

# Valenzisomerisierung eines 1,3-Diphosphacyclobutan-2,4-diyls: photochemischer Ringschluß zum 2,4-Diphosphabicyclo[1.1.0]butan und dessen thermische Ringöffnung zum *gauche*-1,4-Diphosphabutadien\*\*

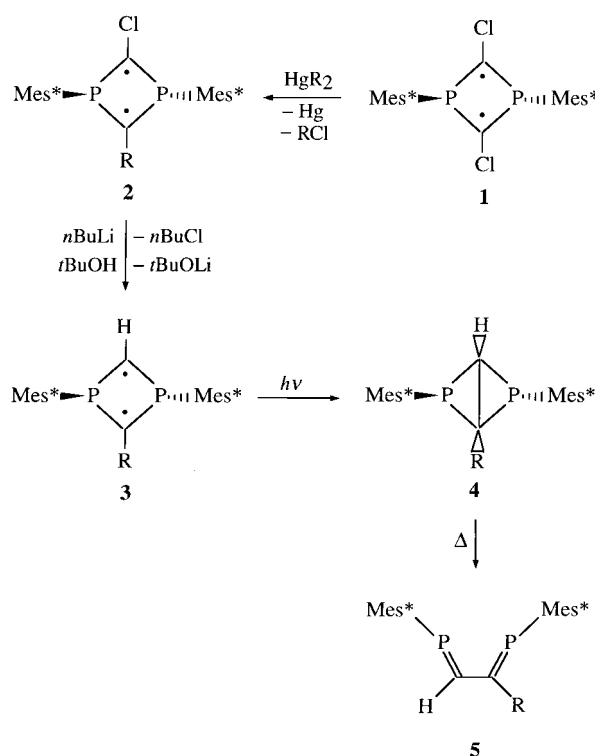
Edgar Niecke,\* André Fuchs und Martin Nieger

Professor Bernt Krebs zum 60. Geburtstag gewidmet

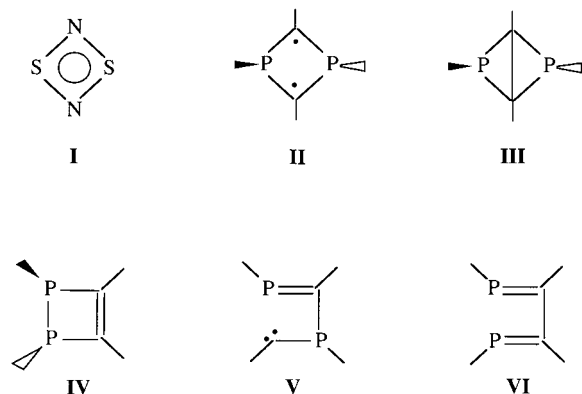
Das Dischwefeldinitrid **I** gilt allgemein als ein prominentes Beispiel für ein elektronenreiches  $\pi$ -delokalisiertes Vierringsystem.<sup>[1]</sup> Eine Valenzisomerisierung zu einem Bicyclobutan-, Butadien- oder Cyclobuten-Analogon ist nicht bekannt, wohl aber eine Polymerisation über eine diradikalische Ringöffnung.<sup>[2]</sup> Kürzlich konnten wir mit dem 1,3-Diphosphacyclobutan-2,4-diyl **II** (einem 2,4-Diphosphabicyclo[1.1.0]butan-Bindungsdehnungsisomer<sup>[3]</sup>) den Existenzbeweis für ein weiteres zu **I** isoelektronisches Vierringsystem antreten<sup>[4]</sup> und die ersten Derivate strukturell charakterisieren.<sup>[4, 5]</sup> Ab-initio-Rechnungen belegen für das Stammsystem von **II** einen beträchtlichen Diradikalanteil,<sup>[6]</sup> der aus der hohen Inversionsbarriere der Phosphoratome resultiert. Eine transannuläre C-C-Verknüpfung zum thermodynamisch begünstigten 2,4-Diphosphabicyclo[1.1.0]butan **III**<sup>[7]</sup> findet jedoch nicht statt.<sup>[8]</sup> Indes werden thermisch Umlagerungen induziert, die ähnlich wie bei **I** über eine Ringöffnung eingeleitet werden.<sup>[4, 5]</sup> Hierzu gehört die Valenzisomerisierung von **II** zum 1,2-Dihydro-1,2-diphosphet **IV**, über die wir kürzlich berichteten<sup>[9]</sup> und bei der die Zwischenstufe eines Phosphanylcarbens<sup>[10]</sup> **V** durchlaufen wird. Wir berichten hier über den photochemisch induzierten Ringschluß von **II** zum 1,3-Diphosphabicyclo[1.1.0]butan **III** sowie über dessen thermische Ringöffnung zum *gauche*-1,4-Diphosphabutadien **VI**. Phos-

phabicyclobutane waren bislang nur mit Phosphor in der Brückenposition bekannt;<sup>[11]</sup> für freie Phosphabutadiene galt bislang nur die *trans*-Form als gesichert.<sup>[12]</sup>

