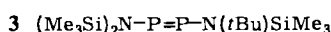
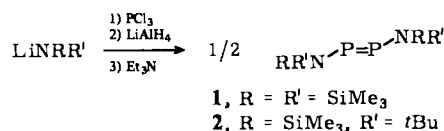


Autoren, die einen Beitrag in der Rubrik „Zuschriften“ veröffentlichen wollen, werden gebeten, sich bei der Abfassung ihres Manuskriptes an die Richtlinien zu halten, die am Anfang eines jeden Heftes nach dem Inhaltsverzeichnis wiedergegeben sind.

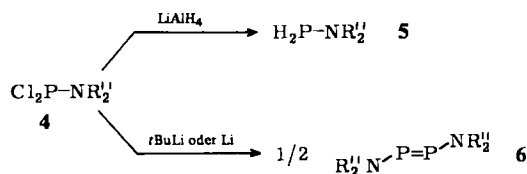
### Diaminodiphosphene – Synthese, Kristallstruktur und Bindungsverhältnisse\*\*

Von Edgar Niecke\*, Reinhold Rüger, Manfred Lysek,  
Siegfried Pohl und Wolfgang Schoeller

Verbindungen mit Si=Si- und P=P-Bindungen<sup>[2]</sup> sind von aktuellem Interesse. Kürzlich berichteten wir über die Synthese von Tetrakis(trimethylsilyl)diaminodiphosphenen **1**<sup>[2f]</sup> durch HCl-Eliminierung aus 1,2-Bis[bis(trimethylsilylamino)]-1-chlor-diphosphan<sup>[3]</sup>. Wie wir nun fanden, lassen sich die Diphosphene **1** und **2** aus den Lithiumamiden auch ohne Isolierung der Zwischenprodukte gewinnen. Aus dem Gemisch der beiden Lithiumamide konnte auf diese Weise erstmals ein unsymmetrisch substituiertes Diphosphene, **3**, synthetisiert werden; als Nebenprodukte entstanden **1** und **2**.



Aus dem sperrigen Aminodichlorphosphan **4** analog das Diphosphene **6** zu erzeugen gelang nicht; die Reaktion führte nur zum Aminophosphan **5**. Das Tetrakis(*tert*-butyldimethylsilyl)diaminodiphosphene **6** konnte jedoch durch Umsetzung von **4** mit Lithium oder *tert*-Butyllithium erhalten werden.



R'' = tBuMe<sub>2</sub>Si

Die hoch pyrophoren Diphosphene **2** und **3** ähneln in ihrem Reaktionsverhalten **1**, wobei die Tendenz zur Dimerisierung in der Reihe **1** > **3** > **2** abnimmt. Das bei Raumtemperatur kristalline **6** dimerisiert nicht. Alle Diamino-

diphosphene **1–3** und **6** weisen Thermochromie mit einem Farbwechsel von intensiv rot (25 °C) nach gelb (< –100 °C) auf.

In den <sup>31</sup>P-NMR-Spektren von **2**, **3** und **6** zeigt sich die typische starke Entschirmung des <sup>31</sup>P-Kerns (Tabelle 1). Die mit sukzessivem Ersatz der Trimethylsilyl- durch *tert*-Butylgruppen in der Reihe **1** < **3** < **2** einhergehende Hochfeldverschiebung des <sup>31</sup>P-NMR-Signals [Δδ<sup>31</sup>P(**1,2**) = 73 ppm] ist möglicherweise in einer zunehmenden Population der coplanaren Konformation (siehe unten) begründet. Damit kann auch die Temperaturabhängigkeit des <sup>31</sup>P-NMR-Signals erklärt werden. Die an **3** erstmals zu beobachtende PP-Wechselwirkung (<sup>1</sup>J<sub>PP</sub> = 670 Hz) demonstriert im Vergleich mit den Werten von Diphosphanen, insbesondere dem Wert für das *trans*-(*S,R/R,S*)-Tetrakis(trimethylsilyl)diaminodiphosphan<sup>[3]</sup> (<sup>1</sup>J<sub>PP</sub> = 148 Hz) die ungewöhnliche Bindungssituation der P=P-Bindung.

