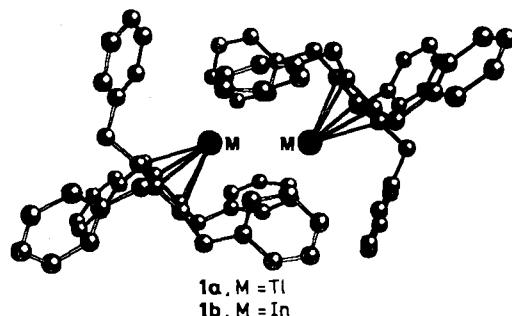


- [1] a) R. W. Alder, R. B. Sessions, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1985, 1849; b) F. Vögtle, *Top. Curr. Chem.* 115 (1983) 157.
- [2] Siche beispielsweise a) B. Kovac, M. Mohraz, E. Heilbronner, V. Boekelheide, H. Hopf, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 4314; H. C. Kang, A. W. Hanson, B. Eaton, V. Boekelheide, *ibid.* 107 (1985) 1979; c) D. J. Cram, K. D. Stewart, I. Goldberg, V. N. Trueblood, *ibid.* 107 (1985) 2574; d) A. B. McEwen, P. von R. Schleyer, *J. Org. Chem.* 51 (1986) 4357; e) R. O. Angus, Jr., R. P. Johnson, *ibid.* 53 (1988) 314.
- [3] F. H. Kohnke, A. M. Z. Slawin, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Angew. Chem.* 99 (1987) 941; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 892; P. R. Ashton, N. S. Isaacs, F. H. Kohnke, A. M. Z. Slawin, C. M. Spencer, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *ibid.* 100 (1988) 981 bzw. 27 (1988) 966; die Synthese eines [6]Belten-Derivates wurde in [2e] angekündigt.
- [4] Übersicht über bandartige Polymere: C. G. Overberger, J. A. Moore, *Adv. Polym. Sci.* 7 (1970) 113.
- [5] Versuch zur Synthese von Derivaten von **4** und **5** sowie Beschreibungen erwarteter Eigenschaften von **5** und ähnlicher Verbindungen: K. Messmer, P. Mehnert, *Colloid Polym. Sci.* 252 (1974) 97; V. N. Salaurov, Y. G. Kryazhev, T. I. Yushmanova, T. I. Vakul'skaya, M. G. Voronkov, *Makromol. Chem.* 175 (1974) 757; E. Clar: *Polyyclic Hydrocarbons, Vol. 1*, Academic Press, New York 1964; S. Kivelson, O. L. Chapman, *Phys. Rev. B* 28 (1983) 7236; Z. Iqbal, D. M. Ivory, J. Marti, J. L. Bredas, R. H. Baughman, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 118 (1985) 103; M. Ozaki, Y. Ikeda, I. Nagoya, *Synth. Met.* 18 (1987) 485.
- [6] K. Blatter, A.-D. Schlüter, G. Wegner, *J. Org. Chem.* 54 (1989) 2396; K. Blatter, A.-D. Schlüter, *Chem. Ber.* 122 (1989) 1351; *Macromolecules* 22 (1989) 3506.
- [7] T. Vogel, K. Blatter, A.-D. Schlüter, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 10 (1989) 427; siehe auch M. Wagner, W. Wohlfarth, K. Müllen, *Chimia* 42 (1988) 377.
- [8] Siehe beispielsweise A. T. Blomquist, J. A. Verdol, *J. Am. Chem. Soc.* 78 (1956) 109; L. Skattebøl, S. Solomon, *ibid.* 87 (1965) 4506; P. Heimbach, R. Schimpf, *Angew. Chem.* 81 (1969) 186 *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 8 (1969) 206; H. Jendralla, K. Laumen, *Chem. Ber.* 116 (1983) 2136.
- [9] Siehe beispielsweise K. Opitz, A.-D. Schlüter, *Angew. Chem.* 101 (1989) 513; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 456.
- [10] S.-H. Dai, W. R. Dolbier, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 3946.
- [11] A. Godt, A.-D. Schlüter, unveröffentlicht.
- [12] Siehe beispielsweise R. Criegee, H. G. Reinhardt, *Chem. Ber.* 101 (1968) 102.
- [13] Eine ähnliche Umsetzung wurde erwähnt, eine experimentelle Vorschrift wurde aber bis heute nicht publiziert: W. J. Bailey in D. H. Solomon (Hrsg.): *Step Growth Polymerization*, Dekker, New York 1972, S. 322.