Das aus dem 1,3-Diphosphacyclobutan-2,4-diyl [Mes\*PCl]<sub>2</sub> (Mes\* = 2,4,6-*t*Bu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)<sup>[4]</sup> **1** durch selektiven Cl/SiMe<sub>3</sub>-Austausch (0.5 Äquiv. Hg(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) zugängliche, kristalline 1,3-Diphosphacyclobutan-2,4-diyl **2** läßt sich mit *n*BuLi und durch nachfolgende *t*BuOH-Zugabe in das protonierte Derivat **3** überführen (Schema 1). Dieses Produkt ist ebenfalls in Form eines roten, kristallinen Feststoffes isolierbar. Während sich **3** thermisch als außerordentlich stabil erweist,<sup>[13]</sup> induziert eine Bestrahlung (10proz. Lösung in *n*-Pentan, –30 °C) eine rasche Umwandlung von **3** in das 1,3-Diphosphabicyclo[1.1.0]butan **4**, das als gelber Feststoff isoliert und durch Erhitzen (10proz. Lösung in Mesitylen, 150 °C, 2 h) in das 1,4-Diphosphabutadien **5** überführt werden kann (Schema 1; siehe Experimentelles).



Schema 1. Synthese von **2–5**. R = SiMe<sub>3</sub>; Mes\* = 2,4,6-*t*Bu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>.



[\*] Prof. Dr. E. Niecke, Dr. A. Fuchs, Dr. M. Nieger  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
D-53121 Bonn  
Fax: (+49) 228-735327  
E-mail: e.niecke@uni-bonn.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 334) und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – Auszugsweise vorgetragen auf dem „XIV International Congress on Phosphorus Chemistry“, Cincinnati, 1998, Abstr. No. LM 2-3

Die <sup>31</sup>P- und <sup>13</sup>C-NMR-Verschiebungen von **2** und **3** entsprechen denen der kürzlich beschriebenen ersten 1,3-Diphosphacyclobutan-2,4-diyle [Mes\*PCCl]<sub>2</sub><sup>[4]</sup> und [2,2,6,6-Me<sub>4</sub>C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>NPCCl]<sub>2</sub>.<sup>[9]</sup> Das beobachtete A<sub>2</sub>X-Muster der Ringkohlenstoffsignale im <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum wie auch die ideale 1:2:1-Triplettstruktur des Signals des ringständigen Protons in **3** ( $\delta$  = 4.9, <sup>2</sup>J(H,P) = 33.8 Hz) schließen das Vorliegen des thermodynamisch begünstigten 1,2-Dihydro-1,2-diphosphets **6** aus.<sup>[14]</sup> Die bei der Bestrahlung von **3** beobachteten Veränderungen im NMR-Spektrum äußern sich in einer starken Entschirmung sämtlicher Ringatome ( $\delta$ (<sup>31</sup>P) = –83.4, –84.2 (<sup>2</sup>J(P,P) = 32.4 Hz);  $\delta$ (<sup>13</sup>C) = 28.3 (<sup>1</sup>J(C,P) = 74.8, 66.4 Hz), 28.3 (<sup>1</sup>J(C,P) = 58.0, 47.7 Hz)). Die Signallage

und das Aufspaltungsmuster sprechen für das Vorliegen des bicyclischen Valenzisomers **4**. Die chemische Inäquivalenz der beiden Phosphoratome belegt die axial/äquatoriale Anordnung der Arylreste, die für einen stereoselektiven Reaktionsablauf **3** → **4** gefordert wird.

Den Beweis für die aus den NMR-Daten abgeleitete Konstitution von **3** und **4** liefert die Röntgenstrukturanalyse<sup>[15]</sup> (Abbildung 1 a und 1 b). Diese bestätigt für **3** das Vorhanden-

