

**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****

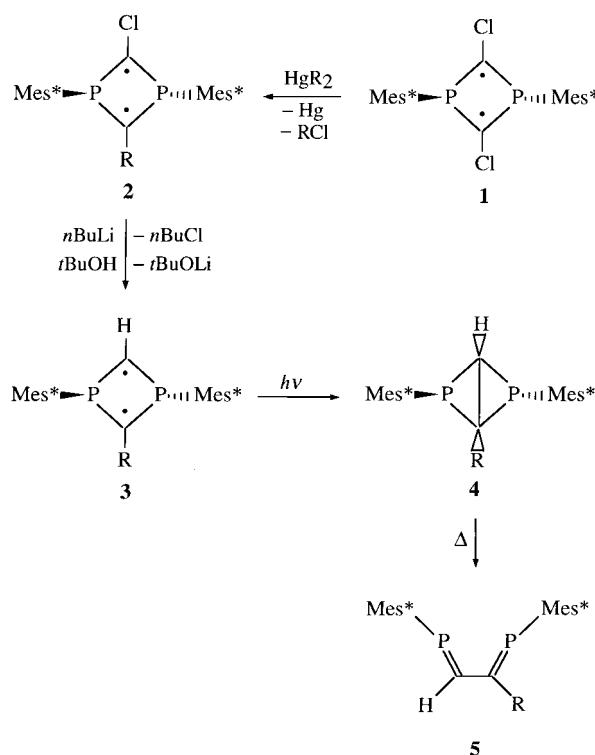
Edgar Niecke,* André Fuchs und Martin Nieger

Professor Bernt Krebs zum 60. Geburtstag gewidmet

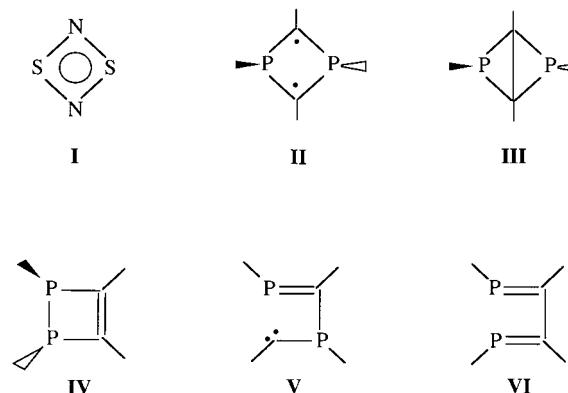
Das Dischweifeldinitrid **I** gilt allgemein als ein prominentes Beispiel für ein elektronenreiches π -delokalisiertes Vierring-System.^[1] Eine Valenzisomerisierung zu einem Bicyclobutan-, Butadien- oder Cyclobuten-Analogon ist nicht bekannt, wohl aber eine Polymerisation über eine diradikalische Ringöffnung.^[2] Kürzlich konnten wir mit dem 1,3-Diphosphacyclobutan-2,4-diyl **II** (einem 2,4-Diphosphabicyclo[1.1.0]butan-Bindungsdehnungsisomer^[3]) den Existenzbeweis für ein weiteres zu **I** isoelektronisches Vierringsystem antreten^[4] und die ersten Derivate strukturell charakterisieren.^[4, 5] Ab-initio-Rechnungen belegen für das Stammsystem von **II** einen beträchtlichen Diradikalanteil,^[6] der aus der hohen Inversionsbarriere der Phosphoratome resultiert. Eine trans-¹ulare C-C-Verknüpfung zum thermodynamisch begünstigten 2,4-Diphosphabicyclo[1.1.0]butan **III**^[7] findet jedoch nicht statt.^[8] Indes werden thermisch Umlagerungen induziert, die ähnlich wie bei **I** über eine Ringöffnung eingeleitet werden.^[4, 5] Hierzu gehört die Valenzisomerisierung von **II** zum 1,2-Dihydro-1,2-diphosphet **IV**, über die wir kürzlich berichteten^[9] und bei der die Zwischenstufe eines Phosphanylcarbens^[10] **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;^[11] für freie Phosphabutadiene galt bislang nur die *trans*-Form als gesichert.^[12]

Das aus dem 1,3-Diphosphacyclobutan-2,4-diyl [Mes*PCl]₂ (Mes* = 2,4,6-*t*Bu₃C₆H₂)^[4] **1** durch selektiven Cl/SiMe₃-Austausch (0.5 Äquiv. Hg(SiMe₃)₂) 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,^[13] 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 = SiMe₃; Mes* = 2,4,6-*t*Bu₃C₆H₂.



