

Ylidische viergliedrige Vier- π -Elektronen- λ^5 -Phosphorheterocyclen: elektronische Heterocyclobutadien-Isomere

Guy Bertrand*

Obwohl Hexachlorcyclotriphosphazen (Cl_2PN)₃, der erste anorganische Heterocyclen, schon im letzten Jahrhundert entdeckt wurde, wurde bis zu Beginn der 80er Jahre dieses Jahrhunderts behauptet, daß die Cyclodiphosphazene (R_2PN)₂ aufgrund von Ringspannungen und einer Verengung der N-P-N-Winkel auf Werte kleiner 115°, was mit einer erheblichen Überlappung der van-der-Waals-Radien des Stickstoffatoms einhergehen würde, nicht existieren könnten. 1984 berichteten wir über die Synthese und die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse der kleinsten Verbindung aus der wohl-bekannten Familie der Cyclopolyphos-

phazene: Tetrakis(diisopropylamino)-1 λ^5 ,3 λ^5 -diphosphet. Die Parallele zur Geschichte des Benzols und des Cyclobutadiens ist augenfällig, doch hier muß der Vergleich auch schon aufhören: λ^5 -P-enthaltende Cyclobutadiene sind nicht antiaromatisch, sie weisen einen stark ausgeprägten Ylid-Charakter auf, wobei das Vier- π -Elektronensystem entweder einem Insel-Model folgt oder unterbrochen cyclisch delokalisiert ist. Wenn auch diese Heterocyclen nicht antiaromatisch sind, bleibt ihre Herstellung wegen der interessanten Ringspannungen eine Herausforderung für die Synthese von Nicht-Naturstoffen. „Heterocyclo-

butadiene“ dieses Typs sind sehr reaktiv, was sie zu attraktiven Vorstufen für eine Vielzahl neuartiger Heterocyclen macht; ein gutes Beispiel hierfür ist die Synthese eines spirocyclischen Zehn-Elektronen-Kations mit einzigartigem pseudo-trigonal-bipyramidalem PP_4 -Fragment von Karsch. Ebenso fungieren sie als Liganden für Übergangsmetalle; die ersten Ergebnisse deuten darauf hin, daß sie als Bausteine für Koordinationspolymere genutzt werden können.

Stichwörter: Antiaromatizität • Gespannte Ringe • Phosphorheterocyclen • Phosphor-Ylide

1. Einleitung

Seit mehr als einem Jahrhundert finden Synthesen und Beschreibungen der Bindungsverhältnisse von sechsgliedrigen Sechs- π -Elektronen- und viergliedrigen Vier- π -Elektronen-Ringsystemen erhebliche Beachtung.^[1] Obwohl Benzoesäure seit dem 16. Jahrhundert bekannt ist und Benzol 1825 von Faraday entdeckt wurde,^[2] gelang erst 1965 Pettit et al.^[3] die Herstellung des ersten Organometallkomplexes mit Cyclobutadien als Ligand, und erst 1968 konnten Gompfer und Seybold^[4] ein freies Cyclobutadien-Derivat isolieren, das durch Push-pull-Effekte stabilisiert wird. Außerhalb der Koordinationssphäre von Übergangsmetallen ist das unsubstituierte Cyclobutadien nur in Matrices bei tiefen Temperaturen^[5a-d] oder in molekularen Käfigen, wie kürzlich von Cram gezeigt wurde,^[5e, f] stabil.

Schon Ende des 19. Jahrhunderts versuchte Kekulé, die ungewöhnliche Stabilität des Benzols zu erklären. Er folgerte aus der Struktur des Ringes eine Alternanz von Einfach- und

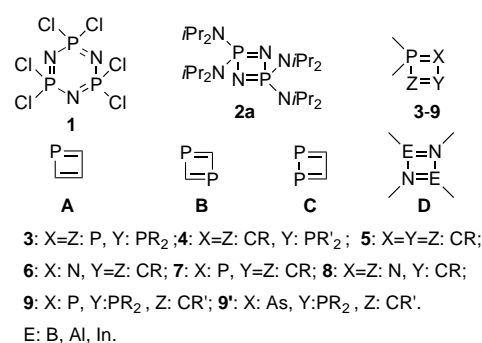
Doppelbindungen und führte die Oszillationstheorie ein.^[6] Dies war die Voraussetzung für das Konzept der Aromatizität. Fälschlicherweise wurde allerdings auch angenommen, daß die zu Benzol vinylogenen Verbindungen, Cyclobutadien und Cyclooctatetraen, ebenfalls aromatisch und sehr stabil sein sollten, obwohl diese Idee durch die Synthese des Cyclooctatetraens von Willstätter und Waser 1911 gestützt wurde.^[7] 1930 versuchte Hückel den „mysteriösen“ Unterschied zwischen dem Verhalten von Benzol einerseits und dem von Cyclobutadien und Cyclooctatetraen andererseits anhand der Molekül-Orbital-Theorie zu erklären.^[8] Nach den Hückel-Regeln müssen Annulene des Typs (C_2H_2)_n in zwei Gruppen unterteilt werden: 1) Verbindungen, die wie Benzol (4n + 2)- π -Elektronen haben, sind durch Delokalisierung stabilisiert und folglich aromatisch; 2) Verbindungen wie Cyclobutadien, die (4n)- π -Elektronen aufweisen, erfahren keine besondere Stabilisierung. Es fehlte nur noch ein Begriff: Der destabilisierende Effekt wurde 1965 von Breslow und Dewar „Antiaromatizität“ genannt. Heutzutage beträgt der Anteil der Antiaromatizität an der Überschuß-Energie des Cyclobutadiens (geschätzt auf 35 kcal mol⁻¹) 60%, die verbleibenden 40% werden Ringspannungen zugeschrieben.^[9] Und selbst dem neuesten, 1994 erschienenen Buch^[1a] zum Thema Aromatizität (und Antiaromatizität) folgerten

[*] Dr. G. Bertrand
Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS
205 route de Narbonne, F-31077 Toulouse Cédex (Frankreich)
Telefax: Int. + 561553003
E-mail: gbertran@lcc-toul.lcc-toulouse.fr

die Autoren: „at any rate, up to this time nobody has been able to produce a physically sound explanation to this effect“!

Der aromatische und antiaromatische Charakter ist gestört, wenn der Ring ein oder mehrere Heteroatome der zweiten Periode enthält.^[10] Mit einem Element der dritten (oder einer höheren) Periode, das p-Orbitale aufweist, die zum Aufbau eines π -Systems geeignet sind, ist der Vergleich noch deutlicher:^[10] Beispielsweise sind weder Silabenzol^[11] noch Germanbenzol^[12] stabil. Verfügt das Heteroatom über kein p-Orbital für das π -System, so ist der sechsgliedrige Ring nicht länger ein Hückel-Aren,^[13] und der viergliedrige Ring sollte somit auch keine antiaromatische Verbindung sein.

Ausgehend von dieser Hypothese sollten sechsgliedrige Sechs- π -Elektronen- und viergliedrige Vier- π -Elektronen-Ringe, die ein Element der dritten Periode enthalten, nicht besonders stabil bzw. instabil sein. Erstaunlich ist allerdings, daß der erste sechsgliedrige Heterocyclen dieses Typs, das Cyclotriphosphazen **1**,^[14] schon 1834 entdeckt wurde, wohingegen das erste Vinylanalogon, das Cyclodiphosphazen **2a** (Schema 1), erst 1984 von uns beschrieben wurde!^[15]



Schema 1. Das Cyclotriphosphazen **1**, das Cyclodiphosphazen **2a** und viergliedrige Vier- π -Elektronen-Heterocyclen mit Phosphor (**3–9**, **A–C**) oder einem Element der Gruppe 13 (**D**).

Dieser Beitrag handelt von der Synthese, den Bindungsverhältnissen und der Reaktivität der viergliedrigen Vier- π -Elektronen-Ringsysteme **2–9**, die ein λ^5 -Phosphoratom enthalten.^[16] Es ist festzuhalten, daß die verwandten, aber antiaromatischen λ^3 -Phosphete **A** und λ^3, λ^3 -Diphosphete **B** und **C** (Schema 1) bislang nur als kurzlebige Spezies oder als Liganden in Übergangsmetallkomplexen bekannt sind; sie wurden in mehreren Übersichtsartikeln behandelt.^[17] Im Vergleich hierzu gibt es nur sehr wenige viergliedrige Vier-

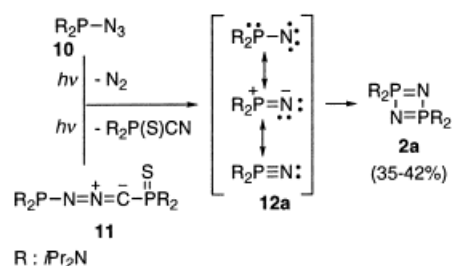
π -Elektronen-Ringsysteme, die Hauptgruppenelemente der dritten (oder einer höheren) Periode enthalten. In der Tat gibt es unseres Wissens keine stabilen Verbindungen dieses Typs mit Elementen der Gruppen 14^[18] oder 16 (obwohl es für letztere fälschlicherweise behauptet wurde),^[19] und es sind nur wenige Verbindungen vom Typ **D** mit Elementen der Gruppe 13 bekannt^[20] (Schema 1).

2. Synthese

Auf unterschiedlichen Synthesewegen wurden die gewünschten „ λ^5 -Phosphacyclobutadiene“ **2–9** hergestellt. Einige dieser Wege können derzeit zur Herstellung unterschiedlicher Verbindungsklassen genutzt werden, keiner ist aber allgemeingültig.

