

This article was downloaded by:

On: 30 January 2011

Access details: Access Details: Free Access

Publisher Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

Cycloaddition an verbindungen mit $\lambda^3\sigma^2$ -phosphor- und $\lambda^3\sigma^2$ -arsen-mehrfachbindungen

B. A. Arbuzov^{ab}; E. N. Dianova^{ab}

^a A. E. Arbuzov Institut für Organische und Physikalische Chemie der Kazaner Filiale der Akademie der Wissenschaften der UdSSR Kazan, ^b Chemisches A. M. Butlerov Institut der Universität zu Kazan,

To cite this Article Arbuzov, B. A. and Dianova, E. N.(1986) 'Cycloaddition an verbindungen mit $\lambda^3\sigma^2$ -phosphor- und $\lambda^3\sigma^2$ -arsen-mehrfachbindungen', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 26: 2, 203 — 251

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648608083095

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648608083095>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

REVIEW

Cycloaddition an Verbindungen Mit $\lambda^3\sigma^2$ -Phosphor- und $\lambda^3\sigma^2$ -Arsen-Mehrfachbindungen

B. A. ARBUZOV und E. N. DIANOVA

*A. E. Arbuzov Institut für Organische und Physikalische Chemie der Kazaner
Filiale der Akademie der Wissenschaften der UdSSR Kazan, Arbuzovstr., 8,
420083*

*Chemisches A. M. Butlerov Institut der Universität zu Kazan, Leninstr., 8,
420008*

(Received November 19, 1984; in final form April 10, 1985)

In the course of the last 20 years the $\lambda^3\sigma^2$ P- and $\lambda^3\sigma^2$ As-Chemistry has progressed rapidly. Compounds, containing λ^3 P- and λ^3 As-(p-p) π -bonds, considered before to be unstable have become the basis of a new and extremely interesting branch of chemistry. Cycloadditions to the P=C and As=C-bonds are developing rapidly at the present time. Many new types of compounds have been obtained and many rearrangements have been discovered, which are presented and discussed in this compilation.

Die Chemie der $\lambda^3\sigma^2$ -Phosphor und $\lambda^3\sigma^2$ -Arsen-Verbindungen befindet sich seit etwa 20 Jahren in stürmischer Entwicklung. Verbindungen dieser Elemente mit p-p- π -Mehrfachbindungen, die früher als unbeständig galten, können isoliert und untersucht werden. Zur Zeit stehen Cycloadditionen an die Mehrfachbindungen im Vordergrund des Interesses. Neue Verbindungstypen wurden erhalten und zahlreiche Umlagerungen und Folgereaktionen beobachtet, deren Besonderheiten in der vorliegenden Übersicht behandelt werden.

INHALTSANGABE

1. Einleitung
2. Cycloadditionen an Phosphinine
3. Cycloadditionen an Fünfringe mit λ^3 P=C-Doppelbindung
 - 3.1 Cycloaddition von Diazoverbindungen
 - 3.2 Cycloaddition von Aziden
 - 3.3 Cycloaddition von Nitrilimin
 - 3.4 Cycloaddition von Nitriloxiden und Nitrilyliden
 - 3.5 Cycloaddition von Isocyanaten
4. Cycloadditionen an die λ^3 P=C-Doppelbindung von acyclischen Verbindungen
 - 4.1 Selbstaddition
 - 4.2 Cycloaddition von Dien
 - 4.3 Cycloaddition von Heterodienen
 - 4.4 Cycloaddition von 1,3-Dipolen
 - 4.5 Intramolekulare Cycloaddition
5. Cycloadditionen an die λ^3 P=P-Doppelbindung
 - 5.1 Schwefelung
 - 5.2 Selbstadditionen, Cycloaddition von Dien, Diazoalkanen und Aziden

6. Cycloadditionen an die $\lambda^3\text{P}=\text{N}$ -Doppelbindung von acyclischen Verbindungen
 - 6.1 Selbstaddition
 - 6.2 Cycloaddition von $\lambda^5\text{P}=\text{N}$ -Verbindungen
 - 6.3 Cycloaddition von Diazoalkanen und Aziden
 - 6.4 Cycloaddition von Schwefeldioxid
 - 6.5 Cycloaddition von Phenylisocyanat
7. Cycloadditionen an Fünfringe mit $\lambda^3\text{P}=\text{N}$ -Doppelbindung
8. Cycloadditionen an die $\lambda^3\text{As}=\text{C}$ -Doppelbindung
 - 8.1 Selbstaddition
 - 8.2 Cycloaddition von Alkenen, Alkinen, Dienen und Chinonen
 - 8.3 Cycloaddition von Nitronen, Diazoalkanen und Nitriloxiden

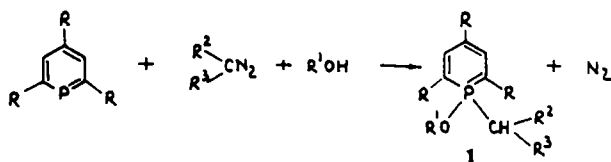
1. EINLEITUNG

Bis vor kurzem wurde angenommen, daß Phosphor, der sich in trivalentem Zustand befindet, keine Mehrfachbindungen eingeben kann.¹⁻⁴ Diese landläufige Annahme hat die Entwicklung der $\lambda^3\sigma^2$ -Phosphorchemie für einige Jahre aufgehalten. Die Gültigkeit dieser Doppelbindungsregel wurde von Gier als erstem in Frage gestellt.⁵ Beim Durchleiten von Phosphor-Wasserstoff durch einen Lichtbogen zwischen Graphitelektroden hat er Phosphaacetylen erhalten – die erste Verbindung mit einem einfach koordinierten Phosphoratom, die sehr reaktionsfreudig ist und nur bei niedrigen Temperaturen beständig ist. In den darauffolgenden Jahren wurden weitere Substitutionsprodukte des Phosphaacetylen synthetisiert.⁶⁻⁸ Fast gleichzeitig erhielt man durch Umsetzung des Cyclopolyphosphine mit Trimethylphosphin Verbindungen mit der $\text{P}=\text{P}$ -Bindung, z.B. $(\text{CH}_3)_3\text{PPCF}_3$.⁹ Diese Verbindung ist aber unbeständig und zerfällt leicht bei Zimmertemperatur. Erste beständige $\lambda^3\sigma^2\text{P}$ -Verbindungen wurden 1964 durch die Synthese von Phosphamethincyaninen mit delokalisierte $\text{P}=\text{C}$ -Bindung durch Dimroth und Hoffmann¹⁰ und 2,4,6-Triphenylphosphabenzol durch Märkl¹¹ zugänglich. Danach gelang Ashe die Synthese unsubstituierter Phospha-, Arsa- und Stibabenzole.^{12,13} Dank der Arbeiten von Bickelhaupt wurde die Existenz von Phospha- und Arsaanthracenen sowie Phosphaphenanthrenen nachgewiesen.¹⁴⁻¹⁷ 1967 synthetisierten Mel'nikov und Mitarbeiter Diazaphosphol-Derivate;¹⁸⁻²⁰ wenig später sind die Diazaarsolderivate bekanntgeworden.²¹ Die ersten acyclischen $\lambda^3\sigma^2\text{P}$ -Verbindungen mit $\text{P}=\text{N}$ -Bindung gewannen Niecke^{22,23} und Scherer²⁴⁻²⁷, mit $\text{P}=\text{C}$ -Bindung Becker.^{28,29} Die Entwicklung dieses Gebietes begann mit der Isolierung neuer Verbindungstypen, wobei der Erforschung ihrer Reaktionsfähigkeit zunächst wesentlich geringere Aufmerksamkeit geschenkt wurde. Einen großen Beitrag zur Entwicklung auf diesem Gebiet leisteten Dimroth, Märkl, Niecke, Scherer, Appel, Mel'nikov, Becker, Bickelhaupt, Schmidpeter, Issleib, Mathey, Barrans, Tzschach, Markovskii und andere.

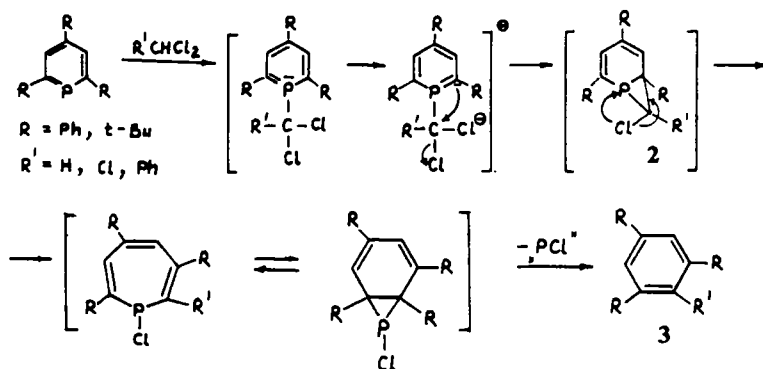
Besonders interessant und noch wenig erforscht ist die Frage nach der Möglichkeit von Cycloadditionen an die $(\lambda^3\text{PC})$ - und $(\lambda^3\text{AsC})$ -Doppelbindungen. Zu dieser Arbeitsrichtung wurde in unserem Laboratorium der Grundstein gelegt. In der vorliegenden Übersicht werden die Resultate eigener Arbeiten sowie die Beobachtungen anderen Forschergruppen dargestellt.

2. CYCLOADDITIONEN AN PHOSPHININE

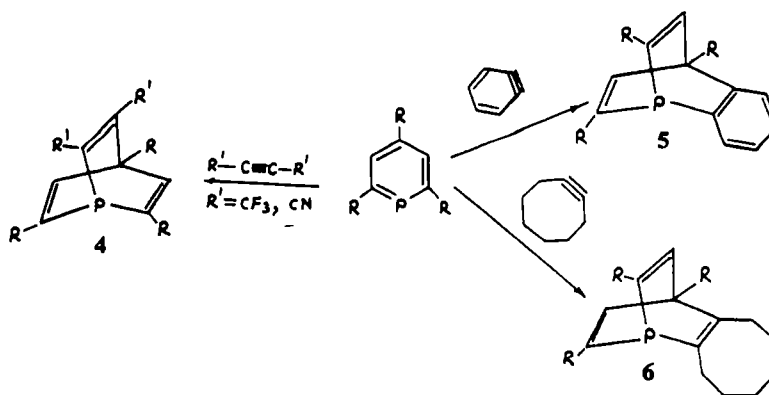
Die bisherigen Untersuchungen zur Chemie der Phosphinine lassen den Schluß zu, daß sie Elektrophile darstellen und daß die Reaktivität dieses Systems hauptsächlich durch das Phosphoratom bestimmt wird.³⁰⁻⁴¹ So wurden bei der Umsetzung von Phosphininen mit Diazoalkanen in Alkoholen 1-Alkyl-1-alkoxyphosphinine **1** erhalten:⁴¹



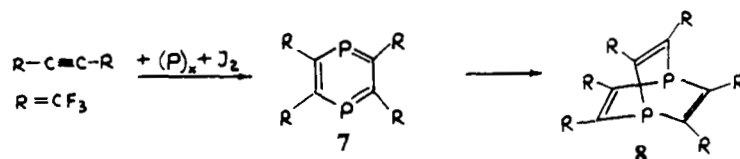
Märkl und Merz haben gezeigt, daß die Reaktionen der Phosphinine mit Halogenocarbonen unter Eliminierung des Phosphors zu Benzolderivaten **3** führen:⁴²



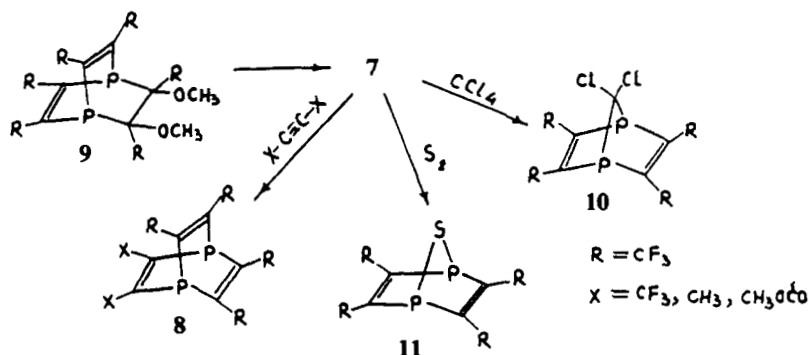
Die Autoren nehmen eine Zwischenverbindung **2** mit instabilem Phosphiranring an, ohne diese beweisen zu können. Phosphinine sind aber zur Diels-Alder-Reaktion mit aktiven Dienophilen unter Bildung von Phosphabarrelenen **4**,⁴³⁻⁴⁶ mit Arinen unter Bildung von Benzophosphabarrelenen **5**⁴⁶ und mit Cyclooctin zum Barrelen **6**⁴⁷ befähigt:



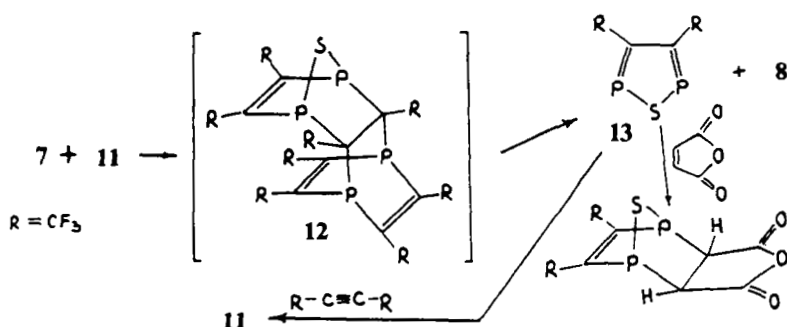
Im Jahre 1961 berichtete Krespan⁴⁸ die Synthese von Diphosphabarrelenen **8** durch die Reaktion von Hexafluorbutin mit rotem Phosphor in Gegenwart von Jod. Die Fähigkeit der Phosphinine, Phosphabarrelene mit Hexafluorbutin zu bilden, ist ein gutes Argument für die Annahme, daß Diphosphabenzol **7** als Intermediärverbindung auftritt:



Als Bestätigung dieser Vorstellung wurde etwas später 1,4-Diphosphabenzol **7** bei der Photolyse von Diphosphabarrelen **9** erhalten:⁴⁹⁻⁵¹



Diphosphabenzol **7** reagiert wie ein Dien in Diels-Alder-Reaktionen mit Hexafluorbutin, Dimethylacetylen und Acetylendicarbonsäuredimethylester.⁵² Mit CCl_4 und Schwefel entstehen die bicyclischen Systeme **10**⁵³ und **11**.⁵⁰ Die Verbindung **11** reagiert leicht wie ein Dienophil mit Diphosphabenzol **7** unter Bildung eines cyclischen Intermediärproduktes **12**, das zu dem neuen $\lambda^3\sigma^2P$ -Derivats **13** führt. Letzteres reagiert wie Dien in Diels-Alder-Reaktionen mit Hexafluor-2-butin und Maleinsäureanhydrid:⁵⁰

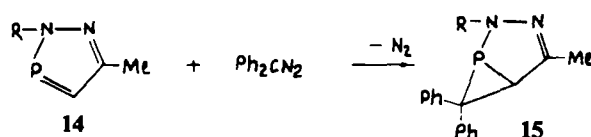


Analog verhalten sich Phosphanaphthaline in der Diels-Alder-Reaktion.^{54,55} Demnach können Phosphinine und Phosphanaphthaline wie Diene reagieren. Umsetzungen, in denen die Verbindungen mit P=C-Doppelbindung wie Dienophile reagieren, waren noch nicht bekannt.

3. CYCLOADDITIONEN AN FÜNFRINGE MIT P=C-DOPPELBINDUNG

3.1 Cycloaddition von Diazoverbindungen

Die Möglichkeit einer Cycloaddition mit Diazoverbindungen wurde von uns das erste Mal im Jahre 1977 aufgezeigt.⁵⁶ Bei der Umsetzung von *N*-substituierten Diazaphospholen **14** mit Diphenyldiazomethan wurden kristalline Verbindungen erhalten, die stabil sind und sich nicht beim Schmelzen und bei höheren Temperaturen verändern. Die bicyclische Struktur der hergestellten Verbindungen ist durch IR, ¹H-Protonen- und ³¹P-NMR-Spektren abgesichert.⁵⁷⁻⁶⁰



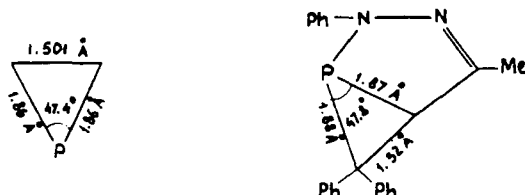
		$\delta^{31}\text{P}$	
14, 15	R	14	15
a	Ph	225	-80
b	CH_3CO	238	-93
c	PhCO	238	-90
d	CH_3	238	-64

Besonders bemerkenswert ist die starke Verschiebung der ³¹P-Signale von den Edukten zu den Produkten, die auf die Veränderung des Bindungszustandes am Phosphoratom hinweisen. Es ist nur eine geringe Anzahl von instabilen Phosphiranverbindungen mit P^{III} bekannt, die Phosphiran selbst und einige Substitutionsprodukte einschließen.⁶¹ Zu Beginn unserer Arbeiten war lediglich eine bicyclische Verbindung **16** bekannt, die sich bei Zimmertemperatur zur Verbindung mit einem Phospholenring **17** isomerisiert:⁶²



Die Struktur Bicyclen **15** wurde durch die Röntgenstrukturanalyse von **15a** abgesichert.^{63,64} Die Atomabstände der einfachsten Phosphirane wurden durch

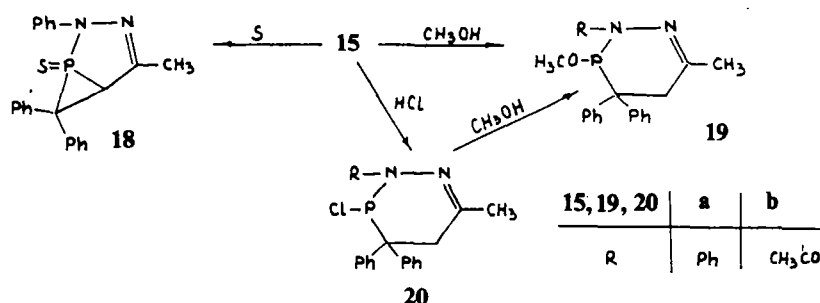
Mikrowellenspektroskopie bestimmt.⁶⁵ Sie stimmen mit den Röntgendaten unserer Verbindung gut überein. Dies zeigt folgender Vergleich:



Der Winkel CPC in einfachsten Phosphiran hat fast denselben Wert wie in unserer Verbindung. Der Diederwinkel zwischen den Ringen liegt bei 108.4°.

Auf diesem Wege wurde von uns erstmalig gezeigt, daß Verbindungen mit der P=C-Doppelbindungen zur 1,2-Cycloaddition unter Bildung stabiler Phosphirane befähigt sind. Es handelt sich um die ersten Vertreter der bicyclischen Phosphirane mit der Verknüpfung von Drei- und Fünfring. Die Stabilität des Moleküls wird durch den Einbau des Phosphiranringes, der in freier Form überaus unbeständig ist, nicht verändert. Die ³¹P-Verschiebung der bicyclischen Phosphirane **15** paßt gut in die Reihe abnehmender Elektrophilie der an N gebundenen Substituenten: CH₃CO > C₆H₅CO > C₆H₅ > CH₃. In der gleichen Reihenfolge verringert sich die Reaktionsfähigkeit der Diazaphosphole **14** mit Diphenyldiazomethan.

