

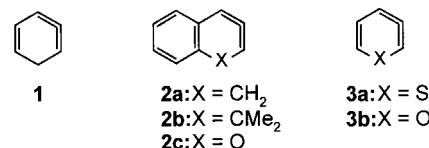
- [2] C. Heim, A. Affeld, M. Nieger, F. Vögtle, *Helv. Chim. Acta* **1999**, 82, 746–759; es wurde gezeigt, dass das Abfädeln einer Kinetik erster Ordnung unterliegt.
- [3] Auffädeln („Slipping“)-Synthesen: a) M. Händel, M. Plevaets, S. Gestermann, F. Vögtle *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1248–1250; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1199–1201; b) D. B. Amabilino, M. Asakawa, P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, M. Belohradsky, A. Credi, M. Higuchi, F. M. Raymo, T. Shimizu, J. F. Stoddart, M. Venturi, K. Yase, *New J. Chem.* **1998**, 959–972; zit. Lit.
- [4] Übersichten: G. Schill, *Catenanes, Rotaxanes, and Knots*, Academic Press, New York, **1971**; D. B. Amabilino, J. F. Stoddart, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 2725–2825; H. W. Gibson in *Large Ring Molecules* (Hrsg.: J. A. Semlyen), Wiley, Chichester, **1996**, S. 191–262; *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vol. 9 (Hrsg.: J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol, F. Vögtle, J.-P. Sauvage, M. W. Hosseini), Pergamon, Oxford, **1996**; R. Jäger, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 966–980; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 930–944; *Molecular Catenanes, Rotaxanes and Knots* (Hrsg.: J.-P. Sauvage, C. Dietrich-Buchecker), WILEY-VCH, Weinheim, **1999**.
- [5] C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1010–1013.
- [6] Erste Arbeiten zur Größenkomplementarität von Tritylstopfern und makrocyclischen Reifen: I. T. Harrison, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1972**, 231–232; I. T. Harrison, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1974**, 301–304; G. Schill, W. Beckmann, N. Schweikert, H. Fritz, *Chem. Ber.* **1986**, 119, 2647–2655.
- [7] Zur Auswirkungen von Reif- und Stoppergrößen auf die Synthese von Polyesterrotaxanen: H. W. Gibson, S. Liu, P. Lecavalier, C. Wu, Y. X. Shen, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 852–874.
- [8] Computer-modelliertes Abfädeln von Rotaxanen: F. M. Raymo, K. N. Houk, J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 9318–9322.
- [9] Synthese stabiler Rotaxane mit dendritischen Stopfern: D. B. Amabilino, P. R. Ashton, V. Balzani, C. L. Brown, A. Credi, J. M. J. Fréchet, J. W. Leon, F. M. Raymo, N. Spencer, J. F. Stoddart, M. Venturi, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 12012–12020.
- [10] a) G. M. Hübner, J. Gläser, C. Seel, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 395–398; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 383–386; b) C. Reuter, W. Wienand, G. M. Hübner, C. Seel, F. Vögtle, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 2692–2697; c) G. M. Hübner, C. Reuter, C. Seel, F. Vögtle, *Synthesis* **2000**, 5, 103–108; d) C. Seel, F. Vögtle, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 21–24.
- [11] F. Vögtle, M. Händel, S. Meier, S. Ottens-Hildebrandt, F. Ott, T. Schmidt, *Liebigs Ann.* **1995**, 739–743; siehe auch: C. A. Hunter, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 749–751.
- [12] H. W. Gibson, S.-H. Lee, P. T. Engen, P. Lecavalier, J. Sze, Y. X. Shen, M. Bheda, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 3748–3756.
- [13] 5-Acetoxyresorcin wurde nach Standardmethoden aus Phloroglucin, Acetylchlorid und Triethylamin in THF synthetisiert und säulenchromatographisch an Kieselgel mit $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (20/1) gereinigt ($R_f = 0.54$); G. M. Hübner, F. Vögtle, unveröffentlicht.
- [14] Phenol-Dendrimere: H.-F. Chow, I. Y.-K. Chan, C. C. Mak, M.-K. Ng, *Tetrahedron* **1996**, 52, 4277–4290.
- [15] Die sterischen Effekte der Dendrons spiegeln sich auch in den langen Reaktionszeiten wider. Während sonst die Umsetzung nach einigen Tagen abgeschlossen war, musste hier bis zu vier Wochen bis zum vollständigen Abreagieren der Ausgangsverbindungen gerührt werden. Des Weiteren entstanden jeweils zwischen 77 % (bei **9b**) und 94 % (bei **10b**) der freien Achse.
- [16] Um sicherzustellen, dass unter diesen drastischen Bedingungen die zu beobachtenden Veränderungen in den NMR-Spektren in der Tat durch mechanisches Abfädeln bewirkt werden und nicht etwa durch chemische Zersetzung, haben wir die freien Komponenten der Rotaxane, also das Tetralactam **1** und die Achsen, den gleichen Bedingungen ausgesetzt. Tatsächlich wurde eine langsame Verfärbung der Lösungen der Achsen sowie leichte Veränderungen in den Spektren beobachtet; diese Prozesse waren jedoch signifikant langsamer als die auftretenden Veränderungen in den Spektren der Rotaxane.
- [17] N. Brinkmann, D. Giebel, G. Lohmer, M. T. Reetz, U. Kragl, *J. Catal.* **1999**, 183, 163–168.