2.1. [2+2]-Cycloadditionen

Den Anfang dieser Geschichte bilden Rechnungen von Trinquier,^[21] die voraussagten, daß das Singulett-Phosphanylnitren (**12a** mit R = H; Schema 2) aufgrund der Delokalisie-



Schema 2. Synthesewege zum Cyclodiphosphazen **2a**.

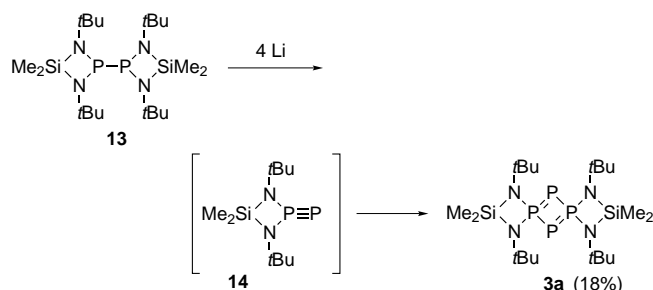
rung des freien Elektronenpaares im $n_\pi(\text{P})$ -Orbital in das $p_\pi(\text{N})$ -Orbital und in geringerem Maße auch der Elektronen des $n_\pi(\text{N})$ - in das $d_\pi(\text{P})$ -Orbital eine Mehrfachbindung zwischen dem Phosphor- und dem Stickstoffatom aufweisen würde. Wir bestätigten diese Hypothese durch Bestrahlung von Bis(diisopropylamino)phosphanylazid **10** in Gegenwart unterschiedlicher Abfangreagentien. Wie erhofft, resultierten die Produkte aus einfachen Additionen an die formale Phosphor-Stickstoff-Dreifachbindung des λ^5 -Phosphonitrils **12a**.^[22] Kurz darauf stellten wir fest, daß die Bestrahlung



Guy Bertrand, geboren 1952 in Limoges (Frankreich), studierte an der Universität von Montpellier (Ingenieur ENSCM) und wechselte 1975 als Attaché de Recherche CNRS nach Toulouse. 1979 verteidigte er seine Thèse d'Etat an der Universität Paul Sabatier in Toulouse und arbeitete ein Jahr bei der Sanofi Recherche Company. Seit 1988 ist er Directeur de Recherche am Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS in Toulouse. Er ist Autor von über 180 Veröffentlichungen und Patenten, und seine Forschung umspannt einen weiten Bereich an der Grenze zwischen Organischer und Anorganischer Chemie. 1993 erhielt er den International Council on Main Group Chemistry Award, 1994 den Humboldt-Preis, und 1996 wurde er zum Membre Correspondant der französischen Akademie der Wissenschaften berufen.

von **10** ohne jegliche Abfangreagentien zum cyclischen Kopf-Schwanz-Dimer von **12a**, zu 2,2,4,4-Tetrakis(diisopropylamino)-1,3,2,4 λ^5 -diazadiphosphet **2a** ($R = iPr_2N$) in 42 % Ausbeute führt.^[15] Erst kürzlich fanden wir heraus, daß die Photolyse des stabilen Nitrilimins **11** neben Bis(diisopropylamino)thiophosphorylnitril ebenfalls das Cyclodiphosphazen **2a** in 35 % Ausbeute liefert (Schema 2).^[23] Da Phosphanylazide im allgemeinen hochexplosive Verbindungen sind,^[24] scheint die Verwendung N-phosphorsubstituierter Nitrilimine attraktiver, aber unglücklicherweise sind nur wenige Nitrilimine stabil,^[25] und die meisten von ihnen lagern sich bei Belichtung in die entsprechenden Carbodiimide um,^[26] statt unter Spaltung der Stickstoff-Stickstoff-Bindung ein Phosphonitril zu geben.

Das gemischtvalente Tetraphosphet **3a**, das kürzlich von Frank et al. hergestellt wurde,^[27] resultiert formal aus einer Dimerisierung des kurzlebigen Phosphidophosphorans **14**, das bei der Reduktion des Diphosphans **13** mit Lithium gebildet wird (Schema 3).



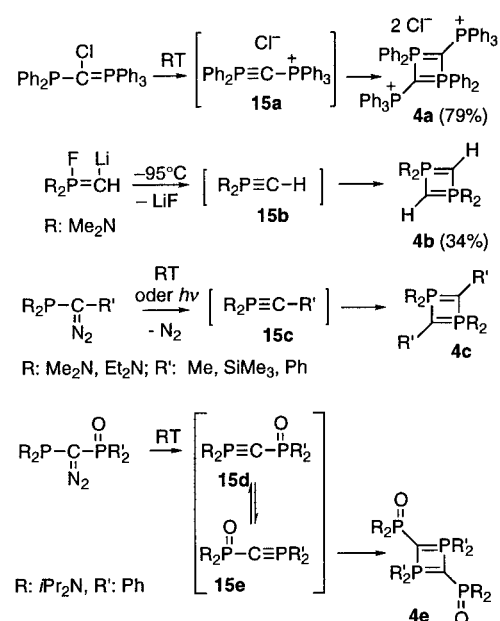
Schema 3. Synthese des gemischtvalenten Tetraphosphets **3a**.

Kopf-Schwanz-Dimerisierungen kurzlebiger λ^5 -Phosphaalkine **15** zu den 1 λ^5 ,3 λ^5 -Diphospheten **4** wurden von Appel et al.,^[28] Fluck et al.^[29] sowie Regitz et al.^[30] beobachtet (Schema 4). Beachtenswert ist, daß das Diphosphet **4e** nicht aus der Dimerisierung des anfangs gebildeten λ^5 -Phosphaalkins **15d** entsteht, sondern aus der isomeren Form **15e**, die durch eine 1 \rightarrow 3-Wanderung des Sauerstoffatoms von einem Phosphoratom zum anderen entsteht.^[30] Dieses Ergebnis deutet auf ein mögliches Gleichgewicht zwischen den beiden isomeren C-Phosphoryl- λ^5 -phosphaalkinen **15d** und **15e** hin; die Dimerisierung findet ausgehend von der Form mit der geringeren sterischen Hinderung statt. Interessanterweise dimerisieren die sehr seltenen isolierbaren Verbindungen vom Typ **15** selbst beim Erhitzen nicht.^[31]

Bisher sind alle Versuche, λ^5 -Phosphete sowie λ^5 -Aza- oder Diazaphosphete durch [2+2]-Cycloaddition der λ^5 -Phosphaalkine **15** oder der λ^5 -Phosphonitrile **12** mit Alkinen oder Nitrilen herzustellen fehlgeschlagen.

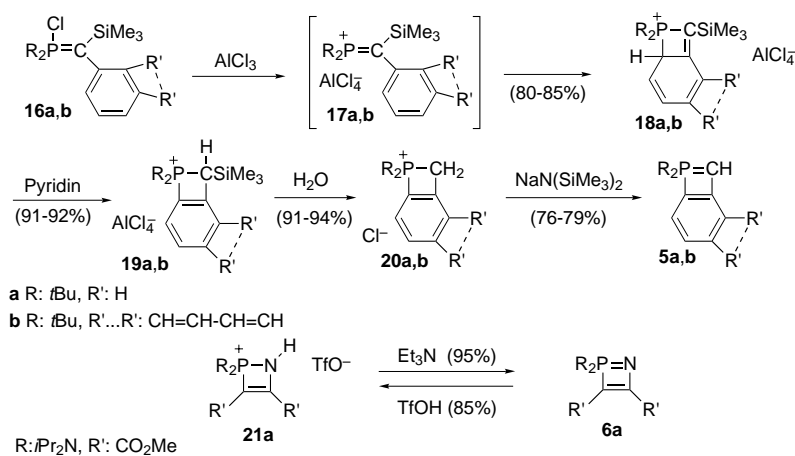
2.2. 1,2-Eliminierungen

1968 stellten Gompper und Seybold das erste stabile Cyclobutadien durch Deproto-



Schema 4. Kopf-Schwanz-Dimerisierung kurzlebiger λ^5 -Phosphaalkine.

nierung des korrespondierenden Cyclobutadienylsalzes her.^[4] Ebenso führt die Zugabe von Natriumbis(trimethylsilyl)amid zu den 1,2-Dihydrophosphet-2-ylum-Salzen **20a, b** zum Benzo- und zum Naphto- λ^5 -phosphet **5a** bzw. **5b** in 76 bzw. 79 % Ausbeute (Schema 5).^[32] Die Synthese von **20a, b** verdient einige Beachtung, denn sie verdeutlicht, warum Nicht-benzo- λ^5 -phosphete auf diesem Wege nicht zugänglich sind. Der Schlüsselschritt dieser Synthese ist die Bildung der kurzlebigen Methylenphosphoniumsalze^[33] **17a, b** aus den P-halogenierten Yliden^[34] **16a, b**. In der Tat findet, dank der hohen Elektrophilie des Phosphoratoms in **17a, b**, ein intramolekularer Ringschluß unter Bildung von **18a, b** statt. Alle Versuche, mit einer starken Base die entsprechenden Benzo-1 λ^5 -phosphete aus **18a, b** herzustellen, schlugen fehl. In Gegenwart von Pyridin erfolgt eine irreversible und quantitative Isomerisierung zu **19a, b**. Die Deprotonierungen von **19a, b** verliefen nicht glatt, im Unterschied zu denen von **20a, b**, die durch hydrolytische Desilylierung von **19a, b** entstehen. Die De-

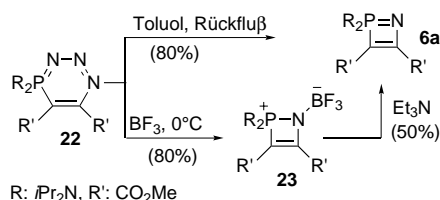


Schema 5. Synthesen der Benzo- λ^5 -phosphete **5a, b**.

protonierung von **21a** mit Triethylamin im Überschuß liefert das 1,2λ⁵-Azaphosphet **6a** in 95 % Ausbeute^[32] (Schema 5). Dieser Weg ist allerdings nicht von großer Bedeutung für die Synthese, da **21a** durch Protonierung von **6a** hergestellt wird.