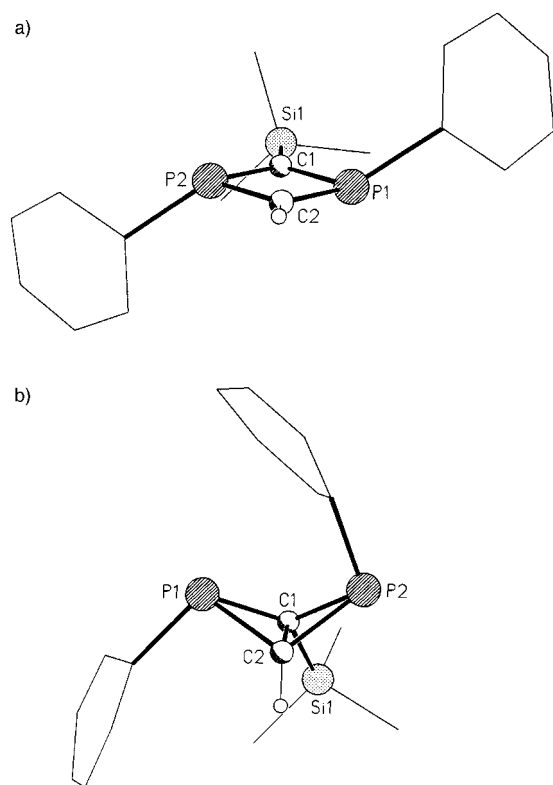


Abbildung 1. a) Vereinfachte Darstellung der Molekülstruktur von **3** im Kristall (ein unabhängiges Molekül; ohne Wasserstoffatome). Ausgewählte Bindungslängen [pm], Bindungswinkel [°] und Torsionswinkel [°]: P1-C1 172.8(3), P1-C2 172.3(3), P2-C1 174.3(3), P2-C2 171.9(3); C1-P1-C2 91.5(1), P1-C1-P2 88.2(1), C1-P2-C2 91.1(1), P1-C2-P2 89.2(1); P1-C1...C2-P2 179.6(2). Winkelsumme  $\Sigma$  an C1 360°, an C2 360°; P1, P2, C1 und C2 liegen in einer Ebene (Abweichung von der mittleren Ebene 0.2 pm). b) Vereinfachte Darstellung der Molekülstruktur von **4** im Kristall (ohne Wasserstoffatome). Ausgewählte Bindungslängen [pm], Bindungswinkel [°] und Torsionswinkel [°]: P1-C1 187.0(3), P1-C2 182.0(3), P2-C1 186.1(3), P2-C2 181.2(3), C1-C2 151.6(4); C1-P1-C2 48.5(1), P1-C1-P2 100.3(1), P1-C1-C2 64.0(1), P1-C2-P2 104.1(1), C1-C2-P1 67.5(1), C1-P2-C2 48.7(1), P2-C1-C2 63.9(1), C1-C2-P2 67.3(1); P1-C1-C2-P2 -117.3(1).

sein eines planaren  $P_2C_2$ -Rings mit den Phosphoratomen in der 1,3-Position und *trans*-ständigen Arylsubstituenten. Die Pyramidalisierung an den Phosphoratomen in **3** (Summe der Valenzwinkel 337° und 341°) ähnelt der in  $[Mes^*PCCl]_2$  **3a** (338°<sup>[4]</sup>). Anders als in **3a** sind die Kohlenstoffatome in **3** jedoch trigonal-planar koordiniert. Diese Geometrie bedingt vergleichsweise kürzere P-C-Abstände (Mittelwert: 173 pm; vgl. 175 pm in **3a**<sup>[4]</sup>), die eine Stärkung der cyclischen Elektronendelokalisierung (Schwächung des Diradikalcharakters) im Vergleich zu **3a** anzeigen. Mit der transanularen

C-C-Verknüpfung **3** → **4** (**3**: C1...C2 247, **4**: C1-C2 152 pm) geht eine Faltung des  $P_2C_2$ -Vierrings einher (Faltungswinkel P1-C1-C2-P2 117°). Die Arylsubstituenten werden hierbei in die axial/äquatoriale Stellung dirigiert, ein Hinweis auf die Erhaltung der Konfiguration an den Phosphoratomen. Mit der Faltung ist ein Verlust an cyclischer  $\pi$ -Elektronendelokalisierung verbunden, die sich in einer Vergrößerung der P-C-Abstände auf typische Werte von Einfachbindungen äußert (Mittelwert 184 pm).

Die Thermolyse (1,2-Dimethoxyethan (DME), 150 °C, 2 h) von **4** liefert in glatter Reaktion ein Produkt, das sich durch eine starke Entschirmung der Phosphoratome im  $^{31}P$ -NMR-Spektrum ausweist ( $\delta$  = 298.2, 280.0). Die Veränderungen in den  $^{13}C$ -NMR-Verschiebungen der Ringkohlenstoffatome beim Übergang von **3** nach **4** korrelieren mit den  $\delta(^{31}P)$ -Werten ( $\delta$  = 184.3, 177.4) und deuten auf die Bildung eines butadienanalogen Systems mit Phosphor in den 1,4-Positionen hin. Gestützt wird diese Konstitution durch die Tieffeldlage und Multiplettstruktur des  $^1H$ -NMR-Signals ( $\delta$  = 7.46,  $J(H,P)$  = 4.6, 28.7 Hz). Auffällig ist der große Betrag der P-P-Kopplungskonstanten von 167.8 Hz, der mit zwei räumlich benachbarten freien Elektronenpaaren an den Phosphoratomen in Übereinstimmung wäre.