Synthese eines isolierbaren Diphosphaisobenzols und eines stabilen cyclischen Allens mit sechs Ringatomen**

Michael A. Hofmann, Uwe Bergsträßer, Guido J. Reiß, László Nyulászi und Manfred Regitz*

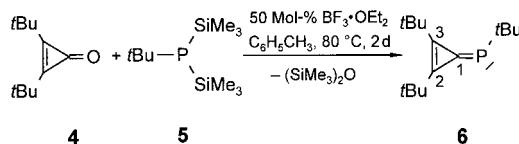
Professor Manfred Meisel zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Synthese ungewöhnlicher Benzolisomere, die eine Ringspannung aufweisen, ist in den letzten Jahren auf zunehmendes Interesse gestoßen. Neben Cyclohexa-1,2,3-trien und Cyclohexa-1-en-3-in^[1] zählt hierzu Cyclohexa-1,2,4-trien **1**, das ebenfalls ein Isobenzol ist und in mehreren theoretischen Arbeiten untersucht wurde.^[2] Christl et al. gelang 1992 die Synthese von **1** nach der Doering-Moore-Skattebøl-Methode und der chemische Nachweis durch Abfangreaktionen.^[3] Außerdem kann **1** durch Thermolyse von 1,3-Hexadien-5-in hergestellt werden.^[4]



Die benzoanellierte Isobenzole **2a**^[5] und **2b**^[6] sowie das Sauerstoffanalogen **2c**^[6] sowie das Heteroatom-substituierte Isobenzol **3a**^[7] wurden ebenfalls hergestellt und abgefangen. Daneben werden substituierte Cyclohexa-1,2,4-triene vom Typ **1** und **3b** als nicht nachweisbare Zwischenstufen bei [4+2]-Cycloadditionen von Eninen bzw. Acylacetylenen mit Alkinen diskutiert.^[8] Wir berichten hier über die Synthese des bei Raumtemperatur stabilen 1*H*-5*d*²-Diphosphinins **8a** und des daraus erhältlichen cyclischen Allens **10** (siehe Schema 2).

Ausgangspunkt der hier beschriebenen Reaktionen ist die Synthese des bislang unbekannten Phosphatriafulvens **6** aus **4** und **5**^[9] (Schema 1). Die Struktur von **6** ergibt sich aus den



Schema 1. Synthese von **6**.

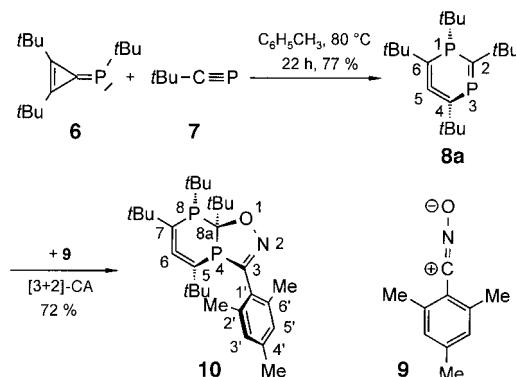
[*] Prof. Dr. M. Regitz, Dipl.-Chem. M. A. Hofmann, Dr. U. Bergsträßer, Dr. G. J. Reiß
Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern
Erwin-Schrödinger-Straße, 67663 Kaiserslautern (Deutschland)
Fax: (+49) 631-205-3921
E-mail: regitz@rhrk.uni-kl.de
Prof. Dr. L. Nyulászi
Technical University of Budapest
Department of Inorganic Chemistry
1521 Budapest (Ungarn)

[**] Phosphorverbindungen, 147. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Graduiertenkolleg „Phosphorchemie als Bindeglied verschiedener chemischer Disziplinen“) gefördert. – 146. Mitteilung: C. Peters, F. Tabellion, A. Nachbauer, U. Fischbeck, F. Preuss, M. Regitz, *Organometallics*, **2000**, im Druck.

