δP_a	δP_b	δP_c	$J_{a,b}$	$J_{a,c}$	$J_{b,c}$
(75a)	Ni	Et	11.1	-	314.5	-	105	-
(75b)	Ni	Bu	3.0	-	312.0	-	107	-
(75c)	Ni	Ph	26.8	-	325.2	-	96	-
(75d)	Pt	Ph	47.1	-	356.8	-	161	-
		$^1J_{P,^{105}Pt}$	4063 Hz		5040 Hz			
(76a)	Ni	Et	10.2	14.0	73.7	24.4	27.0	1.2
(76b)	Ni	Bu	2.1	7.2	73.6	26.8	29.2	3.5

c) Nach Erwärmung der Reaktionslösungen auf Temperaturen oberhalb $-5^\circ C$ kann der Zerfall von 75/76a-c unter Bildung von freiem tert.-Phosphan und den Metalloiminophosphanen 77a-c ^{31}P -NMR-spektroskopisch verfolgt werden.

d) Reaktionen der Nickelkomplexe 74a,b mit 64 werden, wie unter a) bzw. b) beschrieben, in 5 ml Benzol- d_6 bei $5^\circ C$ durchgeführt. Die dunkelroten Lösungen werden nach Erwärmung auf Raumtemperatur 2h gerührt und anschließend im Vakuum auf 2 ml eingengt. Die neben einem geringen Anteil polymerer Produkte in 90-95%iger Ausbeute entstandenen Metalloiminophosphate 77a,b werden durch ^{31}P -(1H)-, 1H - und ^{13}C -(1H)-NMR-Spektroskopie charakterisiert.

*[(η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl)-(Triethylphosphan)-Nickel]-
(tert.-Butyl-Imino)-Phosphan (77a)*

^{31}P -(^1H)-NMR: 767.5 (br) P=N; 35.5 (d, 1.4 Hz) PR_3

^1H -NMR: 1.83 (s, 15H) $\text{CCH}_3(\text{Ring})$; 1.50 (d, 9H) NCCH_3

^{13}C -(^1H)-NMR: 100.2 (d, 0.9 Hz) $\text{C}_5(\text{Ring})$; 65.1 (s) NC ;
33.5 (d, 11.0 Hz) NCC_3 ; 12.3 (dd, $^1\text{J}_{\text{CP}}$ 27.9 Hz, $^3\text{J}_{\text{CP}}$ 1.6 Hz)
 PCH_2 ; 10.1 (d, 7.3 Hz) $\text{CCH}_3(\text{Ring})$; 7.9 (s) PCCH_3

*[(η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl)-(Tri-n-Butylphosphan)-Nickel]-
(tert.-Butyl-Imino)-Phosphan (77b)*

^{31}P -(^1H)-NMR: 768.4 (br) P=N; 27.4 (d, 1.3 Hz) PR_3

^1H -NMR: 1.89 (s, 15H) $\text{CCH}_3(\text{Ring})$; 1.56 (d, 9H) NCCH_3

^{13}C -(^1H)-NMR: 100.3 (d, 0.9 Hz) $\text{C}_5(\text{Ring})$; 65.3 (s) NC ;
33.8 (d, 11.0 Hz) NCC_3 ; 26.6 (s) PCCH_2 ; 24.4 (d, 12.8 Hz) PCCCH_2 ;
19.9 (dd, $^1\text{J}_{\text{CP}}$ 27.6 Hz, $^3\text{J}_{\text{CP}}$ 1.6 Hz) PCH_2 ; 13.9 (s) PCCCCH_3
10.1 (d, 7.9 Hz) $\text{CCH}_3(\text{Ring})$;

*[(η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl)-(Triphenylphosphan)-Nickel]-
(tert.-Butyl-Imino)-Phosphan (77c)*

^{31}P -(^1H)-NMR: 752.0 P=N; 51.4 PR_3

[Bis-Acetonitril-Tricarbonyl-(Pentamethylcyclopentadienyl-tert Butylamino-Phosphenium)-Wolfram]-Tetrachloroaluminat (78a)

391 mg (1 mmol) Tris-Acetonitril-Tricarbonyl-Wolfram, 49a, werden bei -20°C mit einer Lösung von 405 mg (1 mmol) 65b versetzt, wobei augenblicklich eine tiefrote Farbe auftritt. Man rührt 1h bei -20°C und engt im Vakuum zur Trockne ein. Der Phospheniumkomplex 78a wird in Form eines roten Kristallpulvers vom Schmelzpunkt 112-119°C (Zers.) erhalten.

^{31}P -(^1H)-NMR (CD_2Cl_2 , -20°C): 297.9 ($^1\text{J}_{\text{P},^{183}\text{W}}$ 404 Hz)

^1H -NMR (CD_2Cl_2): 6.06 (d, 10.2 Hz, 1H) NH; 2.58 (s, 6H) CH_3CN ; 1.82 (br, 15H) $\text{CCH}_3(\text{Ring})$; 1.29 (s, 9H) NCCH_3

^{13}C -(^1H)-NMR (CD_2Cl_2 , -40°C): 206.1 (s) und 205.5 (d, 9.3 Hz) CO; 139.7 (d, 3.4 Hz) und 137.1 (s) $>\text{C}=\text{C}<(\text{Ring})$; 128.1 (s) CH_3CN , 76.6 (br) $\text{PC}(\text{Ring})$; 56.1 (d, 1.2 Hz) NC; 30.3 (d, 4.3 Hz) NCC_3 ; 16.7 (d, 11 Hz) $\text{PCCH}_3(\text{Ring})$; 10.4 (s) und 10.3 (s) $\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{Ring})$; 3.9 (s) CH_3CN

^{27}Al -NMR (CD_2Cl_2): 102.9

IR (Nujol): 3280w-m, 2320w, 2278w, 2008st, 1935m, 1890st, 1220st, 1190m, 1041m, 1023m, 851m, 744m, 739m, 485st

[Tris-Acetonitril-Dicarbonyl-(Pentamethylcyclopentadienyl-tert-Butylamino-Phosphenium)-Wolfram]-Tetrachloroaluminat (78b)

Man erhitzt eine Lösung von 1.01 g (2.5 mmol) 65b und 0.97 g (2.5 mmol) 49b in 25 ml Acetonitril 2h zum Sieden, wobei unter Gasentwicklung eine dunkelrote Lösung gebildet wird. Nach

Abkühlung auf Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Umkristallisation des roten, öligen Rückstands bei -20°C liefert ein pinkfarbiges Kristallpulver, Schmelzpunkt $123-124^{\circ}\text{C}$ (Zers.), das nach Maßgabe der Elementaranalyse eine stöchiometrische Menge Toluol enthält. Lösungsmittelfreies 78b wird nach Umkristallisation aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexan}$ in Form roter Nadeln erhalten (Schmelzpunkt $126-129^{\circ}\text{C}$ (Zers.), Ausb. 945 mg (47%).

