

Pseudorotation der Fluoratome am fünffach koordinierten Schwefelatom gekoppelte Prozesse wären. Es gibt auch keine Anzeichen für eine (einfrierbare) Rotation der COF-Gruppe^[8]. Bei Acryloylfluorid wird die Rotation dieser Gruppe bei -154°C ausgefroren ($\Delta H^{\circ} = 23.8 \text{ kJ/mol}$)^[7].

Arbeitsvorschrift

2: Ein senkrecht stehendes, heizbares Glasrohr wird mit Siccant, P_4O_{10} /Sand-Gemisch, oder P_4O_{10} locker gepackt. Das Rohr wird mit einem Temperaturgradienten von 60°C (oben) bis 160°C (unten) geheizt. 15 g 1 werden von oben einsublimiert, innerhalb zweier Tage durch das Rohr gepumpt (10^{-1} mbar) und bei -196°C ausgefroren. Vakuumkondensation bei -100°C ergibt 10.6 g (70%) reines 2 als farblose Flüssigkeit, $K_p = 47^{\circ}\text{C}$. MS (80 eV): m/z 168 (M^+ , 100%). IR (gasf.): $\tilde{\nu} = 3135 \text{ (w)}$, 2177 (s), 1325 (w), 878 (vs), 720 (m) cm^{-1} . ^{19}F -NMR: AB_2X -Spektrum, $\delta_A = 80.2$, $\delta_B = 88.7$, $J_{AB} = 152.7 \text{ Hz}$. ^1H -NMR: $\delta = 5.5 \text{ (J(H-F)}_2 = 5.7 \text{ Hz)}$.

4: 2 g 2 werden bei ca. 10^{-1} bar durch ein mit Glassplittern gefülltes, $270\text{--}290^{\circ}\text{C}$ heißes Rohr geschickt und anschließend bei -196°C ausgefroren. Vakuumkondensation bei -78°C und fraktionierende Kristallisation bei -70°C ergeben 1 g (50%) reines 4. Farblose Flüssigkeit, $F_p = -29^{\circ}\text{C}$. MS (80 eV): m/z 168 (M^+ , 56%). IR (gasf.): $\tilde{\nu} = 3154 \text{ (vw)}$, 1859 (vs), 1818 (m), 1372 (s), 1254 (vw), 1155 (s), 1116 (m), 1089 (m), 932 (s), 860 (vs), 798 (s), 791 (w), 678 (w), 614 (w), 582 (w) cm^{-1} .

Eingegangen am 3. April 1987 [Z 2178]

[1] a) G. Kleemann, K. Seppelt, *Angew. Chem.* 90 (1978) 5478; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1978) 516; b) H. Bock, J. E. Boggs, G. Kleemann, D. Lentz, H. Oberhammer, E. M. Peters, K. Seppelt, A. Simon, B. Solouki, *ibid.* 91 (1979) 1008 bzw. 18 (1979) 944.

[2] G. Kleemann, K. Seppelt, *Chem. Ber.* 116 (1983) 645.

[3] A. Simon, E. M. Peters, D. Lentz, K. Seppelt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 468 (1980) 7.

[4] K. Kuchitsu, T. Fukayama, T. Morino, *J. Mol. Struct.* 4 (1969) 41.

[5] a) A. Almenningsen, O. Bastiansen, M. Traetteberg, *Acta Chem. Scand.* 12 (1958) 1221; b) J. Marais, N. Sheppard, B. P. Stoicheff, *Tetrahedron* 17 (1962) 163.

[6] S. Tsuchiya, *J. Mol. Struct.* 22 (1974) 77.

[7] F. S. Lin, K. L. Servis, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 5794.

[8] Der Befund, daß die NMR-Spektren über den gesamten Temperaturbereich unverändert bleiben, kann auf dreierlei Weise interpretiert werden: 1. Das konjugierte Molekülsystem ist auch bei $+100^{\circ}\text{C}$ noch starr und eben (unwahrscheinlich). 2. Die COF-Gruppe rotiert auch bei -140°C noch frei (ebenso unwahrscheinlich). 3. Der Energieunterschied zwischen der cisoiden Form und allen anderen Konformationen ist so groß, daß diese im Gleichgewicht nur in kleinsten Anteilen vorhanden sind. Somit bleiben die NMR-Signale beim Einfrieren der COF-Rotation nahezu unverändert.