Abbildung 2 zeigt die Molekülstruktur von **5** im Kristall.<sup>[15]</sup> Im Unterschied zu den bislang bekannten, *trans*-konfigurierten 1,4-Diphosphabutadienen<sup>[18]</sup> liegt **5** in der *gauche*- (*cis,anti*-)

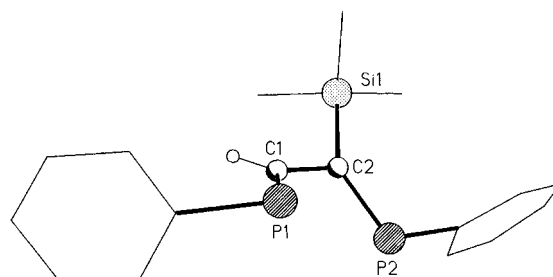


Abbildung 2. Vereinfachte Darstellung der Molekülstruktur von **5** im Kristall (ohne Wasserstoffatome). Ausgewählte Bindungslängen [pm], Bindungswinkel [°] und Torsionswinkel [°]: P1-C1 168.5(2), C1-C2 146.4(2), C2-P2 169.7(2), C2-Si1 189.7(2), C1-H1 95; P1-C1-C2 123.2(1), C1-P1-C6 100.0(1), C1-C2-P2 110.8(1), C1-C2-Si1 114.2(1), C2-P2-C24 108.0(1), P2-C2-Si1 134.9(1); P1-C1-C2-Si1 -142.3(1), P1-C1-C2-P2 41.0(2). Winkelsumme  $\Sigma$  an C2 359.9°.

Form vor (Torsionswinkel P1-C1-P2-C2 41°). Diese Konformation, in der die beiden Methylenkohlenstoff-Fragmente gegenüber einer *cis*-Form<sup>[19]</sup> gegenläufig verdreht sind, führt zu einer Minderung der abstoßenden Wechselwirkung zwischen den beiden freien Elektronenpaaren an den Phosphoratomen. Die peripheren Arylsubstituenten befinden sich in der *exo,exo*-Position, wie sie für eine konrotatorisch verlaufende Ringöffnung **4** → **5** zu erwarten ist.<sup>[5]</sup> Ebenfalls favorisieren Ab-initio-Rechnungen zur Ringöffnung des Bicyclobutans einen konrotatorischen Prozeß zum *gauche*-Butadien.<sup>[20]</sup> Mit der *gauche*-Konformation von **5** vereinbar ist ebenfalls der große Betrag der  $^3J(P,P)$ -Kopplungskonstanten. Die P-C-Abstände (P1-C1 168.5(2), P2-C2 169.7(2) pm) und

die C-C-Bindungslänge (146.4(2) pm) bestätigen die Bildung eines konjugierten  $\pi$ -Elektronensystems. Sterische Gegebenheiten bedingen die nahezu orthogonale Ausrichtung der Arylreste zum  $P_2C_2$ -Fragment. Die übrigen Bindungslängen und -winkel zeigen keine Auffälligkeiten.

### Experimentelles

**2:** Eine Lösung von 1.30 g (2 mmol) **1** in 40 mL THF wird bei 25 °C tropfenweise mit 3.2 mL einer 0.66 molaren Lösung von  $Hg(SiMe_3)_2$  in *n*-Hexan versetzt. Es wird 2 h gerührt und anschließend die rote Lösung mit einer Spritze vom entstandenen Quecksilber abgezogen. Abkühlung der Reaktionslösung auf 2 °C führt zur Kristallisation von **2**. Ausbeute 0.96 g (71 %); Schmp. 140–142 °C; NMR-Spektren (25 °C, ohne Signale des Arylrestes):  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR ( $CH_2Cl_2$ ):  $\delta = 2.2$  (s);  $^1H$ -NMR ( $CH_2Cl_2$ ):  $\delta = -0.49$  (s,  $SiMe_3$ );  $^{13}C$ -NMR ( $CH_2Cl_2$ ):  $\delta = 1.71$  (t,  $^3J(C,P) = 3.4$  Hz,  $P_2SiC_3$ ), 93.9 (t,  $^1J(C,P) = 27.9$  Hz,  $P_2CSi$ ), 104.5 (t,  $^1J(C,P) = 23.1$  Hz,  $P_2CCl$ ); UV/Vis (Pentan,  $c = 2.60 \times 10^{-5}$  mol L $^{-1}$ , 25 °C):  $\lambda(\epsilon) = 205$  (77000), 252 (36000), 321 (28000), 458 nm (2600); MS (70 eV):  $m/z$  (%): 684 (2) [ $M^+$ ], 439 (100) [ $M^+ - Mes^*$ ].

