

- [1] a) B. H. Smith, *Bridged Aromatic Compounds*, Academic Press, New York, **1964**; b) *Cyclophanes, Vols. 1 and 2* (Hrsg.: P. M. Keehn, S. M. Rosenfeld), Academic Press, New York, **1983**; c) *Top. Curr. Chem.* **1983**, *113*, 115; d) F. Diederich, *Cyclophanes*, Royal Society of Chemistry, London, **1991**; e) F. Vögtle, *Cyclophane Chemistry*, Wiley, New York, **1993**; f) *Top. Curr. Chem.* **1994**, *172*; g) V. V. Kane, W. H. de Wolf, F. Bickelhaupt, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 4575–4622; h) G. J. Bodwell, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2221–2224; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2085–2088; i) A. de Meijere, B. König, *Synlett* **1997**, 1221–1232; j) G. J. Bodwell in *Organic Synthesis Highlights IV* (Hrsg.: H. G. Schmalz), Wiley-VCH, New York, **2000**, 289–300; k) H. Hopf, *Classics in Hydrocarbon Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.
- [2] Übersichten: R. H. Mitchell, *Heterocycles* **1978**, *11*, 563–586; F. Vögtle, L. Rossa, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 534–549; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 515–529.
- [3] a) J. Tsuji, *Palladium Reagents and Catalysts*, Wiley, New York, **1995**; b) *Modern Cross-coupling Reactions* (Hrsg.: P. J. Stang, F. Diederich), VCH, Weinheim, **1997**.
- [4] Natürlich können DBAs als Orthocyclophane angesehen werden, jedoch mussten wir aus Platzgründen gewisse Auswahlkriterien anwenden. Wir bedauern daher, dass weitere bemerkenswerte Verbindungen einiger Arbeitsgruppen hier nicht erwähnt werden können. Eine Übersicht über DBAs: M. M. Haley, J. J. Pak, S. C. Brand, *Top. Curr. Chem.* **1999**, *201*, 81–130.
- [5] D. B. Kimball, M. M. Haley, R. H. Mitchell, T. R. Ward, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 1709–1711.
- [6] A. J. Boydston, L. Bondarenko, I. Dix, T. J. R. Weakley, H. Hopf, M. M. Haley, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3074–3077; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2986–2989.
- [7] Als Beispiel siehe a) L. W. Jenneskens, F. J. J. de Kanter, P. A. Kraakman, L. A. M. Turkenburg, W. E. Koolhaas, W. H. de Wolf, F. Bickelhaupt, Y. Tobe, K. Kakiuchi, Y. Odaira, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3716–3717; b) G. J. Bodwell, J. N. Bridson, T. J. Houghton, J. W. J. Kennedy, M. R. Mannion, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1823–1827.
- [8] M. Ohkita, K. Ando, T. Suzuki, T. Tsuji, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 4385–4390.
- [9] Y. Tobe, R. Furukawa, M. Sonoda, T. Wakabayashi, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4196–4198; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4072–4074.
- [10] M. J. Marsella, Z.-Q. Wang, R. J. Reid, K. Yoon, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 885–887.
- [11] P. N. W. Baxter, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 4170–4179.
- [12] S. K. Collins, G. P. A. Yap, A. G. Fallis, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 3189–3192.
- [13] S. K. Collins, G. P. A. Yap, A. G. Fallis, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 393–396; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 385–388.
- [14] S. K. Collins, G. P. A. Yap, A. G. Fallis, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 11–14.
- [15] T. Kawase, N. Ueda, K. Tanaka, Y. Seirai, M. Oda, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 5509–5511.
- [16] M. Srinivasan, S. Sankararaman, I. Dix, P. G. Jones, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 3849–3851.
- [17] K. Nakamura, H. Okubo, M. Yamaguchi, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 1097–1099.
- [18] A. S. Droz, F. Diederich, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **2000**, 4224–4226.
- [19] D. L. An, T. Nakano, A. Orita, J. Otera, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 179–181; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 171–173.
- [20] M. Brettreich, M. Bendikov, S. Chaffins, D. F. Perepichka, O. Dautel, H. Duong, R. Helgeson, F. Wudl, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3840–3843; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3688–3691.
- [21] a) H. N. C. Wong, P. J. Garratt, F. Sondheimer, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 5604–5605; b) J. Otera, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 2000–2004; c) S. Chaffins, M. Brettreich, F. Wudl, *Synlett* **2002**, 1191–1194.
- [22] a) T. Kappe, W. Lube, *Angew. Chem.* **1971**, *83*, 967; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1971**, *10*, 925–926; b) K. T. Potts, M. Sorm, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 1422–1425; c) W. Friedrichsen, T. Kappe, A. Böttcher, *Heterocycles* **1982**, *19*, 1083–1148; d) T. Kappe, D. Pocivalnik, *Heterocycles* **1983**, *20*, 1367–1371.