[9] Durch Vakuumkondensation wurde eine 0.3 mm dicke Glaskapillare ca. 3 mm hoch mit 4 gefüllt. Tieftemperatur-Differentialthermoanalyse bis -140°C zeigte außer dem Schmelzpunkt keine Umwandlung an. Die Kristallzüchtung gelang nach einem bereits beschriebenen Verfahren direkt auf einem Siemens-Vierkreisdiffraktometer [10]. Zur Intensitätsmessung wurde auf -168°C abgekühlt. 4, P_{21}/m , $a = 570.3(3)$, $b = 575.8(3)$, $c = 917.4(4) \text{ pm}$, $\beta = 125.35(3)^{\circ}$, $Z = 2$, $\rho_{\text{calc}} = 2.258 \text{ g cm}^{-3}$ bei -168°C , 1252 gemessene Reflexe bis $2\theta = 72^{\circ}$, 1207 Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$, 56 Parameter, $R = 0.037$, $R_w = 0.041$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52440, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[10] P. Luger, J. Buschmann, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1984) 7118.

1,4-Diphospha-1,3-butadiene**

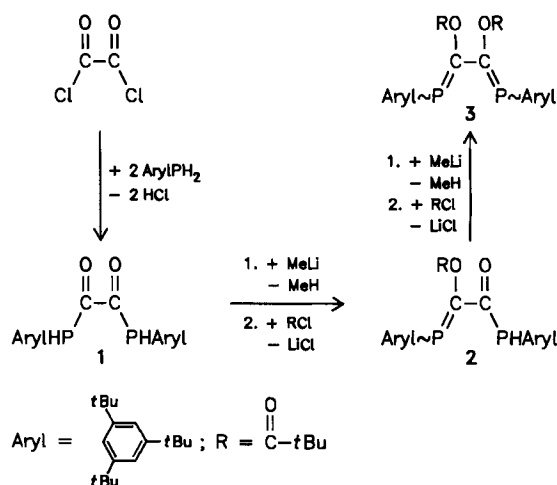
Von Rolf Appel*, Johannes Hünnerbein und Nikolaos Siabalis

Phospha-carba-diene sind interessant, weil sie aufgrund ähnlichen Verhaltens der PC- und der CC-Doppelbindung

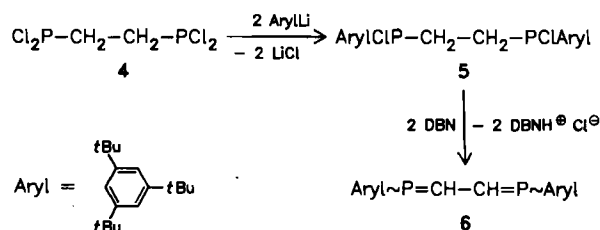
[*] Prof. Dr. R. Appel, J. Hünnerbein, N. Siabalis
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

[**] Niederkordinierte Phosphorverbindungen, 61. Mitteilung. – 60. Mitteilung: R. Appel, C. Behnke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.

eine Reihe von pericyclischen Reaktionen wie Cope-Umlagerungen und Cycloadditionen eingehen^[1]. Von den vier möglichen Diphospha-1,3-butadienen sind Derivate der 1,3- und der 2,3-Diphospha-1,3-butadiene bereits bekannt^[2–4]. Frühere Versuche, durch Reaktion von Oxalylchlorid mit Disilylphosphanen ein fehlendes Glied dieser Reihe, das offenkettige 1,4-Diphospha-1,3-butadien zu gewinnen, hatten lediglich infolge intramolekularer $[2+2]$ -Cycloaddition zu 1,2-Dihydro-1,2-diphosphet-Derivaten (Diphosphacyclobutenen)^[2] geführt. Diese entstehen auch bei der Hochtemperaturreaktion von Cyclophosphanen mit Alkinen^[5–7] und bei der Umsetzung von Dichlorphosphanen mit Phosphirenen^[8]. Wir fanden jetzt, daß sich die bei der Oxalylchlorid-Methode^[2] beobachtete Cycloaddition durch 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenylreste an den P-Atomen verhindern läßt.