Tabelle 1. <sup>31</sup>P-NMR-Daten (chemische Verschiebungen) von Diphosphanen [a].

Verbindung	δ-Wert	Lit.
[P–C(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	599.6	[2d]
	598.6	[2e]
[P–N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	572	[2f]
[P–N( <i>t</i> BuMe <sub>2</sub> Si) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> <b>6</b>	561	
P–N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	544	
P–N( <i>t</i> Bu)SiMe <sub>3</sub> <b>3</b>	507	
[P–N( <i>t</i> Bu)SiMe <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> <b>2</b>	499	
[P–C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> -2,4,6- <i>t</i> Bu <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	492.4–494	[2a–d]
[P–C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> -2,4,6-Me <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	492	[2g]
[P–NC <sub>5</sub> H <sub>6</sub> -2,2,6,6-Me <sub>4</sub> ] <sub>2</sub>	472	[2h]

[a] In Lösung mit H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> als ext. Standard.

Die Röntgen-Strukturanalyse zeigt, daß **6** mit 203.4 pm eine ähnlich lange PP-Bindung hat wie das arylsubstituierte Diphosphene (2,4,6-*t*Bu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>–P)<sub>2</sub><sup>[2a]</sup> (Fig. 1). Unerwartet ist die nahezu bisorthogonale Konformation in **6** (Winkel zwischen den Normalen der Ebenen SiNSi und PPN: 77.5°), denn das isovalente Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen<sup>[7a]</sup> hat ein coplanares Si<sub>2</sub>N–N=N–NSi<sub>2</sub>-Gerüst<sup>[7b]</sup>. Die damit verbundene stark abstoßende Wechselwirkung zwischen den nichtbindenden Elektronenpaaren am Stickstoff- und Phosphoratom in **6** ist vermutlich eine der Ursachen für den ungewöhnlich langen PN-Abstand (176.9 pm).

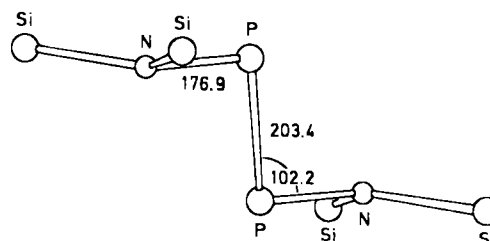


Fig. 1. Gerüst von Tetrakis(*tert*-butyldimethylsilyl)diaminodiphosphene **6** mit wichtigsten Bindungslängen [pm] und -winkeln [°].

Nach SCF-Rechnungen am Diaminodiphosphene (Fig. 2) ist die coplanare (links) gegenüber der bisorthogonalen Konformation (rechts) energetisch begünstigt (STO-3G; H<sub>2</sub>N–P=P–NH<sub>2</sub>: 53 kJ/mol; H<sub>2</sub>N–N=N–NH<sub>2</sub>: 143 kJ/mol). Der formale Ersatz von Wasserstoffatomen durch Silylgruppen stabilisiert aufgrund der Elektronenakzeptorwirkung letzterer beide Konformationen, die bisorthogonale jedoch stärker, da deren HOMO energetisch höher

[\*] Prof. Dr. E. Niecke, Dr. R. Rüger, M. Lysek, Priv.-Doz. Dr. S. Pohl, Prof. Dr. W. Schoeller  
Fakultät für Chemie der Universität  
Postfach 8640, D-4800 Bielefeld 1

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

liegt. Dies führt beim vollständig silylierten Diaminodiphosphon 1, das eine kleinere Rotationsbarriere hat als das entsprechende Tetrazen, bereits zu einer Bevorzugung der bisorthogonalen Form im Grundzustand des Moleküls.