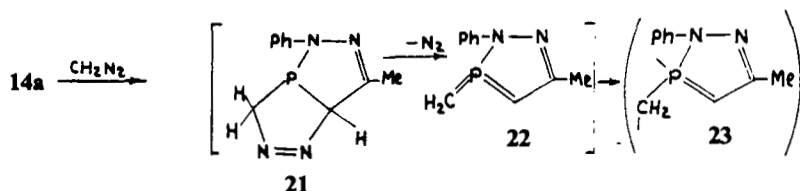
Das chemische Verhalten der von uns erhaltenen Verbindungen stimmt mit den angegebenen Strukturen überein. Sie addieren Schwefel unter Bildung von Sulfid **18**, mit Alkohol/HCl öffnet sich der Phosphiranring und es bilden sich Derivate des Tetrahydro-1,2,3-diazaphosphinins **19** und **20**.⁵⁷⁻⁶⁰ Die Struktur des Esters **19a** wurde durch die Röntgenstrukturanalyse gestützt:⁶⁶



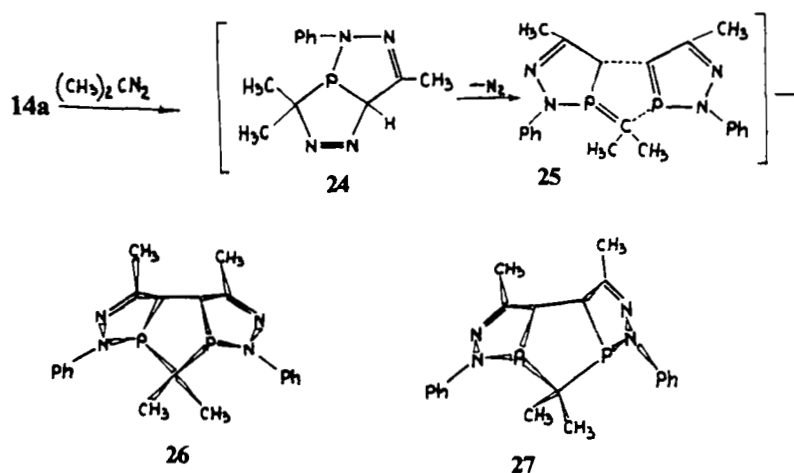
Die Ester **19** gehen mit CH₃I Arbuzov-Umlagerung ein und addieren Schwefel. Bei der Einwirkung von PhN₃ auf die Ester **19** erhält man die Phenylimin-Derivate, die beim Umkristallisieren aus CH₃OH in Amino-Derivate übergehen und als Solvenskomplex mit CH₃OH isoliert werden.^{57-59,66,67}

Die Natur der Diazoverbindung beeinflusst stark das Ergebnis der Umsetzung mit Diazaphospholen. Bei der Umsetzung von unsubstituiertem Diazomethan und Diazaphosphol **14a** entsteht das labile Diylid **22**, das zu **23** trimerisiert,⁶⁸ wobei das

entsprechende Diylid **22** möglicherweise durch N_2 -Eliminierung aus dem intermediär gebildeten [2 + 3]-Cycloadditionsprodukt **21** hervorgeht. Bei der Umsetzung des

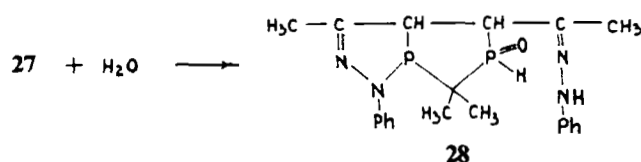


Diazaphosphols **14a** mit dem im Vergleich zum Diphenyldiazomethan reaktiveren 2-Diazopropan entsteht bereits bei einer Temperatur von -80°C unter Stickstoffentwicklung ein Spektrum von Verbindungen, deren Mengenverhältnis von kleinen Veränderungen der Reaktionsbedingungen abhängt. In keinem Falle wurden phosphiranhaltige Bicyclen erhalten. Es entsteht offenbar das äußerst aktive aber nicht faßbare Diylid **25**, das mit beiden Ausgangsverbindungen reagiert.⁶⁹⁻⁷⁶ Die Bildung von **25** erscheint im ersten Schritt wahrscheinlich im Sinne einer [2 + 3]-Cycloaddition unter Bildung von **24**. Bei der Umsetzung des Diazaphosphols **14a** mit 2-Diazopropan wurden zwei geometrische Isomere der tricyclischen Verbindungen **26** und **27** isoliert.^{70,71} Die Bildung der Verbindungen **26** und **27** ist das Resultat einer [2 + 3]-Cycloaddition des Diylids **25** an Diazaphosphol **14a**, wobei das Diylid

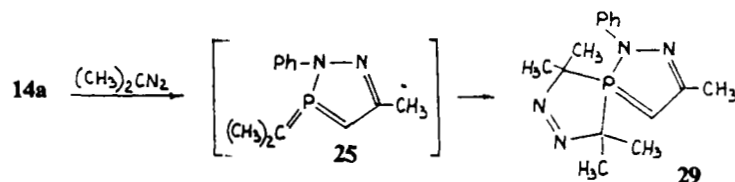


als 1,3-Dipol und die $\lambda^3\sigma^2$ P-Verbindung als Dipolarophil reagiert. Die Röntgenstrukturanalyse hat ergeben, daß die Verbindung **26** eine C_2 -Symmetrie aufweist.⁷² Die Symmetrieachse verläuft über C^2 und durch die Mitte der Bindung C^7-C^8 . Die seitlichen Diazaphospholinringe sind gewellt. Der zentrale Diphospholanring liegt in der Twistform vor. Der Diederwinkel zwischen den planaren Fragmenten der Diazaphospholinringen beträgt 98.3° . Beide Phosphoratome haben eine trigonalpyramidale Konfiguration. Das Isomere **27**⁷⁴ ist unsymmetrisch; alle drei Ringe sind

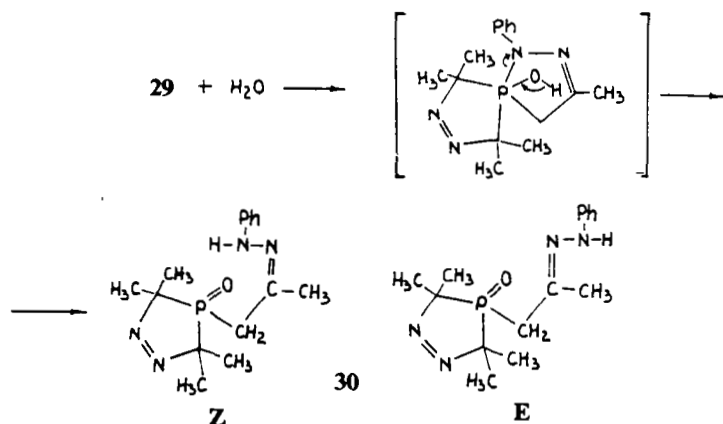
gewellt und nach dem *cis-syn-cis*-Typ verknüpft. Die Asymmetrie des Moleküls führt zur Nichtäquivalenz der Phosphoratome. Die Konfiguration von P^1 ist pyramidal; P^3 ist etwas verzerrt. Der Valenzwinkel $N^4P^3C^2$ (107.2°) ist im Vergleich zum Winkel $N^{11}P^1C^2$ (102.9°) stark vergrößert. Die Verzerrung von P^3 äußert sich außerdem in einer Verlängerung der Bindung P^3-N^4 (1.762 \AA) und P^3-C^7 (1.873 \AA) im Vergleich zu den Bindungen P^1-N^{11} (1.726 \AA) und P^1-C^8 (1.841 \AA). Die sterische Spannung der Verbindung **27** äußert sich auch in ihrem chemischen Verhalten. Der Tricyclus **27** ist recht empfindlich gegen Feuchtigkeit. Er wird an der geschwächten P^3-N^4 -Bindung zu **28** hydrolysiert, während das Isomer **26** gegen Wasser sogar beim Erhitzen beständig ist:^{73,75,76}



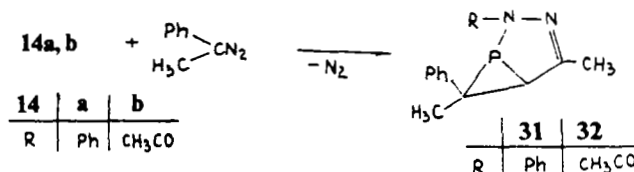
Setzt man das Diazaphosphol **14a** mit einem Überschuß von 2-Diazopropan um, dann bildet sich primär das Diylid **25**, das mit weiterem 2-Diazopropan im Sinne einer 1,3-dipolaren Cycloaddition zum Spiran-Derivat **29** weiterreagiert:⁷⁵



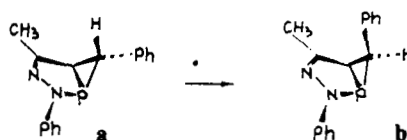
Letzteres ist sehr unbeständig und hydrolysiert beim Umkristallisieren aus Cyclohexan ohne Ausschluß von Luftfeuchtigkeit zum Diazophospholinoxid **30**. ^1H -NMR-spektroskopisch können die *Z*- und *E*-konfigurierten Formen der Verbindung **30** festgestellt werden. Die Struktur der *E*-Form wurde durch die Röntgenstrukturanalyse abgesichert:



Die Existenz intermediärer diyldischer Zwischenprodukte kann durch ihre Fähigkeit, 1,3-dipolare Cycloadditionsreaktionen (als Dipole und Dipolarophile) einzugeben, als bewiesen gelten. Auch Phenylmethyldiazomethan addiert wie Diphenyldiazomethan quantitativ an die $P=C$ -Bindung der Diazaphosphole unter Bildung von phosphiranhaltigen Bicyclen **31** und **32**:

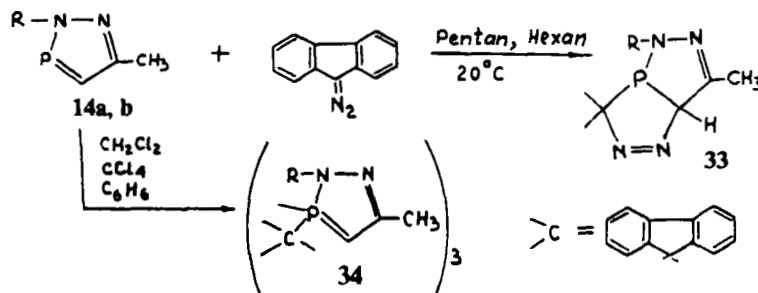


Die Bicyclen **31** und **32** lassen 1H - und ^{31}P -NMR-spektroskopisch zwei geometrischen Isomere **a** und **b** erkennen. In Abhängigkeit von der Temperatur, der Natur des Lösungsmittels sowie bei längerem Stehen bei 20°C in CCl_4 geht ein Isomer in das andere über:⁷⁷



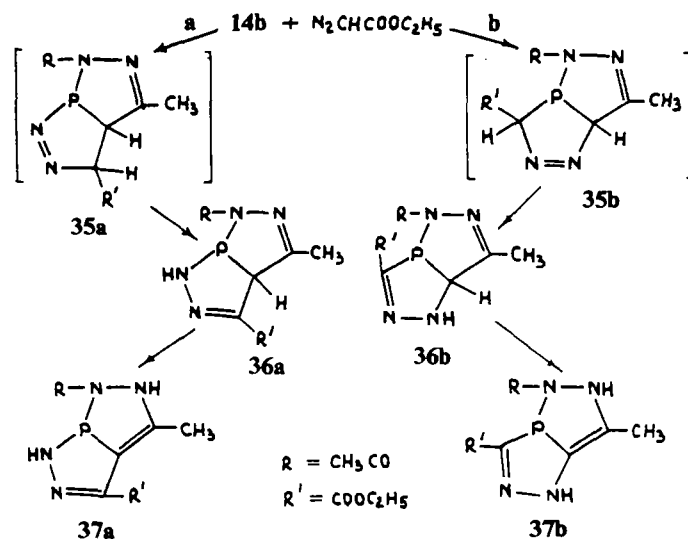
Der Bicyclus **31** ist kristallin; der Bicyclus **32** wurde als Öl erhalten, das nach Auskunft der ^{31}P - und 1H -NMR-Daten nur ein Isomer darstellt, ($\delta^{31}P(CH_2Cl_2) = -90$ ppm). Nach der Destillation bildet sich ein Gemisch der Isomeren 1 : 1, wofür die Verdoppelung und Intensität aller Signale in NMR-Spektren spricht. Durch Röntgenstrukturanalyse ist bewiesen, daß das kristalline Isomere die Struktur **31a** hat.⁷⁸ Der Winkel CPC im Phosphiranring beträgt 48°.

Die Natur der Diazoverbindung und des Lösungsmittels beeinflussen stark den Verlauf der Reaktionen mit Diazaphospholen. Diazofluoren reagiert in Abhängigkeit von der Temperatur und vom Lösungsmittel mit Diazaphospholen entweder unter Bildung von Addukten mit einem Phosphapyrazolin-Ring **33** oder unter Bildung von Trimeren **34**:



Der Bicyclus **33** ist das erste isolierte Primärprodukt einer 1,3-dipolaren Cycloaddition an der $P=C$ -Bindung einer $\lambda^3\sigma^2P$ -Verbindung. Seine Bildung spricht dafür, daß

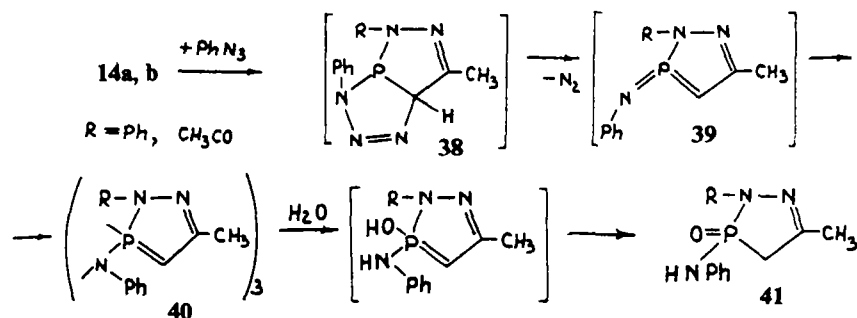
die Cycloaddition von Diazoverbindungen an der $P=C$ -Bindung von $\lambda^3\sigma^2P$ nach dem Mechanismus der 1,3-dipolaren Cycloaddition verläuft.⁶⁸ Die Reaktion von *N*-Acetyldiazaphosphol **14b** mit Diazoessigsäureethylester ist ebenfalls eine 1,3-dipolare Cycloaddition, die unabhängig von der Natur des Lösungsmittels ohne N_2 -Abspaltung vor sich geht:⁷⁹



Entsprechend dem Reaktionsschema ist die Bildung von Reaktionsprodukten beider Orientierungen **a** und **b** möglich. Im Unterschied zu Diazofluoren wurde kein Δ^1 -Phosphapyrazolin-Derivat **35** ausgeschieden, da es schnell zum Δ^2 -Phosphapyrazolin-Derivat **36** isomerisiert. Die zwei Signale im seinem ^{31}P -NMR-Spektrum weisen auf die Bildung von **36a** und **36b** hin. Bei der Behandlung des Δ^2 -Phosphapyrazolin-Derivats **36** mit Lösungsmitteln isomerisiert es zu einer Verbindung mit zwei NH-Gruppen **37**.

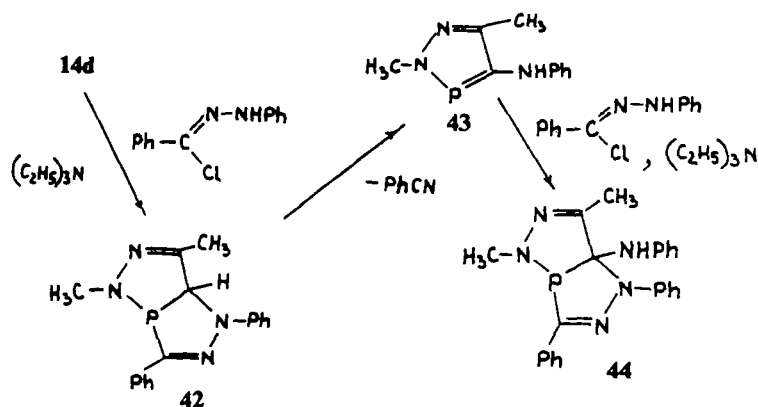
3.2 Cycloaddition von Aziden

Auch Phenylazid reagiert mit den Diazophospholen **14** unter primärer $[2 + 3]$ -Cycloaddition zu **38**. Hieraus bilden sich unter N_2 -Abspaltung die Diylide **39**, die zu **40** trimerisieren.⁸⁰ Letztere addieren leicht Wasser, wobei sich die Verbindungen **41** bilden:

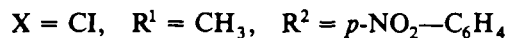
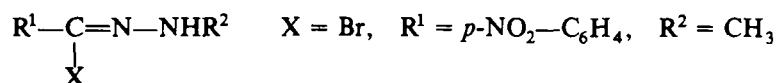


3.3 Cycloadditionen von Nitrilimininen

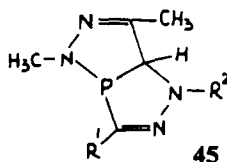
Högel und Schmidpeter führten eine [2 + 3]-Cycloaddition von Nitrilimininen an 2,5-Dimethyl-1,2,3-diazaphosphol **14d** durch und zeigten, daß das [2 + 3]-Cycloaddukt **42** beim Destillieren Benzonitril abspaltet. Das gebildete 4-Phenylaminodiazaphosphol **43** lagert wiederum Nitrilimin zum [2 + 3]-Cycloadditionsprodukt **44** an:⁸¹



Mit folgenden Hydrazidhalogeniden als Edukt für Nitrilimine

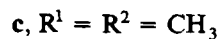
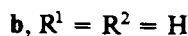
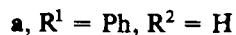
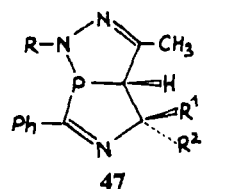
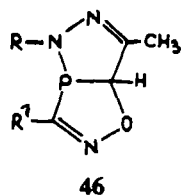


bilden sich nur die [2 + 3]-Cycloaddukte **45**:



3.4 Cycloadditionen von Nitriloxiden und Nitrilyliden

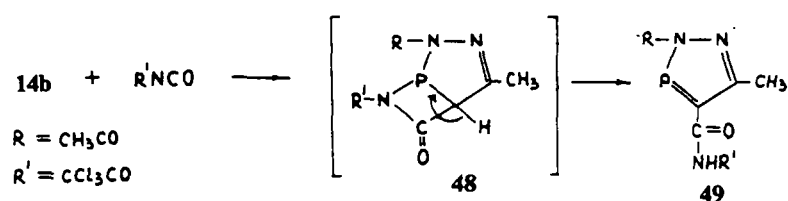
Nitriloxide^{82,83} und Nitrilylide⁸⁴ reagieren mit Diazaphospholen im Sinne einer [2 + 3]-Cycloaddition. Es wurden folgende Cycloaddukte an der $P=C$ -Bindung von Diazaphospholen erhalten:



Die Addition der Nitriloxide zu **46** und der Nitrilylide zu **47** scheint in ihrer Richtung der der Nitrilimine zu **42**⁸¹ zu entsprechen.