[*] 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 ³¹P- und ¹³C-NMR-Verschiebungen von **2** und **3** entsprechen denen der kürzlich beschriebenen ersten 1,3-Diphosphacyclobutan-2,4-diyle [Mes*PCl]₂^[4] und [2,2,6,6-Me₄C₅H₆NPCCl]₂.^[9] Das beobachtete A₂X-Muster der Ringkohlenstoffsignale im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum wie auch die ideale 1:2:1-Triplettstruktur des Signals des ringständigen Protons in **3** (δ = 4.9, $^2J(\text{H},\text{P})$ = 33.8 Hz) schließen das Vorliegen des thermodynamisch begünstigten 1,2-Dihydro-1,2-diphosphets **6** aus.^[14] Die bei der Bestrahlung von **3** beobachteten Veränderungen im NMR-Spektrum äußern sich in einer starken Entschirmung sämtlicher Ringatome ($\delta^{31}\text{P}$ = -83.4, -84.2 ($^2J(\text{P},\text{P})$ = 32.4 Hz); $\delta^{13}\text{C}$ = 28.3 ($^1J(\text{C},\text{P})$ = 74.8, 66.4 Hz), 28.3 ($^1J(\text{C},\text{P})$ = 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^[15] (Abbildung 1 a und 1 b). Diese bestätigt für **3** das Vorhanden-

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 π -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 (δ = 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 (δ = 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 (δ = 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.^[15] Im Unterschied zu den bislang bekannten, *trans*-konfigurierten 1,4-Diphosphabutadienen^[18] liegt **5** in der *gauche*- (*cis,anti*-)

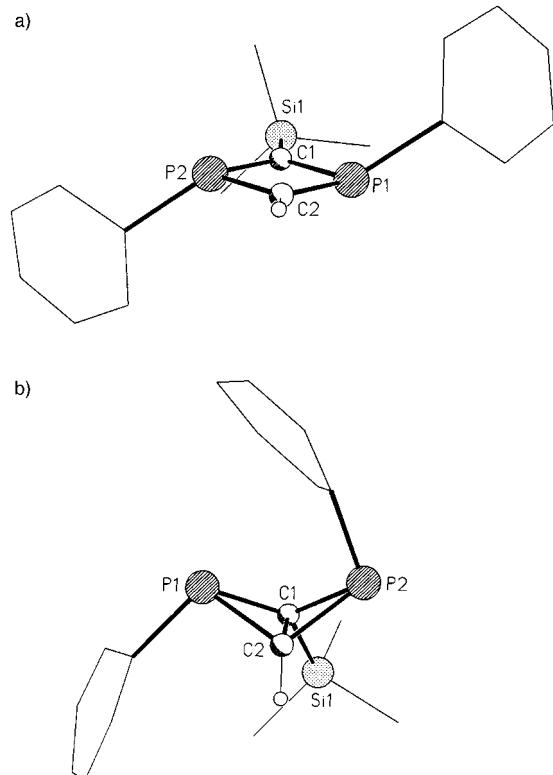


Abbildung 1. a) Vereinfachte Darstellung der Molekülstruktur von **3** im Kristall (ein unabhängiges Molekül; ohne Wasserstoffatome). Ausgewählte Bindungslängen [pm], Bindungswinkel [°] und Torsionswinkel [°]: P1-C1 172.8(3), P1-C2 172.3(3), P2-C1 174.3(3), P2-C2 171.9(3); C1-P1-C2 91.5(1), P1-C1-P2 88.2(1), C1-P2-C2 91.1(1), P1-C2-P2 89.2(1); P1-C1…C2-P2 179.6(2). Winkelsumme Σ 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 $[\text{Mes}^*\text{PCCl}]_2$ **3a** (338°^[4]). 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**^[4]), die eine Stärkung der cyclischen Elektronendelokalisierung (Schwächung des Diradikalcharakters) im Vergleich zu **3a** anzeigen. Mit der transanularen

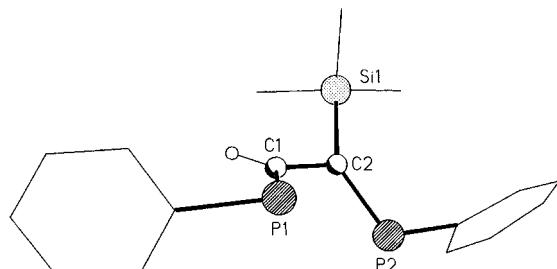


Abbildung 2. Vereinfachte Darstellung der Molekülstruktur von **5** im Kristall (ohne Wasserstoffatome). Ausgewählte Bindungslängen [pm], Bindungswinkel [°] und Torsionswinkel [°]: P1-C1 168.5(2), C1-C2 146.4(2), C2-P2 169.7(2), C2-Si1 189.7(2), C1-H1 95; P1-C1-C2 123.2(1), C1-P1-C6 100.0(1), C1-C2-P2 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 Σ an C2 359.9°.