**3:** 0.45 g (0.66 mmol) **2** werden in 3 mL THF gelöst. Anschließend wird bei –78 °C innerhalb von 10 min unter Rühren mit 0.2 mL (0.33 mmol) *n*BuLi in *n*-Hexan ( $c = 1.6$  mol L $^{-1}$ ) metalliert. Aus der Lösung kristallisiert **3** nach 2 d bei +2 °C in Form gelber Kristalle aus. Ausbeute 97 %; Schmp. 164–166 °C; NMR-Spektren (25 °C, ohne Signale des Arylrestes):  $^{31}P$ -NMR (ext.):  $\delta = 11.3$ ;  $^1H$ -NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta = 5.7$  (t,  $^2J(H,P) = 11.4$  Hz,  $P_2CHCl$ );  $^{13}C$ -NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta = 3.8$  (t,  $^4J(C,P) = 4.6$  Hz,  $PCSiC_3$ ), 104.0 (t,  $^2J(C,P) = 4.8$  Hz,  $P_2CH$ ), 111.0 (t,  $^2J(C,P) = 20.2$  Hz,  $P_2CSi$ ); MS (70 eV):  $m/z$  (%): 482 (6) [ $M^+$ ], 73 (100) [ $SiMe_3$ ].

**4:** 198 mg (305 mmol) **3**, gelöst in 5 mL DMF, werden bei –25 °C mit einer Hg-Lampe 2 h bestrahlt, wobei die Farbe der Reaktionslösung von Rot nach Gelb wechselt. Neben einer bislang nicht näher identifizierten Spezies entsteht als Hauptprodukt (> 90 % laut  $^{31}P$ -NMR) **4**. Die Reaktionslösung wird im Vakuum eingeeengt und bei –30 °C aufbewahrt. Nach 2 d kristallisiert **4** aus. Ausbeute 1.21 g (67 %); Schmp. 164–166 °C; NMR-Spektren (THF, 25 °C, ohne Signale des Arylrestes):  $^{31}P$ -NMR (ext.):  $\delta = -83.4$ ,  $-84.2$  ( $^2J(P,P) = 32.4$  Hz);  $^1H$ -NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta = 2.73$  (dd,  $^2J(H,P) = 4.6$ , 28.7 Hz);  $^{13}C$ -NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta = 28.3$  (dd,  $^1J(C,P) = 74.8$ , 66.4 Hz), 28.3 ( $^1J(C,P) = 58.0$ , 47.7 Hz); MS (70 eV):  $m/z$  (%): 482 (6) [ $M^+$ ], 73 (100) [ $SiMe_3$ ].

**5:** 155 mg (162 mmol) **4**, gelöst in 20 mL Mesitylen, werden 2 h bei 150 °C gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und der verbleibende Rückstand in wenig DME aufgenommen. Bei 3 °C kristallisiert **5** nach 1 d in Form gelber Kristalle aus. Ausbeute 105 mg (68 %); Schmp. 188–190 °C; NMR (THF, 25 °C; ohne Signale des Arylrestes):  $^{31}P$ -NMR (ext.):  $\delta = 298.2$ , 280.0 ( $^3J(P,P) = 167.8$  Hz);  $^1H$ -NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta = -7.46$  (dd,  $J(H,P) = 15.5$ , 20.4 Hz,  $C(H)CP$ );  $^{13}C$ -NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta = 177.4$  (dd,  $J(C,P) = 23.7$ , 40.1 Hz,  $C(H)CP$ ), 184.3 (dd,  $J(C,P) = 16.8$ , 79.0 Hz,  $PC(Si)CP$ ); MS (70 eV):  $m/z$  (%): 482 (6) [ $M^+$ ], 73 (100) [ $SiMe_3$ ].

Eingegangen am 17. Dezember 1998 [Z12792]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 3028–3031

**Stichwörter:** Bindungsdehnungsisomere • Phosphaalkene • Phosphorheterocyclus • Valenzisomerisierung

- [1] Zur Elektronenstruktur von  $S_2N_2$  siehe: a) J. Bragin, M. V. Evans, *J. Chem. Phys.* **1969**, 51, 268; b) A. J. Banister, *Phosphorus Sulfur* **1979**, 6, 421; c) A. A. Bhattacharyya, A. Bhattacharyya, R. R. Adkins, A. G. Turner, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 7458; d) G. van Zandwijk, R. A. J. Jansen, H. M. Buck, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 4155; e) R. A. J. Janssen, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 6384.  
[2] C. M. Mikulski, P. J. Russo, M. S. Saran, A. G. MacDiarmid, A. F. Garito, A. J. Haeger, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 6358, zit. Lit.