$\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{AlCl}_4\text{O}_2\text{PW} \cdot \text{C}_7\text{H}_8$:
berechnet, C 40.39% H 4.91% N 6.50%;
gefunden, C 41.52% H 6.13% N 5.64%

$\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{AlCl}_4\text{O}_2\text{PW}$. berechnet, C 34.31% H 4.45% N 7.28%;
gefunden, C 32.58% H 4.00% N 6.64%

^{31}P -(^1H)-NMR(CDCl_3): 268.3 ($^1\text{J}_{\text{P},^{183}\text{W}}$ 583 Hz)

^1H -NMR(CDCl_3): 6.37 (d, 5.9 Hz, 1H) NH; 2.62 (s, 3H) und
2.48 (s, 6H) CH_3CN ; 1.84 (br, 15H) $\text{CCH}_3(\text{Ring})$; 1.26 (s, 9H) NCCCH_3

^{13}C -(^1H)-NMR(CDCl_3): 217.4 (d, 16.9 Hz) CO; 139.5 (s) und
137.9 (s) $>\text{C}=\text{C}<(\text{Ring})$; 125.2 (s) und 124.8 (s) CH_3CN ;
80.5 (s,br) $\text{PC}(\text{Ring})$; 53.6 (s) NC ; 31.8 (d, 1.3 Hz) NCC_3 ;
18.4 (br) $\text{PCCH}_3(\text{Ring})$; 10.9 (s,br) $\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)(\text{Ring})$; 4.6 (s) und
4.3 (s) CH_3CN

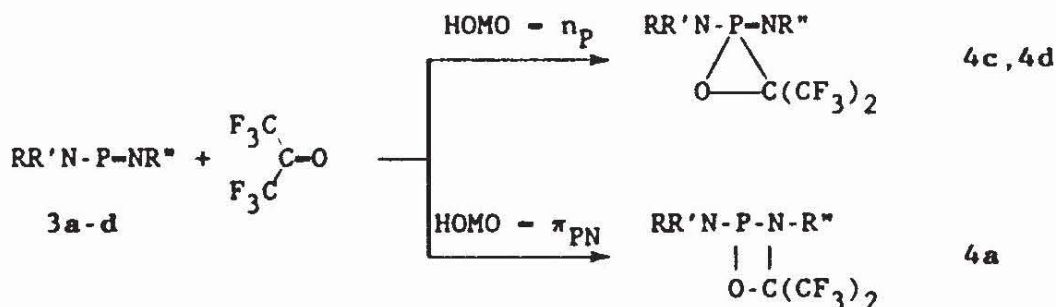
^{27}Al -NMR (CDCl_3): 103.0

IR (Nujol): 3285w-m, 2316w, 2286w, 1929st, 1922st, 1852st,
1840st, 1640w, 1410w-m, 1220m, 1205m, 1035m, 1019m, 847m, 750m,
625w, 606w, 580w, 525w, 495st, 481st

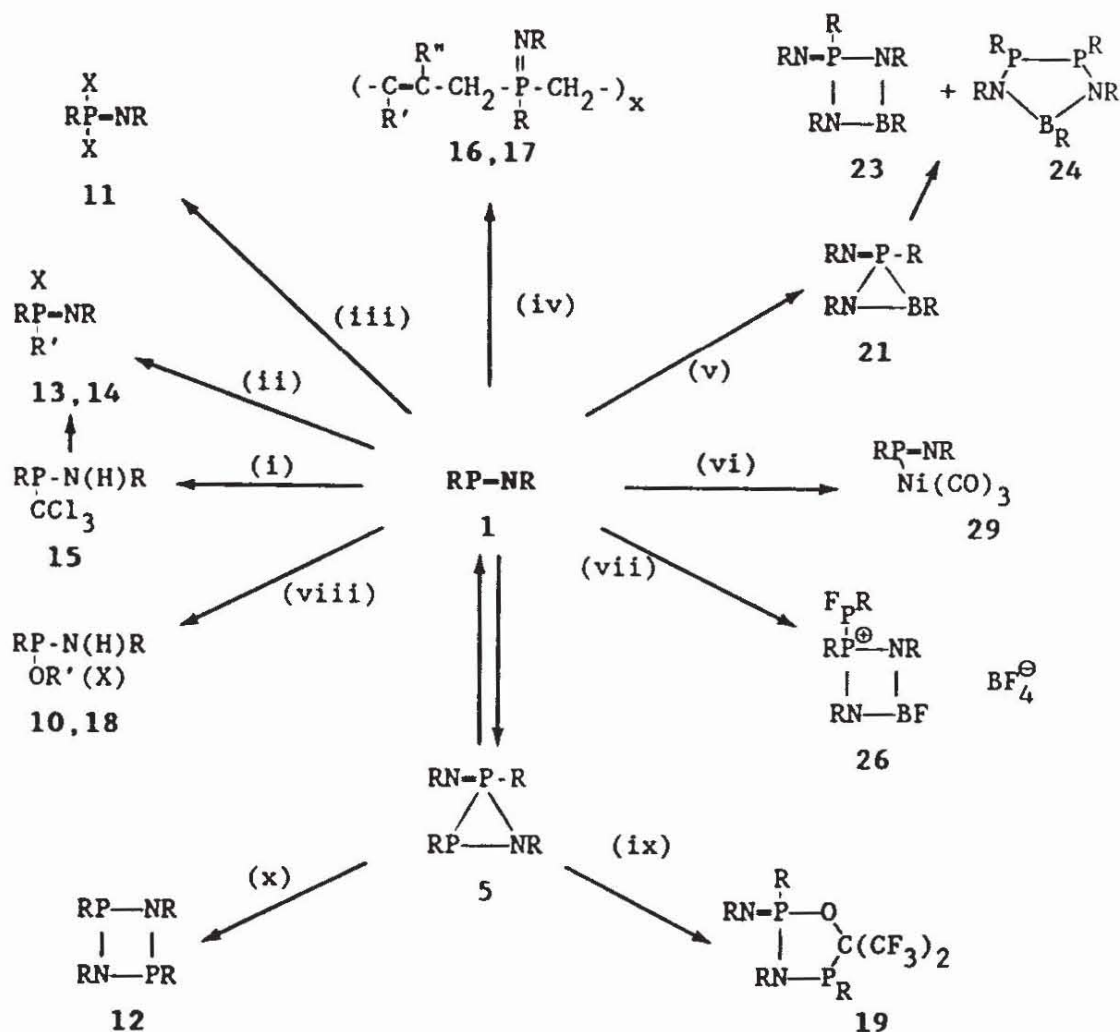
8. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit sollten die chemischen Eigenschaften von Imino- und Methylenphosphanen im Hinblick auf "carbenanalogenes" Reaktionsverhalten untersucht werden. Unter diesem Gesichtspunkt waren Synthese und Reaktivität übergangsmetallsubstituierter Phosphor- π -Systeme von besonderem Interesse, da aufgrund der hohen Nukleophilie, die für diese Verbindungsklasse zu erwarten ist, "carbenartige" Eigenschaften hervortreten sollten