- [14] Wegen Signalüberlagerungen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Rohmischung von **10** und **12** läßt sich das Verhältnis nur grob angeben.
- [15] Polymer **10** bildet transparente, freistehende Filme, die relativ brüchig sind. Eine Probe mit  $\bar{M}_n = 20.000$  (Dampfdruckmoskose) ergab bei Viskositätsmessungen (Toluol, Raumtemperatur) einen Staudingerindex von  $\eta = 0.11 \text{ dL g}^{-1}$  (Meßbereich: 1.4–0.5 g dL<sup>-1</sup>). Thermogravimetrische Messungen (Heizrate 5 K min<sup>-1</sup>; unter N<sub>2</sub>) zeigen, daß der Abbau zweistufig verläuft. Zwischen 280 und 410 °C werden ca. 25% und von 410–700 °C die verbleibenden 75% der eingesetzten Masse kontinuierlich abgebaut.
- [16] Gelpermeationschromatographie (GPC) in 1,2-Dichlorbenzol bei Raumtemperatur.
- [17] H.-O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun: <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie, Thieme, Stuttgart 1984.
- [18] Führt man die Polymerisation in der Schmelze durch, wird die Reaktionsmischung bereits bei sehr niedrigen Polymerisationsgraden so viskos, daß das Wachstum praktisch zum Erliegen kommt.
- [19] Die mit A bezeichneten Wasserstoffatome von **11** treten vermutlich in Abhängigkeit von der stereochemischen Anordnung bei  $\delta = 4.8$  oder  $\delta = 4.6$  als unstrukturierte, relativ breite Signale auf.
- [20] Röntgenstrukturdaten von **12** und **13**: Enraf-Nonius-CAD-4-Diffraktometer, Raumtemperatur, Cu<sub>Kα</sub>-Strahlung,  $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ , Graphit-Monochromator. Die Strukturen wurden durch Direkte Methoden gelöst (MULTAN). Empirische Absorptionskorrektur, anisotrope Temperaturfaktoren für O und C, Verfeinerung der H-Atome im „riding mode“ mit festen isotropen Temperaturfaktoren. **12**: monoklin, Raumgruppe *P2<sub>1</sub>/c*,  $a = 13.0811(13)$ ,  $b = 13.8608(34)$ ,  $c = 11.1107(12) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 114.602(8)$ ,  $V = 1831.6 \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.16 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{Cu}_{K\alpha}) = 5.2 \text{ cm}^{-1}$ , 2088 Reflexe, davon 873 beobachtet [ $I \geq 2\sigma(I)$ ],  $R = 0.049$ ,  $R_w = 0.053$ .
- 13**: monoklin, Raumgruppe *P2<sub>1</sub>/c*,  $a = 11.1588(6)$ ,  $b = 16.4549(8)$ ,  $c = 17.170(3) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 114.353(10)$ ,  $V = 2872 \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.29 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{Cu}_{K\alpha}) = 6.12 \text{ cm}^{-1}$ , 4612 Reflexe, davon 3230 beobachtet [ $I \geq 2\sigma(I)$ ],  $R = 0.053$ ,  $R_w = 0.051$ . Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54210, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [21] In keinem Fall wurde die Bildung von [n]Belten-Derivaten mit  $n \neq 6$  beobachtet. GPC-Diagramme repräsentative Mischungen zeigen nur ein vom Polymersignal weit abgesetztes Signal mit langer Retentionszeit, das durch Coinjektion unzweifelhaft Verbindung **12** zuzuordnen ist.