Tabelle 1. Relative Energien von **8**, **11** und **12** [kcal mol⁻¹].

R	8	11	12
H	49.39	0.00	51.97
Me	43.61	0.00	45.86
tBu	0.00	4.19	17.87

spektroskopischen Daten sowie durch Vergleich mit bereits bekannten Phosphatriafulvenstrukturen^[9] und wird hier nicht weiter diskutiert. Bringt man **6** mit dem kinetisch stabilisierten Phosphaalkin **7**^[10] bei 80°C zur Reaktion, so erhält man das Isobenzol **8a** (Schema 2). Es zeichnet sich durch eine unerwartete thermische Stabilität aus und wird nach Kugelrohrdestillation als rotes Öl in 77% Ausbeute erhalten.

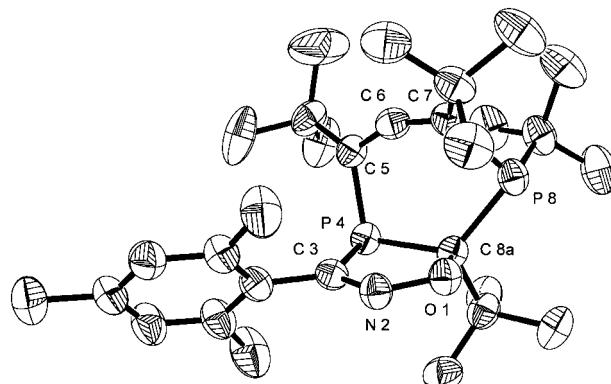
Schema 2. Synthese von **8a** und dessen weitere Umsetzung zu **10**. – CA = Cycloaddition.

Die Konstitution von **8a** lässt sich leicht anhand der NMR-Daten ableiten. Das ³¹P-NMR-Spektrum enthält zwei Dubletts bei $\delta = 351.7$ ($^2J(P,P) = 24.5$ Hz; P3) und 52.3 ($^2J(P,P) = 24.5$ Hz; P1). Ersteres liegt im typischen Bereich von P-C-Doppelbindungs-Signalen; das Signal bei höherem Feld ist durch die direkte Nachbarschaft einer *tert*-Butylgruppe zum Multiplett aufgespalten. Strukturbeweisend ist das ¹³C-NMR-Spektrum: Das Signal bei $\delta = 208.1$, das durch zwei $^1J(P,C)$ -Kopplungen zum Doppeldublett aufgespalten ist, muss dem Kohlenstoffatom C2 der P-C-Doppelbindung zugeordnet werden. Die Signale der beiden Kohlenstoffkerne C4 und C6, die jeweils einem Phosphoratom unmittelbar benachbart sind, liegen im typischen Bereich von Signalen für Doppelbindungen. Die Signallage von C5 ist für zentrale Allenkohlenstoffatome charakteristisch.^[11] Mit der Struktur in Einklang sind neben den NMR-spektroskopischen Daten auch die markanten IR-Banden bei $\tilde{\nu} = 1865$ und 1846 cm⁻¹. Für das kurzlebige Cyclohexa-1,2-dien werden zwei unterschiedliche Allenbanden in einem ähnlichen Bereich diskutiert.^[12] Das Diposphaisobenzol **8a** wird hochselektiv als einziges Diastereomer gebildet, wie aus den NMR-Spektren hervorgeht.

Zum endgültigen Beweis der Isobenzolstruktur wurde **8a** durch Reaktion mit 2,4,6-Trimethylbenzonitriloxid **9** in das kristalline Addukt **10** umgewandelt; die [3+2]-Cycloaddition verläuft chemo-, regio- und diastereoselektiv.^[13] Auch hier werden mit $\delta = 207.1$ für C6 ein typisches Allensignal im ¹³C-