Der enge Zusammenhang zwischen der Grenzorbitalsequenz und dem Reaktivitätsmuster, der die Basis für den experimentellen Ansatz dieser Arbeit bildet, wurde anhand der Reaktion von Aminoiminophosphanen mit Hexafluoraceton aufgezeigt, die in Abhängigkeit vom Typ des HOMO des Aminoiminophosphans als [2+1]- bzw. [2+2]-Cycloaddition abläuft.



Eine systematische Untersuchung der Chemie eines anorganischen Carbenanaloges erfolgt am Beispiel des Bis-tert.-Butyl-Iminophosphans 1. Als vorherrschender Reaktionstyp treten dabei unter oxidativer Addition des Iminophosphans ablaufende Insertionen in C-H-, C-X- und X-X-Bindungen (X = Halogen) auf, die auch für organische Carbene charakteristisch sind (Schema 8-1).



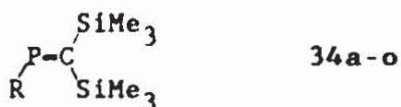
Schema (8-1):

Übersicht über die Reaktivität des Iminophosphans I

- (i) CHCl_3 , (ii) $\text{R}'\text{X}$, (iii) X_2 , (iv) Butadiene, (v) $\text{RB}=\text{NR}$,
 (vi) $\text{Ni}(\text{CO})_4$, (vii) $\text{F}_3\text{B}^*\text{OEt}_2$, (viii) HX , HOR' , (ix)
 $(\text{F}_3\text{C})_2\text{C}=\text{O}$, (x) H^{\oplus} oder ZnBr_2 (kat.)

Während Cycloadditionen von 1 an Hexafluoraceton und Butadien-derivate nicht beobachtet werden - im ersten Fall wird eine mögliche Reaktion durch die schnellere Addition des Dimeren 5 unterdrückt; im zweiten Fall entstehen alternierende Copolymere unter formaler oxidativer Addition von 1 - kann für die Umsetzung mit Bis-(*tert.*-Butyl)-Iminoboran eine [2+1]-Cycloaddition als Initialschritt nachgewiesen werden. Für Reaktionen mit harten bzw weichen Lewis-Säuren wird eine ambidente Reaktivität aufgezeigt, die aus der Delokalisation des HOMO's von 1 resultiert. Die mit H-aciden Substraten beobachteten 1.2-Additionen erlauben dagegen angesichts der möglichen Tautomerie keinen Rückschluß auf die Regioselektivität des Initialschritts der Reaktion. Die säurekatalysierte Isomerisierung des Dimeren 5 zum thermodynamisch stabilen Diazadiphosphphetidin 12 liefert einen direkten experimentellen Nachweis für die postulierte kinetische Kontrolle der [2+1]-Cycloaddition von 1.

Studien zu carbenanalogem Reaktionsverhalten von Methylendiphosphanen werden an den Bis-(Trimethylsilyl)-substituierten Derivaten 34 durchgeführt, für deren Herstellung sich nukleophile Substitutionsreaktionen am Chlorderivat 34a (R = Cl) als universell anwendbar erweisen

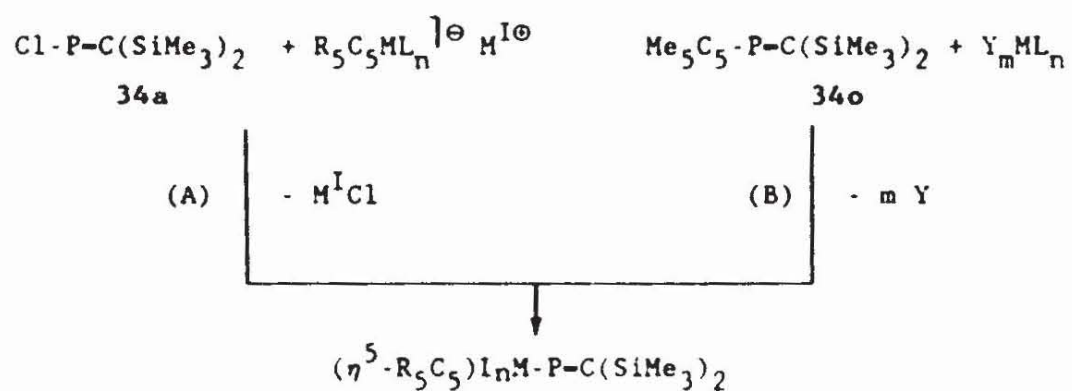


Die Auswertung und Diskussion von spektroskopischen Daten (UV/VIS, He-I-PE, NMR) im Zusammenhang mit semiempirischen Modellrechnungen liefert eine detaillierte Einsicht in die Elektronenstruktur des π -Systems der untersuchten Verbindungen, wobei die Bedeutung sowohl elektronischer als auch sterischer Faktoren für die Stabi-