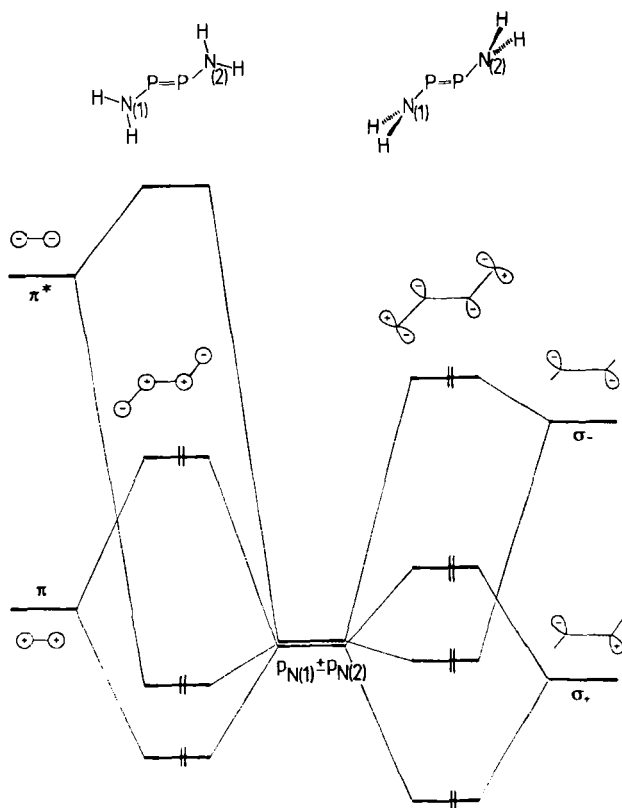


Fig. 2. Wechselwirkungsdiagramm der beiden nichtbindenden p-Orbitale der Aminogruppen mit den  $\pi$ -Orbitalen der PP-Doppelbindung (links) oder den nichtbindenden Elektronenpaaren an den Phosphoratomen (rechts) eines coplanaren oder bisorthogonalen Diaminodiphosphens.

Eingegangen am 14. Januar,  
in veränderter Fassung am 17. März 1983 [Z 243]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1983, 639–654

- [2] a) M. Yoshifuji, J. Shina, N. Inamozo, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 4587; 104 (1982) 6167; b) B. Çetinkaya, P. B. Hitchcock, M. L. Lappert, A. J. Thorne, H. Goldwhite, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 691; c) G. Bertrand, C. Couret, J. Escudié, M. Majid, J. P. Majoral, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 3567; d) A. H. Cowley, J. E. Kilduff, T. H. Newman, M. Pakulski, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 5820; e) C. Couret, J. Escudié, J. Satgé, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 4941; f) E. Niecke, R. Rüger, *Angew. Chem.* 95 (1983) 154; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 155; g) H. W. Roesky, persönliche Mitteilung; h) M. Lysek, Staatsexamensarbeit, Bielefeld 1983.
- [3] E. Niecke, R. Rüger, *Z. Naturforsch. B37* (1982) 1593.
- [7] a) N. Wiberg, *Angew. Chem.* 83 (1971) 379; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 10 (1971) 374; b) M. Veith, *Acta Crystallogr. B31* (1975) 678.

## 1,2-Benz-ine aus 6-Halogen-pentafulvenen\*\*

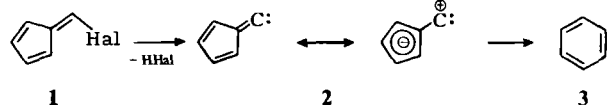
Von Klaus Hafner\*, Hans-Peter Krimmer und Bernd Stowasser

6-Halogen-pentafulvene 1 sind durch Halogenierung von Acylcyclopentadienen mit Phosgen oder Oxalylhalogeniden leicht herstellbar und bewährten sich als Edukte für zahlreiche am exocyclischen C-Atom funktionell sub-

[\*] Prof. Dr. K. Hafner, H.-P. Krimmer, B. Stowasser  
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule  
Petersenstraße 22, D-6100 Darmstadt