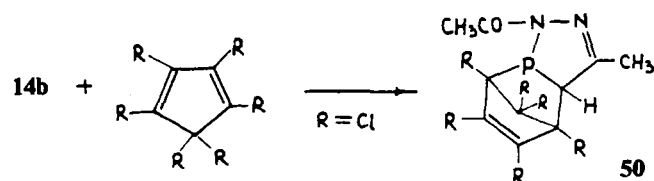
3.5 Cycloaddition von Isocyanaten

Zur weiteren Erforschung der Cycloaddition an die ($\lambda^3\text{PC}$)-Doppelbindung wurden von uns die Umsetzungen von *N*-substituierten Diazaphospholen mit Isocyanaten untersucht.⁸⁵ *N*-Phenyl-diazaphosphol **14a** reagierte weder mit Phenyl-, Benzoyl-, noch Trichloracetylisocyanat. Dagegen setzt sich *N*-Acetyldiazaphosphol **14b** mit Trichloracetylisocyanat zum 2-Acetyl-4-trichloracetamido-1,2,3-diazaphosphol **49** um, das aller Wahrscheinlichkeit nach ein Isomerisationsprodukt des primär gebildeten [2 + 2]-Cycloadditionsproduktes **48** oder eines bipolaren Ions darstellt:

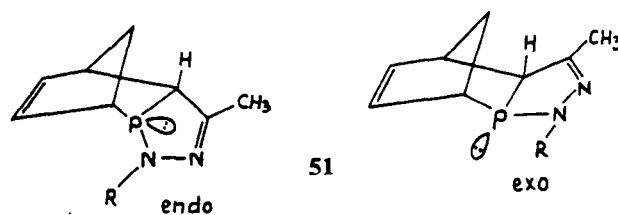


3.6 Diene

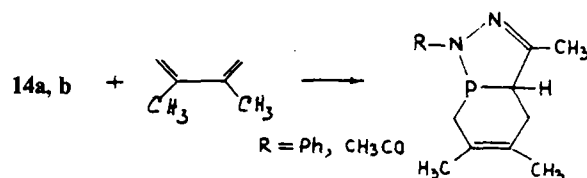
Es ist bekannt, daß Phosphinine nach Diels-Alder wie Diene reagieren können. Reaktionen der [2 + 4]-Cycloaddition an der ($\lambda^3\text{PC}$)-Doppelbindung sind dagegen unbekannt. Die von uns untersuchte Umsetzung von *N*-Acetyldiazaphosphol **14b** mit Hexachlorcyclopentadien unter Bildung von Cycloaddukt **50** stellt das erste Beispiel einer Diels-Alder-Reaktion dar, in der ein $\lambda^3\sigma^2\text{P}$ -Derivat wie ein Dienophil reagiert.⁵⁷



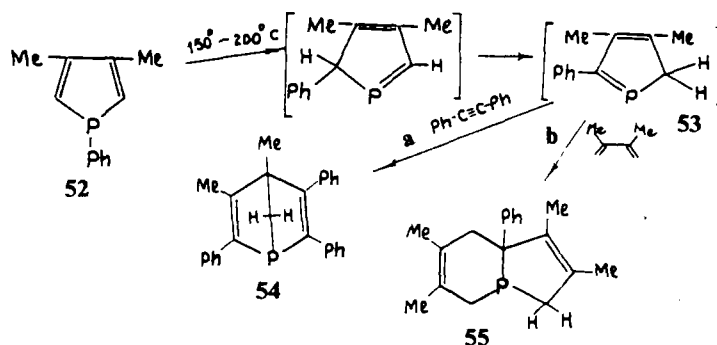
Über eine analoge Reaktion mit Cyclopentadien berichteten kürzlich Yeung Lam Ko and Carrié.⁸⁶ Sie zeigten, daß das Reaktionsprodukt bei Zimmertemperatur als Gleichgewichtsmischung von Endo- und Exo-Isomeren vorliegt **51**:



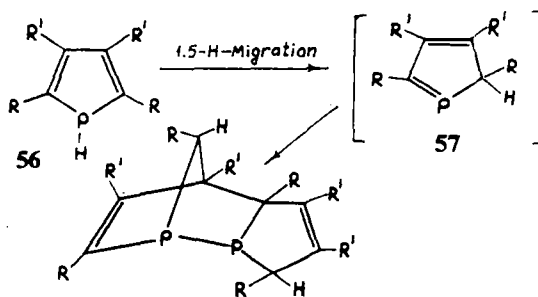
Das Exo-Isomere wurde isoliert und seine Struktur röntgenographisch bestimmt. Auch 2,3-Dimethylbutadien reagiert mit Diazaphospholen:⁸⁷



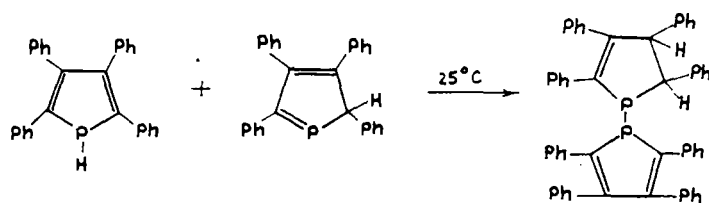
Interessante Resultate erzielten Mathey und Mitarbeiter bei der Untersuchung des chemischen Verhaltens von 1-substituierten Phospholen.⁸⁸⁻⁹² 1-Phenylphosphole **52** isomerisiert bei hohen Temperaturen unter 1,5-Wanderung der Phenylgruppe zu hochreaktiven 2H-Phospholen **53**. Letztere reagieren wie Diene (Weg a) und wie Dienophile (Weg b) in der Diels-Alder-Reaktion unter Bildung der Cycloaddukte **54** bzw. **55**:⁸⁸



1-H-Phosphole **56** lagern bereits bei -20°C zu $\lambda^3\sigma^2\text{P}$ -Derivaten **57** um, die sofort dimerisieren, wobei ein 2H-Phosphol-Molekül **57** das Dien und andere das Dienophil darstellt:⁹⁰⁻⁹²

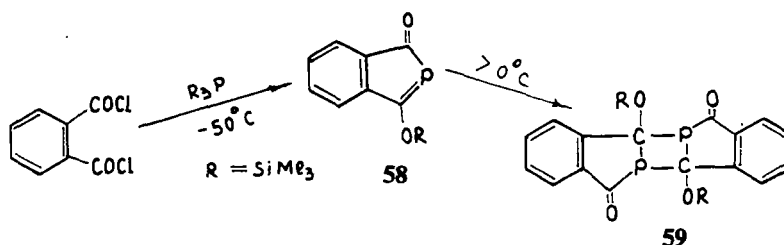


Tetraphenylphosphol dimerisiert in folgender Weise:⁹¹



3.7 [2 + 2]-Cycloaddition

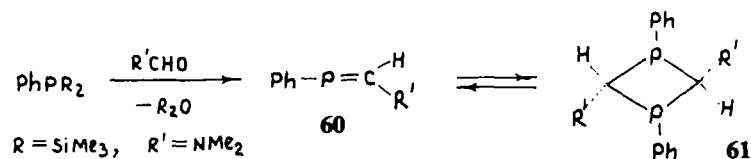
Markovskii u. Mitarb. synthetisierten die Verbindung **58**, die nur bei niedrigen Temperaturen beständig ist. Bei Raumtemperatur erfolgt eine [2 + 2]-Cycloaddition an der (λ^3 PC)-Doppelbindung unter Bildung eines Dimeren mit einem 1,3-Diphosphetidinring **59**.⁹³



4. CYCLOADDITIONEN AN DIE (λ^3 PC)-DOPPELBINDUNG VON ACYCLISCHEN VERBINDUNGEN

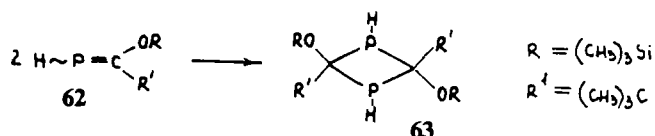
4.1 Selbstaddition

Eine der Varianten der [2 + 2]-Cycloaddition ist die Dimerisierung von Phosphaalkenen an der P=C-Bindung. Becker und Mundt⁹⁴ haben durch die Einwirkung von Phenylbis(trimethylsilyl)phosphin auf Dimethylformamid das Phospha-alken **60** erhalten, das zum 1,3-Diphosphetan **61** dimerisiert. Die Struktur von 2,4-Bis(dimeth-

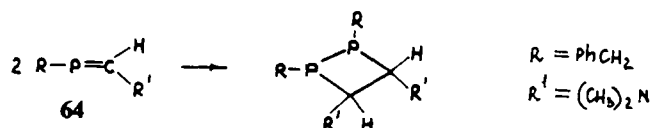


ylamino)-1,3-diphenyl-1,3-diphosphetan **61** wurde röntgenographisch abgesichert.⁹⁵ Bei längerem Stehen stellt sich bei 20°C das Gleichgewicht DIMER \rightleftharpoons MONOMER ein. Oehme stellte wohl die Bildung des Dimeren fest, konnte es aber nicht isolieren.⁹⁶ Je kleiner der Substituent am Phosphoratom ist, desto unbeständiger ist das Phospha-alken. Deshalb dimerisiert $\text{CH}_3\text{—P=CHN}(\text{CH}_3)_2$ leicht.^{95,97} An einer

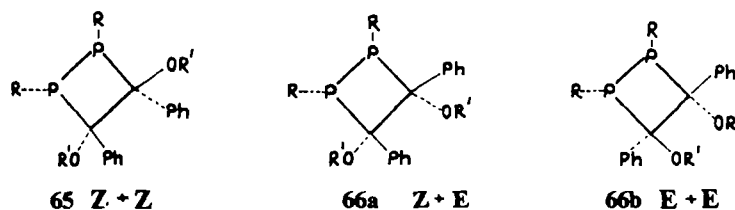
großen Zahl von Beispielen studierte Becker den Einfluß der Substituenten auf die Beständigkeit der Phospha-alkene sowie ihre Neigung zur Dimerisation (Kopf-Schwanz- oder Kopf-Kopf-Verknüpfung) unter Bildung von 1,3- oder 1,2-Diphosphetanen. 1,3-Diphosphetan **63** entsteht aus 2,2-Dimethyl-1-(trimethylsiloxy)-propylenphosphin **62**:^{98,99}



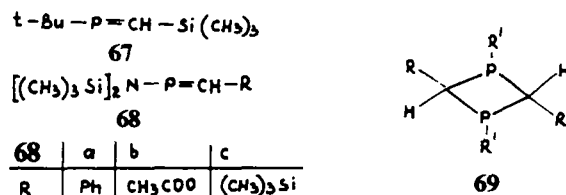
Im Dunkeln ist das Phospha-alken **62** stabiler, und das Dimere **63** konnte nach acht Wochen Stehen nur ¹H-NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Am Beispiel des P-benzylsubstituierten Phospha-alkens **64** konnte Becker erstmals eine Kopf-Kopf-Dimerisierung beobachten:¹⁰⁰



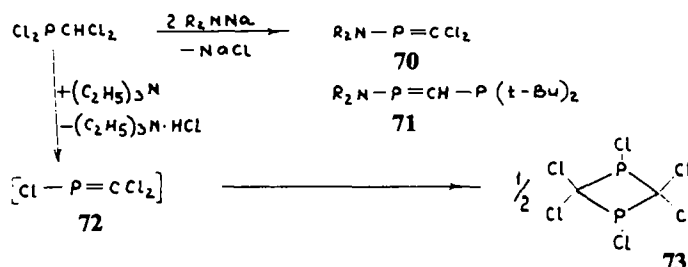
Auf die Möglichkeit eines solchen Dimerisierungsablaufs hat schon früher Appel hingewiesen.¹⁰⁰⁻¹⁰⁵ Becker hat die 1,2-Diphosphetane **66a** und **66b** mit $\text{R} = \text{CH}_2\text{Ph}$ erhalten:^{106,107}



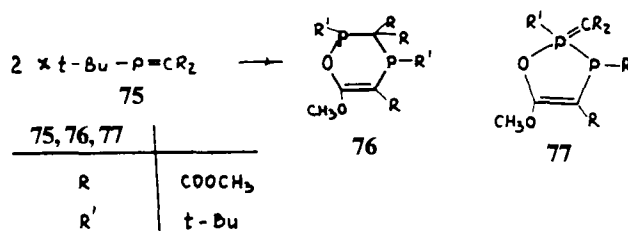
Die Konfiguration im Monomeren bleibt auch in den Dimeren erhalten. Die Autoren vertreten die Meinung zu, daß die Phospha-alkene mit sperrigen Substituenten am Phosphoratom und mit den weniger sperrigen Substituenten am Kohlenstoffatom zur Bildung von Dimeren mit einer P-P-Bindung neigen. Demgegenüber dimerisieren die Phospha-alkene **67** und **68** im Sinne einer Kopf-Schwanz-[2 + 2]-Cycloaddition zu den 1,3-Diphosphetiden **69**:¹⁰⁸



Die Beständigkeit der $\lambda^3\sigma^2\text{P}$ -Verbindungen hängt von der Art der Substituenten am Phosphoratom ab. So verändern sich die Phospha-alkene **70** bzw. **71** beim Destillieren nicht; das P-Cl-Derivat **72** tritt aber sofort zum Dimeren **73** zusammen:¹⁰⁹



Für die Stabilität der Phospha-alkene **70** bzw. **71** wird einerseits der elektronengebende Effekt der Aminogruppe verantwortlich gemacht,¹¹⁰ andererseits stabilisiert die tert-Butylgruppe am Phosphor-¹¹¹ und am Kohlenstoffatom der $\text{P}=\text{C}$ -Bindung die Phospha-alkene. Die Beständigkeit der Phospha-alkene **74** nimmt in der Reihenfolge: $\text{R}^1 = \text{t-Bu} > \text{i-Pr} > \text{CH}_3$ ab.¹¹² $\text{t-Bu}-\text{P}=\text{C}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]\text{R}^1$ **74** Aber auch Phospha-alkene mit der tert-Butylgruppe am Phosphoratom können unbeständig sein. So dimerisiert Dimethoxy-carbonylmethylen-tert-butylphosphin **75** leicht, aber nicht im Sinne einer $[2 + 2]$ -Cycloaddition, sondern unter Bildung der $[2 + 4]$ -Cycloadduktes **76**. Die spektroskopischen Daten stehen in Einklang mit der angegebenen Struktur **76**; die Struktur eines $[1 + 4]$ -Cycloadduktes **77** kann aber nicht ausgeschlossen werden:¹¹¹

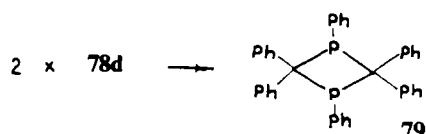


Klebach, Lourens und Bickelhaupt¹¹³ verglichen die Beständigkeit von Methylenphosphinen **78**:

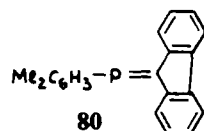
$\text{R}-\text{P}=\text{CPh}_2$ 78	78	a	b	c	d
	R	2,4,6-Me ₃ C ₆ H ₂	2,6-Me ₂ C ₆ H ₃	2-MeC ₆ H ₄	Ph

Die Verbindungen **78a** und **78b** sind bis 200°C stabil, die Verbindungen **78c** und **78d** polymerisieren leicht. Aus dem Methylenphosphin **78d** hat Becker⁹⁷ das 1,3-

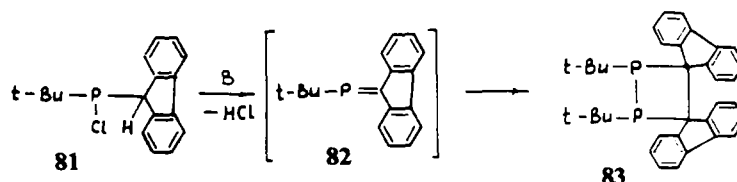
Diphosphetidin **79** erhalten:



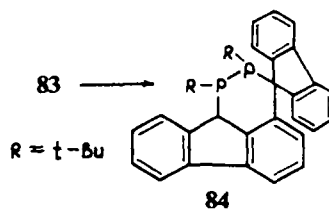
Nach Meinung der Autoren leistet der sterische Faktor den größten Beitrag zur Stabilität dieser Verbindungen. 9-Fluorenyliden-2,6-dimethylenphenylphosphin **80** ist weniger stabil als das Phospha-alken **78b**; **80** dimerisiert nach einigen Monaten stehen zum 1,3-Diphosphetidin.¹¹⁴ Nach Meinung der Autoren vergrößert die Planarität der C-substituierten Arylgruppen die Konjugation mit der P=C-Bindung



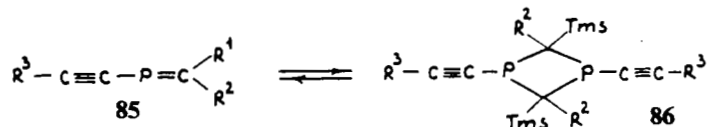
und verringert die sterische Entlastung. Deshalb besitzt das Phospha-alken **80** eine größere Neigung zur Dimerisation als die Verbindung **78b**. Der 9-Fluorensubstituent am Kohlenstoffatom der P=C-Bindung destabilisiert möglicherweise das System des Phospha-alkens. So dimerisiert das nicht faßbare Phospha-alken **82**, das durch Dehydrochlorierung des Chlorphosphins **81** gebildet wird, zum 1,2-Diphosphetidin **83**.¹¹⁵



Sogar mit *t*-Butyl als Substituent am Phosphoratom ist das Phospha-alken **82** unbeständig und stabilisiert sich durch [2 + 2]-Cycloaddition. Es konnte als Monomeres nur spektroskopisch nachgewiesen werden. Die Struktur des Dimeren **83** ist röntgenographisch abgesichert. Wir halten es für möglich, daß die Dimerisierung des P-Mesityl-9-fluorenylidenphosphin **80** zum 1,2- aber nicht zum 1,3-Diphosphetidin führt. Das 1,2-Diphosphetidin **83** lagert sich basenkatalysiert unter Ringerweiterung leicht in 1,2-Diphosphinan **84** um:



Durch [2 + 2]-Cycloaddition der Ethynylphosphaalkene **85** entstehen die 1,3-Diphosphetane **86**.¹¹⁶

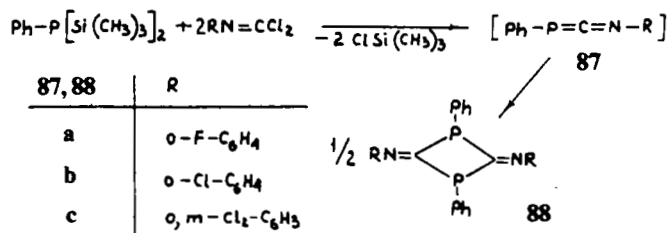


85, 86	a	b	c
R ¹	Tms	Tms	Tms
R ²	Tms	Ph	Ph
R ³	Tms	Ph	Tms

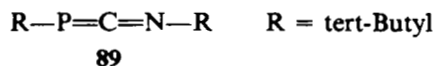
Tms = (CH₃)₃Si

Von den beiden π -Bindungssequenzen der Ethynylphosphaalkene erweist sich die PC-Doppelbindung reaktiver als CC-Dreifachbindung.

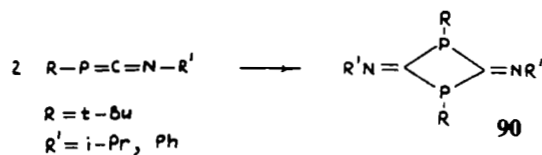
Appel und Laubach¹¹⁷ haben bei der Umsetzung von Isocyaniddichlorid mit Phenyl-bis(trimethylsilyl)phosphin 1,3-Diphosphetane **88** erhalten. Das Carboimidophosphen **87** war in monomerer Form nicht faßbar. Die erste stabile Carboimi-



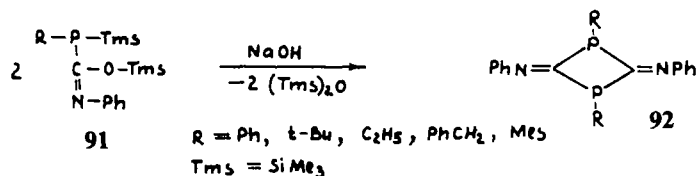
dophosphen **89** wurde von Kolodyazhnyi synthetisiert.¹¹⁸⁻¹²¹ Ihre Stabilität hängt von der Raumbeanspruchung der Substituenten am Phosphor- und Stickstoffatom des Heterokumulensystems ab. Das Carboimidophosphen **89** mit sperrigen tert-Butylgruppen ist stabil.



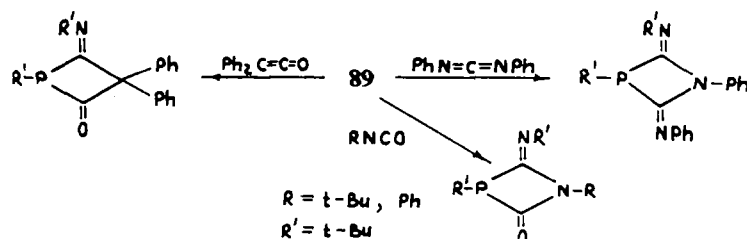
Befinden sich *i*-Pr und Ph-Substituenten am Stickstoff, dann kommt es zur Dimerisierung zu Diphosphetandiimininen **90**:



Natronlauge katalysiert die [2 + 2]-Cycloaddition der aus **91** entstehenden Iminomethylenphosphine zum Dimeren **92**.¹²²



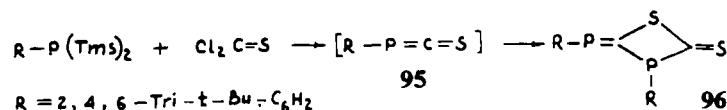
Die Diphosphetane **92** konnten durch Vakuumpyrolyse in das Monomere übergeführt werden; letztere sind jedoch nur bei niedrigen Temperaturen unzersetzt haltbar. Carboimidophosphene reagieren leicht an der P=C-Bindung im Sinne einer [2 + 2]-Cycloaddition mit Isocyanaten, Diphenylcarbodiimiden und Diphenylketen:¹¹⁸⁻¹²⁰



Appel und Paulen¹²³ synthetisierten kürzlich das erste Phospha-keten **93**, das in Lösung bis -60°C beständig ist. Bei Temperaturen über -60°C dimerisiert es an der P=C-Bindung unter Bildung von 1,3-Diphosphetandion **94**:



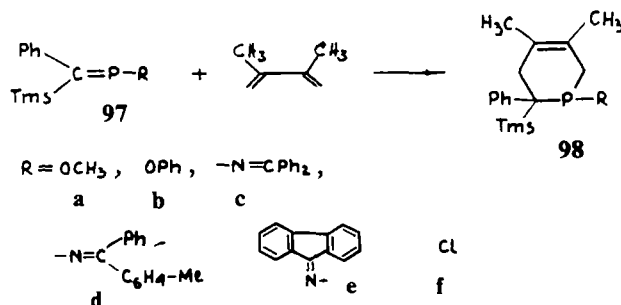
Ersetzt man die tert-Butylgruppe durch die Tri(tert-butyl)phenylgruppe, so ist das Phospha-keten bei Zimmertemperatur stabil.¹²⁴ 1984 konnten von Appel *et al.*¹²⁵ ein neues Phosphakumulen **95** mit der $-\text{P}=\text{C}=\text{S}$ -Sequenz als instabile Vorstufe von **96** wahrscheinlich gemacht werden.