2.3. Ringverengungen

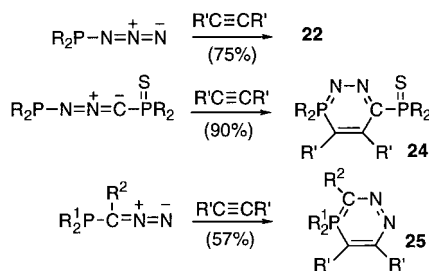
Die thermische und photochemische Eliminierung von molekularem Stickstoff aus cyclischen Azoalkanen ist eine effiziente Methode zur Herstellung gespannter Heterocyclen,^[35] einschließlich antiaromatischer viergliedriger Ringe. Die Blitzlicht-Photolyse von 1,2,3-Triazinen führt allerdings zu Azeten,^[36] und durch 14 h Erhitzen von 1,2,3,4λ⁵-Triazaphosphinin **22** unter Rückfluß in Toluol wurde das 1,2λ⁵-Azaphosphet **6a** in 80 % Ausbeute erhalten (Schema 6).^[37]



Schema 6. Synthese des 1,2λ⁵-Azaphosphets **6a** durch Ringverengung.

Dieses kann auch über eine Zwei-Schritt-Eintopfreaktion erhalten werden, indem man als erstes Bortrifluorid bei 0 °C zu **22** hinzufügt, was zum zwitterionischen Heterocyclus **23** führt, und diesen dann mit Triethylamin im Überschuß dekomplexiert.^[37b]

Das 1,2,3,4λ⁵-Triazaphosphinin **22** und die 1,2,3λ⁵- und 1,2,4λ⁵-Diazaphosphinine **24**^[38] und **25**^[39] (Schema 7) können als phosphanylsubstituierte 1,3-Dipole aufgefaßt werden, die



Schema 7. Phosphanylsubstituierte 1,3-Dipole reagieren als formale 1,4-Dipole.

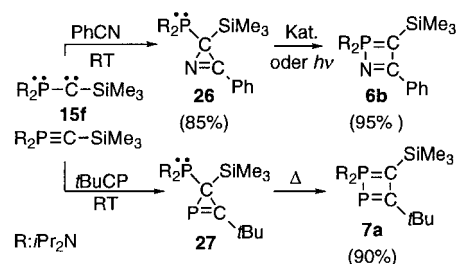
formal als 1,4-Dipole reagieren und daher Ringverengungen eingehen können. Bislang schlugen jedoch alle Versuche, Stickstoff aus **24** und **25** zu eliminieren, fehl. Daß **24** kaum dazu neigt, N₂ zu verlieren, ist in guter Übereinstimmung mit der hohen Stabilität von Phosphazo-Derivaten. In der Tat weist **24** die gleiche R₃P=N=N=C<-Sequenz auf, wie die Staudinger-Meyer-Addukte (Phosphan + Diazo-Derivat), die keine Vorstufen für Phosphor-Ylide sind.^[40] Im Unterschied hierzu weist **22** ein Phosphazid-Gerüst in der *cis*-Konfiguration auf, wie sie auch als Geometrie des Übergangszustands^[41] in der Staudinger-Reaktion (Phosphan + Azid → Phospha-

zen + N₂) postuliert wurde. Die hohe Stabilität von **25** ist schwieriger zu verstehen.

Die Ringverengung ist zur Synthese von 1,2λ⁵-Azaphospheten somit nur von sehr eingeschränktem Nutzen.

2.4. Ringerweiterungen

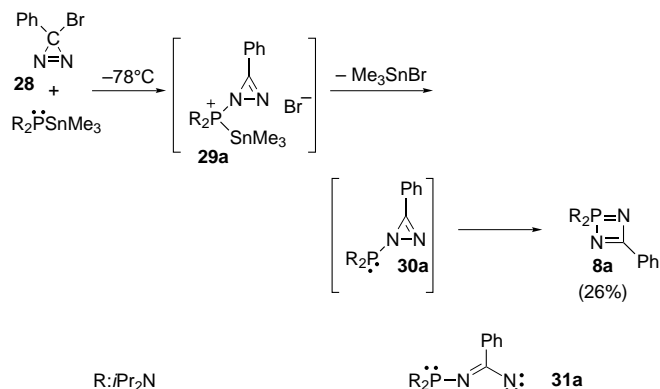
Einige Cyclobutadiene und Azete sind durch Ringerweiterungen hergestellt worden, an denen kurzlebige Cyclopropenylcarbene bzw. -nitrene beteiligt sind.^[42] Ähnlich lagern sich das 2-Phosphanyl-2*H*-azirin **26** und das 2-Phosphanyl-2*H*-phosphiren **27** in das 1,2λ⁵-Azaphosphet **6b**^[43] bzw. das 1λ⁵,2λ³-Diphosphet **7a**^[44] in 95 bzw. 90 % Ausbeute um (Schema 8). Beide Ausgangsverbindungen wurden aus unse-



Schema 8. Vom stabilen Carben **15f** zum 1,2λ⁵-Azaphosphet **6b** und zum 1λ⁵,2λ³-Diphosphet **7a** über die Ringerweiterung der ungesättigten dreigliedrigen Heterocyclen **26** bzw. **27**.

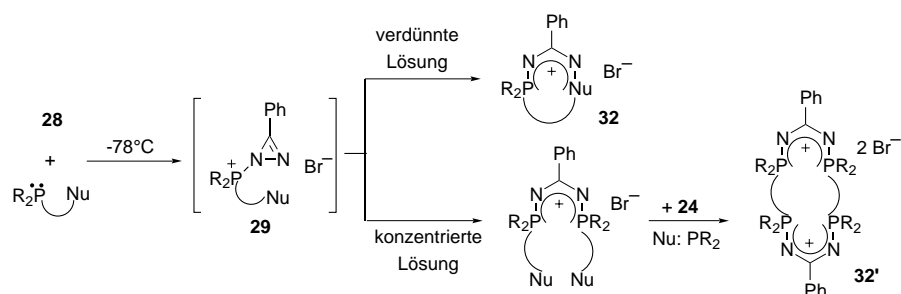
rem stabilen „Carben“ **15f** hergestellt,^[31a-d] und obwohl das einzige andere stabile 2*H*-Phosphiren über ein kurzlebiges Carben hergestellt wurde,^[45] ist **26** das erste 2*H*-Azirin, das durch [1+2]-Cycloaddition erhalten wurde.

Das dritte Beispiel für eine Ringerweiterung, die zu einem viergliedrigen Vier-π-Elektronen-Heterocyclus führt, beinhaltet das kurzlebige 1-Phosphanyl-1*H*-diazirin **30a**. Dieser antiaromatische dreigliedrige Vier-π-Elektronen-Heterocyclus wurde durch Addition von Bis(diisopropylamino)trimethylstannylphosphan an 3-Brom-3-phenyldiazirin **28** und anschließende Eliminierung von Bromotrimethylstannan erhalten (Schema 9).^[46] Wie wir nachweisen konnten, verläuft der erste Schritt der Reaktion nach einem S_N2'-Mechanismus und



Schema 9. Synthese des kurzlebigen 1-Phosphanyl-1*H*-diazirins **30a** und dessen Ringerweiterung zum 1,3,2λ⁵-Diazaphosphet **8a**.

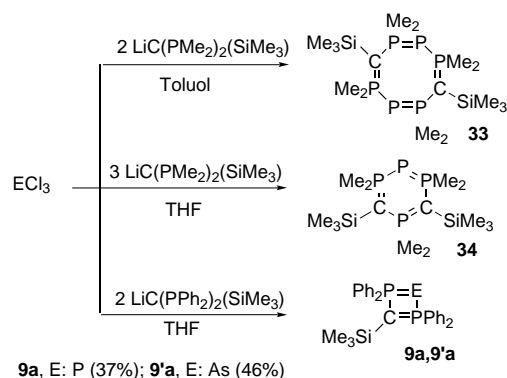
führt zum *N*-Phosphoniodiazirin **29a**. Dies stimmt mit den Ergebnissen der unabhängigen Arbeiten von Creary^[47] und Dailey^[48] überein, die andere Nucleophile einsetzen. Wir haben ebenfalls experimentell und durch Ab-initio-Rechnungen gezeigt, daß an der Umlagerung von **30a** in **8a** der nucleophile Angriff des freien Elektronenpaares des Phosphoratoms am zweiten Stickstoffatom des Diazirins beteiligt ist und nicht das Imidoylnitren-Intermediat **31a** (Schema 9).^[46b] In der Tat ist die Stammverbindung **31** (*R* = H) eine instabile Spezies auf der Singulett-Hyperfläche und lagert sich, ohne daß eine Aktivierungsenergie aufgebracht werden muß, in das entsprechende Carbodiimid um. Demgegenüber ist das Diazaphosphet **8a** mehr als 23 kcal mol⁻¹ stabiler als das 1-Phosphanyl-1*H*-diazirin **30a**, und die Aktivierungsenergie zur Umlagerung von **30a** in **8a** beträgt etwa 24 kcal mol⁻¹. Interessanterweise haben die *N*-Phosphoniodiazirine **29** eine akzeptable Lebensdauer, was wahrscheinlich auf die Phosphoniogruppe zurückzuführen ist, die die Destabilisierung infolge der Antiaromatizität durch „negative Hyperkonjugation“ verringert.^[49] Wegen der relativen Stabilität von **29** ist eine direkte Konkurrenz zwischen inter- und intramolekularen S_N2-Reaktionen möglich. Deshalb sind die Reaktionen von Bromdiazirin mit Phosphanen, die ein weiteres nucleophiles Zentrum aufweisen, für Synthesen interessant, wie die der mono- und dikationischen Heterocyclen in Form ihrer Salze **32** bzw. **32'**^[46b] in hohen Ausbeuten eindrucksvoll belegen (Schema 10).