Form vor (Torsionswinkel P1-C1-P2-C2 41°). Diese Konformation, in der die beiden Methylenkohlenstoff-Fragmente gegenüber einer *cis*-Form^[19] gegenläufig verdrillt 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.^[5] Ebenfalls favorisierten Ab-initio-Rechnungen zur Ringöffnung des Bicyclobutans einen konrotatorischen Prozeß zum *gauche*-Butadien.^[20] 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 π -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): δ = 2.2 (s); 1H -NMR (CH_2Cl_2): δ = –0.49 (s, SiMe₃); ^{13}C -NMR (CH_2Cl_2): δ = 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 = 2.60×10^{-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.): δ = 11.3; 1H -NMR (C_6D_6): δ = 5.7 (t, $^2J(H,P)$ = 11.4 Hz, P_2CHCl); ^{13}C -NMR (C_6D_6): δ = 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) [SiMe₃].

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 eingeeignet 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.): δ = –83.4, –84.2 ($^2J(P,P)$ = 32.4 Hz); 1H -NMR (C_6D_6): δ = 2.73 (dd, $^2J(H,P)$ = 4.6, 28.7 Hz); ^{13}C -NMR (C_6D_6): δ = 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) [SiMe₃].

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.): δ = 298.2, 280.0 ($^3J(P,P)$ = 167.8 Hz); 1H -NMR (C_6D_6): δ = –7.46 (dd, $J(H,P)$ = 15.5, 20.4 Hz, C(H)CP); ^{13}C -NMR (C_6D_6): δ = 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) [SiMe₃].

Eingegangen am 17. Dezember 1998 [Z12792]
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3028–3031

Stichwörter: Bindungsdehnungsisomere • Phosphaalkene • Phosphorheterocyclen • 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. Jansen, *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.

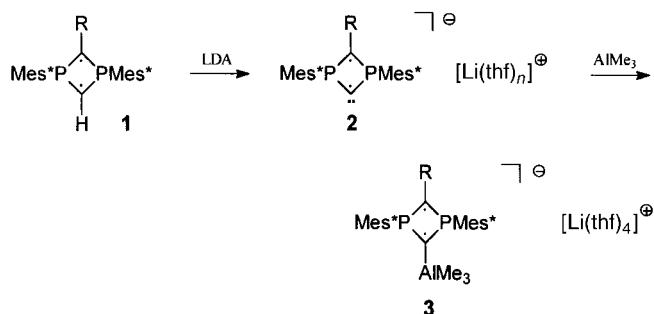
- [3] Zum Begriff „Bindungsdehnungsisomere“ siehe: W.-D. Stohrer, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 779.
- [4] E. Niecke, A. Fuchs, F. Baumeister, M. Nieger, W. W. Schoeller, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 640; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 555.
- [5] E. Niecke, M. Nieger, A. Fuchs, O. Schmidt, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [6] Für S_2N_2 werden ebenfalls Diradikalstrukturen diskutiert: R. D. Harcourt, T. M. Klapötke, A. Schulz, P. Wolynec, *J. Phys. Chem.* **1998**, *102*, 1850.
- [7] Ab-initio-Rechnungen am Stammsystem $(HP)_2(CH)_2$ zufolge sollte das 2,4-Diphosphabicyclooctan **IIb** thermodynamisch um 150 kJ mol^{–1} stabiler sein als das 1,3-Diphosphabutandiyyl-2,4 **IIa**.^[5, 10]
- [8] Nach den Woodward-Hoffmann-Regeln ist eine 2,4-Verknüpfung im 1,3-Diphosphetan-2,4-diyyl 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. Baceiredo, 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] Kurzeittiges 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 \times 0.40 \times 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, α = 113.30(1), β = 96.76(1), γ = 109.82(1)°, V = 4217.3(6) Å³, Z = 4, $\mu(Cu_K)$ = 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° 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,^[16] SHELXL-97^[17]). 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 Ψ -Scans (min. und max. Transmission 0.430 bzw. 0.916) durchgeführt. Im zweiten Molekül sind die Phosphoratome und die Trimethylsilylgruppe fehlgeordnet. **–4:** $C_{41}H_{68}P_2Si$, gelbe Kristalle, Kristallabmessungen 0.08 \times 0.10 \times 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, β = 96.111(4)°, V = 4123.3(2) Å³, Z = 4, $\mu(Mo_K)$ = 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° 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,^[16] SHELXL-97^[17]). 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 \times 0.10 \times 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, β = 90.992(5)°, V = 4088.9(2) Å³, Z = 4, $\mu(Mo_K)$ = 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° 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,^[16] SHELXL-97^[17]). Der endgültige Gütefaktor $wR2(F^2)$ betrug 0.107 mit einem konventionellen $R(F)$ = 0.039 für 397 Parameter. – Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) 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.