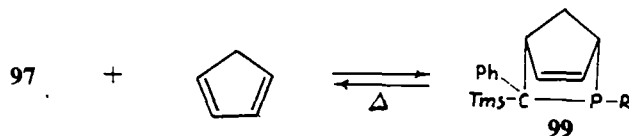
4.2 Cycloaddition mit Dienen

Mit acyclischen Phospha-alkene **97** und 2,3-Dimethylbutadien wurden [2 + 4]-Cycloadditionsreaktionen beschrieben, wobei sich 1,2,5,6-Tetrahydro- λ^3 -phosphinine

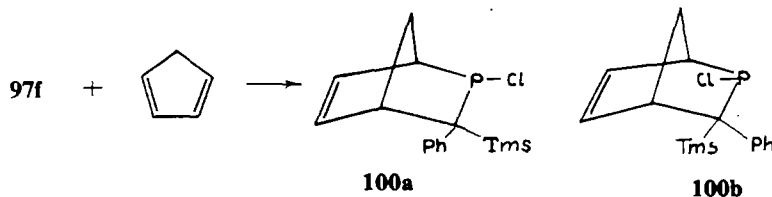
98 bilden. $\lambda^3\sigma^2\text{P}$ -Derivat reagiert wie ein Dienophil:^{103,127}



Immer werden zwei Stereoisomere gebildet, die sich thermisch ineinander umwandeln. Diese Reaktionen, so stellen die Autoren fest, demonstrieren erneut die enge Verwandtschaft von $\text{C}=\text{C}$ und $\text{P}=\text{C}$ -Bindungen und bestätigen die Bezeichnung "Phospha-alkene" für diese Verbindungsklasse. In einer weiteren $[4 + 2]$ -Cycloadditionsreaktion reagiert $\lambda^3\sigma^2\text{P}$ -Derivat als Dienophil mit Cyclopentadien.^{103,127} Das gebildete Cycloaddukt **99** zerfällt thermisch wieder in seine Ausgangsverbindungen:

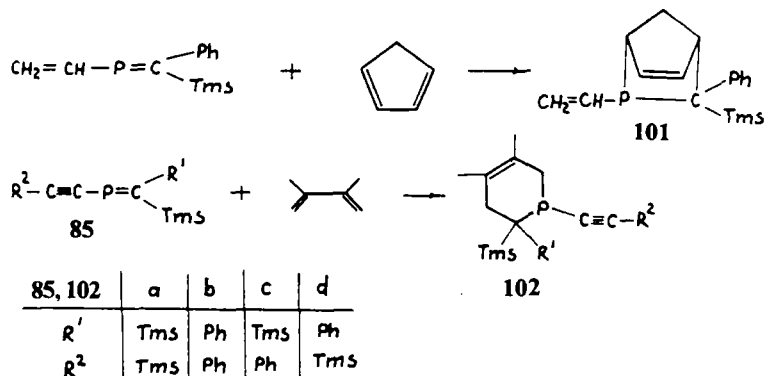


Die $\lambda^3\sigma^3\text{P}$ -Verbindung wird in eine $\lambda^3\sigma^2\text{P}$ -Verbindung übergeführt. $\lambda^3\sigma^2\text{P}$ -Verbindungen können demnach stabiler als $\lambda^3\sigma^3\text{P}$ -Verbindungen sein. Die Autoren sind der Meinung, daß die reversible Diels-Alder-Reaktion für einen einstufigen Mechanismus der Cycloaddition spricht. Im Falle eines P-Cl -substituierten Phospha-alkens **97f** entstehen zwei Stereoisomeren **100a** und **100b**:

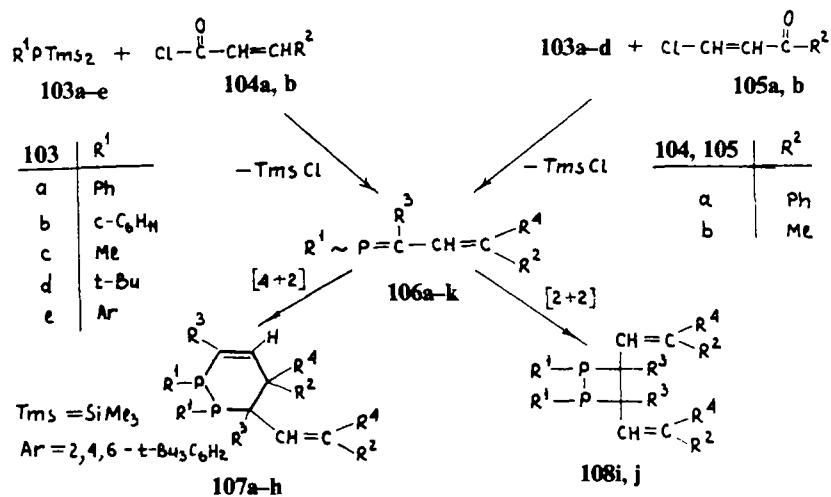


Sind im $\lambda^3\sigma^2\text{P}$ -Derivat sowohl $\text{P}=\text{C}$ als auch CC -Zweifach- und Dreifachbindungen vorhanden, so verläuft die Cycloadditionsreaktion an der hochreaktiven $\text{P}=\text{C}$ -

Bindung; sie ist der Ort höherer dienophiler Aktivität.^{127,116}



Umsetzungen der Organylbis(trimethylsilyl)phosphate **103a-e** mit α, β -ungesättigten Säurechloriden **104a, b** und β -Chlorvinylketonen **105a, b** liefern 1,2,3,4-Tetrahydro-1,2-diphosphinine **107a-h**. Im Gegensatz hierzu reagiert **103d** mit **104a** und **105a** zu den 1,2-Diphosphetanen **108i, j**.¹²⁸

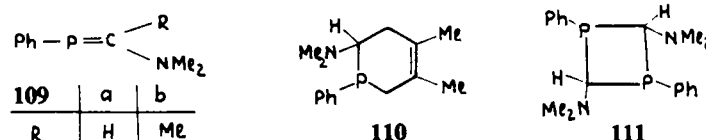


106, 107, 108	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k
R ¹	Ph	c-C ₆ H ₁₁	Me	Ph	Ph	c-C ₆ H ₁₁	Me	Ph	t-Bu	t-Bu	Ar
R ²	Ph	Ph	Ph	Me	Ph	Ph	Ph	Me	Ph	Ph	Ph
R ³	OTms	OTms	OTms	OTms	H	H	H	H	OTms	H	OTms
R ⁴	H	H	H	H	OTms	OTms	OTms	OTms	H	OTms	H

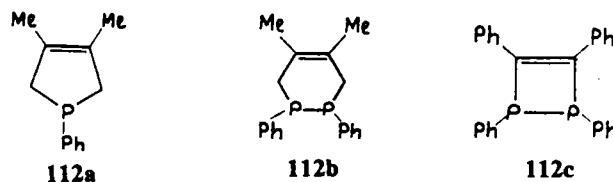
Die Bildung von **107a-h** und **108i, j** läßt sich über intermediär gebildete Phosphabutadiene **106a-j** erklären. Diese Annahme sehen die Autoren durch Isolierung von

106k als gesichert an. Die Genese von **107a–h** läßt sich demnach als Diels-Alder-Reaktion verstehen. Über eine [2 + 2]-Cycloaddition von **106i, j** gelangt man zu **108i, j**.

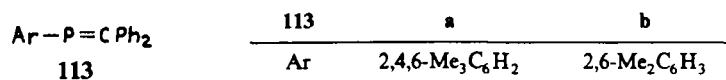
Der Ablauf von Cycloadditionsreaktionen an Phospha-alkenen ist stark abhängig von der Art der $\lambda^3\sigma^2\text{P}$ -Ausgangsverbindung. So führt die Erwärmung von Phospha-alken **109a** in Benzol in Gegenwart von 2,3-Dimethylbutadien zur Bildung der [2 + 4]-Cycloadditionsproduktes **110**:^{129–131}



Bei Zimmertemperatur dimerisiert das Phospha-alken **109a** zur Verbindung **111**. Der Ersatz des Wasserstoffatoms in **109a** durch CH_3 und somit der Übergang zu Phospha-alken **109b** führt zu einer Veränderung der Reaktionsfähigkeit. Die Verbindung **109b** dimerisiert nicht. Eine [2 + 4]-Cycloadditionsreaktion mit 2,3-Dimethylbutadien wird nicht beobachtet. Bei der Bestrahlung von **109b** in Benzol in Gegenwart von 2,3-Dimethylbutadien entstehen cyclischen Addukte **112a** und **112b**; [4 + 2]-Cycloadditionsprodukt wurde nicht beobachtet:



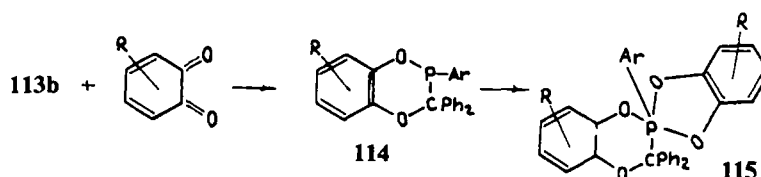
Die Photolyse des Phospha-alkens **109b** in Gegenwart von Tolan führt zum Addukt **112c**. Bei der Bestrahlung von unsubstituiertem Phospha-alken **109a** in Gegenwart von 2,3-Dimethylbutadien wurden keine Addukte des Typs **112** gefunden, lediglich die Ausbeute des [2 + 4]-Cycloadduktes war erhöht. Aus diesen Ergebnissen geht hervor, daß die Natur der Substituenten die Reaktionsfähigkeit der Phospha-alkene so stark verändert, daß sie bei einer bestimmten Kombination von Substituenten die Fähigkeit verloren haben, nach Diels-Alder zu reagieren. So zeigten Bickelhaupt und Mitarb., daß 2,4,6-Trimethylphenyl-(diphenylmethyl)-phosphin **113a** mit bestimmten Dienen und Carbonylverbindungen (2,3-Dimethylbutadien, Tetrachlor- α -pyron, 5-Carbomethoxy- α -pyron, Acetaldehyd) nicht mehr reagieren.^{132, 133}



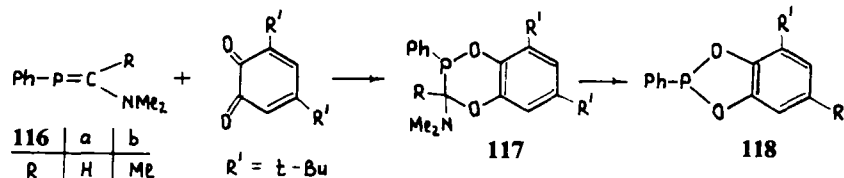
Die Autoren machen sterische Faktoren für die Inaktivität dieser Triarylphospha-alkene verantwortlich. Es sei jedoch darauf hingewiesen, daß auch sehr sperrige Phospha-alkene, z.B. **97e**, nach Diels-Alder mit 2,3-Dimethylbutadien und Cyclopentadien reagieren.^{103, 127}

4.3 Cycloadditionen von Heterodienen

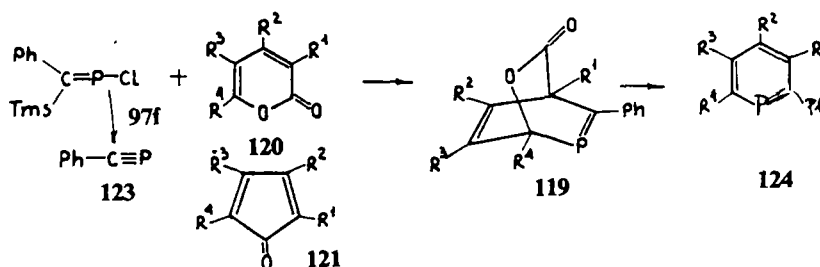
Van der Knaap und Bickelhaupt¹³⁴⁻¹³⁶ haben bei der Umsetzung von 2,6-Dimethylphenyl-(diphenylmethylen)-phosphin **113b** mit drei *o*-Chinonen (Tetrachlor-*o*-benzoquinon, 3,5-Di-*tert*-butyl-*o*-benzoquinon und Phenanthrenchinon) [4 + 2]-Cycloadditionsprodukte **114** erhalten:



Mit substituierten *o*-Benzoquinonen bilden sich neben 1:1 Addukten **114** noch 2:1-Addukte **115**, wobei Tetrachlor-*o*-benzoquinon so reaktionsfähig ist, daß es sich an **113** und **114** mit vergleichbaren Geschwindigkeiten anlagert. Die Autoren sind der Meinung, daß die [4 + 2]-Cycloadditionsprodukte lediglich formal auf eine Diels-Alder-Reaktion hinweisen, daß aber ein mehrstufiger Mechanismus wahrscheinlicher ist. Wenn auch die [4 + 2]-Cycloadditionsprodukte **114** stabil sind, so fragmentieren Verbindungen des analogen Typs **117**, die Navech^{130,131} bei der Umsetzung von 3,5-Di-*tert*-butyl-*o*-benzoquinon mit Phospha-alkenen **116** erhalten hat, unter Bildung kleinerer Ringe **118**:

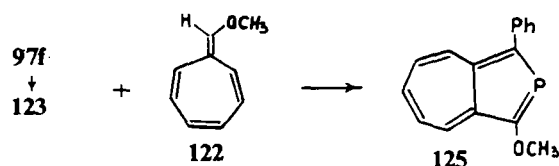


Kürzlich hat Märkl erstmalig über eine [4 + 2]-Cycloaddition von 1-Chlor-2-phenyl-2-trimethylsilyl-phosphaethen **97f** an α -Pyrone **120** und Cyclopentadienone **121**¹³⁷ sowie über eine [8 + 2]-Cycloaddition von Phosphen **97f** an 8-Methoxyheptafulven **122**¹³⁸ berichtet. Unter den Reaktionsbedingungen entsteht aus dem Chlorphosphen **97f** das $\lambda^3\sigma^1$ P-Derivat 2-Phenyl-1-phosphetin **123**, das dann cycloaddiert. λ^3 -Phosphinine **124** sind das Ergebnis der Reaktionen von **97f** mit α -Pyronen und mit Cyclopentadienonen:

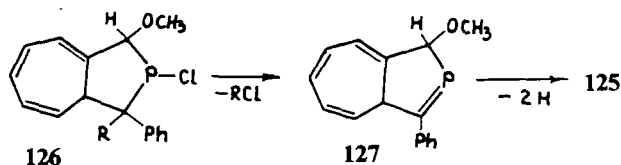


124	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
a	Ph	Ph	Ph	Ph
b	H	Ph	Ph	Ph
c	H	Ph	H	Ph
d	H	Ph	Ph	H
e	H	H	H	Ph
f	C ₂ H ₅	Ph	Ph	C ₂ H ₅
g	CH ₃	Ph	Ph	CH ₃

Die λ^3 -Phosphinine **124a** bis **124e** wurden aus dem Chlorphosphen **97f** mit den entsprechenden α -Pyronen, die Phosphinine **124f, g** – aus den Cyclopentadienonen **121** erhalten. Aus dem Chlorphosphen **97f** und dem substituierten Fulven **122** wurde das erste 2-Phosphaazulen **125** synthetisiert:



Die Autoren vermuten, daß die [8 + 2]-Cycloaddition von **97f** an **122** durch eine primäre Bildung von Tetrahydroazulen **126** oder Dihydroazulen **127** verläuft:

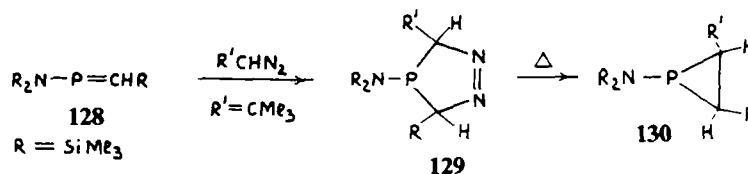


Damit erschlossen die Autoren neue Finblicke in die dienophile Aktivität von Phospha-alken **97f** und Phospha-alkin **123** und wiesen neue Wege zur Synthese cyclischer $\lambda^3\sigma^2\text{P}$ -Derivate.

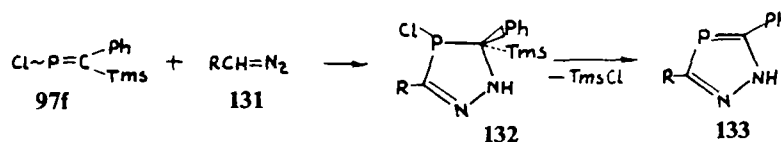
4.4 Cycloaddition von 1,3-Dipolen

Wir haben früher am Beispiel der Diazaphosphole **14** gezeigt, daß sich Diphenyldiazomethan unter sehr milden Bedingungen (20°C, in Pentan oder Hexan) an der P=C-Bindung unter Bildung phosphiranhaltiger Bicyclen addiert, wobei Diazaphosphole wie Dipolarophile reagieren.^{56,57} 1981 zeigten Niecke und Bickelhaupt, daß auch acyclische $\lambda^3\sigma^2\text{P}$ -Verbindungen mit Diazoalkanen wie Dipolarophile reagieren können, wobei aber die Stickstoffeliminierung ausbleibt. So hat Niecke^{139,140} bei der Umsetzung von hochelektrophilem [Bis(trimethylsilyl)amino]trimethylsilylmethylenphosphin **128** mit 2,2-Dimethyldiazopropan ein [2 + 3]-Cycloaddi-

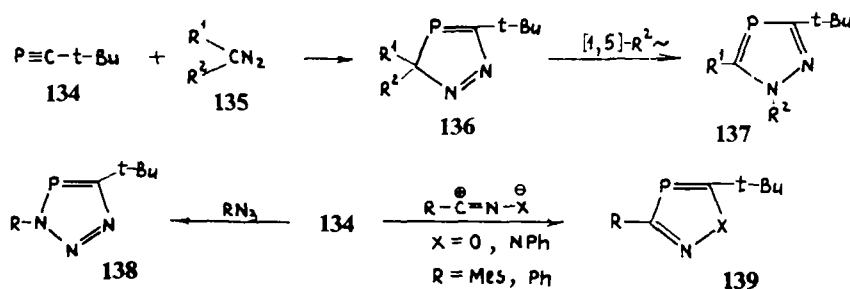
tionsprodukt **129** erhalten, das bei der Pyrolyse in Phosphiran **130** übergeht:



Eine spontane Aromatisierung zu den 1H-1,2,4-Diazaphospholen **133** zeigen die primäre Cycloaddukte **132** der Umsetzung des Phospha-alkens **97f** mit Diazoalkanen **131**. Die Regioselektivität der [3 + 2]-Cycloaddition entspricht der Polarität der P=C-Bindung:¹⁴¹



Die Synthese dieses neuen Ringsystems gelang gleichzeitig Schmidpeter *et al.*¹⁴² durch Cyclisierung von 1,3-Bis(dimethylamino)-2-phosphaallylchloriden mit Hydrazinen und Regitz *et al.*¹⁴³ durch [3 + 2]-Cycloaddition von Diazoalkanen **135** an das Phosphaethin **134**:



136, 137	a	b	c	d	e	f	g	h
R ¹	H	Me	t-Bu	COPh	COOMe	COPh ₂		
R ²	H	H	H	H	H	H		

Nur im Falle von **135e** gelang es, das primär gebildete 3H-1,2,4-Diazaphosphol **136e** zu isolieren, das in Lösung zu **137e** isomerisiert wird. Bei Aziden, Nitriloxiden und Nitrilimininen entstehen die [3 + 2]-Cycloadditionsprodukte **138** und **139**. Die gleiche Dipolorientierung haben Carrié^{82,83} und Schmidpeter⁸¹ bei der Umsetzung der Diazaphospholen mit Nitriloxiden bzw. Nitrilimininen beobachtet.