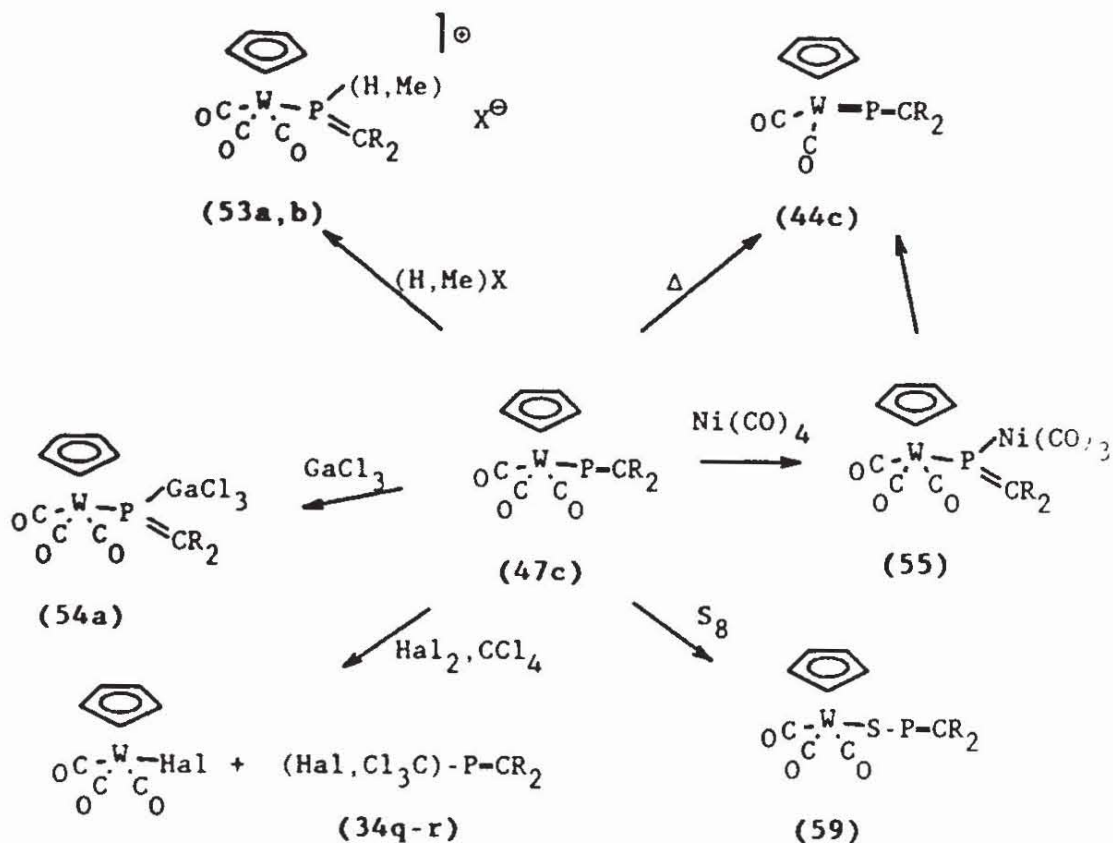
lisierung der π -Bindung zutage tritt. Innerhalb der durch die Koopmans-Näherung gegebenen Genauigkeit kann dabei für einige der untersuchten Systeme eine für Methylene phosphane ungewöhnliche, carbenanaloge Grenzorbitalsequenz nachgewiesen werden. Die chemischen Eigenschaften werden am Beispiel von Cycloadditionsreaktionen sowie Umsetzungen mit Lewis-Säuren untersucht. Im Unterschied zu den im Iminophosphansystem gewonnenen Erkenntnissen zieht die Orbitalkreuzung in diesem Fall keine Änderung des Reaktivitätsmusters nach sich. Diskussion dieses Verhaltens mit Hilfe eines einfachen Orbitalwechselwirkungsmodells ermöglicht eine Erklärung über die Umkehr des Elektronenbedarfs für die untersuchten Reaktionen infolge der hohen Elektrophilie der Bis-(Trimethylsilyl)-Methylene phosphane.

Struktur und dynamisches Verhalten des Me_5C_5 -substituierten Phosphaalkens 34o werden untersucht und im Hinblick auf die Wechselwirkung zwischen der P-C- π -Bindung und dem Cyclopentadienylsystem diskutiert. In Studien zur Komplexchemie kann neben der Bildung von für Phosphaalkene typischen Koordinationsverbindungen eine Spaltung der Me_5C_5 -P-Einfachbindung nachgewiesen werden, die eine neue Möglichkeit zur Synthese funktionalisierter Methylene phosphane über die Aktivierung einer P-C-Einfachbindung aufzeigt.

Die Darstellung neuartiger Übergangsmetallsubstituierter Methylene phosphane gelingt auf zwei verschiedenen Synthesewegen. Neben der Substitution des Chlorphosphaalkens 34a mit Carbonylmetallatanionen (Weg A) ist die Erzeugung stabiler Metallomethylene phosphane über die Insertion eines Übergangsmetallfragments in die P-C-Bindung von 34o möglich, wobei sowohl die Me_5C_5 - als auch die $\text{R}_2\text{C}=\text{P}$ - Teilstruktur auf das Metallzentrum übertragen werden (Weg B).



Eigenschaften und Röntgenstrukturen der dargestellten Verbindungen werden diskutiert. Untersuchungen zur Reaktivität werden am Beispiel des wolframsubstituierten Methylenphosphans 47c durchgeführt.