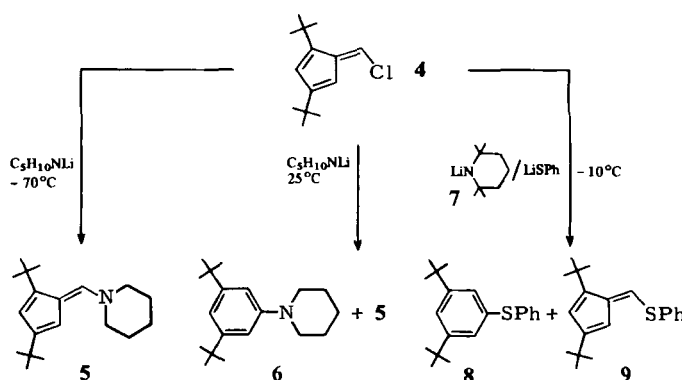
[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

stituierte Pentafulvene<sup>[1]</sup>. Durch  $\alpha$ -Eliminierung von Halogenwasserstoff sollte sich aus 1 das noch unbekannte Carben Pentafulvenyliden 2 erzeugen lassen.



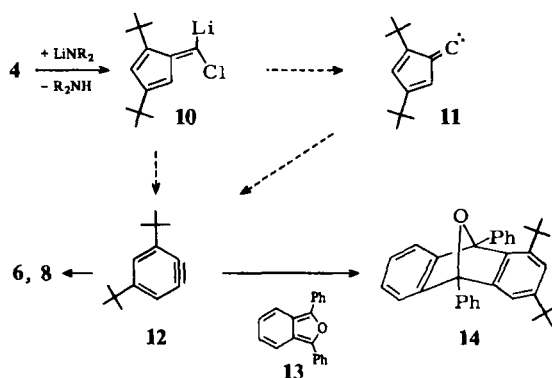
Quantenchemische Berechnungen von Apeloig et al.<sup>[2]</sup> lassen für 2 hohe Elektrophilie sowie eine Umlagerung in das um 14 kcal·mol<sup>-1</sup> stabilere 1,2-Benz-in 3 erwarten.

Um diese Prognose zu prüfen, untersuchten wir die Reaktion des beständigen 1,3-Di-*tert*-butyl-6-chlorpentafulvens 4 mit Basen. Mit Lithium-piperidid bildet 4 in Tetrahydrofuran (THF) bei -70 °C unter Konfigurationserhaltung 76% 1,3-Di-*tert*-butyl-6-piperidinopentafulven 5<sup>[3,4a]</sup>.



Dagegen führt die gleiche Umsetzung bei 25 °C zu 61% 1,3-Di-*tert*-butyl-5-piperidinobenzol 6<sup>[4b]</sup> neben nur 6% 5 und mit Lithium-2,2,6,6-tetramethyl-piperidid 7 in Gegenwart eines Überschusses von Lithium-thiophenolat in THF bei -10 °C zu 54% 3,5-Di-*tert*-butyl-diphenylsulfid 8<sup>[4c]</sup> sowie 6% 1,3-Di-*tert*-butyl-6-phenylthio-pentafulven 9<sup>[1]</sup>.

Diese Befunde bestätigen die quantenchemischen Voraussagen. Aus 4 dürfte das Carbenoid 10 und aus diesem das Carben 11 erzeugt werden, das sich offenbar rasch in 3,5-Di-*tert*-butyl-1,2-benz-in 12 umlagert. Dieses addiert



Nucleophile<sup>[5a]</sup>, wobei unter dem Einfluß der raumerfüllenden *tert*-Butylgruppen regioselektiv 6 bzw. 8 gebildet werden. Bisher ist allerdings nicht auszuschließen, daß 12 auch aus 10 unmittelbar durch eine der Fritsch-Buttenberg-Wiechell-Reaktion<sup>[5b]</sup> analoge Umlagerung resultiert. Versuche, das Carben 11 in einer [2+1]-Cycloaddition umzusetzen, blieben erfolglos. Dagegen gelang es, das 1,2-Benz-in 12 bei der Reaktion von 4 mit 7 durch 1,3-Diphenylisobenzofuran 13 als Diels-Alder-Addukt 14 (50%)<sup>[4d]</sup> abzufangen.

Eingegangen am 25. Februar 1983 [Z 290]