- [3] Zum Begriff „Bindungsdehnungsisomere“ siehe: W.-D. Stohrer, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 779.  
[4] E. Niecke, A. Fuchs, F. Baumeister, M. Nieger, W. W. Schoeller, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 640; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 555.  
[5] E. Niecke, M. Nieger, A. Fuchs, O. Schmidt, unveröffentlichte Ergebnisse.  
[6] Für  $S_2N_2$  werden ebenfalls Diradikalstrukturen diskutiert: R. D. Harcourt, T. M. Klapötke, A. Schulz, P. Wolyneć, *J. Phys. Chem.* **1998**, 102, 1850.  
[7] Ab-initio-Rechnungen am Stammsystem  $(HP)_2(CH)_2$  zufolge sollte das 2,4-Diphosphabicyclobutan **IIb** thermodynamisch um 150 kJ mol $^{-1}$  stabiler sein als das 1,3-Diphosphabutandiy-2,4 **IIa**.<sup>[5, 10]</sup>  
[8] Nach den Woodward-Hoffmann-Regeln ist eine 2,4-Verknüpfung im 1,3-Diphosphetan-2,4-diyl ein nicht erlaubter Prozeß.  
[9] O. Schmidt, A. Fuchs, D. Gudat, M. Nieger, W. Hoffbauer, E. Niecke, W. W. Schoeller, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 995; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 949.  
[10] Phosphanylcarbene sind in stabiler Form bekannt: A. Igau, H. Grützmacher, A. Bacciredo, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 6463.  
[11] 1,2- und 1,3-Diphosphabicyclo[1.1.0]butane sind bekannt: E. Niecke, H. J. Metternich, R. Streubel, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 67.  
[12] Übergangmetallkomplexe von *cis*-1,4-Diphosphabutadienen sind bekannt: P. Le Floch, N. Maigrot, L. Ricard, C. Charrier, F. Mathey, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 5070.  
[13] Kurzzeitiges Erhitzen auf 150 °C führt zu keiner merklichen Veränderung der Substanz.  
[14] C. Charrier, N. Maigrot, F. Mathey, F. Robert, Y. Jeannin, *Organometallics* **1986**, 5, 623.  
[15] Röntgenstrukturanalysen: **3:**  $C_{41}H_{68}P_2Si$ , rote Kristalle, Kristallabmessungen 0.25 × 0.40 × 0.47 mm;  $M_r = 650.98$ ; triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Nr. 2),  $a = 14.140(1)$ ,  $b = 18.037(1)$ ,  $c = 20.006(2)$  Å,  $\alpha = 113.30(1)$ ,  $\beta = 96.76(1)$ ,  $\gamma = 109.82(1)^\circ$ ,  $V = 4217.3(6)$  Å $^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\mu(Cu_{K\alpha}) = 1.37$  mm $^{-1}$ ,  $T = 200(2)$  K,  $F(000) = 1432$ . Auf einen Nonius-MACH3-Diffraktometer wurden mit  $Cu_{K\alpha}$ -Strahlung 15743 Reflexe bis  $2\theta_{max} = 135^\circ$  gemessen, von denen 15209 unabhängig waren und für alle Berechnungen verwendet wurden. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und gegen  $F^2$  anisotrop verfeinert, wobei die H-Atome nach einem Reitermodell einbezogen wurden (Programme: SHELXS-97,<sup>[16]</sup> SHELXL-97<sup>[17]</sup>). Der endgültige Gütefaktor  $wR2(F^2)$  betrug 0.193 mit einem konventionellen  $R(F) = 0.065$  für 816 Parameter und 190 Restraints. Es wurde eine Extinktionskorrektur und eine empirische Absorptionskorrektur auf der Basis von  $\Psi$ -Scans (min. und max. Transmission 0.430 bzw. 0.916) durchgeführt. Im zweiten Molekül sind die Phosphoratom und die Trimethylsilylgruppe fehlgeordnet. – **4:**  $C_{41}H_{68}P_2Si$ , gelbe Kristalle, Kristallabmessungen 0.08 × 0.10 × 0.30 mm;  $M_r = 650.98$ ; monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$  (Nr. 14),  $a = 11.2020(3)$ ,  $b = 20.5400(3)$ ,  $c = 18.0230(5)$  Å,  $\beta = 96.111(4)^\circ$ ,  $V = 4123.3(2)$  Å $^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\mu(Mo_{K\alpha}) = 0.16$  mm $^{-1}$ ,  $T = 123(2)$  K,  $F(000) = 1432$ . Auf einen Nonius-Kappa-CCD-Diffraktometer wurden mit  $Mo_{K\alpha}$ -Strahlung 23102 Reflexe bis  $2\theta_{max} = 50^\circ$  gemessen, von denen 6554 unabhängig waren und für alle Berechnungen verwendet wurden. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und gegen  $F^2$  anisotrop verfeinert, wobei die H-Atome nach einem Reitermodell einbezogen wurden (Programme: SHELXS-97,<sup>[16]</sup> SHELXL-97<sup>[17]</sup>). Der endgültige Gütefaktor  $wR2(F^2)$  betrug 0.147 mit einem konventionellen  $R(F) = 0.050$  für 400 Parameter und einem Restraint. – **5:**  $C_{41}H_{68}P_2Si$ , gelbe Kristalle, Kristallabmessungen 0.10 × 0.10 × 0.25 mm;  $M_r = 650.98$ ; monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$  (Nr. 14),  $a = 14.9030(3)$ ,  $b = 10.3010(2)$ ,  $c = 26.6390(8)$  Å,  $\beta = 90.992(5)^\circ$ ,  $V = 4088.9(2)$  Å $^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\mu(Mo_{K\alpha}) = 0.16$  mm $^{-1}$ ,  $T = 123(2)$  K,  $F(000) = 1432$ . Auf einen Nonius-Kappa-CCD-Diffraktometer wurden mit  $Mo_{K\alpha}$ -Strahlung 25234 Reflexe bis  $2\theta_{max} = 55^\circ$  gemessen, von denen 7884 unabhängig waren und für alle Berechnungen verwendet wurden. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und gegen  $F^2$  anisotrop verfeinert, wobei die H-Atome nach einem Reitermodell einbezogen wurden (Programme: SHELXS-97,<sup>[16]</sup> SHELXL-97<sup>[17]</sup>). Der endgültige Gütefaktor  $wR2(F^2)$  betrug 0.107 mit einem konventionellen  $R(F) = 0.039$  für 397 Parameter. – Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als