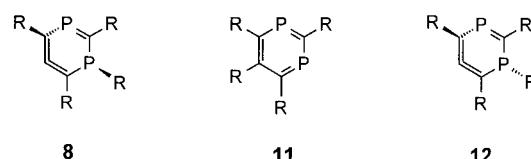
NMR-Spektrum sowie mit $\tilde{\nu} = 1865$ und 1830 cm⁻¹ auffällige Allenbanden im IR-Spektrum gefunden. Eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse belegt sowohl Konstitution als auch relative Konfiguration von 5,7,8a-Tetra-*tert*-butyl-3-(2,4,6-trimethylphenyl)-8aH-6δ²-[1,3]diphosphinino-[1,2-d][1,2,4]-oxazaphosphol **10** und damit auch die von **8a**.^[14] Unseres Wissens handelt es sich bei **10** um das erste stabile Cyclohexa-1,2-dien mit lediglich zwei Heteroatomen im Sechsring.^[15]

Erwartungsgemäß ist die Alleneinheit gewinkelt (155.8°; Abbildung 1). Die Bindungslängen C5-C6 und C6-C7 liegen

Abbildung 1. Struktur von **10** im Kristall (thermische Ellipsoide für 50% Aufenthalts wahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P4-C5 1.829(3), C5-C6 1.327(3), C6-C7 1.302(4), C7-P8 1.837(3), P8-C8a 1.953(3), C8a-O1 1.489(3), O1-N2 1.403(3), N2-C3 1.281(3), C3-P4 1.826(2), P4-C8a 1.901(3); P4-C5-C6 109.6(2), C5-C6-C7 155.8(3), C6-C7-P8 110.8(2), C7-P8-C8a 96.37(12), P8-C8a-P4 121.71(14), C8a-P4-C5 104.48(12), P4-C8a-O1 104.73(15), C8a-O1-N2 116.1(2), O1-N2-C3 114.0(2), N2-C3-P4 116.8(2), C3-P4-C8a 87.88(11).

mit 1.327 bzw. 1.302 Å im für Kumulene typischen Bereich. Der endocyclische Diederwinkel, definiert durch den Winkel zwischen den Ebenen P4-C5-C6 und C6-C7-P8, weicht mit 40.7° stark vom Idealwert (90°) ab und ist, ebenso wie der Winkel der Alleneinheit (155.8°), deutlich kleiner als der entsprechende Winkel des ersten strukturell charakterisierten Cyclohexa-1,2-diens (64.6° bzw. 166.4°).^[15] Die Bindung P8-C8a ist mit einer Länge von 1.953 Å deutlich aufgeweitet.^[16]

Berechnungen der relativen Energien^[17] der isomeren Strukturen **8**, **11** und **12** weisen das Diposphabenzol **11** für kleine Substituenten (R = H, Me) erwartungsgemäß als stabliestes Isomer aus (Tabelle 1). Werden *tert*-Butylgruppen



bei der Rechnung berücksichtigt, ist das Isobenzol **8** (\equiv **8a**) um 4.19 kcal mol⁻¹ stabiler als das Diposphabenzol **11**. Dieses ist aufgrund des enormen sterischen Anspruchs der Substituenten nicht planar, was zu einem Verlust an Aromatizität führt. Bei **8a** hingegen führen die Pyramidalisierung an P1 sowie die Verdrillung des Sechsringes durch die 1,2-Dieneinheit zu einer bestmöglichen räumlichen Anordnung der großen Substi-

tuenten. **12** ist den Rechnungen zufolge weniger stabil als sein Diastereomer **8** und wird experimentell auch nicht nachgewiesen.

Experimentelles

Alle Reaktionen wurden in einer Argonatmosphäre in wasserfreien Lösungsmitteln ausgeführt.

6: In einem drucksicheren Schlenk-Rohr werden zu 3.17 g (19 mmol) **4**^[18] und 5.5 mL (4.69 g, 20 mmol) **5**^[19] in 15 mL Toluol 0.63 mL (0.71 g, 5 mmol) Bortrifluorid-Etherat-Komplex gegeben; der Ansatz wird 24 h bei 80°C gerührt. Nach erneutem Zusatz der gleichen Menge Bortrifluorid-Etherat wird weitere 20 h bei 80°C gerührt. Nach Abkühlen der Reaktionslösung werden die flüchtigen Bestandteile bei 25°C und 10⁻³ mbar entfernt. Man nimmt den gelblichen Feststoff in *n*-Pentan auf und filtriert über Kieselgur (Celite). Ausbeute: 3.57 g (79%) blassgelbe Blättchen (aus *n*-Pentan bei -28°C). Schmp. 74°C, Aufbewahrung bei -28°C; ³¹P-NMR (*C*₆*D*₆): δ = 46.5 (dec, ³J(P,H) = 10.5 Hz); ¹³C[¹H]-NMR (CDCl₃): δ = 152.2 (d, ²J(P,C) = 31.4 Hz; C2), 154.6 (d, ²J(P,C) = 11.0 Hz; C3), 158.5 (d, ²J(P,C) = 89.0 Hz; C1); MS (EI, 70 eV): *m/z* (%): 238 (51) [M]⁺.