Downloaded At: 08:18 30 January 2011



Downloaded At: 08:18 30 January 2011

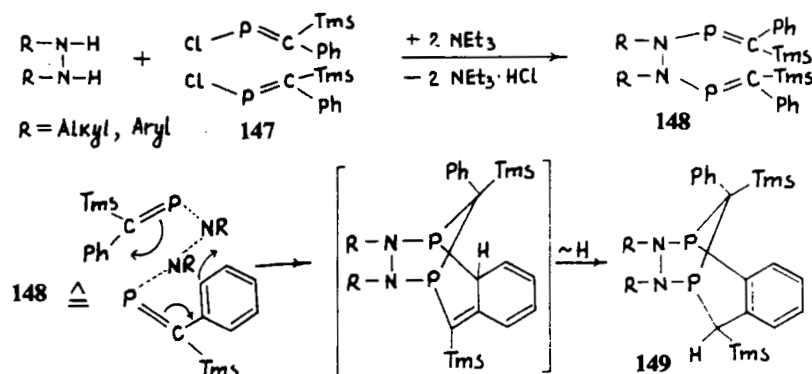


Downloaded At: 08:18 30 January 2011

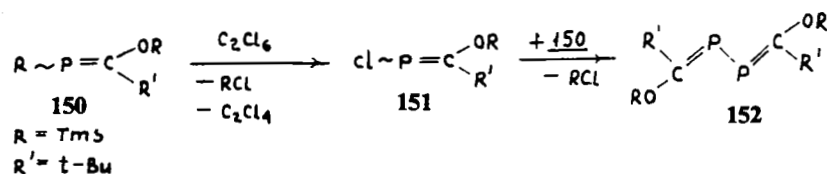
Downloaded At: 08:18 30 January 2011

4.5 Intramolekulare Cycloaddition

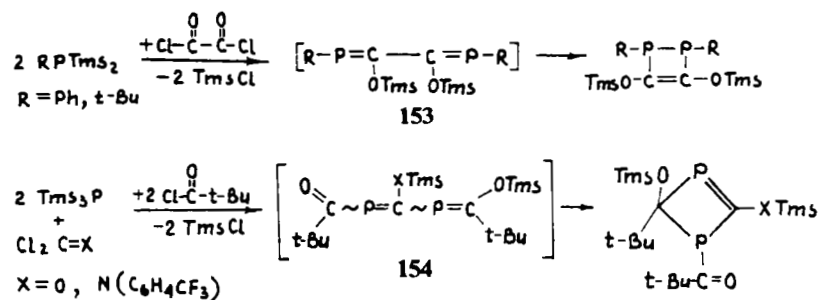
Erst in jüngster Zeit wurde das chemischen Verhaltens acyclischer Phospha-alkens systematisch erforscht.¹⁰⁰ Appel und Mitarbeiter berichteten über eine intramolekulare Diels-Alder-Reaktion unter Mitwirkung von heterosubstituierten Phospha-alkenen **147**:^{146,147}



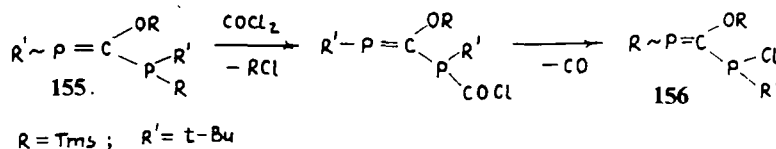
Die Verbindungen **148** sind nicht stabil. Sie lagern sich in **149** um. Durch die Umsetzung der Phospha-alkene **150** mit Hexachlorethan wurde das erste 2,3-Diphosphabutadien **152** erhalten. Es ist bemerkenswert, daß das primär gebildete Chlorphospha-alken **151** mit dem Phospha-alken **150** kein Cycloaddukt bildet, sondern sich Trimethylchlorsilan unter Bildung eines offenkettigen Derivats **152** spaltet:¹⁰⁴



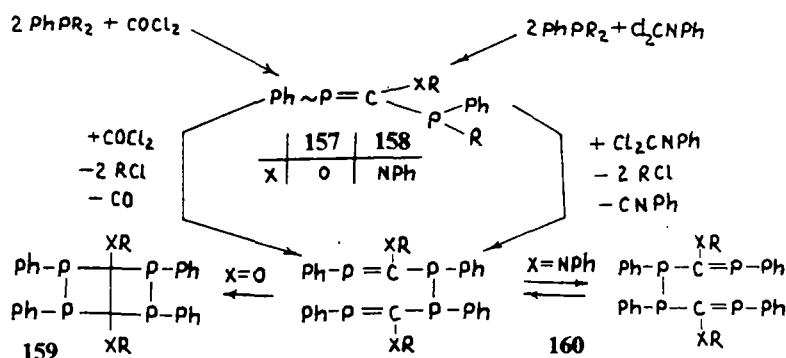
Die mißlungenen Versuche der Synthese von 1,4-Diphospha-1,3-butadien **153** und von 1,3-Diphosphabutadien **154** erklären die Autoren mit deren Neigung zu intramolekularer [2 + 2]-Cycloaddition:^{104,105}



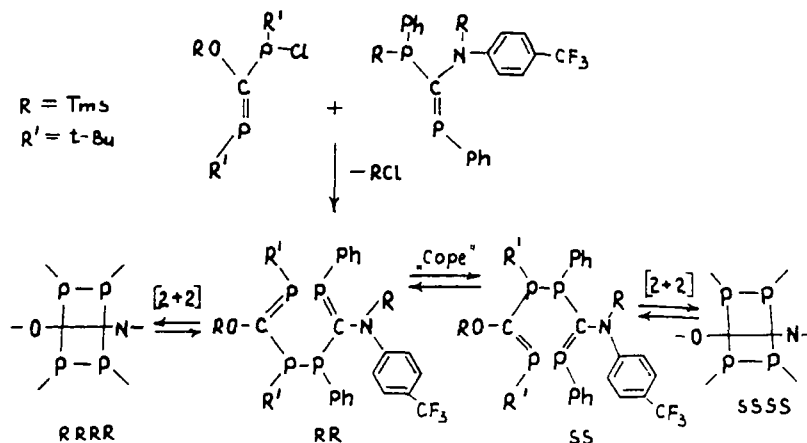
Diese Versuche zeigen, daß die Struktur der Verbindungen mit $\lambda^3\sigma^2$ -Phosphor über deren Beständigkeit oder Neigung zu diesem oder jenem Reaktionstyp entscheidet. So bildet sich bei der Einwirkung von Phosgen auf das tert-Butyl-derivat **155** das substituierte Phospha-alken **156**:¹⁴⁸



Bei Ersatz der beiden tert-Butylgruppen durch die weniger sperrigen Phenylgruppen bleibt die Reaktion nicht auf der Stufe eines neuen substituierten Phospha-alkens stehen, sondern geht weiter. Das *O*-silylierte Derivat **157** bildet spontan die stabile Bicyclohexan-Verbindung **159**. Die analoge *N*-substituierten Derivate **158** liefern nur die acyclische Verbindung **160**, die valenzisomer sind und eine Phospha-Cope-Umlagerung zeigen:^{100,101-103,149}

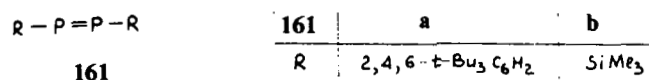


Befindet sich an einem Kohlenstoffatom der *O*-Substituent und an einem anderen der *N*-Substituent, dann wird ein dynamisches Gleichgewicht cyclischer und acyclischer Formen beobachtet:¹⁰³



5. CYCLOADDITIONEN AN DIE $\lambda^3\text{P}=\text{P}$ -DOPPELBINDUNG

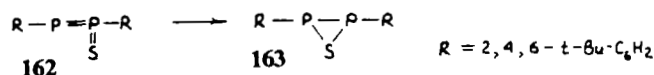
Die Entdeckung der beständigen Diphosphene **161**^{150,151} löste intensive Untersuchungen auf diesem Gebiet aus.



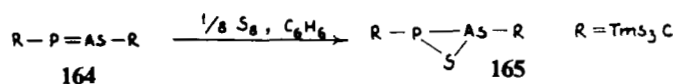
Bisher sind nur wenige Beispiele von Cycloadditionsreaktionen an der ($\lambda^3\text{PP}$)-Doppelbindung bekannt geworden.

5.1 Schwefelung

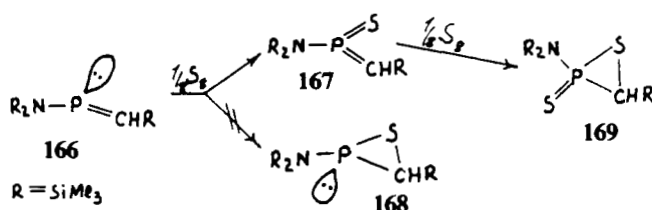
Die Addition von Schwefel an Diphosphen **161a** führte zu Diphosphensulfid **162**, das bei Erwärmung in Toluol und auch bei Bestrahlung in Thia-diphosphiran **163** übergeht:¹⁵²



Schwefel lagert sich quantitativ an die Phospha-arsen-Verbindung **164** unter Bildung von Thia-arsa-phosphiran **165** an:¹⁵³

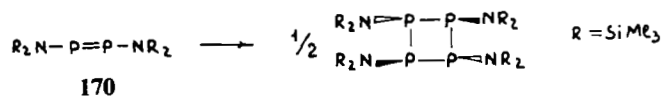


Bemerkenswert ist, daß Bis(trimethylsilyl)aminotrimethylsilylmethylenphosphin **166** quantitativ Schwefel unter Bildung des acyclischen Methylthioxophosphorans **167** anlagert und nicht das 1,2- λ^3 -Thiaphosphiran **168** gebildet wird. Bei Einwirkung eines zweiten Schwefeläquivalents entsteht das λ^5 -Thiaphosphiran **169**:¹⁵⁴

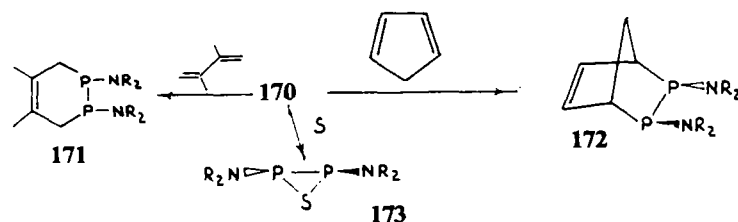


5.2 Selbstadditionen, Cycloaddition von Dienen, Diazoalkanen und Aziden

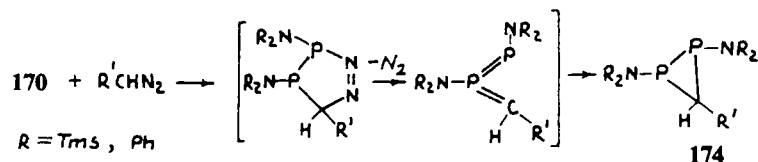
Niecke synthetisierte kürzlich das Diaminodiphosphen **170**, das in Lösung stabil ist, aber als Reinsubstanz nach einigen Stunden dimerisiert:¹⁵⁵



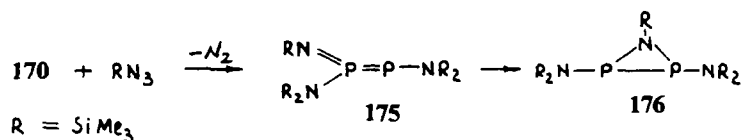
Demnach reagieren Diphosphene, wie Phospha-alkene, unter [2 + 2]-Cycloaddition. Von Niece wurde auch die Fähigkeit der Diphosphene zu [2 + 2]-, [2 + 3]- und [2 + 4]-Cycloaddition an der P=P-Doppelbindung bewiesen. Mit 2,3-Dimethylbutadien und Cyclopentadien entstehen die [2 + 4]-Cycloadditionsprodukte **171** und **172**.^{155,156}



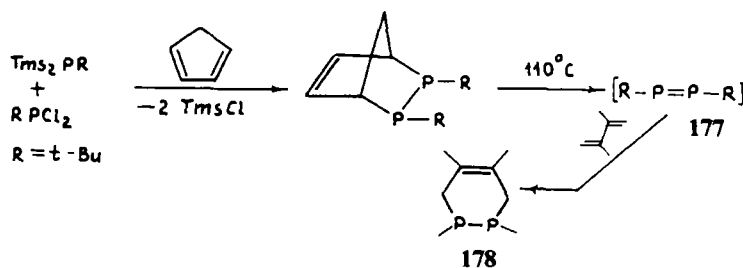
Die Oxidation mit Schwefel führt zum Thiadiphosphiran **173**.^{154,155} Das Endprodukt der Einwirkung der Diazoalkane auf Diphosphene **170** ist das Diphosphiran **174**.^{156,157}



Mit Trimethylsilylazid bildet sich mit **170** das Iminodiphosphene **175**, das in Azadiphosphiran **176** übergehen kann:^{156,157}

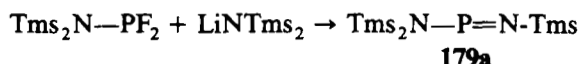


Einen analogen Übergang einer acyclischen in eine cyclische Verbindung hat Yoshifuji am Beispiel von Diphosphensulfid und Thiadiphosphiran beobachtet.¹⁵² Das Diphosphene **177** hergestellt nach Escudié, Couret u.a.¹⁵⁸ bei der Umsetzung von disilylierten tert-Butylphosphin mit tert-Butyldichlorphosphin, wurde durch anschließende [2 + 4]-Cycloaddition zu **178** bewiesen:



6. CYCLOADDITIONEN AN DIE $\lambda^3\text{P}=\text{N}$ -DOPPELBINDUNG VON ACYCLISCHEN VERBINDUNGEN

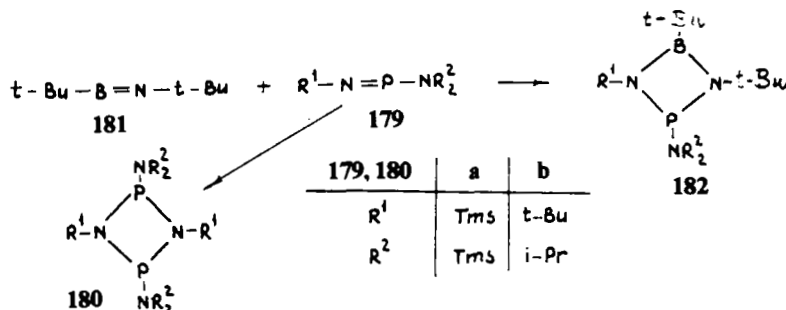
Bei der Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)aminodifluorphosphin mit Lithium-bis(trimethylsilyl)amid erhielten Niecke und Flick das erste $\lambda^3\sigma^2$ -Phosphazen **179a**:²²



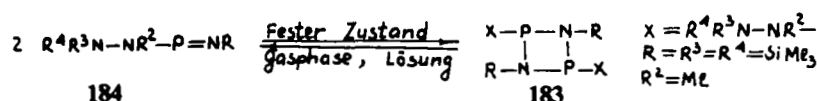
Phosphazene vom Typ **179** sind eine hochinteressante Verbindungsklasse, deren weitere Untersuchung zu einer Reihe wichtiger Beobachtungen führte.

6.1. Selbstaddition

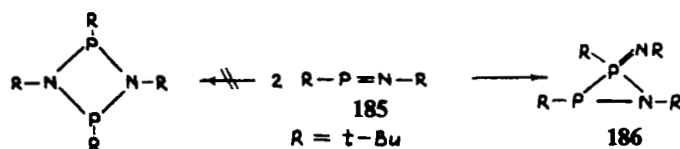
Eine $\lambda^3\sigma^2$ -Phosphazen-Dimerisierung ist das erste Beispiel einer [2 + 2]-Cycloaddition an der ($\lambda^3\text{PN}$)-Doppelbindung.¹⁵⁹ Bis(trimethylsilyl)aminotrimethylsilyliminophosphin **179a** dimerisiert in Inertgas-Atmosphäre bei 25°C zum 1,3-Bis(trimethylsilyl)-trans-2,4-bis[bis(trimethylsilyl)amino]-1,3,2 λ^3 ,4 λ^3 -diazadiphosphetidin **180a**.^{160,161} Analoge [2 + 2]-Cycloadditionsprodukte **180b** und **182** bilden sich bei der Dimerisierung von Di(*i*-Pr)amino-tert-butyliminophosphin **179b** und bei der Umsetzung von Iminboran **181** mit Phosphazenen **179**.¹⁶²



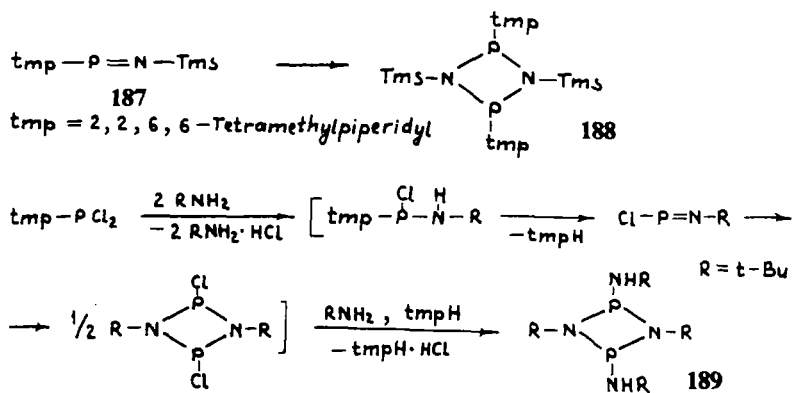
Die Bildung von Di-,^{163,164} Tri- und Tetrameren^{165,166} wird im Falle acyclischer $\lambda^3\sigma^2\text{P}$ -Derivate mit $\text{P}=\text{N}$ -Bindung beobachtet.¹⁶⁷⁻¹⁶⁹ Beim Vierringsystem **183** konnte ein Gleichgewicht mit der monomeren Einheit **184** nachgewiesen werden.¹⁶³



Das hochpolare Phosphazen **185** dimerisiert bei 0°C während einiger Minuten, in Lösung während einiger Stunden, aber nicht nach dem Muster einer [2 + 2]-Cycloaddition, sondern unter Bildung des [1 + 2]-Cycloadduktes-1,2 λ^3 ,3 λ^5 -Azadiphosphiridin **186**:¹⁷⁰



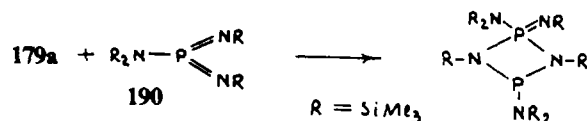
Das unterschiedliche Reaktionsverhalten der Iminophosphine **179** und **185** stimmt mit MNDO-Berechnungen überein. Phosphor im Systems $R-P=X$ verfügt über zwei energieähnlich besetzte obere MO, π und σ . Entspricht das Verhältnis des obersten besetzten unterstem vakanten MO dem Verhältnis π/π^* , so erfolgt eine $[2+2]$ -Cycloaddition; bei σ/π^* erfolgt eine $[2+1]$ -oder eine $[4+1]$ -Cycloaddition.¹⁷¹ Beide Systeme **179** und **185** haben hochliegende σ - und π -Orbitale mit $E_\sigma - E_\pi = 0.3$ eV in **179** bzw. 1.1 eV in **183**, deshalb sind die Grenzorbitale π/π^* für **179** und σ/π^* für **185** bestimmend. Der letztgenannte Zustand ist typisch für Carbene und erklärt die hohe Elektrophilie des Phosphors in **185** und sein carbenanaloges Reaktionsverhalten. π -Donator- oder π -Akzeptorsubstituenten bei Phosphor in Systemen $R-P=X$ können die Energie des σ und π -Niveaus (im Verhältnis zu $H-P=X$ -Systemen) verändern. Die Orbitalkontrolle erklärt ebenfalls die Regioselektivität der Dimerisierung (oder die Regioselektivität der $[2+2]$ -Cycloaddition): Kopf-Schwanz und Kopf-Kopf. Somit hängen die Niveaus nahe gelegener Grenzorbitale in Verbindungen $R-P=X$ ab, erstens von der Elektronegativität von X und zweitens von der π -Donorqualität bzw. π -Akzeptorqualität der Substituenten. Von diesen Faktoren ist auch die Richtung der Cycloaddition abhängig. Auf die Bildung der $[2+2]$ -Cycloadditionsprodukte-Diazadiphosphetidine **188** und **189**, die bei der Dimerisation von 2,2,6,6-Tetramethylpiperidido-*N*-trimethylsilylimidophosphinit **187** bzw. durch Umsetzung von 2,2,6,6-Tetramethylpiperididodichlorphosphit mit *tert*-Butylamin erhalten wurden, wiesen Markovskii und Mitarbeiter hin.¹⁷²



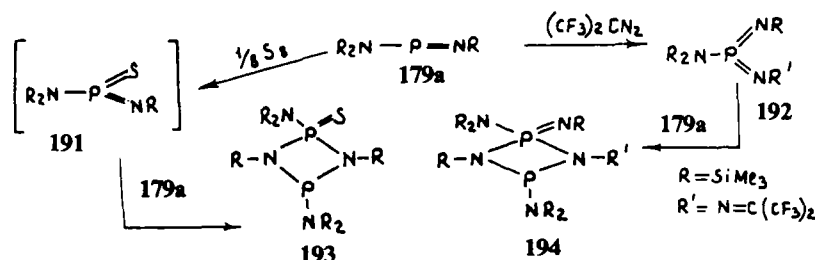
6.2 Cycloaddition von $\lambda^5 P=N$ -Verbindungen

Ein Jahr nach Entdeckung des Phosphazens $\text{Tms}_2\text{N}-P=N-\text{Tms}$ veröffentlichten Niecke¹⁷³ und Scherer²⁴ die Synthese des Bis(trimethylsilyl)aminobis(trimethylsilylimino)phosphorans **190** – des ersten Vertreter einer neuen Klasse von Verbindungen mit dreifach koordinierten pentavalenten Phosphoratom. Appel führte die $[2+2]$ -Cycloaddition von Aminoiminophosphins **179a** und Aminodiiminophosphoran **190** aus, wobei er zum ersten Mal Derivate von zwei- und dreifach

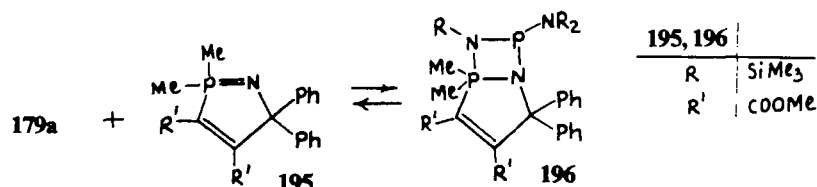
koordinierten Phosphoratomen miteinander zur Cycloaddition brachte.¹⁷⁴