„supplementary publication no.“ CCDC-112271 (3), -112272 (4) und -112273 (5) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44)1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

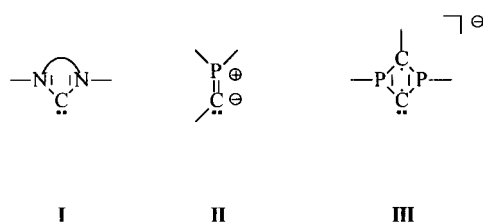
- [16] G. M. Sheldrick, SHELXS-97, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, 46, 467.  
 [17] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Universität Göttingen, **1997**.  
 [18] R. Appel in *Multiple Bonding and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, **1990**, S. 367.  
 [19] Die *cis*-Form stellt auf der Energiehyperfläche kein Minimum dar: a) W. W. Schoeller, U. Tubbesing, A. B. Rozhenko, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 951; b) S. M. Bachrach, M. Liu, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 2040.  
 [20] K. A. Nguyen, M. S. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 385.

## 1,3-Diphosphacyclobutan-2,4-diyl-2-ylidenid: ein präzedenzloses Carben und sein Trimethylalan-Komplex\*\*

Edgar Niecke,\* André Fuchs, Martin Nieger, Olaf Schmidt und Wolfgang W. Schoeller

Professor Konrad Sandhoff zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Chemie N-heterocyclischer Carbene **I** hat mit der Verifizierung stabiler Derivate durch Arduengo et al.<sup>[1]</sup> eine ungeahnte Renaissance erfahren.<sup>[2]</sup> Heterocyclen, in denen die dem Carbenkohlenstoffatom benachbarten Positionen nicht durch Stickstoffatome belegt sind, sind in freier Form nicht bekannt. Hingegen kennt man stabile „push-pull“-substituierte „ $\lambda^5$ -Phosphaacetylene“ **II**,<sup>[3]</sup> die ein carben-analoges Reaktionsverhalten („Kryptocarbene“) aufweisen.<sup>[4]</sup> Im Zusammenhang mit unseren Arbeiten an cyclisch  $\pi$ -delokalisierten Phosphor-Vierringheterocyclen (1,3-Diphosphacyclobutan-2,4-diylen), denen aufgrund der Pyramidali-



I

II

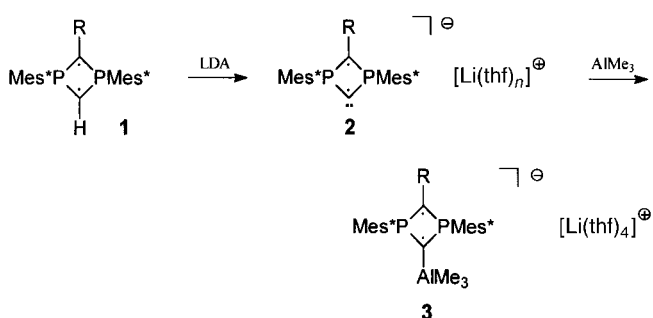
III

[\*] Prof. Dr. E. Niecke, Dr. A. Fuchs, Dr. M. Nieger, Dipl.-Chem. O. Schmidt  
 Institut für Anorganische Chemie der Universität  
 Gerhard-Domagk-Straße 1, D-53121 Bonn  
 Fax: (+49)228-735-327  
 E-mail: e.niecke@uni-bonn.de  
 Prof. Dr. W. W. Schoeller  
 Fakultät für Chemie der Universität  
 Postfach 8640, D-33615 Bielefeld