## Tl<sup>I</sup>-Tl<sup>I</sup>-Wechselwirkung in Molekülen – eine MO-Analyse \*\*

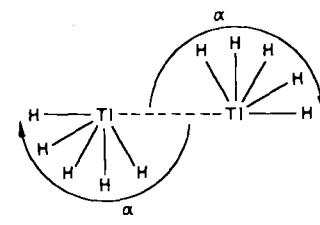
Von Christoph Janiak und Roald Hoffmann\*

Sind direkte Bindungen zwischen Tl<sup>I</sup>- oder In<sup>I</sup>-Atomen möglich? Diese Frage wurde durch die von Schumann et al. durchgeführten Synthesen des dimeren Pentabenzylcyclpentadienylthalliums [(PhCH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>C<sub>5</sub>Tl]<sub>2</sub> **1a**<sup>[1]</sup> und seines isostrukturellen Indium-Analogons **1b**<sup>[2]</sup> aufgeworfen<sup>[3]</sup>.



Die beiden centrosymmetrischen Dimere sind durch eine relativ kovalente Metall-Cyclopentadienyl-Wechselwirkung, einen Metall-Metall-Abstand von 363 pm und einen Cp'-Ringmittelpunkt)-M-M-Winkel von 131.8° (**1a**) oder 136.5° (**1b**) charakterisiert<sup>[1, 2]</sup>. Eindeutige Tl<sup>I</sup>-Tl<sup>I</sup>- oder In<sup>I</sup>-In<sup>I</sup>-Bindungen in Molekülkomplexen wurden anders als für die beiden verwandten Atome Ge<sup>II</sup> und Sn<sup>II</sup> in  $\{(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}\}_2\text{M}$ <sup>[4]</sup> bisher nicht gefunden. Für uns scheint jedoch ein Tl···Tl-Abstand, der nur ungefähr 20 pm länger als im Tl-Metall<sup>[5]</sup> und nicht durch Verbrückung zu erklären ist, auf direkte Metall-Metall-Bindungen hinzudeuten. Bei den wenigen verbrückten Komplexen mit ähnlichen Tl···Tl-Abständen<sup>[6]</sup> werden diese nach allgemeiner Auffassung und einer kurzen theoretischen Studie<sup>[7]</sup> als Ergebnis der Brückenkoordination interpretiert. Kürzlich wurde in Tl<sub>0.8</sub>Sn<sub>0.6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>11</sub>, allerdings zwischen Tl<sup>II</sup>-Zentren, eine 284 pm kurze Tl-Tl-Bindung gefunden<sup>[8]</sup>.

Aufgrund einer Analyse des C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Tl-Dimers als Modell beschlossen wir, uns auf die bedeutende Rolle des Ligand-Tl-Tl-Winkels zu konzentrieren. Die Essenz unserer Beobachtungen bleibt auch bestehen, wenn wir den Liganden C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> zu OCH<sub>3</sub><sup>[6e]</sup>, Te<sup>[6f]</sup> oder H vereinfachen. Im folgenden werden wir uns daher auf das einfachste Modell, HTlTlH **2**, beschränken, das in Schema 1 mit mehreren Werten des wichtigen H-Tl-Tl-Winkels  $\alpha$  dargestellt ist.



Schema 1. Definition von  $\alpha$  an **2** als Modell für **1a**.

[\*] Prof. Dr. R. Hoffmann, Dr. C. Janiak

Department of Chemistry and Materials Science Center  
Cornell University, Ithaca, NY 14853 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Wissenschaftsausschuß der NATO über den Deutschen Akademischen Austauschdienst (Stipendium für C. J.) und von der National Science Foundation (CHE-8406119) gefördert.

Abbildung 1 zeigt die für **2** berechnete Überlappungspopulation als Funktion von  $\alpha$ <sup>[9]</sup>. Überraschenderweise steigt die Gesamt-Überlappungspopulation zwischen den Tl-Atomen in **2** bei Abwinkelung zunächst steil an, bis sie bei einem H-Tl-Tl-Winkel von etwa 120° ein beträchtliches Maximum erreicht<sup>[11]</sup>, und fällt dann zur Brückengeometrie hin ab. Im Falle des realistischeren Liganden Cp betragen die Tl-Tl-Überlappungspopulationen bei  $\alpha = 180, 131.8, 120$  und 90° 0.177, 0.347, 0.367 bzw. 0.296 (Tl-Tl = 370, Tl-Cp(Ringmittelpunkt) = 249 pm).

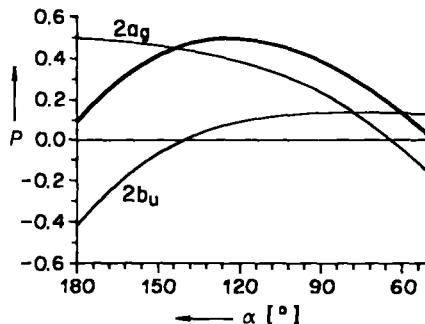


Abb. 1. Überlappungspopulation  $P$  als Funktion des H-Tl-Tl-Winkels  $\alpha$  mit Tl-Tl = 370 und Tl-H = 190 pm für die Orbitale  $2a_g$  und  $2b_u$  sowie – dick gezeichnet – für den gesamten Orbitalsatz.  $\alpha = 180^\circ$  entspricht linearem  $H_2Tl_2$ .