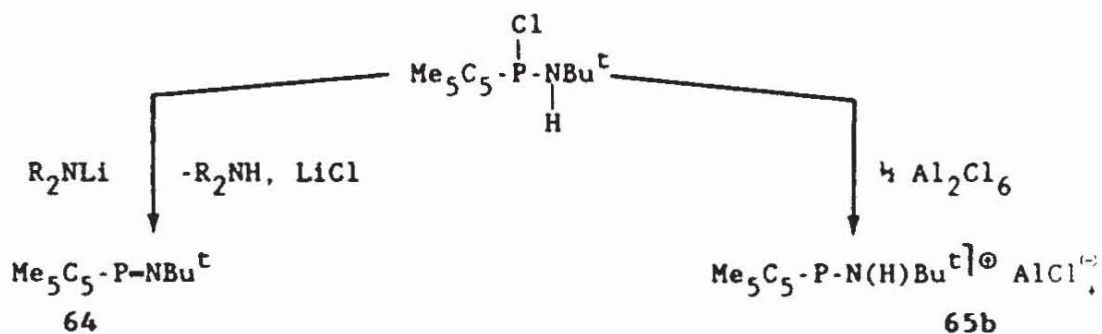


Dabei ist eine Klassifikation der beobachteten Reaktionen in drei vorherrschende Typen möglich

- Anlagerung von Elektrophilen am Phosphoratom
- Reaktionen unter Spaltung der Phosphor-Metall-Bindung
- Eliminierung eines am Metallzentrum koordinierten Liganden unter Ausbildung von Metalla-Phospha-Allenen mit formaler Metall-Phosphor-Doppelbindung.

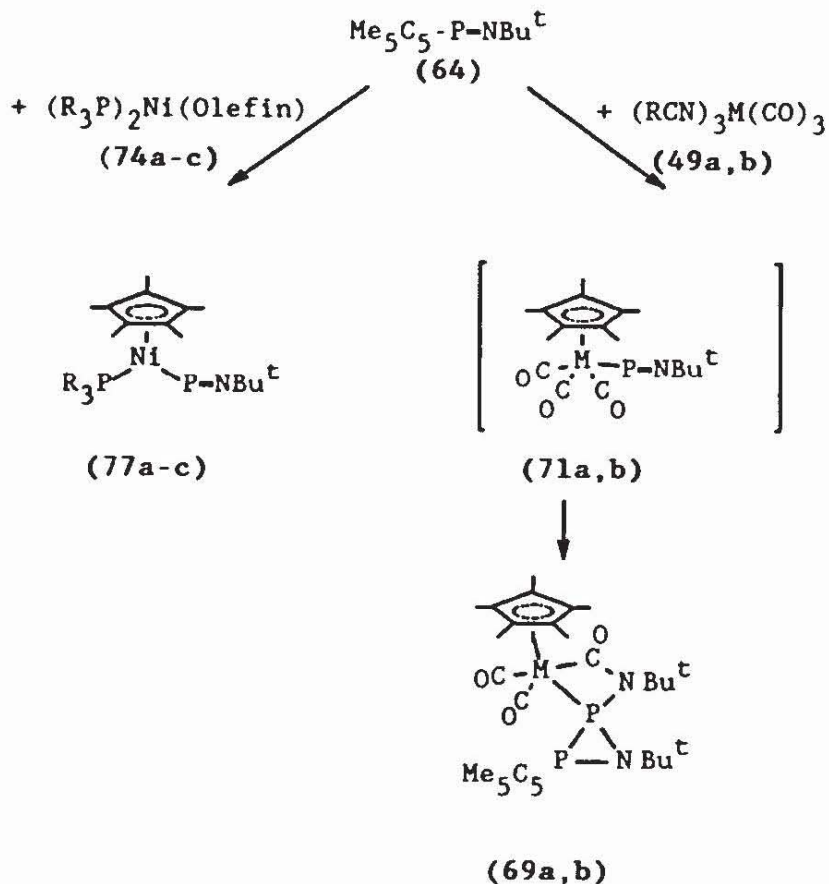
Im Unterschied zu organosubstituierten Methylen- und Iminophosphanen werden weder 1.1- noch 1.2-Addition an das Phosphor- π -Bindungssystem beobachtet.

Um die Anwendbarkeit der Cyclopentadienyl-Transfer-Reaktion zur Erzeugung metallierter Iminophosphate und Phospheniumionen zu prüfen, werden die Me_5C_5 -substituierten Derivate 64 und 65b dargestellt.



Wie für das Methylphosphan 340 tritt infolge von entarteten [1,5]-Umlagerungen des Me_5C_5 -Liganden eine fluktuierende Molekülstruktur auf. Die Analyse der spektroskopischen Eigenschaften des Iminophosphans 64 im Hinblick auf dieses Phänomen liefert Hinweise, daß in diesem Fall keine [1,5]-sigmatrope Umlagerung abläuft, sondern eine zweistufige Reaktion, wobei ein Valenzisomer mit η^2 -gebundenem Liganden als Zwischenstufe auftritt.

Versuche zur Darstellung metallierter Phospheniumionen führen nicht zum Ziel. Als einzige Produkte der Umsetzung von 65b mit den Metallkomplexen 49a,b werden die Koordinationsverbindungen 78a,b erhalten. Dagegen wird für das Iminophosphan 64 die erwartete Aktivierung der P-C-Bindung beobachtet.



Die Bildung der spirocyclischen Metallkomplexe 69 kann dabei über eine [2+1]-Cycloaddition eines nicht nachweisbaren metallierten Iminophosphans 71 verstanden werden. Der direkte Nachweis der Metalloiminophosphane 77 gelingt bei der Umsetzung von 64 mit den Bis-Phosphan-Nickelkomplexen 74. Spektroskopische Daten der erhaltenen Produkte sowie die Röntgenstruktur von 69a werden diskutiert. Ein Mechanismus für die Bildung metallierter Phosphor-p π -Systeme aus Me₅C₅-substituierten Vorläufern wird vorgeschlagen.

Die Ergebnisse der durchgeführten Studien zur Reaktivität von Systemen mit Phosphor $p\pi$ -Bindungen belegen die Anwendbarkeit des Grenzorbitalkonzepts zur Vorhersage des Reaktionsverhaltens organylsubstituierter Methylen- und Iminophosphane. Für allgemeine Reaktionen derartiger Derivate ist jedoch die Berücksichtigung des Elektronenbedarfs der Reaktion explizit notwendig. Änderung des Reaktivitätsmusters der vorliegenden Doppelbindungssysteme infolge einer Orbitalkreuzung von n_p - und π_{p-X} -Orbital ist nur dann zu erwarten, wenn diese als Nukleophile reagieren. Metallsubstituierte Methylenphosphane zeigen infolge der Beeinflussung des $p\pi$ -Systems durch den Übergangsmetallsubstituenten ein modifiziertes Reaktionsverhalten, das nicht mehr eindeutig im Rahmen des Carben-Olefin-Konzepts zu klassifizieren ist.