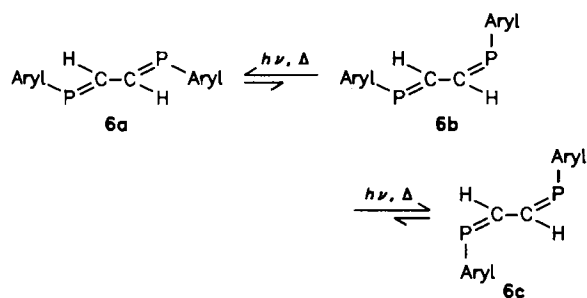


Bei der im Verhältnis 1:2 bei -60°C in *n*-Pentan durchgeführten Umsetzung entsteht zunächst das Oxalsäurediphosphid 1 als violettes Pulver. Es läßt sich mit Methyllithium in Tetrahydrofuran (THF) bei -60°C in sein Lithiumenolat überführen, das mit Pivaloylchlorid zum 1,4-Diphospha-1-buten reagiert. Durch Wiederholung dieser Reaktionsfolge gelangt man bei Raumtemperatur zum 1,4-Diphospha-1,3-butadien-Derivat 3. Es wird mit Acetonitril ausgefällt und in Toluol/Acetonitril (1:2) umkristallisiert. Für die Struktur von 3 (korrekte Elementaranalyse) sprechen NMR-, MS- und IR-spektroskopische Daten^[9].



Zu dem C-unsubstituierten 1,4-Diphospha-1,3-butadien 6 gelangten wir durch Umsetzung von Ethylenbis(dichlorophosphan) 4 mit 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl-lithium im Verhältnis 1:2 bei -80°C in THF; dabei entsteht 5, das sich bei -40°C mit 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en (DBN) zu 6 dehydrochlorieren läßt. 6 fällt als Gemisch der Stereo-

isomere **6a** (*E,E*) und **6b** (*E,Z*) an, das durch fraktionierende Kristallisation aus Toluol getrennt werden kann. Das Isomer **6c** (*Z,Z*) ist ausschließlich durch Bestrahlen ($\lambda = 254$ nm) oder Erwärmung in Benzol (60°C) aus **6b** erhältlich. Die Zuordnung der drei Isomere (passende IR- und MS-Daten sowie korrekte Elementaranalysen) zu den vorgeschlagenen Strukturen gründet sich – in Kenntnis ähnlich substituierter Phosphaalkene^[10–13] – auf NMR-spektroskopische Daten^[14]. Das ¹H-NMR-Spektrum von **6b** zeigt das typische Erscheinungsbild eines ABXY-Systems, das sich bei Phosphorkopplung zu einem Doppeldublett mit 14.4 Hz für die ³J_{HH}-Kopplungskonstante vereinfacht. Die übrigen, aus den experimentellen Spektren nicht zu bestimmenden Kopplungskonstanten wurden durch Simulation ermittelt^[14].



Die 1,4-Diphospha-1,3-butadiene eignen sich als Liganden für σ -koordinierte Komplexe mit Übergangsmetallen^[15]. Versuche, mit Maleinsäureanhydrid, Acetylendicarbonsäureester, Dimethylbutadien und Cyclopentadien pericyclische Reaktionen durchzuführen, verliefen negativ^[15].