Sowohl die Größenordnung der Überlappungspopulation als auch der Bereich, über den sie variiert, sind außergewöhnlich. Die zu Anfang gestellte Frage wird daher mit einem deutlichen „ja“ beantwortet: Es gibt in diesen Verbindungen eine Tl<sup>I</sup>-Tl<sup>I</sup>-Bindung, zumindest für gewinkelte Strukturen.

Wie aber ist eine Bindung zwischen zwei gefüllten s<sup>2</sup>-Unterschalen, an die man zunächst im Falle von Tl<sup>I</sup> oder In<sup>I</sup> denkt, möglich? Die Antwort lautet: Sie ist eine Konsequenz effektiver Mischung mit formal leeren np-Orbitalen, d. h. einer Hybridisierung. Eine Berechnung an 120° gewinkeltem HTlTlH ergibt unter ausschließlicher Verwendung einer Tl-6s-Basis (d. h. keine 6p-Orbitale berücksichtigt), eine Tl-Tl-Überlappungspopulation von -0.026 (verglichen mit +0.490 in Abb. 1, wenn s- und p-Orbitale an Tl berücksichtigt werden). Die Umwandlung einer Abstoßung abgeschlossener Unterschalen in eine Anziehung durch Hinzunahme leerer Orbitale ist ein allgemeines Phänomen und kann auch in d<sup>10</sup>-d<sup>10</sup>-Systemen wie Cu<sup>I</sup>-Cu<sup>II</sup><sup>[13]</sup>, Pt<sup>0</sup>-Pt<sup>0</sup><sup>[14]</sup> und Au<sup>I</sup>-Au<sup>I</sup><sup>[15]</sup> beobachtet werden, deren bindende Wechselwirkungen auf einer d-s-p-Hybridisierung beruhen. Relativistische Effekte dürften für die Bindungen in einigen dieser Systeme wie auch im Thallium-Dimer ebenfalls von Bedeutung sein<sup>[16]</sup>.

Für das Dimer LTlTl ist das Mischen von s- und p-Orbitalen am wichtigsten. In gewisser Weise überrascht das nicht, denn Tl ist ein Hauptgruppenelement. Es ist vielleicht sinnvoll, eine Analogie mit dem „iselektronischen“ HCCH<sup>2+</sup> aufzuzeigen. In diesem Acetylen-Dikation würde man nicht einen Moment die Notwendigkeit einer s-p-Hybridisierung oder das Vorhandensein einer C-C-Bindung bezweifeln. Dieser Vergleich wirft jedoch auch eine weitere Frage auf: Warum ist LTlTl gewinkelt? Die Acetylen-Analogie ist hier nicht direkt hilfreich. Und dann ist da noch die bemerkenswerte Winkelabhängigkeit der Tl-Tl-Bindungsstärke (siehe Abb. 1). Wir gehen diese Frage durch eine Zerlegung der Gesamt-Überlappungspopulation in ihre Hauptbeiträge aus dem HOMO ( $2b_u$ ) und dem direkt darunterliegenden

HOMO-1 ( $2a_g$ ) an (Abb. 1). Aus den Kurvenverläufen ist ersichtlich, daß im Bereich von 180 bis 120° das  $2b_u$ -Orbital die Änderungen in der Überlappungspopulation dominiert, während von 120 bis 60° das  $2a_g$ -Orbital bestimend ist.

Die Ursache der Winkelung kann mit Hilfe eines Walsh-Diagramms für die relevanten Orbitale in **2** analysiert werden (Abb. 2). Aus den schematischen Orbitaldarstellungen