9. Literatur und Anmerkungen

1. Übersichten in:
 - E. Niecke, O.J. Scherer, *Nachr. Chem. Techn.* **23** (1975), 395;
 - E. Fluck, *Top. Phosphorus Chem.* **10** (1980), 193;
 - R. Appel, F. Knoll, I. Ruppert, *Angew. Chem.* **93** (1981), 771;
 - A. H. Cowley, *Polyhedron* **3** (1984), 389;
 - A. H. Cowley, *Acc. Chem. Res.* **17** (1984), 386;
2. E. Niecke, W. Flick, *Angew. Chem.* **85** (1973), 586
3. G. Becker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **423** (1976), 242
4. Th. C. Klebach, R. Lourens, F. Bickelhaupt, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978), 4886
5. R. Appel, R. Zimmermann, *Tetrahedr. Lett.* **24** (1983), 3591
6. Th. van der Knaap, Th. C. Klebach, P. Visser, R. Lourens, F. Bickelhaupt, *Tetrahedr. Lett.* **25** (1984), 991
7. R. Appel, V. Barth, F. Knoll, I. Ruppert, *Angew. Chem.* **91** (1979), 936
8. M. Yoshifuji, K. Toyota, N. Inamoto, *Tetrahedr. Lett.* **26** (1985), 1727
9. E. Niecke, W. Flick, S. Pohl, *Angew. Chem.* **88** (1976), 305
10. E. Niecke, W. Bitter, *Angew. Chem.* **87** (1975), 34
11. E. Niecke, W. Flick, *Angew. Chem.* **85** (1973), 586
E. Niecke, W. Bitter, *Chem. Ber.* **109** (1976), 415
12. G. V. Roeschenthaler, K. Sauerbrey, R. Schmutzler, *Chem. Ber.* **109** (1978), 3105
13. E. Niecke, R. Rüger, W. W. Schoeller, *Angew. Chem.* **93** (1981), 1110
14. E. Niecke, R. Rüger, B. Krebs, M. Dartmann, *Angew. Chem.* **95** (1983), 570

15. K. Fukui, "Theory of Orientation and Stereoselection", Springer Verlag, Heidelberg 1975
I. Fleming, "Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions", Wiley & Sons, New York 1976
16. W. W. Schoeller, E. Niecke, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1982, 569
17. S. Elbel, A. Ellis, E. Niecke, H. Egsgaard, L. Carlsen, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1985, 879
18. D. Gudat, Diplomarbeit, Bielefeld 1984
19. R. F. Hudson, Angew. Chem. 85 (1973), 63
20. G. Klopman, J. Am. Chem. Soc. 90 (1968), 223
L. Salem, J. Am. Chem. Soc. 90 (1968) 543 und 553
21. J. H. D. Eland, "Photoelectron Spectroscopy", Butterworths, London 1974
22. T. Koopmans, Physica 1 (1934), 104
23. E. Haselbach, A. Schmelzer, Helv. Chim. Acta 54 (1971), 1575
24. G. Kortüm, H. Rau, Ber. Bunsenges. 68 (1964), 973
25. P. J. Bruna, V. Krumbach, S. D. Peyerimhoff, Can. J. Chem. 63 (1985), 1594
26. E. Niecke, M. Lysek, E. Symalla, Chimia 40 (1986), 202
27. H. Zorn, Dissertation, Bielefeld 1981
28. C. Thompson, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1977, 322
29. T. Dabisch, Diplomarbeit, Bielefeld 1984
30. In einer solchen Reaktion findet die dominierende Wechselwirkung zwischen dem LUMO des Elektrophils und dem HOMO des Aminoiminophosphans statt (vergl. 2.1.1, Gl.(3)).
31. M. Steuwe, Staatsexamensarbeit, Bielefeld 1982
32. A. M. Arif, A. H. Cowley, M. Pakulski, J. Am. Chem. Soc. 107 (1985), 2553
33. E. Symalla, Diplomarbeit, Bielefeld 1984
34. R. Appel, J. Peters, A. Westerhaus, Angew. Chem. 94 (1982), 76

35. P. Paetzold, Ch. v. Plotho, G. Schmid, R. Boese, B. Schrader, D. Bougeard, U. Pfeiffer, R. Gleiter, W. Schäfer, Chem. Ber. 117 (1984), 1089
36. W. J. Richter, Angew. Chem. 94 (1982), 298
37. W. J. Richter, Chem. Ber. 116 (1983), 3293
38. P. Paetzold, Ch. v. Plotho, E. Niecke, R. Rüger, Chem. Ber. 116 (1983), 1678
39. Hierbei wurde die vollständige Zersetzung des thermolabilen Produktes beobachtet.
40. Zur Synthese und Reaktivität eines λ^3 -Boraazaphosphiridins vergl.: P. Kölle, H. Nöth, vorgetragen auf der X ICPC, Bonn 1986
41. G. Trinquier, J. Am. Chem. Soc. 104 (1982), 6969
42. Das Produkt ist durch eine weitere Verbindung verunreinigt, die sich durch fraktionierte Kristallisation nicht abtrennen ließ. Aufgrund von NMR-spektroskopischen Untersuchungen liegt wahrscheinlich ein Produkt der Zusammensetzung $\text{Bu}^t\text{P}(\text{H})(-\text{O})-\text{N}(\text{H})\text{Bu}^t \cdot \text{BF}_3$ oder $\text{Bu}^t\text{P}(\text{H})(-\text{O})-\text{N}(\text{H})\text{Bu}^t \cdot \text{HBF}_4$ vor.
43. E. Niecke, E. Symalla, Chimia 39 (1985), 320
44. O. J. Scherer, Angew. Chem. 97 (1985), 905
45. P. W. Jolly, G. Wilke, "The Organic Chemistry of Nickel", Academic Press, New York 1974
46. O. J. Scherer, G. Schnabl, Angew. Chem. 88 (1976), 845
47. H. Bock, M. Bankmann, Angew. Chem. 98 (1986), 287
48. R. Appel, U. Kündgen, Angew. Chem. 84 (1982), 227; Angew. Chem. Suppl. (1982), 54
49. R. Appel, A. Westerhaus, Tetrahedr. Lett. 22 (1981), 2159
50. L. N. Markovskii, V. D. Romanenko, L. S. Kachkovskaja, Zh. Obshch. Khim. 55 (1985), 2800
51. M. F. Lappert, P. P. Power, A. R. Sanger, R. C. Srivastava, "Metal and Metalloid Amides", Ellis Horwood Ltd., Chichester 1980