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 334) und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – Auszugsweise vorgetragen auf der International Conference on Phosphorus Chemistry, Cincinatti, USA, 1998.

sierung der Kohlenstoff- und<sup>[5]</sup>/oder<sup>[6]</sup> Phosphoratome ein mehr oder weniger ausgeprägter Diradikalcharakter zugeschrieben wird, interessierten uns die dazu isoelektronischen Anionen **III** (1,3-Diphosphacyclobutan-2,4-diyl-2-ylidenide). Wir berichten hier über die Synthese und Bindungssituation der ersten Verbindung dieses Typs sowie über die Struktur seines Trimethylalan-Adduktes.

Die Deprotonierung des 1,3-Diphosphacyclobutan-2,4-diyls **1**<sup>[6]</sup> mit einem Äquivalent Lithiumdiisopropylamid (LDA) führte zur Bildung einer intensiv roten Lösung, aus der  $2 \cdot [\text{Li}(\text{thf})_n]^+$  in Form eines dunkelroten, amorphen Feststoffes isoliert wurde (Schema 1). In Substanz ist  $2 \cdot [\text{Li}(\text{thf})_n]^+$  unter Inertgas nahezu unbegrenzt haltbar; in Lösung (25 °C, THF) bildet sich innerhalb eines Tages **1** zurück (ca. 60 % nach <sup>31</sup>P-NMR-Kontrolle). Mit der Lewis-Säure Trimethylalan läßt sich **2** glatt in das Addukt  $2 \cdot \text{AlMe}_3$  **3** überführen, das als Lithiumsalz  $3 \cdot [\text{Li}(\text{thf})_4]^+$  in Form roter, hydrolyseempfindlicher Kristalle isoliert wurde (Schema 1).



Schema 1. Synthese von  $2 \cdot [\text{Li}(\text{thf})_n]^+$  und von  $3 \cdot [\text{Li}(\text{thf})_4]^+$ .

Ein Vergleich der NMR-Daten (<sup>31</sup>P, <sup>13</sup>C) von  $2 \cdot [\text{Li}(\text{thf})_n]^+$  mit denen der protonierten Form **1**<sup>[6]</sup> belegt zweifelsfrei den cyclischen Aufbau des Anions als ein 2,4-Diphosphacyclobutan-2,4-diyl-2-ylidenid. Das Auftreten von nur einem <sup>31</sup>P-NMR-Signal in Lösung ( $\delta = 4.5$ ) belegt die chemische Äquivalenz beider Phosphoratome, die eine ähnliche chemische Verschiebung aufweisen wie die von **1** ( $\delta = -11.3$ ). Die chemische Äquivalenz der Phosphoratome wird auch im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum in der idealen Tripletstruktur des C(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Signals angezeigt (**2**:  $\delta = 120.9$ ,  $^1J(\text{C}, \text{P}) = 21.0$  Hz; **1**:  $\delta = 111.0$ ,  $^1J(\text{C}, \text{P}) = 20.2$  Hz). Das Signal des C(H)-Ringkohlenstoffatoms in **1** ( $\delta = 104.1$ ) wird infolge der Entschirmung bei der Deprotonierung erwartungsgemäß stark tieffeldverschoben (**2**:  $\delta = 158.8$ ;  $\Delta\delta = 55$ ).  $\Delta\delta$ -Werte von 50–65 ppm sind hierbei evident für den Unterschied zwischen lithiierten Arenen und der korrespondierenden protonierten Form.<sup>[7, 8]</sup> Ein noch stärker abgeschirmtes Carbenkohlenstoffatom weisen die von Bertrand vorgestellten push-pull-substituierten „Kryptocarbene“  $[(\text{R}_2\text{N})_2\text{P}]\text{CSiMe}_3$  auf ( $120 < \delta < 145$ ).<sup>[3c]</sup> Das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum <sup>6</sup>Li-dotierter Proben<sup>[9]</sup> in THF zeigt selbst bei –90 °C keine Kopplung mit dem Carbenkohlenstoffatom, was auf einen raschen intermolekularen Austausch des solvatisierten Lithiumions zwischen verschiedenen Anionen **2** hindeutet. Im Falle des Phosphanylcarbenoids  $[\text{Mes}^*\text{P}=\text{CCl}][\text{Li}(\text{thf})_3]$ <sup>[10]</sup> ( $\text{Mes}^* = 2,4,6\text{-}t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2$ ) konnte ein derartiger Austauschprozeß durch temperaturabhängige <sup>13</sup>C-NMR-Experimente nachgewiesen und bei –100 °C ein-