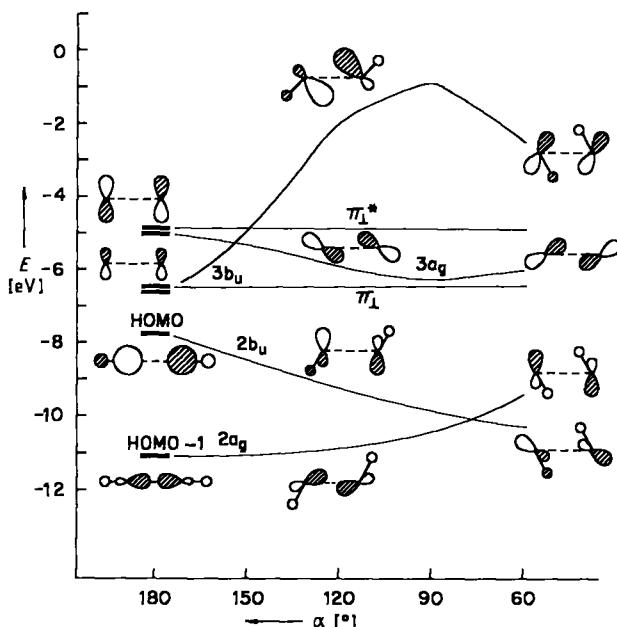
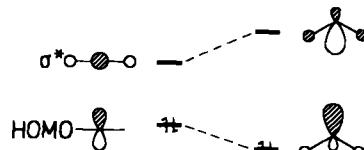


Abb. 2. Partielles Walsh-Diagramm für die Winkelung in **2** mit Tl-Tl = 370 und Tl-H = 190 pm. Symmetriebezeichnungen für die Punktgruppe  $C_{2h}$ ; Orbitaldarstellungen schematisch;  $\pi_1, \pi_1^*$ :  $\pi$ -MOs senkrecht zur Molekülebene.

lässt sich entnehmen, daß die Stabilisierung und die Änderung des Orbitalcharakters von  $2b_u$  aus einer starken Wechselwirkung mit dem leeren  $3b_u$ -Orbital, die zur Abstoßung beider Niveaus führt, resultiert. Das Energiedatum von **2** liegt nach unseren Berechnungen bei einer Winkelung von etwa 105°.

Was bei der *trans*-Winkelung von HTlTlH geschieht, ist eng mit den kritischen Orbitalwechselwirkungen bei der Pyramidalisierung von AH<sub>3</sub>-Systemen (z. B. NH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub><sup>+</sup>, PR<sub>3</sub>) und der Winkelung von AH<sub>2</sub>-Molekülen (z. B. H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>S) verwandt<sup>[17]</sup>. Die Orbitale, die für diese Deformierungen entscheidend sind, sind in Schema 2 für AH<sub>2</sub>-Moleküle



Schema 2. Die für die Winkelung von AH<sub>2</sub>-Molekülen wesentlichen Orbitale. Links: lineares, rechts: gewinkeltes AH<sub>2</sub>.

skizziert. Das steuernde Orbital (HOMO für AH<sub>3</sub> und AH<sub>2</sub>) ist ein A-zentriertes reines p-Orbital und enthält ein freies Elektronenpaar. Dieses Niveau erfährt bei Winkelung eine Energieerniedrigung durch Einmischen von zusätzlichem s-Charakter und einem Wasserstoffanteil aus dem darüberliegenden leeren A-H- $\sigma^*$ -Orbital. Dadurch entsteht ein stabilisiertes, besetztes Orbital mit nichtbindendem Charakter bezüglich der A-H-Bindungen und ein leeres, destabilisiertes,

stark A-H-antibindendes MO. Je geringer in der ursprünglichen Geometrie (planare  $\text{AH}_3$ , lineares  $\text{AH}_2$ ) der Energieunterschied zwischen dem  $\sigma^*$ - und dem p-Orbital ist, desto stärker ist die Tendenz zur Winkelung. Für HTTITH gilt im wesentlichen das gleiche, nur daß hier das energetisch höherliegende Orbital ( $3\text{b}_u$ ) p-Charakter hat. Dies kann auf den großen Tl-Tl-Abstand zurückgeführt werden. Sobald jedoch Abwinkelung und damit Mischung erfolgen, wird dieser Unterschied unwichtig. Im Gegensatz zum isoelektronischen linearen  $\text{HCCH}^{2+}$  liegen in **2** HOMO und LUMO energetisch nahe beieinander, was die höhere Tendenz zur Winkelung erklärt.