Bindungen mit ungerader Elektronenzahl und Biradikale in der Chemie der Hauptgruppenelemente**

Hansjörg Grützmacher* und Frank Breher

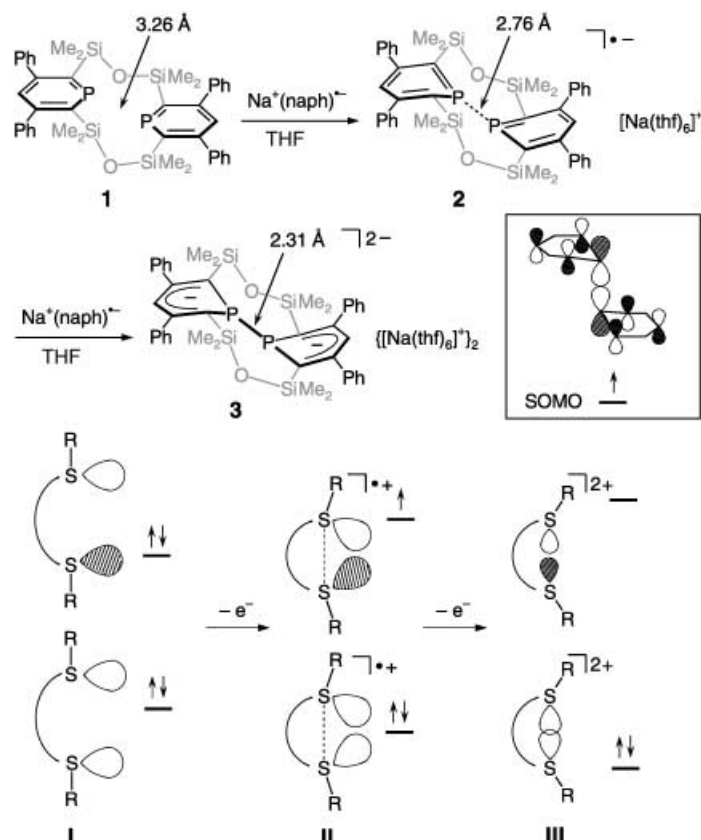
An der Bildung und Spaltung von Bindungen sind Radikale vielfach entscheidend beteiligt,^[1] wenngleich in der klassischen Kohlenwasserstoffchemie kohlenstoffzentrierte Radikale im Allgemeinen nur als kurzlebige Intermediate auftreten.^[2] Anhand einiger ausgewählter Beispiele soll in diesem Highlight gezeigt werden, dass in der Chemie der Hauptgruppenelemente (ohne C) Radikale häufig stabilisiert und sogar in kristalliner Form isoliert werden können.

[*] Prof. Dr. H. Grützmacher, Dr. F. Breher
Laboratorium für Anorganische Chemie
ETH Hönggerberg
Wolfgang-Pauli-Strasse 6, 8093 Zürich (Schweiz)
Fax: (+41)1-633-1032
E-mail: gruetzmacher@inorg.chem.ethz.ch

[**] Wir danken Prof. W. W. Schoeller, Bielefeld, für anregende Diskussionen und wertvolle Hinweise. F.B. dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ein Forschungsstipendium.