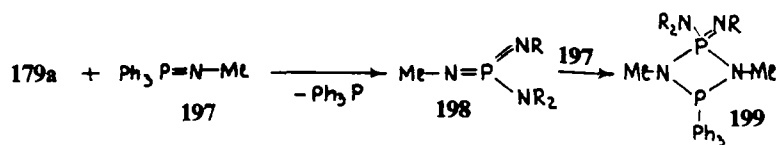
Bei der Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)aminotrimethylsilyliminophosphin **179a** mit Schwefel bzw. Bis(fluormethyl)diazomethan konnten Niecke und Flick¹⁷⁵ die Existenz der Phosphazene **191** und **192** nachweisen. Letztere stabilisieren sich dann durch [2 + 2]-Cycloaddition mit dem Ausgangs-Aminoiminophosphin **179a** unter Bildung der Diazadiphosphetidine **193** und **194**:



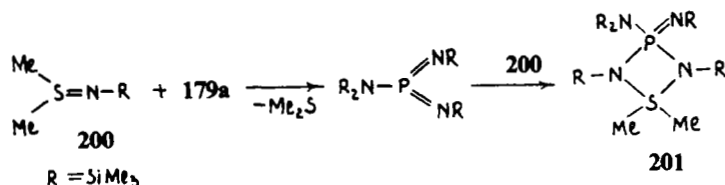
Das ist das zweite Beispiel einer [2 + 2]-Cycloaddition acyclischer $\lambda^3\sigma^2$ P- und $\lambda^5\sigma^3$ P-Derivate. Schmidpeter¹⁷⁶ gelang erstmalig die [2 + 2]-Cycloaddition an der P=N-Bindung von $\lambda^3\sigma^2$ P **179a** und $\lambda^5\sigma^4$ P **195**:



Der Bicyclus **196** steht in einem reversiblen Gleichgewicht zu den Ausgangsverbindungen. Wenn auch Aminoiminophosphin **179a** mit dem cyclischen $\lambda^5\sigma^4$ P-Derivat **195** die [2 + 2]-Cycloaddition zu **196** eingeht, so verläuft die Reaktion von **179a** mit dem acyclischen $\lambda^5\sigma^4$ P-Derivat, dem *N*-Methyltriphenylphosphinimin **197** anders:¹⁷⁷

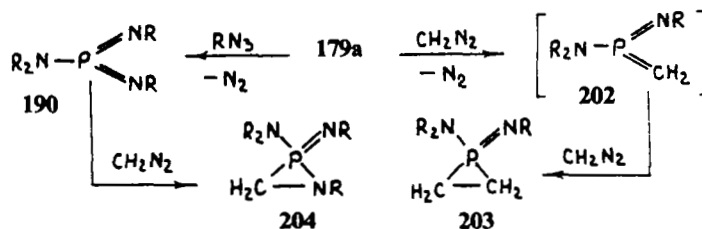


Es läuft wohl eine [2 + 2]-Cycloaddition von Phosphinimin 197 ab, aber nicht an das Ausgangs- $\lambda^3\sigma^2$ P-Derivat 179a, sondern an das Zwischenprodukt 198, wobei sich 1,3-Dimethyl-2-bis(trimethylsilyl)-amino-2-trimethylsilylimino-4,4,4-triphenyl-1,3,2 λ^4 ,4 λ^5 -diazadiphosphetidin 199 bildet. Analog verläuft die Reaktion von Aminoiminophosphin 179a mit *N*-Trimethylsilylimino- λ^4 -sulfan 200. Das $\lambda^3\sigma^2$ P-Derivates 179a reagiert mit der Verbindung 200 nicht im Sinne einer [2 + 2]-Cycloaddition nicht. Aber nach der Übertragung der Trimethylsilyliminogruppe auf das Phosphoratom kommt es zu einer [2 + 2]-Cycloaddition der Ausgangsverbindung 200 an die P=N-Bindung der Verbindung 190 unter Bildung von 1 λ^4 ,2,4,3 λ^5 -Thiadiazaphosphetidin 201:¹⁷⁸

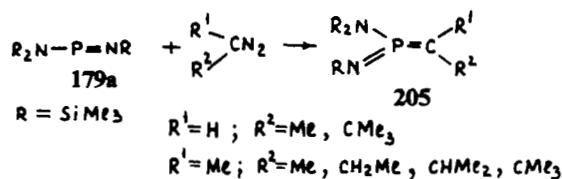


6.3 Cycloaddition von Diazoalkanen und Aziden

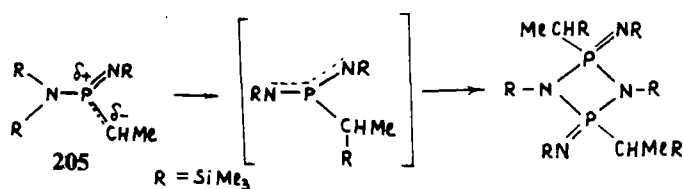
Bei der Einwirkung von Azid und Diazomethan auf das Aminoiminophosphin 179a bilden sich die Additionsprodukte 190 bzw. 202:¹⁷⁹



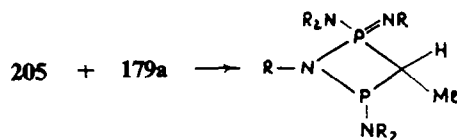
Das unbeständige Aminoiminomethylenphosphoran 202 reagiert mit einem zweiten Molekül Diazomethan zum λ^5 -Phosphiran 203. Bei der Einwirkung von Diazomethan auf das Aminodiiminophosphoran 190 entsteht das Azaphosphiridin 204, das beständiger ist als das Phosphiran 203. Ein analoger Reaktionsverlauf unter intermediärer Bildung diylidischer Strukturen wurde bei der Umsetzung von *N*-substituierten Diazaphospholen mit Diazomethan⁶⁸ bzw. Phenylazid⁸⁰ beobachtet. Im Gegensatz zum Diylid 202, das nur mit Diazomethan abgefangen werden konnte, erhielten Niecke und Wildbrecht beständige Derivate mit zwei verschiedenen Ylidzentren 205 durch Umsetzung von Aminoiminophosphin 179a mit substituierten Diazomethanen bzw. Diazoethanen:^{180,181}



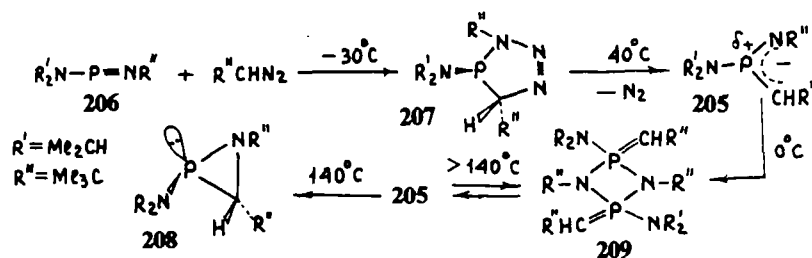
Die Beständigkeit der diyliden Systeme **205** führen die Autoren einerseits auf sterische Faktoren zurück, die eine weitere Reaktion mit Diazoalkanen verhindern und das System stabilisieren und andererseits auf die Polarität der $P=C$ -Bindung. Die Stabilität der Diylide nimmt zu mit der Raumerfüllung der Substituenten und durch die Verminderung der Polarität der $P=C$ -Bindung. Auch die Natur der Substituenten am Phosphoratom beeinflusst die Beständigkeit diylidischer Systeme. So sind die Aminoiminomethylenphosphorane **205** in Inertgas-Atmosphäre beständig; befindet sich aber ein $CHMe$ -Substituent am Phosphoratom, so wandert im Sinne einer 1,3-Verschiebung die Trimethylsilylgruppe vom Stickstoff zum Methylen-Kohlenstoff. Das Zwischenprodukt stabilisiert sich durch $[2 + 2]$ -Cycloaddition an der $P=N$ -Bindung:¹⁸⁰



In Gegenwart des Aminoiminophosphins **179a** bleibt die Dimerisierung aus, da eine $[2 + 2]$ -Cycloaddition von **179a** an das **205** erfolgt:

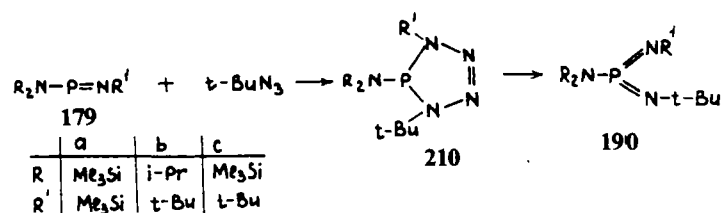


Aminoiminophosphine reagieren mit Diazoverbindungen im Sinne einer $[2 + 3]$ -Cycloaddition. Interessant sind die Studien zur Umwandlung entweder in Diylide oder Phosphirane. In einigen Fällen erweist sich das Phosphiran, in anderen das Diylid als energetisch günstiger. Eine wichtige Rolle spielt hierbei die Natur der Substituenten. So entsteht bei der Umsetzung von silyliertem Aminoiminophosphin **179a** mit 2,2-Dimethyldiazopropan das beständige Aminoiminomethylenphosphoran **205**;¹⁸⁰ im Fall des alkylierten Aminoiminophosphins **206** ist jedoch das Phosphiran **208** beständiger:¹⁸²



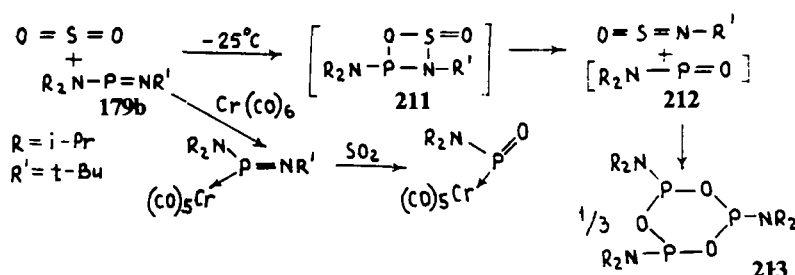
Diisopropylamino(tert-butylimino)phosphin **206** bildet mit 2,2-Dimethyldiazopropan ein kristallines $[2 + 3]$ -Cycloadditionsprodukt **207**, das bei $40^\circ C$ Stickstoff

abspaltet. Es bildet sich das Aminoiminomethylenphosphoran **205**, das beim Stehen dimerisiert. Thermolyse des Dimeren **209** führt nicht zum Diylid **205**, sondern zu Azaphosphiridin **208**. Bei der Umsetzung von Aminoiminophosphinen **179** mit tert-Butylazid konnten Niecke und Schäfer¹⁸³ die Bildung von λ^3 -Tetrazaphospholene **210** nachweisen und damit die Bildung der Aminodiiminophosphorane **190** (s.o.) mechanistisch aufklären:



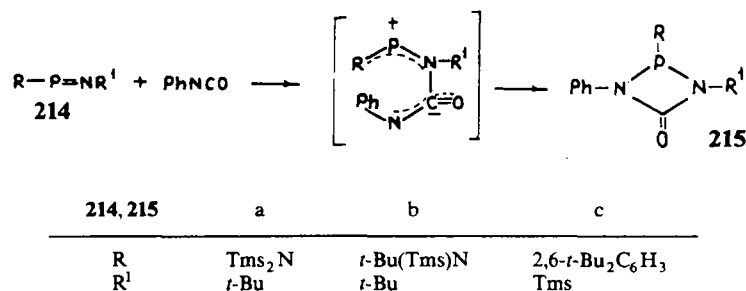
6.4 Cycloaddition von Schwefeldioxid

Der Ablauf einer [2 + 2]-Cycloaddition über **211** wurde bei der Umsetzung des Aminoiminophosphins **179b** mit SO₂ wahrscheinlich gemacht. Das Aminophosphin-oxid **212** existiert als Trimeres **213**:^{184,185}



6.5 Cycloaddition von Phenylisocyanat

Die [2 + 2]-Cycloadditionsprodukte **215** von Phenylisocyanat an die P=N-Bindung der Aminoiminophosphine **214** wurden von Markovskii und Mitarbeitern beschrieben.¹⁸⁶

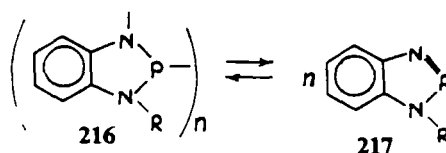


Zusammenfassend kann festgestellt werden: $\lambda^3\sigma^2P$ -Derivate mit der P=N-Bindung zeichnen sich durch eine hohe Additionsbereitschaft aus. Die Struktur der

Reaktionsprodukte wird durch die Art der Substituenten sowie der Reaktionsbedingungen gesteuert.

7. CYCLOADDITIONEN AN FÜNFRINGE MIT $\lambda^3\text{P}=\text{N}$ -DOPPELBINDUNGEN

Cyclische $\lambda^3\sigma^2\text{P}$ -Derivate mit $\text{P}=\text{N}$ -Bindungen können oligomerisieren. Eindeutig belegt sind dabei nur Tetramere. Am Beispiel **216** \rightleftharpoons **217** wurde das Gleichgewicht monomerer und oligomerer Formen demonstriert:¹⁸⁷

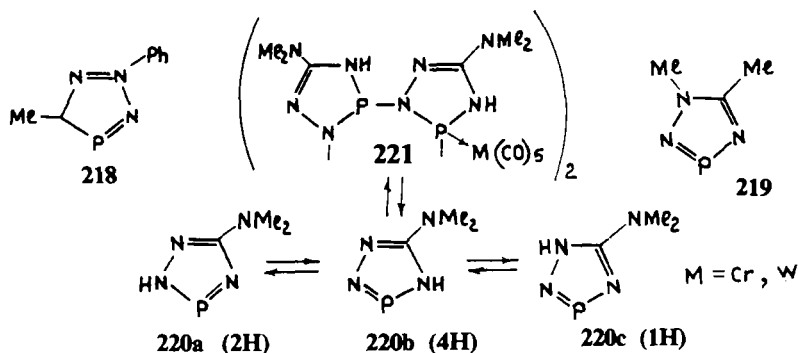


216, 217	R
a	Pr
b	<i>i</i> -Pr
c	<i>s</i> -Bu
d	Ph-CH ₂

Die Natur des Lösungsmittels und der Temperatur beeinflussen das Gleichgewicht:

	120° C, Xylol	140° C, Xylol	140° C, Nitrobenzol
217	15%	30%	100%

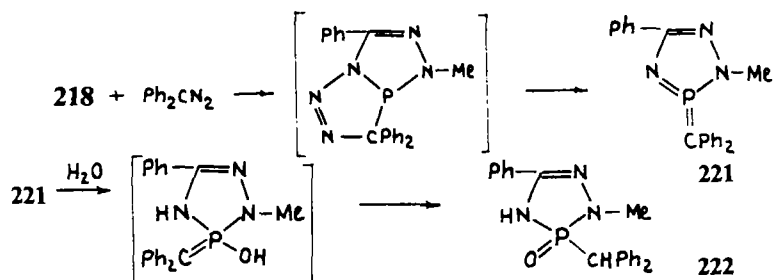
Die BF_3 -Komplexbildung stabilisiert das Monomer.^{187,188} Die $\text{M}(\text{CO})_5$ -Komplexbildung induziert die $-\text{P}=\text{N}$ -Tetramerisierung eines Triazaphosphol. In 1,2,4,3-Triazaphospholen wie **218–220** mit $-\text{P}=\text{N}$ -Teilstruktur ist die Phosphazeneinheit in ein 6π -System einbezogen und oligomerisiert in der Regel nicht:^{189,190}



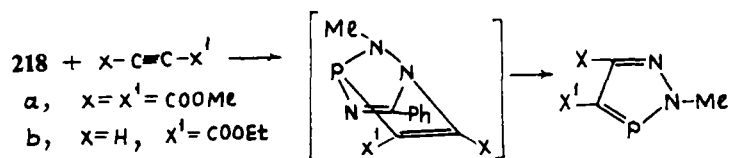
Während **218** und **219** $\text{M}(\text{CO})_5$ -P-koordinierte (1 : 1)-Komplexe ergeben ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$),¹⁹¹ entstehen mit **220**¹⁹² die $[\text{M}(\text{CO})_5]_2$ -Komplexe **221** eines Tetramers

abgeleitet von 4H-Tautomer **220b**.¹⁹³ Die Autoren vermuten, daß sich bei einem 4H-1,2,4,3-Triazaphosphol **220b** das Oligomerisierungsgleichgewicht $n\mathbf{220} \rightleftharpoons \mathbf{221}$ weniger zur Monomerseite verschiebt als bei einen 2H- oder 1H-Isomer.

Charbonnel und Barrans berichteten, daß die 1,2,4,3-Triazaphosphole nicht mit Maleinsäureanhydrid, Tetracyanethylen und dem Acetylendicarbonsäuredimethylester, Phenylazid, Phenylbenzoyldiazomethan, Schwefel und Diacetyl reagieren.¹⁸⁹ Sie greifen meist das Phosphoratom an.^{191,194,195} Wir haben gezeigt, daß das Triazaphosphol **218** mit Diphenyldiazomethan im Sinne einer [2 + 3]-Cycloaddition reagiert:⁶⁰

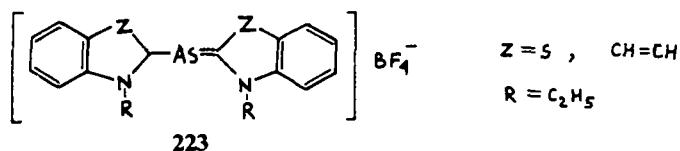


221 addiert leicht Wasser, wobei sich die Verbindung **222** bildet. Schmidpeter und Klehr haben gezeigt, daß die 1,2,4,3-Triazaphosphole auch in der Diels-Alder-Reaktion wie Diene reagieren können:¹⁹⁶



8. CYCLOADDITIONEN AN DIE ($\lambda^3\sigma^2\text{As}=\text{C}$ -DOPPELBINDUNG

1967 haben Märkl und Lieb die ersten Verbindungen mit $\lambda^3\sigma^2\text{As}$, nämlich Arsa-monomethin-cyanin-Farbstoffe **223** erhalten:¹⁹⁷



Wie in der Phosphor-Chemie eröffnete die Entwicklung der $\lambda^3\sigma^2\text{As}$ -Chemie den Weg zur Entdeckung neuer Klassen von Verbindungen. Besondere Aufmerksamkeit verdienen Arsabenzol-Derivate,^{34,198,199} 1,2,3-Diazaarsol,^{21,200} 1H-1,3-Benzazarsol²⁰¹

und die Arsacyanine.²⁰² In letzter Zeit sind beständige acyclische $\lambda^3\sigma^2$ As-Derivate, Diarsene $R-As=As-R$ und gemischte Arsenophosphene $R-As=P-R$ bekannt geworden.^{153,203,204}

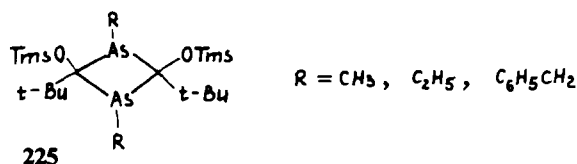
Die Chemie der $\lambda^3\sigma^2$ As-Derivate ist noch wenig untersucht. Im Gegensatz zu Pyridin sind Phosphinine und Arsenine stark elektrophil.³⁴

8.1 Selbstaddition

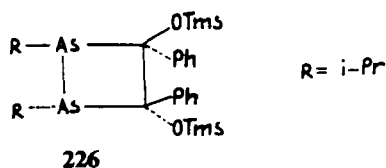
Verbindungen mit $As=C$ -Bindung neigen zur Dimerisierung. (Dimethylamino-methyliden)phenylarsin **224** dimerisiert nach längerem Stehen:²⁰⁵



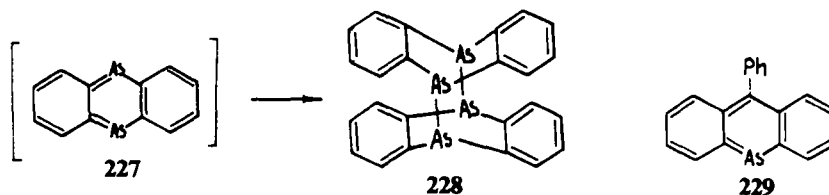
1,3-Diarsaetanen **225** entstehen aus Methyl-, Ethyl- und Benzyl[2,2-dimethyl-1-(tri-methylsiloxy)propyliden]arsinen:¹⁰⁶



Besonders leicht erfolgt die Dimerisierung bei UV-Bestrahlung. Aus Verbindungen mit einem Isopropylsubstituenten entsteht 1,2-Diarsetan mit einer As—As-Bindung **226**:¹⁰⁶