- 52 R. H. Neilson, R. J. Thoma, I. Vickovic, W. H. Watson, *Organometallics* 3 (1984), 1132
- 53 V. D. Romanenko, L. K. Polyachenko, L. N. Markovskii, *Phosph. Sulfur* 19 (1984), 189
- 54 K. Issleib, H. Schmidt, Chr. Wirkner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 473 (1981), 85
55. A. H. Cowley, R. A. Jones, J. G. Lasch, N. C. Norman, C. A. Stewart, A. L. Stuart, J. L. Atwood, W. E. Hunter, H. M. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984), 7015
- 56 P. Jutzl, H. Saleske, *Chem. Ber.* 117 (1984), 222
57. R. F. Childs, *Tetrahedron* 38 (1982), 567
58. W. W. Schoeller, *Z. Naturforsch.* 38b (1983), 1635
59. S. G. Baxter, A. H. Cowley, S. K. Mehrotra, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981), 5572
60. A. H. Cowley, S. K. Mehrotra, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1983), 2074
61. T. J. Lee, H. F. Schaefer III., E. A. Magnusson, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1985), 7239
62. R. F. Childs, M. Zeya, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974), 6418
R. J. Bushby, D. W. Jones, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979, 688
- 63 Die Bestimmung der Aktivierungsdaten erfolgt über ein Näherungsverfahren anhand der Linienbreiten der ^1H -NMR-Signale. Zur Methode vergl.: J. Sandström, "Dynamic NMR-Spectroscopy", Academic Press, New York 1982, S. 77 ff
64. T. K. Ha, M. T. Nguyen, P. Ruelle, *Chem. Phys.* 87 (1984), 23
M. Yoshifuji, T. Hashida, N. Inamoto, K. Hirotsu, T. Horiuchi, T. Higuchi, K. Ito, S. Nagase, *Angew. Chem.* 97 (1985), 230
M. J. Schmidt, M. S. Gordon, *Inorganic Chemistry* 25 (1986), 248

- 65 T. A. van der Knaap, L. W. Jenneskens, H. J. Meenwissen, F. Bickelhaupt, D. Walther, E. Dinjus, E. Uhlig, A. L. Spek, J. Organomet. Chem. 254 (1983), C33
- 66 J. Niemann, persönliche Mitteilung
67. P. Rademacher, H. U. Pfeffer, D. Enders, H. Eichenauer, P. Weuster, J. Chem Res. (1979), 250
V. V. Zverev, V. I. Vovna, M. S. El'Man, Y. P. Kitaev, F. I. Vitesov, Dokl. Akad. Nauk SSSR 213 (1973), 1319
G. S. Karabatsos, R. A. Taller, Tetrahedron 24 (1968), 3957
68. Die Bestimmung der Energiedifferenz der beiden unterschiedlichen Konformeren gelang nicht, da die quantitative Auswertung der bei unterschiedlichen Temperaturen aufgenommenen Spektren wegen der starken Bandenüberlagerung nicht möglich war.
69. $I_{V,1} = 7.48 \text{ eV } (\pi_2)$; $I_{V,2} = 9.54 \text{ eV } (\pi_1)$
70. D. W. Turner, C. Baker, A. D. Baker, C. R. Brundle, "Molecular Photoelectron Spectroscopy", Wiley & Sons, London 1970
- 71 F. Knoch, Dissertation, Bonn 1984
72. M. J. S. Dewar, M. L. Mc. Kee, H. S. Rzepa, J. Am. Chem. Soc. 100 (1983), 21
73. S. Pohl, Chem. Ber. 112 (1979), 3159
74. Y. Yeung Lam Ko, R. Carrié, J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1984), 1640
75. R. Appel, F. Knoch, R. Zimmermann, Chem. Ber. 118 (1985), 814
76. G. Märkl, I. Trötsch, Angew. Chem. 96 (1984), 899
77. R. H. Neilson, R. J. Thoma, I. Vickovic, W. H. Watson, Organometallics 3 (1984), 1132
78. R. Sustmann, R. Schubert, Angew. Chem. 84 (1972), 888
79. M. Charton, "Topics in Current Chemistry", Vol. 114, Springer Verlag, Berlin 1983

80. V. P. Kukhar', vorgetragen auf der X ICPC, Bonn 1986
81. Im Einklang mit der Stöchiometrie dieser Reaktion ist für die vollständige Umsetzung von 341 ein Überschuß der Säure notwendig.
82. P. S. Pregosin, R. W. Kunz, in: "NMR: Basic Principles and Progress", vol. 16, Springer Verlag, Berlin 1979
83. P. V. Balakrishnan, P. M. Maitlis, J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1968), 1303
84. J. G. Kraaikamp, G. van Koten, T. A. van der Knaap, F. Bickelhaupt, C. H. Stam, Organometallics 5 (1986), 2014
85. vergl.. A. H. Cowley, J. E. Kilduff, J. G. Lasch, N. C. Norman, M. Pakulski, T. Ando, T. C. Wright, Organometallics 3 (1984), 1044
86. R. R. Ford, L. Bei-Li, R. H. Neilson, R. J. Thoma, Inorg Chem. 24 (1985), 1993
87. Im Allgemeinen wird für (Phosphan)-Eisentetracarbonyl-Komplexe axiale Substitution bevorzugt, vergl.: R. L. Keiter, A. L. Rheingold, J. J. Hamerski, C. K. Castle, Organometallics 2 (1983), 1635, sowie zitierte Literatur
88. F. A. Cotton, J. H. Meadows, Inorg. Chem. 23 (1984), 4688
G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel (Hrsg.)
"Comprehensive Organometallic Chemistry", vol. 3, Pergamon Press, Oxford 1982
89. A. H. Cowley, N. C. Norman, S. Quashie, J. Am. Chem. Soc. 106 (1984), 5007
90. L. Weber, K. Reizig, Angew. Chem. 97 (1985), 53.
L. Weber, K. Reizig, R. Boese, M. Polk, Angew. Chem. 97 (1985), 583.
91. L. Weber, D. Bungardt, K. Reizig, R. Boese, Z. Naturforsch. 41b (1986), 1096.
L. Weber, D. Bungardt, J. Organomet. Chem. 311 (1986), 269.
92. L. Weber, K. Reizig, Angew. Chem. 97 (1985), 868