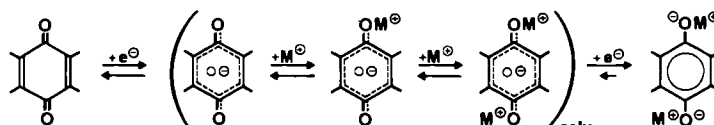
Eingegangen am 25. März 1987 [Z 2160]

- [1] a) R. Appel, V. Barth, W. Paulen, F. Knoch, *Phosphorus Sulfur* 26 (1986) 1; b) R. Appel, V. Winkhaus, F. Knoch, *Chem. Ber.* 120 (1987) 125; c) R. Appel, C. Casser, *ibid.* 118 (1985) 3419; d) R. Appel, J. Menzel, F. Knoch, *ibid.* 118 (1985) 4068.
- [2] a) R. Appel, V. Barth, F. Knoch, *Chem. Ber.* 116 (1983) 938; b) G. Märkl, H. Seipka, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 171.
- [3] R. Appel, U. Kündgen, F. Knoch, *Chem. Ber.* 118 (1985) 1352.
- [4] R. Appel, P. Fölling, W. Schuhn, F. Knoch, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 1661.
- [5] W. K. Mahler, *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 2306.
- [6] A. Ecker, U. Schmidt, *Chem. Ber.* 106 (1973) 1453.
- [7] C. Charrier, J. Guilhem, F. Mathey, *J. Org. Chem.* 46 (1985) 3.
- [8] L. Ricard, N. Maigrot, C. Charrier, F. Mathey, *Angew. Chem.* 99 (1987) 590; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 548.
- [9] 3: Hellgelbe Kristalle, Zers. ab 210°C; ¹³C-NMR (20 MHz, CDCl₃, δ -Werte, Auswahl): 177.7 (dd, $J_{CP} = 19.6$ Hz, ²J_{CCP} = 16 Hz, P=C); ³¹P-NMR (32.4 MHz, CDCl₃, H₃PO₄ ext.): $\delta = 188.7$ (s).}
- [10] G. Becker, O. Mundt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 462 (1980) 130.
- [11] G. Becker, M. Rössler, W. Uhl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 473 (1981) 7.
- [12] M. Yoshifuji, K. Toyota, N. Inamoto, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 1727.
- [13] R. Appel, J. Menzel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 534 (1986) 100.
- [14] **6a**: Gelbe Kristalle, Zers. ab 260°C, Ausbeute 29%; ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃, δ -Wert, Auswahl): 8.3 (dd, $J_{HH} = 0$ Hz, ²J_{PH} = 4.7 Hz, ³J_{PH} = 1.1 Hz, 2H, P=C–H); ¹³C-NMR (20 MHz, CDCl₃, δ -Wert, Auswahl): 176.3 (pseudo t, $J = 10.25$ Hz, P=C); ³¹P-NMR (32.4 MHz, CDCl₃, H₃PO₄ ext.): $\delta = 269.5$ (s). – **6b**: Gelbe Kristalle, Zers. ab 150°C, Ausbeute 39%; ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃, δ -Werte, Auswahl, ABXY-System): $\delta_A = 8.25$, $\delta_B = 6.52$, P=C–H, $J_{AB} = 14.4$ Hz, $J_{AX} = 22.2$ Hz, $J_{AY} = 10.7$ Hz, $J_{BY} = 39.4$ Hz, $J_{BX} = 17$ Hz, $J_{XY} = 188$ Hz); ¹³C-NMR (20 MHz, CDCl₃, δ -Werte, Auswahl): 167.5 (dd, $J_{CP} = 46.5$ Hz, ²J_{CCP} = 17.1 Hz, P=C), 171 (dd, $J_{CP} = 36.3$ Hz, ²J_{CCP} = 28.8 Hz, P=C); ³¹P-NMR (32.4 MHz, CDCl₃, H₃PO₄ ext., AB-System): $\delta_A = 243.1$, $\delta_B = 284.5$, $J_{AB} = 188$ Hz. – **6c**: Gelber Feststoff, keine Elementaranalyse; ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃, δ -Wert, Auswahl): 6.85 (dd, $J_{HH} = 0$ Hz, ²J_{PH} = 30 Hz, ³J_{PH} = 26 Hz, P=C–H); ¹³C-NMR (20 MHz, CDCl₃, δ -Wert, Auswahl): 161 (pseudo t, $J = 38$ Hz, P=C); ³¹P-NMR (32.4 MHz, CDCl₃, H₃PO₄ ext.): $\delta = 246$ (s).}}}}}}
- [15] R. Appel et al., unveröffentlicht.