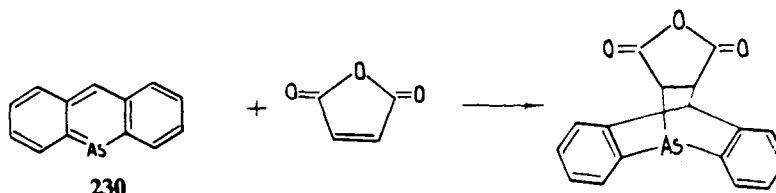


Die Konfiguration des Monomeren bleibt in Dimeren erhalten. Bickelhaupt hat bei der Synthese von 9,10-Diarsaanthracens anstelle des Monomeren **227** das Dimere **228** erhalten;²⁰⁶ 10-Ph-Arsaanthracen **229** ist stabil:

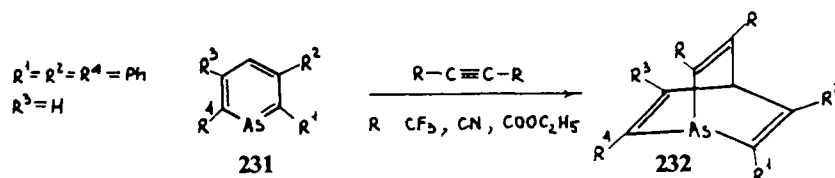


8.2 · Cycloaddition von Alkenen, Alkinen, Dienen und Chinonen

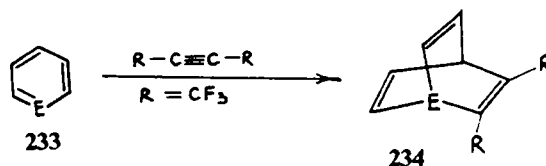
Das unsubstituierte 9-Arsaanthracen **230** reagiert leicht nach Diels-Alder mit Maleinsäureanhydrid:²⁰⁷



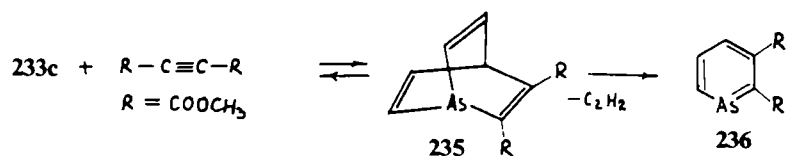
Das ist das erste Beispiel für den Ablauf einer Diels-Alder-Reaktion mit einer $\lambda^3\sigma^2\text{As}$ -Verbindung. Über die Fähigkeit der Arsabenzole als Dien zu reagieren hat erstmalig Märkl berichtet:⁴⁷



Arsabenzole sind reaktivere Diene als die analogen Phosphabenzole. Im Gegensatz zu Phosphabenzolen reagiert 2,3,6-Triphenyl-arsabenzol **231** mit Acetylendicarbonsäureester unter Bildung von 2,3-Bis(carbethoxy)-5,6,7-triphenyl-arsabarrelen **232**. Märkl und Mitarbeiter verglichen die Dien-Aktivität von Benzol, Pyridin sowie von Phospha- und Arsabenzol in Diels-Alder-Reaktionen. Pyridin reagiert selbst unter scharfen Bedingungen nicht mit hochreaktiven Dienophilen wie Hexafluorbutin und Dicyanacetylen; aus Benzol entstehen nur unter scharfen Bedingungen (200°C) Barrelene, Phosphabenzole reagieren unter verhältnismäßig milden Bedingungen (100°C) und Arsabenzole schon bei Zimmertemperatur. Ashe und Cordon⁴⁵ haben gezeigt, daß Ringe mit Heteroatomen E **233** um so leichter nach Diels-Alder-Reaktion mit Hexafluorbutin reagieren, je höher das Atomgewicht von E ist. Am Beispiel der Reaktion von **233c** mit Acetylendicarbonsäuredimethylester wurde die thermische Reversibilität der Bildung von Arsabarrelenen **235** gezeigt:²⁰⁸



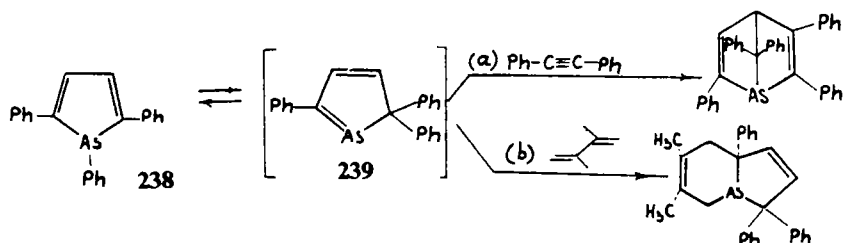
233	234	E
a	—	N
b	b	P
c	c	As
d	d	Sb
e	e	Bi



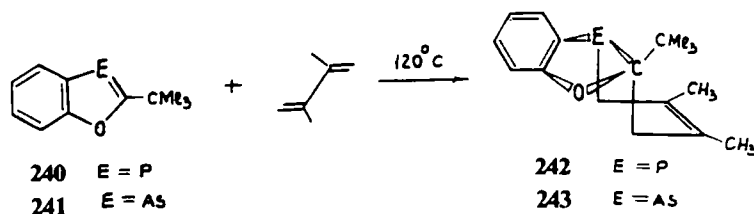
Bei 400°C wird 2,3-Dicarbomethoxyarsabenzol **236** gebildet. Mit Arinen treten Arsabenzole zu Benzoarsabarrelene **237** zusammen:⁴⁷



Bei der Untersuchung der Umsetzung von 1,2,5-Triphenylarsol **238** mit Tolan bzw. 2,3-Dimethylbutadien fanden Sennyey und Mathey,²⁰⁹ daß Triphenylarsol **238** bei hoher Temperatur zum Arsol-2H **239** isomerisiert, das sowohl wie ein Dien (a), als auch wie Dienophil (b) reagieren kann:

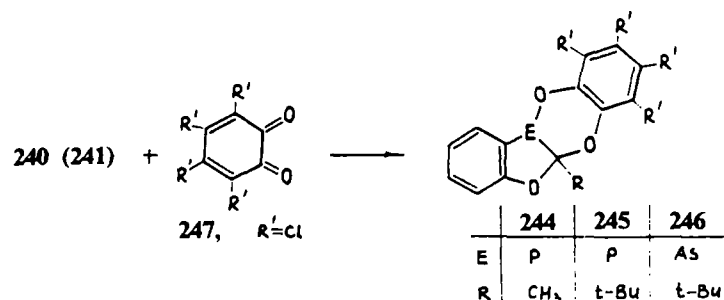


Heinicke und Tzschach²¹⁰ haben gezeigt, daß 1,3-Benzoxaphosphol **240** und 1,3-Benzoxarsol **241** bei 120°C mit 2,3-Dimethylbutadien zu den Tricyclen **242** bzw. **243** zusammentreten, wobei die Verbindung **241** reaktionsfähiger ist:

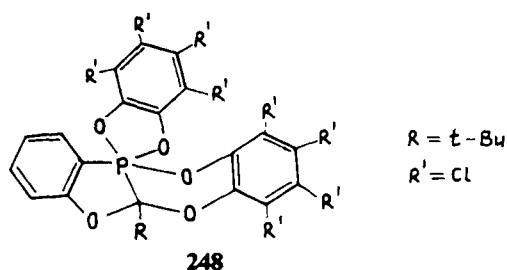


Unter milden Bedingungen reagieren die Verbindungen **240** und **241** mit Crotonaldehyd, Cyclopentadien und 2,3-Dimethylbutadien nicht. Die [2 + 4]-Cycloaddukte **244**, **245** und **246** wurden bei der Umsetzung der $\lambda^3\sigma^2$ P-Derivates **240** bzw. des

$\lambda^3\sigma^2$ As-Derivates **241** mit Tetrachlor-*o*-benzoquinon **247** erhalten:



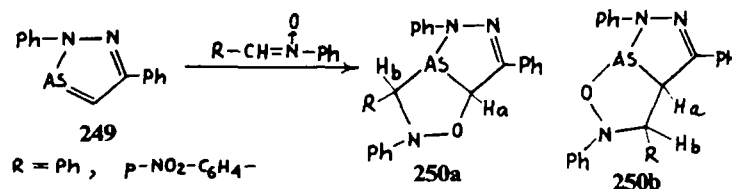
Bei der Umsetzung von **247** mit Primäraddukt **245** wurde das Diaddukt **248** erhalten:



Es sei daran erinnern, daß sich Orthoquinone an 2,6-Dimethylphenyl-(diphenylmethyl)phosphin **113b** oxidativ im Sinne einer [4 + 1]-Cycloaddition an das Heteroatom anlagern.^{135,136}

8.3 Cycloaddition von Nitronen, Diazoalkanen und Nitriloxiden

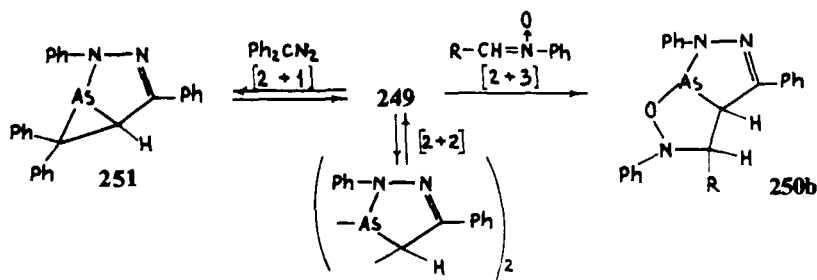
Während Arsabenzole in Diels-Alder-Reaktionen wie Diene reagieren, waren Cycloadditionen an der As=C-Bindung unseres Wissens noch unbekannt. Mit der Umsetzung von 2,5-Diphenyl-1,2-diaza-3-arsol **249** mit *C,N*-Diphenyl- und *C-p*-Nitrophenyl-*N*-phenyl-nitron wurde von uns erstmals eine 1,3-dipolare Cycloaddition verwirklicht, in der das $\lambda^3\sigma^2$ As-Derivat als Dipolarophil reagiert:²¹¹



Die Protonen "a" und "b" erscheinen im ^1H -NMR-Spektrum als Singulett. Aus diesem Grunde wurde der Struktur **250a** der Vorzug gegeben. Die Röntgenstrukturanalyse hat aber gezeigt, daß die Reaktion von Diazaarsol **249** mit *C,N*-Diphenylnitron zu 2,4,6,7-Tetraphenyl-1-arsa-2,3,7-triaza-8-oxa-bicyclo[3,3,0]okten-3 **250b** führt:²¹² Durch die Einwirkung von Diphenyldiazomethan auf Diazaarsol **249** wurde das beständige 2,4,6,6-Tetraphenyl-2-arsa-2,3-diaza-bicyclo-[3,1,0]hex-3-en **251** – der erste Vertreter stabiler arsiranhaltiger Bicyclen – erhalten:²¹³

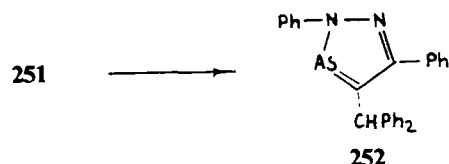


Das arsiranhaltige bicyclische Addukt **251** ist wesentlich labiler als der entsprechende phosphiranhaltiger Bicyclus, eine Eigenschaft, die man auf die größere Spannung des Arsiran-Cyclus zurückführen kann. Die Röntgenstrukturanalyse²¹⁴ zeigt, daß das Arsenatom eine stark verzerrte pyramidale Konfiguration hat; die Summe der Valenzwinkel beträgt 224.4° . Der Winkel C—As—C im Arsiran-Cyclus beträgt nur 46° – das ist die kleinste bekannte Winkelgröße in arsenorganischen Verbindungen. Der gespannte Zustand des Arsiran-Ringes kommt ebenso in der Verlängerung der C(6)—C(5) bis zu $1.631(8) \text{ \AA}$ zum Ausdruck. (Im Phosphiran beträgt sie 1.52 \AA).⁶⁴ Die Verbindung **251** ist bei längerem Stehen im Dunkeln und in Abwesenheit von Lösungsmitteln stabil. In Lösungen zerfällt **251** bei Zimmertemperatur nach einigen Tagen in Diazaarsol, das dimerisiert. Die Bildung von Dimeren ist immer bei der Diazaarsol-Synthese sowie beim längeren Aufbewahren zu beobachten. Das Dimere steht in einer Isooktan-Lösung mit dem Monomeren in Gleichgewicht, wofür die UV-Spektren sprechen. Somit wurde an den obengenannten Beispielen erstmalig $[2 + 1]$ -, $[2 + 3]$ - $[2 + 2]$ -Cycloadditionen durchgeführt:

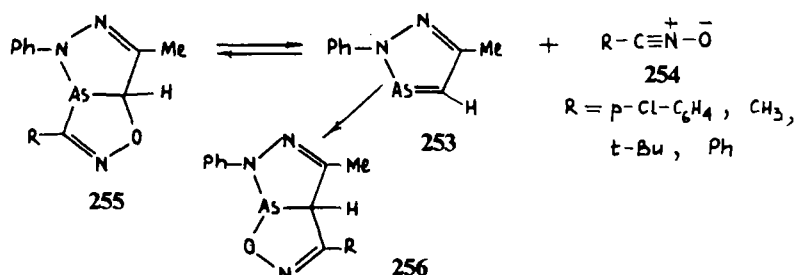


Eine interessante Isomerisierung wurde von uns bei der Erwärmung des Bicyclus **251** im geschlossenen Gefäß in Methanol beobachtet. Die $\lambda^3\sigma^3\text{As}$ -Verbindung **251** lagert sich in die $\lambda^3\sigma^2\text{As}$ -Verbindung 2,5-Diphenyl-4-diphenylmethyl-1,2,3-diazaarsol

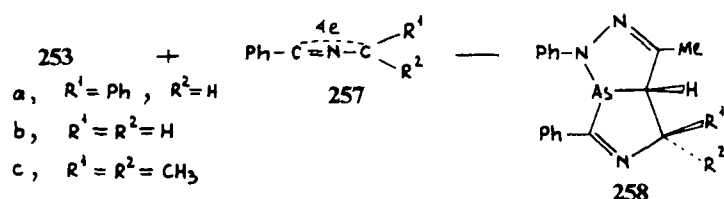
252^{215,216} um:



Es sei darauf hingewiesen, daß beim Erhitzen von phosphiranhaltigen Bicyclen in Alkohol der Phosphiranring geöffnet wird unter Bildung von Tetrahydro-1,2-diaza-3-phosphininen.^{57,60,64} Carrié und Yeung Lam Ko^{82,83} beschrieben die [2 + 3]-Cycloaddition von Nitriloxiden **254** an Diazaarsol **253**:



In Abhängigkeit von den Bedingungen bildet sich entweder **255** oder **256**. Das kinetisch begünstigte Isomere **255** geht schon bei 0°C in das thermodynamisch stabilere Regioisomere **256** über. Die [2 + 3]-Cycloaddition von Nitrilyliden **257** an Diazaarsol **253** führt nur zu dem Regioisomeren **258**:⁸⁴



Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die $\lambda^3\sigma^2\text{As}$ - bzw. $\lambda^3\sigma^2\text{P}$ -Derivate unterschiedlichen Cycloadditionsprozessen zugänglich sind. In Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen können sie bei Diels-Alder-Reaktionen sowohl Dien als auch Dienophil bzw. in 1,3-dipolaren Cycloadditionsreaktionen als Dipol oder Dipolarophil reagieren. Die Cycloadditionsreaktionen eröffnen einen aussichtsreichen Weg zum neuen phosphor- und arsenorganischen Verbindungen.

LITERATUR

1. J. R. Van Wazer, "Phosphorus and its Compounds", Moscow, IL, 1962, p. 61; (1958 Interscience Publishers, Inc., New York).
2. R. S. Mulliken, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 4493 (1950).
3. A. J. Kirby und S. G. Warren, "The Organic Chemistry of Phosphorus", Moscow, "MIR", 1971, p. 12; (1967 Elsevier Publishing Company, Amsterdam, London, New York).
4. K. S. Pitzer, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 2140 (1948).
5. T. E. Gier, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 1769 (1961).
6. H. W. Kroto, J. F. Nixon, N. P. C. Simmons und N. P. C. Westwood, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 446 (1978).
7. T. A. Cooper, H. W. Kroto, J. F. Nixon und O. Ohashi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 333 (1980).
8. B. Solouki, H. Bock, R. Appel, A. Westerhaus, G. Becker und G. Uhl, *Chem. Ber.*, **115**, 3747 (1982).
9. A. B. Burg und W. Mahler, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 2388 (1961).
10. K. Dimroth und P. Hoffmann, *Angew. Chem.*, **76**, 433 (1964).
11. G. Märkl, *Angew. Chem.*, **78**, 907 (1966).
12. A. J. Ashe, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 3293 (1971).
13. A. J. Ashe, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 6690 (1971).
14. P. de Koe und F. Bickelhaupt, *Angew. Chem.*, **79**, 533 (1967).
15. P. de Koe und F. Bickelhaupt, *Angew. Chem.*, **80**, 912 (1968).
16. H. Vermeer und F. Bickelhaupt, *Angew. Chem.*, **81**, 1052 (1969).
17. H. Vermeer und F. Bickelhaupt, *Tetrahedron Lett.*, 3255 (1970).
18. N. P. Ignatova, N. N. Mel'nikov und N. I. Shvetsov-Shilovskii, *Khim. Heterocycl. Soed.*, **753**, (1967).
19. N. I. Shvetsov-Shilovskii, R. G. Bobkova, N. P. Ignatova und N. N. Mel'nikov, *Usp. Khim.*, **46**, 967 (1977).
20. A. F. Vasil'ev, L. V. Vilkov, N. P. Ignatova, N. N. Mel'nikov, V. V. Negrebetskii, N. I. Shvetsov-Shilovskii und L. S. Chaikin, *J. prakt. Chem.*, **314**, 806 (1972).
21. G. Märkl und C. Martin, *Tetrahedron Lett.*, 4503 (1973).
22. E. Niecke und W. Flick, *Angew. Chem.*, **85**, 586 (1973).
23. E. Niecke und O. J. Scherer, *Nachr. Chem. Tech.*, **23**, 395 (1975).
24. O. J. Scherer und N. Kuhn, *Chem. Ber.*, **107**, 2123 (1974).
25. O. J. Scherer und N. Kuhn, *Angew. Chem.*, **86**, 899 (1974).
26. O. J. Scherer und N. Kuhn, *J. Organomet. Chem.*, **82**, C3, (1974).
27. O. J. Scherer, W. Glässel, G. Hüttner, A. Frank und P. Friedrich, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **15**, 701 (1976).
28. G. Becker, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **423**, 242 (1976).
29. G. Becker, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **430**, 66 (1977).
30. G. Märkl und A. Merz, *Tetrahedron Lett.*, 1215 (1971).
31. G. Märkl und K. Hock, *Tetrahedron Lett.*, **24**, 5051 (1983).
32. G. Märkl und A. Merz, *Tetrahedron Lett.*, 3611 (1968).
33. G. Märkl, F. Lieb und A. Merz, *Angew. Chem.*, **79**, 59 (1967).
34. G. Märkl, *Phosphorus and Sulfur*, **3**, 77 (1977).
35. G. Märkl und A. Merz, *Tetrahedron Lett.*, 1231 (1969).
36. K. Dimroth und W. Städe, *Angew. Chem.*, **80**, 966 (1968).
37. G. Märkl, D. E. Fischer und H. Olbrich, *Tetrahedron Lett.*, 645 (1970).
38. K. Dimroth, N. Greif, H. Perst, F. W. Steuber, W. Sauer und L. Duttka, *Angew. Chem.*, **79**, 58 (1967).
39. K. Dimroth, N. Greif, W. Städe und F. W. Steuber, *Angew. Chem.*, **79**, 725 (1967).
40. K. Dimroth und W. Heide, *Chem. Ber.*, **114**, 3019 (1981).
41. P. Kieselack und K. Dimroth, *Angew. Chem.*, **86**, 129 (1974).
42. G. Märkl und A. Merz, *Tetrahedron Lett.*, 1269 (1971).
43. G. Märkl und F. Lieb, *Angew. Chem.*, **80**, 702 (1968).
44. S. D. Venkataramu, G. D. Macdonell, W. R. Purdum, M. El-Deck und K. D. Berlin, *Chem. Rev.*, **77**, 121 (1977).
45. A. J. Ashe und M. D. Cordon, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 7596 (1972).
46. G. Märkl, F. Lieb und C. Martin, *Tetrahedron Lett.*, 1249 (1971).
47. G. Märkl, J. Advena und H. Hauptmann, *Tetrahedron Lett.*, 3961 (1972).
48. C. G. Krespan, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 3432 (1961).
49. Y. Kobayashi, Sh. Fujino, H. Hamana, I. Kumadaki und Y. Hanzawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 8511 (1977).