Schema 10. Kurzlebige *N*-Phosphoniodiazirine **29** als Vorstufen für kationische und dikationische Heterocyclen.

2.5. Einsatz von Diphosphanylmethaniden

Diphosphanylmethanide sind geeignete Ausgangsverbindungen für die Synthese von *n*-gliedrigen *n*- π -Elektronen-Phosphorheterocyclen.^[50] Von besonderem Interesse ist, daß Li[C(PMe₂)₂(SiMe₃)] mit PCl₃ in Toluol zum achtegliedrigen Heterocyclen **33** reagiert, wohingegen in THF der sechsgliedrige Ring **34** entsteht (Schema 11).^[50a] Der Heterocyclen **34** ist ein Analogon des Cyclotriphosphazens, wobei die drei Stickstoffatome durch ein Phosphoratom und zwei CR-Gruppen ersetzt sind. Mit dem sterisch anspruchsvolleren Li[C(PPh₂)₂(SiMe₃)] wird das 1 λ^5 ,2 λ^3 ,3 λ^5 -Triphosphet **9a** in 37 % Ausbeute erhalten.^[50b] Analog konnten Karsch et al. das korrespondierende 2 λ^3 ,1 λ^5 ,3 λ^5 -Arsadiphosphet **9'a** in 46 % Ausbeute erhalten^[50b] (Schema 11).












Schema 11. Diphosphanylmethanide als Vorstufen für *n*-gliedrige *n*- π -Elektronen-Heterocyclen.

3. Struktur- und spektroskopische Daten

Einkristall-Röntgenstrukturanalysen wurden an einigen Derivaten von λ^5 -Phosphacyclobutadien durchgeführt. Die wichtigsten geometrischen Parameter von **2a**,^[15a] **3a**,^[27] **4b**,^[29a] **5b**,^[32] **6a**,^[37a] **7a** (einem W(CO)₅-Komplex von **7a**),^[44] **8a**,^[51] **9a** und **9'a**^[50b] sind in Tabelle 1 aufgelistet. In den 1 λ^5 ,3 λ^5 -Diphospheten **2**, **3** und **4** des Typs P₂X₂ ist der viergliedrige Ring um ein kristallographisches Symmetriezentrum angeordnet, was die völlige Planarität des Ringes verdeutlicht. Alle endocyclischen P-X-Bindungen sind gleich lang und liegen hinsichtlich ihrer Länge in der Mitte zwischen Einfach- und Doppelbindungen. Von besonderem Interesse ist die Verzerrung des Rings am Stickstoffatom in **2a**, die einen P-P-Abstand (2.22 Å) induziert, der so kurz ist wie in Diphosphanen.^[52] Ab-initio-Rechnungen^[53a, b] stützen diese experimentellen Befunde. Cyclodiphosphazene **2** können als eine Folge von Amid-Phosphonium-Einheiten betrachtet werden, in denen die negative Ladung des Stickstoffatoms in Form eines freien Elektronenpaares in einem reinen p-Orbital lokalisiert ist, das senkrecht zur mittleren Ringebene steht. Formal beträgt die Ladung -1, aber tatsächlich ist sie durch σ -Polarisierung und zu einem gewissen Anteil durch Konjugation mit dem Phosphoratom verringert. Die elektrostatische Abstoßung zwischen den Stickstoffatomen erklärt den spitzen Winkel am Stickstoffatom und den kurzen P-P-Abstand; es gibt keine bindende transannuläre P-P-Wechselwirkung, wie der stark negative Wert für das Überlappungsintegral zeigt. Die Vier- π -Elektronensysteme von **2** und den verwandten P₂X₂-Heterocyclen **3** und **4** sowie das Sechs- π -Elektronensystem des Cyclotriphosphazens **1** entsprechen grundsätzlich den Insel-Modellen **F** bzw. **F'**.^[13]

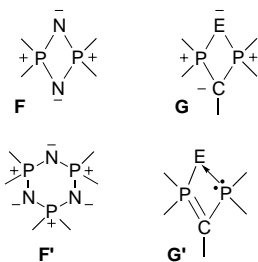
In den asymmetrischen 1 λ^5 ,3 λ^5 -Diphospheten **9a** und **9'a**^[50b] sind die viergliedrigen Ringe nicht planar: Die zweifach koordinierten Phosphor- und Arsenatome befinden sich

Tabelle 1. Ausgewählte, röntgenstrukturanalytisch bestimmte Bindungslängen [Å] und -winkel [°].

									
	2a	3a	4b	5b	6a	7a	8a	9a	9'a
P-R ¹	1.645(8)		1.681(11)	1.840(6)	1.629(3)	1.664(6)	1.625(4)		
P-R ²	1.644(9)		1.680(1)	1.852(6)	1.626(3)	1.651(6)	1.644(3)		
P-X	1.651(8)	2.139(1)	1.725(1)	1.772(8)	1.702(3)	2.176(3)	1.670(4)	2.1489(5)	2.2710(7)
P-Z	1.648(8)	2.142(1)	1.725(1)	1.773(6)	1.764(4)	1.804(7)	1.675(4)	1.729(1)	1.741(2)
X-Y	1.651(8)	2.139(1)	1.725(1)	1.401(8)	1.352(5)	1.842(7)	1.368(7)	2.1530(6)	2.2692(7)
Y-Z	1.648(8)	2.142(1)	1.725(1)	1.406(7)	1.406(6)	1.391(10)	1.377(6)	1.738(1)	1.731(2)
P-Y	2.22	2.736	2.410	2.206	2.109		1.987	2.548	2.601
Z-P-X	95.0(6)	100.6(1)	91.4(1)	78.9(3)	81.2(2)	83.1(2)	86.0(2)	96.44(5)	96.21(8)
P-X-Y	85.0(5)	79.4(1)	88.6(1)	87.2(5)	86.5(2)	71.9(3)	81.1(3)	72.65(2)	69.90(2)
X-Y-Z	95.0(6)	100.6(1)	91.4(1)	106.7(6)	109.7(3)	109.6(5)	112.4(3)	96.03(5)	96.59(8)
Y-Z-P	85.0(5)	79.4(1)	88.6(1)	87.1(5)	82.6(3)	95.1(5)	80.6(3)	96.64(7)	97.0(1)
Abw. ^[a]	0	0	0	0.022	0.003	0.028	0.006	0.074	0.088

[a] Mittlere Abweichung von der besten Ebene des viergliedrigen Rings.

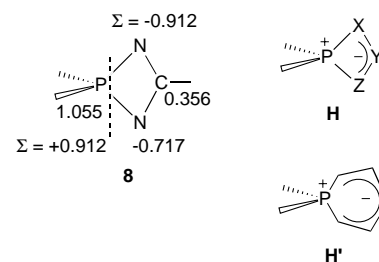
außerhalb der P,C,P-Ebene, und auch hier ist der Ring am σ^2 -P-* (oder -As-) Atom derart verzerrt, daß der λ^5 -P- λ^5 -P-Abstand recht kurz ist. Die Strukturparameter legen nahe, **9a** und **9'a** als cyclische Bis-Ylide **G**, die **F** sehr ähneln, oder als intern donorstabilisierte Phosphanidene bzw. Arsaniene **G'** zu beschreiben.



Die Vier- π -Elektronensysteme der λ^5 -Phosphate **5–8** können dem Insel-Model nicht folgen. Man sollte sich daher bemühen, einen alternativen Erklärungsansatz zu finden und sich damit vom Konzept der Antiaromatizität zu lösen. Auch hier sind die

viergliedrigen Ringe nahezu planar, wie anhand der mittleren Abweichung von der besten Ebene deutlich wird (Tabelle 1). Die exocyclischen P-N-Bindungen von **6a**, **7'a** und **8a** (sowie die von **2a** und **4b**) sind recht kurz und ähneln denen von Bis(diisopropylamino)phosphenium-Salzen (1.61 Å).^[54] Dies ist ein Hinweis darauf, daß die positive Ladung am (R₂N)₂P-Fragment lokalisiert ist, wenngleich Rechnungen^[51] ergaben, daß diese Ladung in Richtung der exocyclischen Aminogruppen nicht stark delokalisiert ist. Alle X-Y- und Y-Z-Bindungslängen liegen in der Mitte zwischen denen von Einfach- und denen von Doppelbindungen, was darauf hindeutet, daß

der XYZ-Teil der Ringe als anionisches Propenylsystem betrachtet werden kann. Diese zwitterionische Formulierung der λ^5 -Phosphate **5–8** wurde durch Berechnung der Elektronendichten Σ (Mulliken-Ladungen) für die Stammverbindung **8** untermauert. Der Wert für den inneren Ringwinkel am Phosphoratom ist klein und der des gegenüberliegenden Winkels groß, was zu einem kurzen Abstand zwischen dem P- und dem diagonal gegenüberliegenden Y-Atom führt. Da in all diesen Derivaten die P-X- und die P-Z-Bindungen lang sind, zeigen diese Ergebnisse als Ganzes, daß die λ^5 -Phosphate **5–8** eine rhombische zwitterionische Struktur des Typs **H** aufweisen.