Während die Orbitale  $2\text{b}_u$  und  $3\text{b}_u$  im Bereich von 180 bis  $120^\circ$  stark wechselwirken und sich dabei der  $2\text{b}_u$ -Charakter von stark antibindend nach schwach bindend ändert, zeigt das wesentlichste Tl-Tl-bindende Orbital  $2\text{a}_g$  im gleichen Bereich nur eine geringe Wechselwirkung mit Orbitalen derselben Symmetrie, so daß es seinen stark bindenden Charakter beibehält (siehe Abb. 1). Von  $120^\circ$  an nimmt jedoch das Mischen von  $2\text{a}_g$  mit anderen Niveaus zu, da Orbitale geeigneter Symmetrie ihm energetisch ähnlicher werden. Daher fällt die  $2\text{a}_g$ -Tl-Tl-Überlappungspopulation zur Brückengeometrie hin schnell auf nichtbindend ab. Mit den Liganden in verbrückender Position können  $2\text{a}_g$  und  $2\text{b}_u$  als Orbitale für freie Elektronenpaare mit einer nur geringen Überlappungspopulation zwischen den Thalliumatomen betrachtet werden. Aus einem anderen Blickwinkel kann das von Orbitalenergien gesteuerte Mischen dahingehend interpretiert werden, daß es die Möglichkeit für ein stereochemisch aktives freies Elektronenpaar schafft.

Zusammenfassend können wir festhalten, daß HTTITH und  $\text{CpTlICp}$  eine Abwinkelung am Tl als Ergebnis einer energetischen Fast-Resonanz der Orbitale  $2\text{b}_u(\sigma^*)$  und  $3\text{b}_u(\pi)$  anstreben. Die Einflüsse, die eine Abwinkelung begünstigen, sind denen in  $\text{EL}_2$ ,  $\text{EL}_3$  (und  $\text{L}_2\text{EEL}_2$ ) ähnlich, nur daß die Triebkraft bei HTTITH ausgeprägter ist. Es existiert auf jeden Fall eine  $\text{Tl}^{\text{I}}\text{-Tl}^{\text{I}}$ -Bindung in diesen Verbindungen, die auf das Einmischen formal leerer p-Niveaus in die gefüllten s-Orbital-Kombinationen der formalen  $s^2\text{-}s^2$ -Wechselwirkung abgeschlossener Unterschalen zurückzuführen ist. Eine Analyse des ganzen Bereichs von  $\text{Tl}^{\text{I}}\text{-Tl}^{\text{I}}$ -Wechselwirkungen in Molekül- und Festkörperstrukturen wird zur Zeit durchgeführt.

Eingegangen am 4. Juli 1989 [Z 3424]

CAS-Registry-Nummern:  
HTH, 13763-69-4.

- [1] H. Schumann, C. Janiak, J. Pickardt, U. Börner, *Angew. Chem.* **99** (1987) 788; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 789.
- [2] H. Schumann, C. Janiak, F. Görlitz, J. Loebel, A. Dietrich, *J. Organomet. Chem.* **363** (1989) 243.
- [3] Für eine zweite Modifikation von **1a** siehe H. Schumann, C. Janiak, M. A. Khan, J. J. Zuckerman, *J. Organomet. Chem.* **354** (1988) 7.
- [4] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, S. J. Miles, A. J. Thorne, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 480, zit. Lit.
- [5] R. W. G. Wyckoff: *Crystal Structures*, Vol. 1, 2. Aufl., Interscience Publishers, New York 1963. Kürzester Tl-Tl-Abstand in der hexagonal dichten Packung 343.8 pm, im kubisch innenzentrierten Gitter 336.2 pm.
- [6] Siehe z. B. a) J. M. Cassidy, K. H. Whitmire, *Inorg. Chem.* **28** (1989) 1432, zit. Lit.; b) S. Harvey, M. F. Lappert, C. L. Raston, B. W. Skelton, G. Srivastava, A. H. White, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 1216; c) M. Veith, F. Goffing, V. Huch, *Chem. Ber.* **121** (1988) 943; d) J. Beck, J. Strähle, *Z. Naturforsch. B* **41** (1986) 1381; e) R. C. Burns, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 2627; f) L. F. Dahl, G. L. Davis, D. L. Wampler, R. West, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **24** (1962) 357.
- [7] K. H. Whitmire, R. R. Ryan, H. J. Wasserman, T. A. Albright, S.-K. Kang, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 6831.
- [8] R. Dronskowski, A. Simon, *Angew. Chem.* **101** (1989) 775; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 758.
- [9] Die Berechnungen wurden mit dem Extended-Hückel-Formalismus [10] und gewichteten  $H_{ij}$ -Elementen [10c] durchgeführt; folgende Atompara-

meter wurden verwendet ( $H_{ij}, \zeta$ ) [11]: Tl: 6s: -11.6 eV, 2.3; 6p: -5.8 eV, 1.6 [12]; H: 1s: -13.6 eV, 1.3 [10a]; C: 2s: -21.4 eV, 1.625; 2p: -11.4 eV, 1.625 [10a].