50. Y. Kobayashi, Sh. Fujino und I. Kumadaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 2465 (1981).
51. Y. Kobayashi, Sh. Fujino, H. Hamana, Y. Hanzawa, S. Morita und I. Kumadaki, *J. Org. Chem.*, **45**, 4683 (1980).
52. Y. Kobayashi, I. Kumadaki, A. Ohsawa und H. Hamana, *Tetrahedron Lett.*, 3715 (1976).
53. Y. Kobayashi, I. Kumadaki, H. Hamana und S. Fujino, *Tetrahedron Lett.*, 3057 (1977).
54. G. Märkl und K. H. Heier, *Tetrahedron Lett.*, 4369 (1974).
55. Th. C. Klebach, L. A. M. Turkenburg und F. Bickelhaupt, *Tetrahedron Lett.*, 1099 (1978).
56. B. A. Arbuzov und E. N. Dianova, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, 1453 (1977).
57. B. A. Arbuzov, E. N. Dianova und Yu. Yu. Samitov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 1117 (1979).
58. B. A. Arbuzov und E. N. Dianova, International Conference on Phosphorus Chemistry (Halle), N 29, p. 50 (1979).
59. B. A. Arbuzov, E. N. Dianova und Yu. Yu. Samitov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, 2730 (1982).
60. B. A. Arbuzov, E. N. Dianova und A. Schmidpeter, to be published.
61. Yu. G. Gololobov, N. I. Gusar' und A. S. Tarasevich, *Usp. Khim.*, **52**, 787 (1983).
62. Th. J. Katz, Ch. K. Nicholson und C. A. Reily, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 3832 (1966).
63. B. A. Arbuzov, V. D. Cherepinski-Malov, E. N. Dianova, A. I. Gusev und V. A. Sharapov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **243**, 358 (1978).
64. B. A. Arbuzov, V. D. Cherepinski-Malov, E. N. Dianova, A. I. Gusev und V. A. Sharapov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **247**, 1150 (1979).
65. M. T. Bowers, R. A. Beaudet, H. Goldwhite und R. Tang, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 17 (1969).
66. I. A. Litvinov, Yu. T. Struchkov, E. N. Dianova und B. A. Arbuzov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, 2723 (1982).
67. B. A. Arbuzov und E. N. Dianova, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, 418 (1983).
68. B. A. Arbuzov, E. N. Dianova und S. M. Sharipova, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, 1113 (1981).
69. B. A. Arbuzov, E. N. Dianova und I. S. Galeeva, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, 1196 (1982).
70. B. A. Arbuzov und E. N. Dianova, *Phosphorus and Sulfur*, **18**, 453 (1983).
71. B. A. Arbuzov und E. N. Dianova, Conference Internationale de Chimie du Phosphore, Nice (France), N 138 (1983).
72. I. A. Litvinov, Yu. T. Struchkov, B. A. Arbuzov, E. N. Dianova und I. S. Galeeva, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, 2718 (1982).
73. A. V. Yl'iasov, A. N. Chernov, A. A. Nafikova, I. S. Galeeva, E. N. Dianova und B. A. Arbuzov, *Zh. Obshch. Khim.*, **54**, 1511 (1984).
74. I. A. Litvinov, Yu. T. Struchkov, B. A. Arbuzov, E. N. Dianova und I. S. Galeeva, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, 2023 (1984).
75. B. A. Arbuzov, E. N. Dianova, I. S. Galeeva, I. A. Litvinov, Yu. T. Struchkov, A. N. Chernov und A. V. Yl'iasov, *Zh. Obshch. Khim.*, **55**, (1985).
76. I. A. Litvinov, Yu. T. Struchkov, B. A. Arbuzov, E. N. Dianova und I. S. Galeeva, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, 2280 (1983).
77. B. A. Arbuzov, E. N. Dianova, E. Ya. Zabolina, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **273**, 613 (1983).
78. I. A. Litvinov, Yu. T. Struchkov, B. A. Arbuzov, E. N. Dianova und E. Ya. Zabolina, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, 2275 (1983).
79. B. A. Arbuzov, A. F. Lisin und E. N. Dianova, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, 2395 (1983).
80. B. A. Arbuzov, E. N. Dianova und S. M. Sharipova, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, 1600 (1981).
81. J. Högel, A. Schmidpeter und W. S. Sheldrick, *Chem. Ber.*, **116**, 549 (1983).
82. R. Carrié, Y. Y. C. Yeung Lam Ko, F. De Sarlo und A. Brandi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1131 (1981).
83. Y. Y. C. Yeung Lam Ko, F. Tonnard, R. Carrié, F. De Sarlo und A. Brandi, *Tetrahedron*, **39**, 1507 (1983).
84. Y. Y. C. Yeung Lam Ko, R. Carrié, F. De Sarlo und A. Brandi, *Can. J. Chem.*, **61**, 1105 (1983).
85. B. A. Arbuzov, E. N. Dianova und E. Ya. Zabolina, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, 1182 (1984).
86. Y. Y. C. Yeung Lam Ko und R. Carrié, Conference Internationale de Chimie du Phosphore, Nice (France), N 137 (1983).
87. Y. Y. C. Yeung Lam Ko und R. Carrié, vorgetragen auf der International Conference on Phosphorus Chemistry, Nice (France), (1983).
88. F. Mathy, F. Mercier, C. Charrier, J. Fischer und A. Mitschler, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 4595 (1981).
89. J.-M. Alcaraz, E. Deschamps und F. Mathy, *Phosphorus and Sulfur*, **19**, 45 (1984).

90. G. Lauzon, C. Charrier, H. Bonnard und F. Mathey, *Tetrahedron Lett.*, **23**, 511 (1982).
91. C. Charrier, H. Bonnard, G. de Lauzon, S. Holand, F. Mathey, *Phosphorus and Sulfur*, **18**, 51 (1983).
92. G. de Lauzon, C. Charrier, H. Bonnard, F. Mathey, J. Fischer und A. Mitschler, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1272 (1982).
93. L. N. Markovskii, V. D. Romanenko, A. V. Ruban und S. V. Iksanova, *Zh. Obshch. Khim.*, **52**, 2796 (1983).
94. G. Becker und O. Mundt, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **462**, 130 (1980).
95. G. Becker, W. Massa, O. Mundt und R. Schmidt, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **485**, 23 (1982).
96. H. Oehme, E. Leissring und H. Meyer, *Tetrahedron Lett.*, **21**, 1141 (1980).
97. G. Becker, W. Uhl und H. J. Wessely, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **479**, 41 (1981).
98. G. Becker und W. Uhl, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **475**, 35 (1981).
99. G. Becker, M. Rössler und W. Uhl, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **473**, 7 (1981).
100. R. Appel, F. Knoll und I. Ruppert, *Angew. Chem.*, **93**, 771 (1981).
101. R. Appel, V. Barth, M. Halstenberg, G. Huttner und J. Seyerl, *Angew. Chem.*, **91**, 935 (1979).
102. R. Appel, V. Barth und M. Halstenberg, *Chem. Ber.*, **115**, 1617 (1982).
103. R. Appel, G. Hünerbein, F. Knoch, S. Korte, U. Künden, W. Paulen und R. Zimmermann, *Phosphorus and Sulfur*, **18**, 19 (1983).
104. R. Appel, V. Barth und F. Knoch, *Chem. Ber.*, **116**, 938 (1983).
105. R. Appel und V. Barth, *Tetrahedron Lett.*, **21**, 1923 (1980).
106. G. Becker, W. Becker, G. Uhl, W. Uhl und H. J. Wessely, *Phosphorus and Sulfur*, **18**, 7 (1983).
107. G. Becker, W. Becker und O. Mundt, *Phosphorus and Sulfur*, **14**, 267 (1983).
108. I. F. Lutsenko, A. A. Prishchenko, A. A. Borisenko und Z. S. Novikova, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **256**, 1401 (1981).
109. A. A. Prishchenko und I. F. Lutsenko, *Zh. Obshch. Khim.*, **51**, 2630 (1981).
110. A. A. Prishchenko, A. A. Borisenko, N. E. Nifant'ev, Z. S. Novikova und I. F. Lutsenko, *Zh. Obshch. Khim.*, **51**, 482 (1981).
111. O. I. Kolodyazhnyi, *Zh. Obshch. Khim.*, **50**, 230 (1980).
112. O. I. Kolodyazhnyi und V. P. Kuhar', *Zh. Obshch. Khim.*, **50**, 233 (1980).
113. Th. C. Klebach, R. Lourens und F. Bickelhaupt, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 4886 (1978).
114. Th. A. van der Knaap und F. Bickelhaupt, *Chem. Ber.*, **117**, 915 (1984).
115. O. I. Kolodyazhnyi, I. V. Shevchenko, V. P. Kuhar', A. N. Chernega, I. E. Boldeskul, M. Yu. Antipin und Yu. T. Struchkov, *Zh. Obshch. Khim.*, **53**, 1233 (1983).
116. R. Appel, C. Casser und F. Knoch, *Chem. Ber.*, **117**, 2693 (1984).
117. R. Appel und B. Laubach, *Tetrahedron Lett.*, **21**, 2497 (1980).
118. O. I. Kolodyazhnyi, *Zh. Obshch. Khim.*, **52**, 2361 (1982).
119. O. I. Kolodyazhnyi, *Zh. Obshch. Khim.*, **53**, 1226 (1983).
120. O. I. Kolodyazhnyi, *Tetrahedron Lett.*, **23**, 4933 (1982).
121. O. I. Kolodyazhnyi, *Phosphorus and Sulfur*, **18**, 39 (1983).
122. C. Wentrus, H. Briehl, G. Becker, G. Uhl, H. J. Wessely, A. Maquestiau und R. Flammang, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 7194 (1983).
123. R. Appel und W. Paulen, *Tetrahedron Lett.*, **24**, 2639 (1983).
124. R. Appel und W. Paulen, *Angew. Chem.*, **95**, 807 (1983).
125. R. Appel, P. Fölling, L. Krieger, M. Siray und F. Knoch, *Angew. Chem.*, **96**, 981 (1984).
126. R. Appel und R. Zimmermann, *Tetrahedron Lett.*, **24**, 3591 (1983).
127. R. Appel, vorgetragen auf der International Conference on Phosphorus Chemistry, Nice (France, 1983); *Phosphorus and Sulfur*, **18**, (1983).
128. R. Appel, F. Knoch und H. Kunze, *Chem. Ber.*, **117**, 3151 (1984).
129. A. Meriem, J.-P. Majoral, M. Revel und J. Navech, *Tetrahedron Lett.*, **24**, 1975 (1983).
130. J. Navech, J.-P. Majoral, A. Meriem und R. Kraemèr, *Phosphorus and Sulfur*, **18**, 27 (1983).
131. J. Navech, J.-P. Majoral, A. Meriem und R. Kraemèr, vorgetragen auf der International Conference on Phosphorus Chemistry, Nice (France, 1983).
132. Th. A. van der Knaap, Th. C. Klebach, F. Visser, R. Lourens und F. Bickelhaupt, A. C. S. Symposium Series, N 171, 401 (1981).
133. Th. A. van der Knaap, Th. C. Klebach, F. Visser, R. Lourens und F. Bickelhaupt, *Tetrahedron*, **40**, 991 (1984).
134. Th. A. van der Knaap und F. Bickelhaupt, vorgetragen auf der International Conference on Phosphorus Chemistry, Nice, (France, 1983).
135. Th. A. van der Knaap und F. Bickelhaupt, *Phosphorus and Sulfur*, **18**, 47 (1983).
136. Th. A. van der Knaap und F. Bickelhaupt, *Tetrahedron*, **39**, 3189 (1983).
137. G. Märkl, G. Yu. Jin und E. Silbereisen, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **21**, 370 (1982).
138. G. Märkl, E. Seidl und I. Trötsch, *Angew. Chem.*, **95**, 891 (1983).
139. E. Niecke, W. W. Schoeller und D. A. Wildbrecht, *Angew. Chem.*, **93**, 119 (1981).

140. E. Niecke, Martina Lewer, D. A. Wildbrecht und W. W. Schoeller, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1171 (1983).
141. G. Märkl und I. Frötsch, *Angew. Chem.*, **96**, 899 (1984).
142. A. Schmidpeter und A. Willhalm, *Angew. Chem.*, **96**, 901 (1984).
143. W. Rösch und M. Regitz, *Angew. Chem.*, **96**, 898 (1984).
144. R. H. Neilson, *Phosphorus and Sulfur*, **18**, 43 (1983).
145. R. H. Neilson, vorgetragen auf der International Conference on Phosphorus Chemistry, Nice (France, 1983); *Phosphorus and Sulfur*, **18**, (1983).
146. R. Appel, S. Korte, M. Halstenberg und F. Knoch, *Chem. Ber.*, **115**, 3610 (1982).
147. R. Appel und S. Korte, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **510**, 123 (1984).
148. R. Appel und W. Paulen, *Chem. Ber.*, **116**, 109 (1983).
149. R. Appel, V. Barth, F. Knoll und I. Ruppert, *Angew. Chem.*, **91**, 936 (1979).
150. M. Yoshifuji, I. Shima und N. Inamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 4587 (1981).
151. C. Couret, J. Escudié und J. Satgé, *Tetrahedron Lett.*, **23**, 4941 (1982).
152. M. Yoshifuji, K. Shibayama, I. Shima und N. Inamoto, *Phosphorus and Sulfur*, **18**, 11 (1983).
153. J. Escudié, C. Couret, H. Ranaivonjatovo und I. G. Wolf, *Tetrahedron Lett.*, **24**, 3625 (1983).
154. E. Niecke und D. A. Wildbrecht, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 72 (1981).
155. E. Niecke und R. Rüger, *Angew. Chem.*, **95**, 154 (1983).
156. E. Niecke, *Phosphorus and Sulfur*, **18**, 35 (1983).
157. E. Niecke, vorgetragen auf der International Conference on Phosphorus Chemistry, Nice (France, 1983).
158. J. Escudié, C. Couret, J. Satgé, S. A. Thaobane und H. Ranaivonjatovo, vorgetragen auf der International Conference on Phosphorus Chemistry, Nice (France, 1983); *Phosphorus and Sulfur*, **18** (1983).
159. O. J. Scherer und W. Glässel, *Angew. Chem.*, **87**, 667 (1975).
160. E. Niecke, W. Flick und S. Pohl, *Angew. Chem.*, **88**, 305 (1976).
161. E. W. Abel und S. A. Mucklejohn, *Phosphorus and Sulfur*, **9**, 235 (1981).
162. P. Ponetzold, Ch. Plotho, E. Niecke und R. Rüger, *Chem. Ber.*, **116**, 1678 (1983).
163. O. Scherer und W. Glässel, *Chem. Ber.*, **110**, 3874 (1977).
164. W. Zeiß, Ch. Feldt, J. Weis und G. Dunkel, *Chem. Ber.*, **111**, 1180 (1978).
165. W. Zeiß und K. Barlos, *Z. Naturforsch.*, **B34**, 423 (1979).
166. W. Zeiß, W. Schwarz und H. Hess, *Angew. Chem.*, **89**, 423 (1977).
167. R. A. Shaw, *Phosphorus and Sulfur*, **4**, 101 (1978).
168. C. Lehoussie, M. Haddad und J. Barrans, *Tetrahedron Lett.*, **23**, 4171 (1982).
169. W. Zeiß, A. Pointner, C. Engelhardt und H. Klehr, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **475**, 256 (1981).
170. E. Niecke, R. Rüger und W. W. Schoeller, *Angew. Chem.*, **93**, 1110 (1981).
171. W. W. Schoeller und E. Niecke, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 569 (1982).
172. Auszug aus der Dissertation A. V. Ruban, Kiev (1983).
173. E. Niecke und W. Flick, *Angew. Chem.*, **86**, 128 (1974).
174. R. Appel und M. Halstenberg, *J. Organomet. Chem.*, **99**, C25 (1975).
175. E. Niecke und W. Flick, *J. Organomet. Chem.*, **104**, C23 (1976).
176. A. Schmidpeter und Th. von Criegern, *Z. Naturforsch.*, **B33**, 1330 (1978).
177. R. Appel und M. Halstenberg, *Angew. Chem.*, **87**, 810 (1975).
178. R. Appel und M. Halstenberg, *Angew. Chem.*, **87**, 811 (1975).
179. E. Niecke und W. Flick, *Angew. Chem.*, **87**, 355 (1975).
180. E. Niecke und D. A. Wildbrecht, *Chem. Ber.*, **113**, 1549 (1980).
181. E. Niecke und D. A. Wildbrecht, *Angew. Chem.*, **90**, 209 (1978).
182. E. Niecke, A. Seyer und D. A. Wildbrecht, *Angew. Chem.*, **93**, 687 (1981).
183. E. Niecke und H. G. Schäfer, *Chem. Ber.*, **115**, 185 (1982).
184. E. Niecke, H. Zorn, B. Krebs und G. Henkel, *Angew. Chem.*, **92**, 737 (1980).
185. E. Niecke, M. Engelmann, H. Zorn, B. Krebs und G. Henkel, *Angew. Chem.*, **92**, 738 (1980).
186. L. N. Markovskii, V. D. Romanenko, A. V. Ruban, S. V. Iksanova, A. N. Chernega, I. E. Boldeskul, M. Yu. Antipin, A. A. Espenbetov und Yu. T. Struchkov, *Zh. Obshch. Khim.*, **53**, 525 (1983).
187. C. Malavaud, M. T. Boisdon, Y. Charbonnel und J. Barrans, *Tetrahedron Lett.*, **447** (1979).
188. C. Malavaud, Th. N'Gando, M'Pondo, L. Lopez und J. Barrans, *Can. J. Chem.*, **62**, 43 (1984).
189. Y. Charbonnel und J. Barrans, *Tetrahedron*, **32**, 2039 (1976).
190. A. Schmidpeter, J. Luber und H. Tautz, *Angew. Chem.*, **89**, 554 (1977).
191. J. H. Weinmaier, H. Tautz, A. Schmidpeter und S. Pohl, *J. Organomet. Chem.*, **185**, 53 (1980).
192. A. Schmidpeter und H. Tautz, *Z. Naturforsch.*, **B35**, 1222 (1980).
193. A. Schmidpeter, H. Tautz, J. von Seyerl und G. Huttner, *Angew. Chem.*, **93**, 420 (1981).
194. M. R. Marre, M. T. Boisdon und M. Sanchez, *Tetrahedron Lett.*, **23**, 853 (1982).
195. H. Tautz und A. Schmidpeter, *Chem. Ber.*, **114**, 825 (1981).

196. A. Schmidpeter und H. Klehr, *Z. Naturforsch.*, **B38**, 1484 (1983).
197. G. Märkl und F. Lieb, *Tetrahedron Lett.*, 3489 (1967).
198. G. Märkl, H. Hauptmann und J. Advena, *Angew. Chem.*, **84**, 440 (1972).
199. F. Sanz und J. J. Daly, *Angew. Chem.*, **84**, 679 (1972).
200. G. Märkl, H. Baier und C. Martin, *Tetrahedron Lett.*, 1977 (1974).
201. J. Heinicke und A. Tzschach, *J. Organomet. Chem.*, **154**, 1 (1978).
202. N. Gamon, Ch. Reichardt, R. Allmann und A. Waškowska, *Chem. Ber.*, **114**, 3289 (1981).
203. C. Couret, J. Escudé, Y. Madaule, H. Ranaivonjatovo und J. G. Wolf, *Tetrahedron Lett.*, **24**, 2769 (1983).
204. A. H. Cowley und J. E. Kilduft, *Phosphorus and Sulfur*, **18**, 3 (1983).
205. G. Becker, A. Münch und H.-J. Wessely, *Z. Naturforsch. B36*, 1080 (1981).
206. H. Wermeier und F. Bickelhaupt, *Tetrahedron Lett.*, 1007 (1970).
207. P. Jutzi und K. Deichert, *Angew. Chem.*, **81**, 1051 (1969).
208. A. J. Ashe und H. S. Friedman, *Tetrahedron Lett.*, 1283 (1977).
209. G. Sennyey und F. Mathey, *Tetrahedron Lett.*, **22**, 4713 (1981).
210. J. Heinicke und A. Tzschach, *Tetrahedron Lett.*, **24**, 5481 (1983).
211. B. A. Arbuzov, E. N. Dianova und N. A. Chadaeva, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **246**, 1130 (1979).
212. A. I. Janovskii, Yu. T. Struchkov, E. N. Dianova, N. A. Chadaeva und B. A. Arbuzov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **249**, 120 (1979).
213. B. A. Arbuzov, E. N. Dianova und N. A. Chadaeva, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, 1432 (1982).
214. I. A. Litvinov, Yu. T. Struchkov, B. A. Arbuzov, E. N. Dianova und E. Ya. Zabolina, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **274**, 828 (1984).
215. B. A. Arbuzov, E. N. Dianova, E. Ya. Zabolina und N. A. Chadaeva, *Zh. Obshch. Khim.*, **53**, 835 (1983).
216. I. A. Litvinov, Yu. T. Struchkov, B. A. Arbuzov, E. N. Dianova und E. Ya. Zabolina, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **268**, 885 (1983).