Interessanterweise können die entsprechenden sechsgliedrigen Sechs- π -Elektronen-Heterocyclen entweder nahezu planar sein, wie einige λ^5 -Di- und Triphosphinine,^[55] oder sie haben eine Boot-Konformation, wie das von Karsch et al. beschriebene $1\lambda^5,3\lambda^5,5\lambda^5,2\lambda^3$ -Tetraphosphinin **34** (Winkel zwischen den Ebenen 127°).^[50a] λ^5 -Diaza- und -Triazaphosphinine wie **24**, **25**, bzw. **22** haben eine zwitterionische Struktur des Typs **H'**.^[37b, 39, 51] All diese Heterocyclen sind eindeutig nicht aromatisch.

Ab-initio-SCF-Rechnungen wurden für die benzanellierten Derivate **5** und **35–40** durchgeführt.^[32] Neben den geometrischen Parametern liefert die Anisotropie der magnetischen

[*] Anmerkung der Redaktion: Weicht die Bindigkeit von Ringatomen von ihrer Standard-Bindungszahl ab, so wird nach den IUPAC-Regeln die tatsächliche Bindungszahl in arabischen Ziffern als Exponent am griechischen Buchstaben Lambda, der unmittelbar dem entsprechenden Lokanten folgt, ausgedrückt. Abweichend von dieser Empfehlung wird hier zur Verdeutlichung der strukturellen Zusammenhänge der griechische Buchstabe Sigma entsprechend verwendet. Der Exponent gibt hier jedoch die Zahl der von Ring-Phosphoratom ausgehenden σ -Bindungen an.

Suszeptibilität, $\Delta\chi$ (Tabelle 2), einen Hinweis auf den Grad des aromatischen oder antiaromatischen Charakters.^[56] So ist der berechnete $\Delta\chi$ -Wert von Benzol stark negativ ($-63.4 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$), während antiaromatische π -Systeme weniger negative Anisotropien aufweisen; der $\Delta\chi$ -Wert von Cyclobutadien ist sogar positiv. Durch Anellierung eines gesättigten Vierrings an einen Benzolring (**37** und **40**) wird der $\Delta\chi$ -Wert um etwa 15 % verringert, was auf eine recht geringe Störung der elektronischen Eigenschaften der aromatischen Einheit hinweist. Die kleinen negativen $\Delta\chi$ -Werte von **35**, **38** und **39**

Tabelle 2. Berechnete Anisotropien der magnetischen Suszeptibilität, $\Delta\chi$ [$10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$].^[32]

							
	35	36	37	38	39	50	5
A	CH	CH ₂	CH ₂	P	PH ⁺	PH ₂ ⁺	PH ₂
B	CH	CH ⁻	CH ₂	CH	CH	CH ₂	CH
$\Delta\chi^{[a]}$	-11	-26	-55	-8	-2	-54	-29

[a] $\Delta\chi = \chi_{\text{op}} - \chi_{\text{ip}}$, wobei χ_{ip} der Mittelwert der Differenz der In-plane-Komponente der Suszeptibilität ist (op = out-of-plane; ip = in-plane).

weisen darauf hin, daß es sich hierbei um antiaromatische π -Systeme handelt. **38** und **39** lassen sich von Benzocyclobutadien **35** durch formalen Ersatz einer CH-Einheit durch eine P- bzw. eine PH⁺-Gruppe ableiten, die beide über (p,p)- π -Wechselwirkungen am π -Elektronensystem beteiligt sein können. Allerdings bestätigen die sehr ähnlichen $\Delta\chi$ -Werte des cyclischen Kohlenwasserstoffanions **36** und des Benzo- λ^5 -phosphets **5**, daß in viergliedrigen Vier- π -Elektronen-Heterocyclen mit einem Heteroatom, das keine geeigneten p-Orbitale aufweist, eine unterbrochene cyclische π -Delokalisierung vorliegt.

In Tabelle 3 sind die wichtigsten NMR-Daten der Verbindungen **2–9** zusammengefaßt. Es gibt einige auffallende Merkmale: Die chemischen Verschiebungen der λ^5 -P-Atome in den ³¹P-NMR-Spektren aller Heterocyclen mit Dialkylaminogruppen sind gleich, diese Atome sind stark entschirmt im Vergleich zu denen in analogen sechsgliedrigen Ringen und in linearen Verbindungen. Der Ylid-Charakter der P-X- oder der P-Z-Bindungen wird durch die Hochfeldverschie-

bung des entsprechenden Kerns angezeigt, der jedoch in **5–7** weniger abgeschirmt ist als in **3**, **4** und **9**. Dies stützt die Darstellungen **F**, **G** und **H** für **2–4**, **9** bzw. **5–8**. Die starke Tieffeldverschiebung des Signals des Kohlenstoffatoms (Y) in **5–8** ist typisch für kleine ungesättigte Ringe, einschließlich der antiaromatischen Cyclobutadiene und Azete.

Das HOMO der viergliedrigen Ringe **2–9** ist am X- oder Z-Atom lokalisiert. So ist das HOMO von **8** eine Mischung aus dem nichtbindenden Orbital des freien Elektronenpaars der endocyclischen Stickstoffatome und der nichtbindenden allylischen π -Orbitale des Ringsystems; die HOMO-Energie wurde zu -8.7 eV berechnet.^[51] Nicht überraschend ist, daß sich das LUMO am Kohlenstoffatom in β -Position zum λ^5 -Phosphoratom befindet. Diese theoretischen Ergebnisse können als guter Ausgangspunkt zur Erklärung der beobachteten Reaktivitäten von **2–9** dienen.











4. Reaktivität

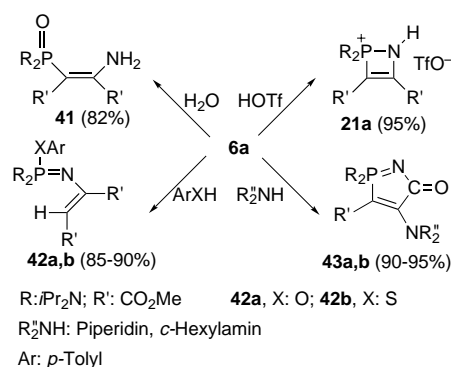
Die λ^5 -Phosphacyclobutadiene **2–9** sind sehr reaktiv. Eine umfassende Übersicht würde den Rahmen dieses Beitrags sprengen, weshalb hier nur einige repräsentative Reaktionen vorgestellt werden, anhand derer sowohl die Vielseitigkeit dieser Heterocyclen als auch ihre Verwendbarkeit als Ausgangsverbindungen in unterschiedlichsten Gebieten hervorgehoben werden sollen.

4.1. Addition protischer Reagentien

Alle λ^5 -Phosphacyclobutadiene, die in diesem Beitrag berücksichtigt werden, sind feuchtigkeitsempfindlich. Beispielsweise entsteht in einer Dichlormethanolösung von **6a** bei kurzzeitigem Kontakt mit Luft (wenige Minuten) die Phosphorylverbindung **41** (82 % Ausbeute; Schema 12).^[37b] Der erste Schritt ist mit Gewißheit die Protonierung am Stickstoffatom. Die Ringöffnung wird durch die Bildung einer starken P=O-Bindung induziert, wobei die intermediär auftretende Phosphoniumgruppe in eine Phosphorylgruppe umgewandelt wird. Mit Trifluormethansulfonsäure wurde das cyclische Phosphoniumsalz **21a** in 95 % Ausbeute erhalten.^[32] Das Verhalten von **6a** gegenüber protischen Nucleophilen scheint erheblich vom Nucleophil abzuhängen. Während mit Wasser

Tabelle 3. Ausgewählte NMR-Daten (Kopplungskonstanten in Hz).

										
	2a	3a	4b	5b	6a	6b	7a	8a	9a	9'a
$\delta(^{31}\text{P})$	+40.0	+102.4	+48.9	+73.0	+52.5	+52.3	+49.2	+54.2	+20.2	-0.5
$\delta(\text{X})$		+62.6	8.2	41.3			+58.4		-86.3	
$J(\text{PX})$		372	97.3	77.6			201.2		261.0	
$\delta(\text{Y})$	+40.0	+102.4	+48.9	170.1	182.4	192.4	224.3	194.7	+20.2	-0.5
$J(\text{PY})$				3.8	28.0	46.7	9.9	48.4		
$\delta(\text{Z})$		+62.6	8.2	106.0	91.9	84.9	105.7			
$J(\text{PZ})$		372	97.3	76.9	81.6	42.9	36.8			

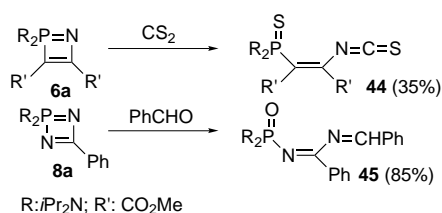


Schema 12. Reaktivität des 1,2,3-Azaphosphits **6a** gegenüber protischen Reagentien. Tf = F_3CSO_2 .

die P-N-Bindung gespalten wird, führt die Zugabe von *p*-Kresol oder *p*-Thiokresol zur Spaltung der P-C-Bindung^[57] unter Bildung von **42a** bzw. **42b** (85–90 % Ausbeute), und mit primären oder sekundären Aminen findet eine Ringweiterung statt, die zu den fünfgliedrigen Heterocyclen **43a, b** in ausgezeichneten Ausbeuten führt.^[57] Hervorzuheben ist, daß Derivate des Typs **42** Ausgangsverbindungen für die Synthese elektronenarmer 2-Azadiene sind^[58] und daß fünfgliedrige cyclische Phosphazene **43** auf anderen Wegen nicht leicht zugänglich sind.