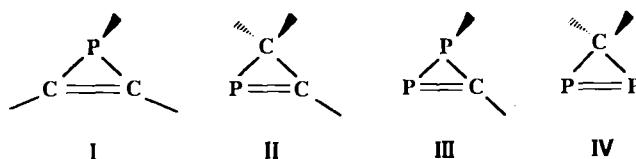
- [10] a) R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* **39** (1963) 1397; b) R. Hoffmann, W. N. Lipscomb, *ibid.* **36** (1962) 2179; *ibid.* **37** (1962) 2872; c) J. H. Ammeter, H. B. Bürgi, J. C. Thibeault, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 3686.
- [11] Dr. Gordon Miller, Stuttgart, hat uns auf einen weiteren Tl-Parametersatz hingewiesen (vgl. [9]), der auf Arbeiten von Timothy Hughbanks (College Station, persönliche Mitteilung) basiert (6s: -12.8 eV, 2.52; 6p: -5.1 eV, 1.77). Die Abhängigkeit der Überlappungspopulation von  $\alpha$  bleibt bei Verwendung dieses Satzes erhalten, ihr Absolutwert beim  $120^\circ$ -Maximum ist aber nur ungefähr halb so groß.
- [12] T. A. Albright (Houston), persönliche Mitteilung 1988.
- [13] a) P. K. Mehrotra, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **17** (1978) 2187; b) K. M. Merz, R. Hoffmann, *ibid.* **27** (1988) 2120.
- [14] A. Dedieu, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 2074.
- [15] Y. Jiang, S. Alvarez, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **24** (1985) 749.
- [16] Siehe a) W. C. Ermler, R. B. Ross, P. A. Christiansen, *Adv. Quantum Chem.* **19** (1988) 139; b) P. Pykkö, *Chem. Rev.* **88** (1988) 563; c) F. Scherbaum, A. Grohmann, G. Müller, H. Schmidbaur, *Angew. Chem. Int. Ed.* **101** (1989) 464; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 463, zit. Lit.
- [17] a) T. A. Albright, J. K. Burdett, M.-H. Whangbo: *Orbital Interactions in Chemistry*, Wiley-Interscience, New York 1985; b) B. M. Gimarc: *Molecular Structure and Bonding*, Academic Press, New York 1979.

## Synthese und Struktur eines **1H**-Diphosphirenns \*\*

Von Edgar Niecke\*, Rainer Streubel, Martin Nieger und D. Stalke

Professor Gerhard Fritz zum 70. Geburtstag gewidmet

Phosphirene sind in den letzten Jahren sowohl in der **1H**-Form **I** (Mathey et al.<sup>[1]</sup>) als auch in der thermodynamisch weniger günstigen **2H**-Form **II** (Regitz et al.<sup>[2]</sup>) bekannt geworden. Der Ersatz einer Methingruppe von **I** und **II** durch ein zweifach koordiniertes Phosphoratom führt zu den bislang unbekannten Diphosphiren **III** bzw. **IV** (Schema 1). Wie Untersuchungen an  $\alpha$ -funktionellen Ami-



Schema 1. Phosphirene und Diphosphirene; die Striche symbolisieren Bindungen zu beliebigen Substituenten.

nophosphanen gezeigt haben, reagieren Halogen(silyl)phosphane wie **1** und Verbindungen mit polaren Doppelbindungen unter Dreiringbildung<sup>[3]</sup>. Durch Ausweitung dieses Syntheseprinzips auf das P-C-Dreifachbindungssystem gelangten wir nun zu **3**, dem ersten **1H**-Diphosphiren **III**<sup>[4]</sup>.

Das bei der Reaktion zwischen dem funktionalisierten Aminophosphan **1**<sup>[5]</sup> und dem Phosphaalkin **2**<sup>[6]</sup> unter schonenden Bedingungen zugängliche **3** wird als extrem luftemp-

[\*] Prof. Dr. E. Niecke, Dipl.-Chem. R. Streubel,  
Dr. M. Nieger  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1  
Dr. D. Stalke  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Tammannstr. 4, D-3400 Göttingen

[\*\*] Vorgestellt auf der 11<sup>th</sup> International Conference on Phosphorus Chemistry, Tallinn, UdSSR, Juli 1989. – Diese Arbeit wurde vom Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.