8a: In einem drucksicheren Schlenk-Rohr wird eine Lösung von **6** (328 mg, 0.97 mmol) in 5 mL Toluol mit 144 μL (1 mmol) **7**^[20] versetzt und 22 h auf 80°C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden die flüchtigen Bestandteile bei 25°C und 10⁻³ mbar entfernt; das Rohprodukt wird durch Kugelrohrdestillation (80°C, 10⁻³ mbar) gereinigt. Ausbeute: 254 mg (77%) rotes Öl. ³¹P[¹H]-NMR (CDCl₃): δ = 52.3 (d, ²J(P,P) = 24.5 Hz; P1), 351.7 (d, ²J(P,P) = 24.5 Hz; P3); ¹³C[¹H]-NMR (CDCl₃): δ = 105.4 (dd, ¹J(P,C) = 32.6 Hz, ³J(P,C) = 3.0 Hz; C4/6), 113.3 (dd, ¹J(P,C) = 59.3 Hz, ³J(P,C) = 2.5 Hz; C4/6), 202.4 (pseudo-t, ²J(P,C) = ²J(P,C) = 3.8 Hz, C5), 208.1 (dd, ¹J(P,C) = 69.5 Hz, ¹J(P,C) = 60.2 Hz; C2); MS (EI, 70 eV): *m/z* (%): 338 (19) [M]⁺.

10: Zu einer Lösung aus 88 mg (0.26 mmol) **8a** in 2 mL Toluol werden bei -78°C 42 mg (0.26 mmol) **9** in 2 mL Toluol pipettiert. Man lässt auf Raumtemperatur auftauen und röhrt noch 14 h. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile bei 25°C und 10⁻³ mbar wird der verbleibende Rückstand bei -78°C aus *n*-Pentan kristallisiert. Ausbeute: 94 mg (72%) gelbliche Kristalle. Schmp. 95°C; ³¹P[¹H]-NMR (CDCl₃): δ = 91.4 (d, ²J(P,P) = 13.5 Hz; P4), 122.5 (d, ²J(P,P) = 13.5 Hz; P8); ¹³C[¹H]-NMR (CDCl₃): δ = 107.2 (dd, ¹J(P,C) = 41.8 Hz, ³J(P,C) = 2.4 Hz; C5/7), 110.3 (dd, ¹J(P,C) = 40.2 Hz, ³J(P,C) = 2.4 Hz; C5/7), 127.8 (dd, ¹J(P,C) = 53.8 Hz, ¹J(P,C) = 52.2 Hz; C8a), 159.2 (d, ¹J(P,C) = 40.2 Hz; C3), 207.1 (pseudo-t, ²J(P,C) = ²J(P,C) = 6.6 Hz; C6); MS (CI, Isobutan): *m/z*: 500 [M+H]⁺.

Eingegangen am 1. Dezember 1999 [Z14338]

- [1] W. C. Shakespeare, R. P. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8578–8579.
- [2] a) R. Janoschek, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 473–475; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 476–478; b) H. F. Bettinger, P. R. Schreiner, H. F. Schaefer III, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5741–5750; c) J. Jeevanandam, R. Gopalan, *J. Indian Chem. Soc.* **1996**, *73*, 109–112; d) Z. Li, D. W. Rogers, F. J. McLafferty, M. Mandziuk, A. V. Podosenin, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 426–430.
- [3] M. Christl, M. Braun, G. Müller, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 471–473; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 473–476.
- [4] a) W. R. Roth, H. Hopf, C. Horn, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1765–1779; b) H. Hopf, H. Berger, G. Zimmermann, U. Nüchter, P. G. Jones, I. Dix, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1236–1238; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1187–1190.
- [5] B. Miller, X. Shi, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 578–579.
- [6] M. Christl, S. Drinkuth, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 237–241.
- [7] W. Pan, M. Balci, P. B. Shevlin, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5035–5036.
- [8] V. Gevorgyan, A. Takeda, M. Homma, N. Sadayori, U. Radhakrishnan, Y. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6391–6402, zit. Lit.
- [9] Zur Synthese von Phosphatrifulvenen siehe E. Fuchs, B. Breit, H. Heydt, W. Schoeller, T. Busch, C. Krüger, P. Betz, M. Regitz, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2843–2855.