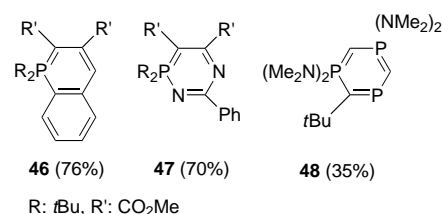
4.2. Addition ungesättigter Verbindungen

Die Wittig-Reaktion ist eine der bekanntesten und nützlichsten Reaktionen in der Chemie. Es ist nicht überraschend, daß klassische Aza-Wittig-Reaktionen beobachtet werden, wenn das Azaphosphit **6a** oder das Diazaphosphit **8a** mit Schwefelkohlenstoff und Benzaldehyd umgesetzt werden und so zu den Thiophosphoryl- und Phosphoryl-Derivaten **44**^[37b] bzw. **45**^[51] als einzige Isomere in 35 bzw. 85 % Ausbeute führen (Schema 13).



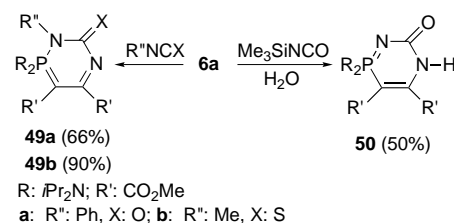
Schema 13. Zwei Beispiele für klassische Aza-Wittig-Reaktionen.

Von elektronenarmen Alkinen ist bekannt, daß sie in Ylid-P-C- und -P-N-Bindungen inserieren.^[40] So schiebt sich Dimethylacetylenedicarboxylat bei Raumtemperatur glatt in die P-X-Bindungen von **5a** und **8a** ein, was zum erwarteten Benzophosphinin **46**^[32] bzw. zum Diazaphosphinin **47**^[51] in 76 bzw. 70 % Ausbeute führt (Schema 14). Erwähnenswert ist ebenso die Reaktion des Diphosphits **4b** mit *tert*-Butylphosphaethin, die zum ersten Triphosphabenzol, **48**, in 35 % Ausbeute führte.^[59]



Schema 14. Einige sechsgliedrige Sechs- π -Elektronen-Heterocyclen, die über die Addition von Alkinen oder Phosphaalkinen an viergliedrige Vier- π -Elektronen-Phosphorheterocyclen zugänglich sind.

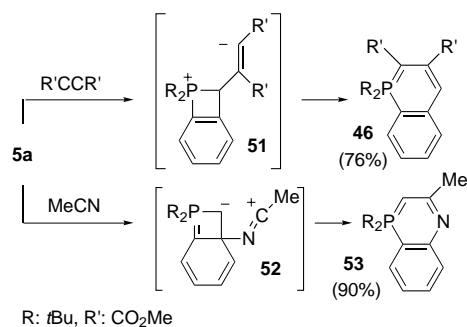
Demgegenüber reagieren **6a** und verwandte Verbindungen häufig als nichtklassische Wittig-Reagentien. So geben die in Aza-Wittig-Reaktionen sehr häufig eingesetzten Isocyanate und Isothiocyanate unsymmetrische Carbodiimide und die entsprechenden Phosphoryl- bzw. Thiophosphoryl-Derivate.^[40] Phenylisocyanat und Methylisothiocyanat reagieren mit **6a** hingegen zu den Ringinsertionsprodukten **49a** und **49b** in 66 bzw. 90 % Ausbeute (Schema 15).^[37b] Dieses Um-



Schema 15. Reaktivität des 1,2,3-Azaphosphits **6a** gegenüber Cumulen.

setzungen erinnern stark an die Dimroth-Umlagerung.^[40b, 60] Verbindung **6a** reagiert auch mit Trimethylsilylisocyanat, wobei nach der Hydrolyse der Heterocyclen **50** in 50 % Ausbeute erhalten wird,^[37b] der formal aus der Insertion des Cumulens in die N-C-Bindung resultiert (Schema 15); üblicher jedoch ist die Insertion in die P-N-Bindung von **6a** mit anschließender 1,3-Silyl- oder -Wasserstoff-Wanderung. Bemerkenswerterweise liegt **50** im Festkörper als wasserstoffverbrücktes Dimer vor und weist eine Struktur auf, die der von Cytosin stark ähnelt. Die $\text{C}(\text{NH}_2)$ -Einheit ist dabei durch eine $\text{P}(\text{NiPr}_2)_2$ -Gruppe ersetzt worden; **50** kann dementsprechend als ein „markiertes“ Cytosin betrachtet werden.

Das einzige eindeutige Beispiel für die Erweiterung eines Vierrings zu einem Sechsring, bei der die X-Y- und nicht die P-X- oder die P-Z-Bindung beteiligt ist, ist die Reaktion des λ^5 -Phosphits **5a** mit Acetonitril zum 1,4 λ^5 -Azaphosphinin **53** (Schema 16).^[32] Dieser auffällige Unterschied im Verhalten von **5a** gegenüber Dimethylacetylenedicarboxylat (Insertion in die P-C-Bindung unter Bildung von **46**) und Acetonitril kann damit erklärt werden, daß das HOMO von **5a** am α - und das LUMO am β -Kohlenstoffatom bezüglich des Phosphoratoms lokalisiert ist. Deshalb reagiert das elektronenarme Alkin mit **5a** zum Intermediat **51**, während das Stickstoffende des Nitrils sich an das β -Kohlenstoffatom addiert und so zunächst **52** entsteht (Schema 16).



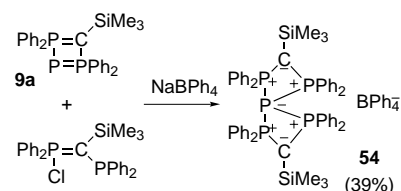
Schema 16. Vielseitiges Verhalten des Naphto- λ^5 -phosphits **5a** gegenüber Reagentien mit Dreifachbindungen.

Anders als die anderen viergliedrigen Heterocyklen, die in diesem Beitrag diskutiert werden, gehen die $1\lambda^5,2\lambda^3$ -Diphosphate **3a**, **7a** und **9a** keinerlei Insertionsreaktionen ein.

4.3. Reaktionen unter Erhaltung des Vierrings

Dieser Reaktionstyp ist überraschenderweise sehr häufig anzutreffen, doch die bemerkenswertesten Ergebnisse wurden mit dem $1\lambda^5,2\lambda^3,3\lambda^5$ -Triphosphet **9a**^[50b] und dem $1\lambda^5,2\lambda^3$ -Diphosphet **7a** erhalten.^[61]

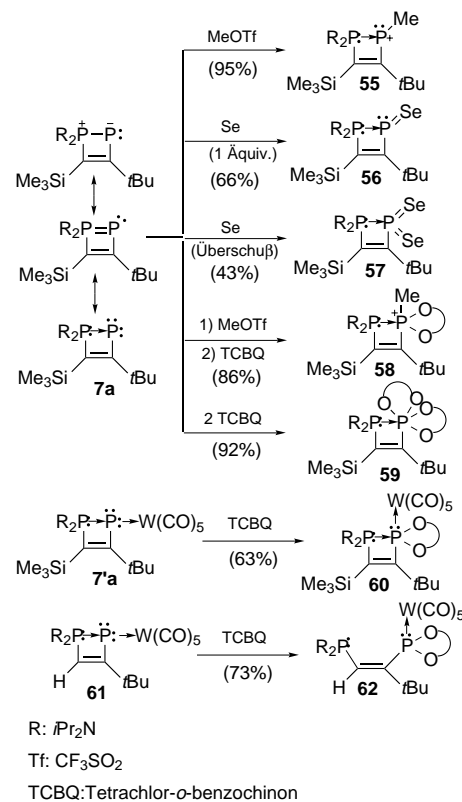
Die Reaktion von **9a** mit $[\text{Ph}_2\text{PC}(\text{PPh}_2)(\text{SiMe}_3)]^+\text{BPh}_4^-$ führt zum spirocyclischen Zehn-Elektronen-Kation von **54** (Schema 17), das ein einzigartiges pseudo-trigonal-bipyramidales PP_4 -Gerüst aufweist.^[50b] Es kann auch als ein tetraphosphoniosubstituiertes Phosphoranid^[62] mit partieller interner Ladungskompensation durch zwei carbanionische Gruppen beschrieben werden.



Schema 17. Synthese eines spirocyclischen Zehn-Elektronen-Kations mit pseudo-trigonal-bipyramidalem PP_4 -Gerüst.