93. D. S. Bohle, C. E. F. Rickard, W. R. Roper, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1985, 1594
94. W. Malisch, R. Maisch, I. J. Colquhoun, W. McFarlane, J. Organomet. Chem. 220 (1981), C1.
95. S. S. Keppie, M. F. Lappert, J. Chem. Soc. (A), 1971, 3216
96. P. W. Jolly, I. Tkatchenko, G. Wilke, Angew. Chem. 83 (1971), 328
97. A. H. Cowley, persönl Mitteilung
98. Für 47b wurde als schwerstes Fragment ein Ion der Zusammensetzung (M-CO)⁺ beobachtet; von 50c konnten keine reproduzierbaren Massenspektren erhalten werden.
99. D. E. C. Corbridge, "The Structural Chemistry of Phosphorus", Elsevier, Amsterdam 1974
100. B. E. R. Schilling, R. Hoffmann, D. L. Lichtenberger, J. Am. Chem. Soc. 101 (1979), 585.
101. E. Groß, K. Jörg, K. Fiederling, A. Göttlein, W. Malisch, R. Boese, Angew. Chem. 96 (1984), 705.
102. R. B. King, M. B. Bisnette, J. Organomet. Chem. 2 (1964), 15.
103. R. T. Lundquist, M. Cais, J. Org. Chem. 27 (1962), 1167.
104. Unter den Ionisationsbedingungen erfolgte eine Zersetzung der Proben. In den Spektren der Spaltprodukte konnte lediglich CO identifiziert werden.
105. Im Fall einer η^2 -Koordination sollte wie bei den Signalen der Vinylprotonen von Olefinen eine signifikante Abschirmung zu erwarten sein.
106. vergl.: R. B. King, N. D. Sadavani, Inorg. Chem. 24 (1985), 3136
107. Über eine "inverse" 1.2-HX-Addition an ein Phosphaalken wurde in der Zwischenzeit berichtet: J. Grobe, J. Szameitat, Z. Naturforsch. 41b (1986), 974
108. Derartige Zersetzungsreaktionen werden auch durch die

- äußerst niedrigen Ausbeuten bei der Synthese des Trichlor-methylderivats 34r nahegelegt.
109. Ein derartiger Effekt geht auch aus den spektroskopischen Daten der isolierbaren Komplexe 53-55 hervor.
 110. H. Nakazawa, W. E. Buhro, G. Bertrand, J. A. Gladysz, *Inorg Chem.* 23 (1984), 3431
 111. A. H. Cowley, R. A. Kemp, *Chem. Rev.* 85 (1985), 367
 112. vergl.: P. Jutzi, A. Seufert, *Angew. Chem.* 89 (1977), 339
P. Jutzi, D. Kanne, C. Krüger, *Angew. Chem.* 98 (1986), 163
H. Lehmkuhl, K. Mehler, R. Benn, A. Rufinska, *Angew. Chem.* 96 (1984), 521.
 113. Eine Kristallstrukturanalyse von 65b wird gegenwärtig in der Arbeitsgruppe von Prof. A. H. Cowley durchgeführt, die Ergebnisse liegen z. Zt. jedoch noch nicht vor.
 114. E. Niecke, A. Nickloweit-Lüke, R. Rüger, B. Krebs, H. Grewe, *Z. Naturforsch.* 36b (1981), 1566
 115. G. Socrates, *Infrared Characteristic Group Frequencies*, Wiley & Sons, Chichester 1980
 116. O. J. Scherer, R. Walter, W. S. Sheldrick, *Angew. Chem.* 97 (1985), 525
 117. R. Hoffmann, *Angew. Chem.* 97 (1985), 525
 118. F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 4. Ed., Wiley & Sons, New York 1980
 119. P. E. Garrou, *Chem. Rev.* 85 (1985), 171
 120. G. Brauer (Hrsg.), *Handbuch der präparativen Anorganischen Chemie*, Bd. III, Enke Verl., Stuttgart 1960/62
 121. C. S. Cundy, *J. Organomet. Chem.* 69 (1974), 305
 122. A = $C_4H_9PNC_4H_9$; B = C_6H_{10}

Lebenslauf

Dietrich Gudat

geb. am 10.11.1957 in Düsseldorf - Kaiserswerth

April 1964 - Aug. 1967	Besuch der evangel. Grundschule in Kaarst
Aug. 1967 - Juni 1976	Besuch des Albert Einstein Gymnasiums in Kaarst
23.06.1976	Abitur am Albert Einstein Gymnasium
Juli 1976 - Sept. 1977	Grundwehrdienst
Okt. 1977	Immatrikulation für das Fach Chemie an der Universität Düsseldorf
April 1980	Diplomchemiker - Vorprüfung
Okt. 1980	Wechsel an die Universität Bielefeld
Mai 1983	Diplomprüfung
Juni 1983 - März 1984	Diplomarbeit im Arbeitskreis von Prof. Dr. E. Niecke
Mai 1984 - Sept. 1986	Arbeiten zur vorliegenden Dissertation unter der Leitung von Prof. Dr. E. Niecke
April 1984 - Dez. 1986	Teilzeitbeschäftigung als wiss. Mitarbeiter an Forschungsprojekten der DFG unter der Leitung von Prof. Dr. E. Niecke
seit Jan. 1987	wiss. Angestellter an der Rheinischen Friedrich - Wilhelm - Universität, Bonn