- [10] Zur Reaktivität kinetisch stabilisierter Phosphaalkine siehe M. Regitz, O. J. Scherer, *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry*, Thieme, Stuttgart, **1990**, S. 58–111.
- [11] a) H.-O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, ¹³C-NMR-Spektroskopie, Thieme, Stuttgart, **1984**, S. 129–134; b) vgl. die Signale von Cyclonona- und Cyclodeca-1,2-dien: H. Detert, H. Meier, *Liebigs Ann.* **1997**, 1557–1663.
- [12] a) C. Wentrup, G. Gross, A. Maquestiau, R. Flammang, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 551; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 542; b) A. Runge, W. Sander, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 5835–5838.
- [13] Zur Additionsrichtung von Nitroxiden an P-C-Doppel- und -Dreifachbindungen siehe W. Rösch, M. Regitz, *Synthesis* **1987**, 689–693.
- [14] Strukturanalyse von **10**: Datensammlung mit STOE Imaging Plate Diffraction System, MoKα-Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, Graphitmonochromator), Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXS-97), Strukturverfeinerung gegen F^2 (SHELXL-97); Kristallgröße $0.5 \times 0.4 \times 0.2 \text{ mm}$; $C_{30}H_{47}NO_2$, $M = 499.63 \text{ g mol}^{-1}$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 9.3560(10)$, $b = 9.9220(10)$, $c = 18.591(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 90.642(12)$, $\beta = 99.898(12)$, $\gamma = 117.380(10)^\circ$, $Z = 2$, $V = 1501.6(3) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.105 \text{ Mg m}^{-3}$, $\mu = 1.66 \text{ cm}^{-1}$, $F_{(000)} = 544$; 10385 gemessene Reflexe, 4049 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int.}} = 0.0610$), 2895 Reflexe mit $F^2 \geq 2\sigma(F^2)$, 308 Parameter (C, N, O und P-Atome wurden anisotrop, H-Atome isotrop mit einem Reitermodell verfeinert); $S = \text{GOF} = 1.007$; $wR^2 = 0.0943$, $R^1 = 0.0452$ [$F^2 \geq 2\sigma(F^2)$], $wR^2 = 0.0994$, $R^1 = 0.0665$ (alle Daten), $w = 1/[c^2(F_o^2) + (0.01 P)^2 + 0.90 P]$; $\text{shift/esd}_{\text{max.}} = 0.000$; max./min. Restelektronendichte 0.195–0.212 e \AA^{-3} . Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-138483“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [15] Das erste Cyclohexa-1,2-dien ist beschrieben bei: Y. Pang, S. A. Petrich, V. G. Young, Jr., M. S. Gordon, T. J. Barton, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2534–2536; für eine Übersicht über cyclische Allene siehe: R. P. Johnson, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1111–1124; F. Hojo, W. Ando, *Synlett* **1995**, 880–890.
- [16] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1987**, S1–S19.
- [17] Die Rechnungen wurden mit GAUSSIAN 94 durchgeführt (Gaussian 94, Revision B.2: M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian Inc., Pittsburgh PA, **1995**). Die Geometrien wurden mit Dichtefunktionalrechnungen unter Verwendung der B3LYP-Funktion optimiert. Die Systeme C₄P₂H₄ und C₄P₂Me₄ wurden mit dem Basissatz 6-311 + G** optimiert. Zweite Ableitungen wurden berechnet, um sicherzustellen, dass es sich um Minima handelt. Für die Isomere C₄P₂Bu₄ wurden die Minima der Systeme C₄P₂Me₄ als Startpunkte für B3LYP/3-21G(*)- und B3LYP/6-31G*-Optimierungen verwendet; zweite Ableitungen wurden nicht berechnet.
- [18] J. Ciabattoni, E. C. Nathan, A. E. Feiring, P. J. Kocienski, *Org. Synth.* **1974**, *54*, 97–102.
- [19] O. I. Kolodiaznyi in *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry*, Vol. 3 (Hrsg.: H. H. Karsch), Thieme, Stuttgart, **1996**, S. 70–71.
- [20] a) G. Becker, G. Gresser, W. Uhl, *Z. Naturforsch. B* **1981**, *36*, 16–19; b) verbesserte Vorschrift: W. Rösch, U. Hees, M. Regitz, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1645–1652.