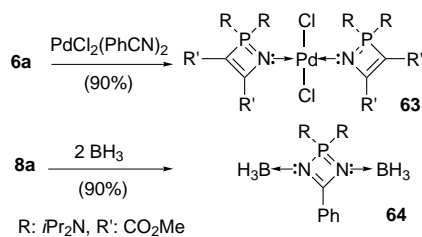
Methyltrifluormethansulfonat, eine stöchiometrische Menge oder zwei Äquivalente elementaren Selen sowie zwei Äquivalente Tetrachlor-*o*-benzochinon reagieren glatt mit **7a** an dessen zweifach koordinierten Phosphoratom unter Bildung der Heterocyklen **55**, **56**, **57** bzw. **59** (Schema 18), die als Phosphenium-, Selenoxophosphan-, Diselenoxophosphan- bzw. Phosphoran-Phosphan-Addukte betrachtet werden können.^[61] Die viergliedrige Ringstruktur bleibt auch bei der Umsetzung von Tetrachlor-*o*-benzochinon mit **55** erhalten; das resultierende Derivat **58** ist ein Beispiel für ein Phosphenium-Phosphan-Addukt. Mit anderen Worten, das σ^2 -Phosphoratom des $1\lambda^5,2\lambda^3$ -Diphosphets **7a** (eines Phosphanyliden-Phosphan-Addukts) kann seine Koordinationszahl bis zu sechs erweitern, ohne daß der Vierring zerstört wird! Die Neigung der Derivate von **7a** und **55**–**57**, die viergliedrige

Ringstruktur zu erhalten, kann mit der Anwesenheit eines elektrophilen, niedrig koordinierten Phosphorzentrums erklärt werden. Erst kürzlich konnte eine Erklärung dafür gegeben werden, daß die Strukturen der Derivate **58** und **59**, die ein hochkoordiniertes Phosphoratom enthalten, cyclisch sind.^[63] Die sterisch anspruchsvollen Substituenten an den beiden Kohlenstoffatomen des Rings führen zu einem kleinen C-C-P-Winkel, wie anhand der unterschiedlichen Reaktionsweisen der Diphosphate **7a** und **61** deutlich wird, die mit Tetrachlor-*o*-benzochinon den Heterocyclen **60** bzw. das lineare Addukt **62** geben (Schema 18).



Schema 18. Zur Beständigkeit der P-P-Bindung von $1\sigma^4,2\sigma^2$ -Diphospheten.

Im Unterschied zu ihren organischen Analoga, besonders den Azeten,^[42c, 64] die η^4 -Komplexe geben, fungieren **2**–**8** in Übergangsmetallkomplexen gewöhnlich^[65] als η^1 -Liganden.^[44, 66] So reagiert das Azaphosphet **6a** bei Raumtemperatur mit einem halben Äquivalent $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$ zum Bis(η^1 -azaphosphet)palladium(II)-Komplex **63** in 90% Ausbeute (Schema 19). Interessanterweise führt die Umsetzung des Diazaphosphets **8a** mit zwei Äquivalenten einer neutralen Lewis-Säure wie BH_3 zum Bis-Addukt **64** in 90% Ausbeute.^[51] In beiden Fällen sind die geometrischen Parameter und die NMR-Daten des freien und des koordinierten Heterocyclen sehr ähnlich, was nahelegt, daß die Vier- π -Elektronensysteme nicht durch die Bildung der Komplexe gestört werden. Angesichts der Ergebnisse beider Reaktionen in Schema 19 sollte man annehmen, daß mit **8a** anorganisch-metallorganische Polymere hergestellt werden können.



Schema 19. λ^5 -Aza- und -Diazaphosphate als η^1 -Liganden.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Die hier zusammengefaßten Ergebnisse erklären die Bindungssituation in viergliedrigen Vier- π -Elektronen-Heterocyclen mit einem Phosphoratom, das kein geeignetes p-Orbital für das π -System aufweist. Sind zwei Phosphoratom in den Positionen 1 und 3 vorhanden, folgt das Vier- π -Elektronensystem im wesentlichen dem Insel-Model. Mit nur einem Phosphoratom hingegen ist die negative Ladung über ein allylartiges Fragment delokalisiert, und die positive Ladung befindet sich am Phosphorzentrum. In allen Fällen liegt eine unterbrochene cyclische π -Delokalisierung vor, und aus diesem Grund sind diese Verbindungen nicht antiaromatisch. Aus dem gleichen Grund sind sechsgliedrige Sechs- π -Elektronen-Heterocyclen mit einem λ^5 -Phosphoratom nicht aromatisch.

Einige dieser viergliedrigen Vier- π -Elektronen-Heterocyclen können im Gramm-Maßstab hergestellt werden und sind somit nicht länger Laborkuriositäten. Sie sind wertvolle Ausgangsverbindungen für hochfunktionalisierte neutrale oder kationische Heterocyclen und Polycyclen, in denen ungewöhnliche Bindungssituationen vorliegen; sie sind darüber hinaus interessante Liganden für Übergangsmetalle.

Die meisten der bislang synthetisierten „ λ^5 -Phosphacyclobutadien-Derivate“ tragen sperrige Substituenten am Phosphoratom mit Ausnahme der Verbindungen **9a** und **9'a**, die hier Phenylsubstituenten aufweisen. Zwar schlugen alle Versuche,^[67] stabile Cyclodiphosphazene **2** mit anderen Substituenten herzustellen, bisher fehl, doch wird man sich auch weiterhin mit der Herstellung von Phosphacyclobutadienen mit kleinen Substituenten beschäftigen, da diese Verbindungen als Ausgangsmaterial für Polymere von großem Interesse sind. Darüber hinaus ist zu bedenken, daß Phosphor-Polymere (wie die Polyphosphazene) zahlreiche ungewöhnliche und für industrielle Anwendungen wichtige Eigenschaften haben.

Wir haben gezeigt, daß ein λ^5 -Phosphoratom ausreicht, um ein viergliedriges Vier- π -Elektronen-Ringsystem zu stabilisieren. Offensichtlich sollten auch mit anderen Heteroatomen, die ebenfalls nicht über geeignet angeordnete p-Orbitale verfügen, analoge Heterocyclen erhalten werden können.

In diesem Beitrag haben wir versucht, dem Konzept der Antiaromatizität einen Streich zu spielen, allerdings vor dem etwas ernsteren Hintergrund, daß die Suche nach der physikalischen Realität, in der dieses Konzept möglicherweise verwurzelt ist, wichtig für weitere Studien ist. Ebenso wie die Naturstoffsynthese mag auch die Synthese von Nicht-

Naturstoffen wie den hier beschriebenen dem Nichtspezialisten nur als ein intellektuelles Spiel erscheinen. Neue Eigenschaften können aber nur dann entdeckt werden, wenn neue Familien von Verbindungen hergestellt werden, und die Geschichte hat gezeigt, daß es schwierig ist, die Auswirkungen und die Entwicklungen neuer Materialien oder neuer Reaktionen vorherzusagen; warten wir gespannt ab, wie die Zukunft dieser Heterocyclen aussehen wird.

Ich möchte all meinen Mitarbeitern für ihr Engagement, ihre Diskussionsbeiträge und die harte Arbeit sowie dem CNRS für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit danken.

Eingegangen am 7. Januar 1997 [A201]

Übersetzt von Dr. Heinz Gornitzka, Toulouse (Frankreich)

- [1] a) V. L. Minkin, M. N. Glukhovtsev, B. Y. Simkin, *Aromaticity and Antiaromaticity*, Wiley, New York, **1994**; b) F. Toda, P. Garrat, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 1685; c) G. Maier, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 317; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 309; d) P. Garrat, *Aromaticity*, Wiley, New York, **1986**; e) T. Bally, S. Masamune, *Tetrahedron* **1980**, 36, 343; f) M. R. Cava, M. J. Mitchell, *Cyclobutadiene and Related Compounds*, Academic Press, New York **1967**.
- [2] M. Faraday, *Phil. Trans. Roy. Soc.* **1825**, 440.
- [3] a) G. F. Emerson, L. Watts, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 131; b) L. Watts, J. D. Fitzpatrick, R. Pettit, *ibid.* **1965**, 87, 3253.
- [4] R. Gompper, G. Seybold, *Angew. Chem.* **1968**, 80, 804; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, 7, 824.
- [5] a) O. L. Chapman, C. L. McIntosh, J. Pacansky, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 614; b) O. L. Chapman, D. De La Cruz, R. Roth, J. Pacansky, *ibid.* **1973**, 95, 1337; c) A. Krantz, C. Y. Lin, M. D. Newton, *ibid.* **1973**, 95, 2744; d) S. Masamune, M. Suda, H. Ona, L. M. Leichter, *J. Chem. Soc. Commun.* **1972**, 1268; e) D. J. Cram, *Nature* **1992**, 356, 1992; f) D. J. Cram, M. E. Tanner, R. Thomas, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1048; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1024.
- [6] a) A. Kekulé, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1865**, 3, 98; b) *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1866**, 137, 129; c) *ibid.* **1872**, 162, 77.
- [7] R. Willstätter, E. Waser, *Ber.* **1911**, 44, 3423.
- [8] E. Hückel, *Z. Phys.* **1931**, 70, 204.
- [9] M. J. S. Dewar, K. M., Merz, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 6175.
- [10] W. W. Schoeller, T. Busch, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 635; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 617.
- [11] a) B. Solouki, P. Rosmus, H. Bock, G. Maier, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 56; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, 19, 51; b) G. Maier, G. Mihn, P. Reisenauer, *ibid.* **1980**, 92, 58 bzw. **1980**, 19, 52.
- [12] G. Märkl, D. Rudnick, R. Schulz, A. Schweig, *Angew. Chem.* **1982**, 94, 222; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, 21, 221.
- [13] a) D. H. R. Barton, M. B. Hall, Z. Lin, S. I. Parekh, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 955; b) M. J. S. Dewar, E. A. C. Lucken, M. A. Whitehead, *J. Chem. Soc.* **1960**, 2423.
- [14] J. Liebig, *Ann. Chem.* **1834**, 11, 139.
- [15] a) A. Baceiredo, G. Bertrand, J.-P. Majoral, G. Sicard, J. Jaud, J. Galy, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 6088; b) A. Baceiredo, G. Bertrand, J.-P. Majoral, F. El Anba, G. Manuel, *ibid.* **1985**, 107, 3945.
- [16] L. Weber, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2779; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 2618.
- [17] a) R. Streubel, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 478; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 436; b) J. F. Nixon, *Endeavour* **1991**, 15, 49; c) M. Regitz, *Chem. Rev.* **1990**, 90, 191; d) M. Regitz, P. Binger, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1541; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1484; siehe auch: M. D. Francis, D. E. Hibbs, M. B. Hursthouse, C. Jones, K. M. A. Malik, *Chem. Commun.* **1996**, 631.
- [18] J. R. Gee, W. A. Howard, G. L. McPherson, M. J. Fink, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 5461.
- [19] a) E. Benseler, A. Haas, *Chem. Ztg.* **1971**, 95, 757; b) T. Chivers, *Main Group Chem. News* **1993**, 1, 6.
- [20] a) S. Schulz, L. Häming, R. Herbst-Irmer, H. W. Roesky, G. M. Sheldrick, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1052; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*