Die Spinverteilung in Ionenpaaren aus Alkalimetall-Kationen und 1-Aminoanthrachinon-Radikalanionen**

Von Hans Bock*, Bernhard Hierholzer und Petra Schmalz

Die zweistufige reversible Reduktion von *p*-Chinonen in aprotischer Lösung wird durch Metallsalze beeinflusst^[1–3]; insbesondere wird das zweite Elektron bei erheblich niedrigerem Potential irreversibel eingelagert. Als Ursache läßt sich die Anlagerung von Metall-Kationen M^{\oplus} an das solvatisierte Semichinon-Radikalanion $[Q^{\ominus}]_{\text{solv.}}$ unter Bildung von Kontaktionenpaar-Radikalen $[Q^{\ominus}M^{\oplus}]_{\text{solv.}}$ und Tripelionen-Radikalkationen $[M^{\oplus}Q^{\ominus}M^{\oplus}]_{\text{solv.}}$ ESR-spektroskopisch nachweisen, z. B. mit $M^{\oplus} = Li^{\oplus}$ ^[3] (vgl. Schema 1). Die positive Gesamtladung des Tripelionen-Radikalkations $[M_2Q]^{\oplus}$ und das in ihm bereits vorgebildete Endprodukt, ein Salz eines Hydrochinon-Dianions, erklären sowohl die beträchtliche Erniedrigung des zweiten Reduktionspotentials als auch die Irreversibilität der abschließenden Elektroneneinlagerung^[3].



Schema 1.

Für ENDOR-Experimente^[4] mit dem Ziel, die Spinverteilung in den intermediären Kontaktionenpaar-Radikalen $[X^{\ominus}M^{\oplus}]_{\text{solv.}}$ aufzuklären^[4,5], eignet sich 1-Aminoanthrachinon^[6]. Es zeigt in Dimethylformamid (DMF) mit Tetra-*n*-butylammonium-perchlorat (TBAP) als Leitsalz zwei reversible oder quasireversible Halbstufen-Reduktionspotentiale bei -0.91 und -1.57 V ($\Delta E = 65$ bzw. 100 mV). Zusätze von z. B. LiClO₄ oder Ba[ClO₄]₂ beeinflussen das 1. Halbstufenpotential nur geringfügig ($E_{1/2}^{\ominus} \leq 0.05$ V); die deutliche Absenkung des zweiten um 0.37 bzw. 0.48 V auf -1.20 bzw. -1.09 V ($\Delta E = 120$ bzw. 130 mV) weist auf Ionenpaar-Bildung (siehe Schema 1) hin^[2–5]. Der Abstand O...N in der peri-ständigen Chelatanzage beträgt nur ca. 250 pm, so daß sich die Elektronendichten der O- und N-Elektronenpaare bei der bevorzugten Komplex-Konformation, in der der Winkel ω zwischen der Winkelhalbierenden von HNH und der Sechsring-Ebene (Abb. 1) nahe 0° ist, nahekommen. Im Anthrasemichinon-Radikalanion wird die Elektronendichte an den Sauerstoffatomen durch π -Delokalisation der negativen Überschußladung in Richtung der effektiven Ionenladung (M^{\oplus}) gesteigert. Die ESR-Signale der 1-Aminoanthrasemichinon-Ionenpaar-Radikale lassen sich sättigen, so daß hochaufgelöste ENDOR-Spektren (Abb. 1) registriert^[7] und durch TRIPLE-Experimente^[4] die Vorzeichen der einzelnen Kopplungen a_H und $a_{M^{\oplus}}$ bestimmt werden können.

Die ENDOR-Spektren (Abb. 1) der durch stöchiometrische Alkalimetall-Reduktion von 1-Aminoanthrachinon erzeugten^[7] und durch THF-Solvatation zusätzlich stabili-

* Prof. Dr. H. Bock, Dipl.-Chem. B. Hierholzer, Dipl.-Chem. P. Schmalz Institut für Anorganische Chemie der Universität Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

** Elektronentransfer und Ionenpaar-Bildung, 4. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Land Hessen, von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der A.-Messer-Stiftung gefördert. – 1.–3. Mitteilung: [1]–[3].