sierung der Kohlenstoff- und^[5]/oder^[6] 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**^[6] mit einem Äquivalent Lithiumdiisopropylamid (LDA) führte zur Bildung einer intensiv roten Lösung, aus der **2**·[Li(thf)_n]⁺ in Form eines dunkelroten, amorphen Feststoffes isoliert wurde (Schema 1). In Substanz ist **2**·[Li(thf)_n]⁺ unter Inertgas nahezu unbegrenzt haltbar; in Lösung (25 °C, THF) bildet sich innerhalb eines Tages **1** zurück (ca. 60% nach ³¹P-NMR-Kontrolle). Mit der Lewis-Säure Trimethylalan lässt sich **2** glatt in das Addukt **2**·AlMe₃ **3** überführen, das als Lithiumsalz **3**·[Li(thf)₄]⁺ in Form roter, hydrolyseempfindlicher Kristalle isoliert wurde (Schema 1).



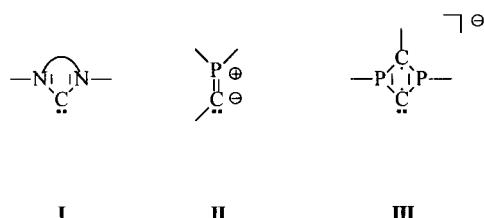
Schema 1. Synthese von **2**·[Li(thf)_n]⁺ und von **3**·[Li(thf)₄]⁺.

1,3-Diphosphacyclobutan-2,4-diyl-2-ylidenid: ein präzendentzloses 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.^[1] eine ungeahnte Renaissance erfahren.^[2] 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 „^λ⁵-Phosphaacetylene“ **II**,^[3] die ein carbenanaloges Reaktionsverhalten („Kryptocarbone“) aufweisen.^[4] Im Zusammenhang mit unseren Arbeiten an cyclisch π -delokalisierten Phosphor-Vierringheterocyclen (1,3-Diphosphacyclobutan-2,4-diylen), denen aufgrund der Pyramidalisierung der Phosphoratome ein präzendentloses Carben und sein Trimethylalan-Komplex



[*] 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, Cincinnati, USA, 1998.

Ein Vergleich der NMR-Daten (³¹P, ¹³C) von **2**·[Li(thf)_n]⁺ mit denen der protonierten Form **1**^[6] belegt zweifelsfrei den cyclischen Aufbau des Anions als ein 2,4-Diphosphacyclobutan-2,4-diyl-2-ylidenid. Das Auftreten von nur einem ³¹P-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 ¹³C-NMR-Spektrum in der idealen Triplettstruktur des C(SiMe₃)-Signals angezeigt (**2**: $\delta = 120.9$, $^1J(C,P) = 21$ Hz; **1**: $\delta = 111.0$, $^1J(C,P) = 20.2$ 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.^[7,8] Ein noch stärker abgeschirmtes Carbenkohlenstoffatom weisen die von Bertrand vorgestellten push-pull-substituierten „Kryptocarbone“ [$(R_2N)_2P]CSiMe_3$ auf ($120 < \delta > 145$).^[3c] Das ¹³C-NMR-Spektrum ⁶Li-dotierter Proben^[9] 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 [Mes^{*}P=CCl][Li(thf)₃]^[10] (Mes^{*}=2,4,6-*t*Bu₃C₆H₂) konnte ein derartiger Austauschprozeß durch temperaturabhängige ¹³C-NMR-Experimente nachgewiesen und bei –100 °C ein-