- 1994, 33, 969; b) P. Paetzold, A. Richter, T. Thijsen, S. Wurttemberg, *Chem. Ber.* **1979**, 112, 3811; c) P. Paetzold, C. von Plotho, G. Schmid, R. Boese, B. Schrader, D. Bougeard, U. Pfeiffer, R. Gleiter, W. Schäfer, *ibid.* **1984**, 117, 1089; d) H. Nöth, M. Schwartz, S. Weber, *ibid.* **1985**, 118, 4716.
- [21] G. Trinquier, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 6969.
- [22] G. Sicard, A. Baceiredo, G. Bertrand, J.-P. Majoral, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 450; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 459.
- [23] M. Granier, A. Baceiredo, Y. Dartiguenave, M. Dartiguenave, M. J. Menu, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 6277.
- [24] a) K. L. Paciorek, R. Kratzer, *Inorg. Chem.* **1964**, 3, 594; b) G. Tesi, C. P. Haber, C. M. Douglas, *Proc. Chem. Soc. (London)* **1960**, 219.
- [25] G. Bertrand, C. Wenstrup, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 549; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 527.
- [26] a) M. P. Arthur, H. Goodwin, A. Baceiredo, K. B. Dillon, G. Bertrand, *Organometallics* **1991**, 10, 3205; b) F. Castan, A. Baceiredo, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1253; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1250; c) F. Castan, A. Baceiredo, D. Bigg, G. Bertrand, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 1801.
- [27] W. Frank, V. Petry, E. Gerwalin, G. J. Reiss, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1616; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1512.
- [28] R. Appel, F. Knoll, H. D. Wihler, *Angew. Chem.* **1977**, 89, 415; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, 16, 402.
- [29] a) J. Svava, E. Fluck, H. Z. Riffel, *Naturforsch. B* **1985**, 40, 1258; b) B. Neumüller, E. Fluck, *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.* **1986**, 29, 23.
- [30] H. Keller, G. Maas, M. Regitz, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 1903.
- [31] a) A. Igau, H. Grützmacher, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 6463; b) A. Igau, A. Baceiredo, G. Trinquier, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 617; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 621; c) G. Gillette, A. Igau, A. Baceiredo, G. Bertrand, *ibid.* **1990**, 102, 1486 bzw. **1990**, 29, 1429; d) G. Alcaraz, R. Reed, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1354; e) M. Soleilhavoup, A. Baceiredo, O. Treutler, R. Ahlrichs, M. Nieger, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10959; f) M. Soleilhavoup, A. Baceiredo, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1245; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1167; g) P. Dyer, A. Baceiredo, G. Bertrand, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 46.
- [32] U. Heim, H. Pritzkow, U. Fleischer, H. Grützmacher, M. Sanchez, R. Réau, G. Bertrand, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 68.
- [33] a) A. Igau, A. Baceiredo, H. Grützmacher, H. Pritzkow, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 6853; b) H. Grützmacher, H. Pritzkow, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 721; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 709; c) U. Heim, H. Pritzkow, H. Schönberg, H. Grützmacher, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 673.
- [34] O. I. Kolodyazhnyi, *Russ. Chem. Rev.* **1991**, 60, 391.
- [35] W. Adam, O. De Lucchi, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 815; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, 19, 762.
- [36] a) B. M. Adger, M. Keating, C. W. Rees, R. C. Storr, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, 19; b) B. M. Adger, C. W. Rees, R. C. Storr, *J. Chem. Soc. Perkin. Trans. 1* **1975**, 45; c) G. Seybold, U. Jersak, R. Gompper, *Angew. Chem.* **1973**, 85, 918; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, 10, 847.
- [37] a) J. Tejeda, R. Réau, F. Dahan, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 7880; b) K. Bieger, J. Tejeda, R. Réau, F. Dahan, G. Bertrand, *ibid.* **1994**, 116, 8087.
- [38] a) M. Granier, A. Baceiredo, M. Nieger, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1185; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 1123; b) F. Castan, M. Granier, T. Straw, A. Baceiredo, K. B. Dillon, G. Bertrand, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 1739.
- [39] T. Facklam, O. Wagner, H. Heydt, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 316; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 314.
- [40] a) A. W. Johnson, *Ylides and Imines of Phosphorus*, Wiley, New York, **1993**; b) Y. G. Gololobov, L. F. Kasukhin, *Tetrahedron* **1992**, 48, 1354.
- [41] H. Bock, M. Schnöller, *Angew. Chem.* **1968**, 80, 667; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, 87, 636.
- [42] a) G. Maier, R. Wolf, H. O. Kalinowski, *Chem. Ber.* **1994**, 127, 201; b) G. Maier, D. Born, I. Bauer, R. Wolf, R. Boese, D. Cremer, *ibid.* **1994**, 127, 173; c) M. Lederman, M. Regitz, K. Angermund, P. Binger, C. Krüger, R. Mynott, R. Gleiter, I. Hyla-Kryspin, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1616; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1559; d) S. Masamune, N. Nakamura, M. Suda, H. Ona, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 8481; e) P. Eisenbarth, M. Regitz, *Chem. Ber.* **1982**, 115, 3796.
- [43] G. Alcaraz, U. Wecker, A. Baceiredo, F. Dahan, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1358; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1246.
- [44] R. Armbrust, M. Sanchez, R. Réau, U. Bergsträsser, M. Regitz, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 10785.
- [45] O. Wagner, G. Maas, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 1328; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 1257.
- [46] a) G. Alcaraz, A. Baceiredo, M. Nieger, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 2159; b) G. Alcaraz, V. Piquet, A. Baceiredo, F. Dahan, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *ibid.* **1996**, 118, 1060.
- [47] X. Creary, *Acc. Chem. Res.* **1992**, 25, 31.
- [48] a) K. E. Brainbridge, W. P. Dailey, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 4901; b) W. P. Dailey, *ibid.* **1987**, 28, 5801.
- [49] a) D. G. Gilheany, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 1339; b) A. E. Reed, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 1434.
- [50] a) H. H. Karsch, E. Witt, A. Schneider, E. Herdtweck, M. Heckel, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 628; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 557; b) H. H. Karsch, E. Witt, F. E. Hahn, *ibid.* **1996**, 108, 2380 bzw. **1996**, 35, 2242. Siehe auch: A. Schmidpeter, F. Steinmüller, W. S. Sheldrick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, 579, 158.
- [51] G. Alcaraz, A. Baceiredo, M. Nieger, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 2458.
- [52] a) A. H. Cowley, *Chem. Rev.* **1965**, 65, 617; b) L. Lamandé, K. B. Dillon, R. Wolf, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1995**, 103, 1.
- [53] a) R. Ahlrichs, H. Schiffer, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 6494; b) G. Trinquier, *ibid.* **1986**, 108, 568.
- [54] A. H. Cowley, M. C. Cushner, J. S. Szobota, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 7784.
- [55] a) E. Fluck, W. Plass, G. Heckmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, 588, 181; b) E. Fluck, G. Heckmann, W. Plass, M. Spahn, H. Borrmann, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1990**, 1223.
- [56] a) P. von R. Schleyer, P. K. Freeman, H. Jiao, B. Goldfuss, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 332; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 337; b) C. von Wüllen, W. Kutzelnigg, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, 205, 563; c) W. Kutzelnigg, U. Fleischer, M. Schindler, *NMR Basic Princ. Prog.* **1990**, 23, 165.
- [57] G. Bouhadir, K. Bieger, P. Livotto, R. Réau, H. Gornitzka, F. Dahan, G. Bertrand, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 529, 79.
- [58] F. Palacios, I. P. de Heredia, G. Rubiales, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 2384.
- [59] E. Fluck, G. Becker, B. Neumüller, R. Knebl, G. Heckmann, H. Riffel, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 1018; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 1002.
- [60] P. Molina, A. Arques, M. V. Vinader, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 4654.
- [61] M. Sanchez, R. Réau, F. Dahan, M. Regitz, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2386; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 2228.
- [62] K. B. Dillon, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 1441.
- [63] M. Sanchez, R. Réau, H. Gornitzka, F. Dahan, M. Regitz, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 9720.
- [64] O. J. Curnow, W. H. Hirpo, W. M. Mutler, M. D. Curtis, *Organometallics* **1993**, 12, 4479.
- [65] In seltenen Fällen finden Ringöffnungsreaktionen statt: F. Rosche, G. Heckmann, E. Fluck, F. Weller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 974.
- [66] K. Bieger, G. Bouhadir, R. Réau, F. Dahan, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 1038.
- [67] a) J. Barendt, E. G. Bent, R. C. Haltivanger, A. D. Norman, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 2334; b) R. Rolland, E. Ocando, P. Potin, J.-P. Majoral, G. Bertrand, *ibid.* **1991**, 30, 4095; c) J. Böske, E. Niecke, E. Ocando, J.-P. Majoral, G. Bertrand, *ibid.* **1986**, 25, 2695.