Bindungen mit ungerader Elektronenzahl

Geoffroy, Mathey, Le Floch et al.^[3] entwickelten die makrocyclische Verbindung **1**, um die Erzeugung einer neuartigen Zweizentren-Einelektronen(2c1e)-P-P-Bindung zu untersuchen. In **1** sind zwei Phosphinineneinheiten (PC₅R₅) über flexible Siloxanbrücken zu einem zwölfgliedrigen Heterocycclus verbunden. Im Grundzustand nehmen beide Phosphininringe eine nahezu coplanare Konformation ein, in der sich die Phosphoratome bis auf einen Abstand von 3.26 Å nähern (Schema 1). Diese neutrale Vorstufe kann elektrochemisch reversibel bei einem Potential von $E_{1/2}^{\circ} = -1.85$ V und $E_{1/2}^{\circ} = -2.10$ V (THF) zum entsprechenden Radikalanion **2** bzw. zum Dianion **3** reduziert werden. Chemisch wurde **1** mit Natriumnaphthalenid reduziert. Wie sich anhand der Röntgenstrukturanalysen von **1** und **3** in Verbindung mit EPR-spektroskopischen Untersuchungen und DFT-Rechnungen für **2** ergibt, befindet sich bei **2** das ungepaarte Elektron in



Schema 1. Erzeugung einer 2c1e-P-P-Bindung (oben) und einer 2c3e-S-S-Bindung (unten).

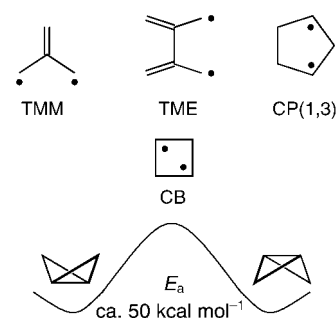
einem einfach besetzten Molekülorbital (SOMO; Schema 1). Das SOMO ist teilweise über beide Phosphininringe delokalisiert, jedoch hauptsächlich entlang der P-P- σ -Bindung lokalisiert. Der P-P-Abstand in **2** ist stark verkürzt und liegt zwischen dem von **1** und dem der vollständig reduzierten Spezies **3**, in der eine 2c2e-P-P-Bindung vorliegt und die Phosphininringe stark von der Planarität abweichen.

Die Entstehung der P-P-Bindungen in **2** und **3** ähnelt der Knüpfung von S-S-Bindungen in den ausführlich untersuchten Radikalkationen vom Typ **II** und den Dikationen vom Typ **III** in Polyschwefelverbindungen (Schema 1, unten).^[4] Der chemische Prozess der Bindungsbildung sowie die elektronische Konfiguration der Schwefelverbindungen sind jedoch anders. Die beiden nichtbindenden Elektronenpaare der S-Einheiten in der neutralen Vorstufe **I** ergeben durch Wechselwirkung eine bindende und eine antibindende Kombination. Eine Einelektronenoxidation liefert das Radikalkation [$>S\cdot\cdot S<$]^{•+} **II** mit einer 2c3e-Bindung.^[5] Die Bindungsordnungen in **2** und **II** sind zwar identisch (B.O. = 0.5), allerdings befindet sich das ungepaarte Elektron in **II** in einem antibindenden S-S-Orbital und in **2** in einem bindenden P-P-Orbital. Das Oxidationspotential der Radikalkationen vom Typ **II** liegt häufig niedriger als das der neutralen Vorstufen, was deren direkten Nachweis oftmals erschwert.

Biradikale (Biradikaloide)

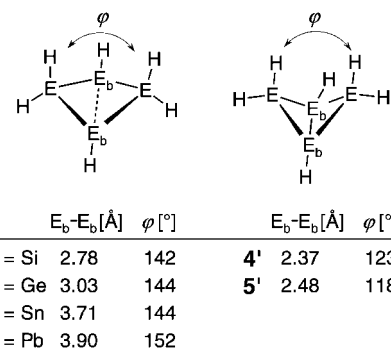
In den oben behandelten Beispielen war das ungepaarte Elektron in einer schwachen 2c1e- oder 2c3e-Bindung über

zwei Hauptgruppenelemente delokalisiert. Noch enger mit den Prozessen von Bindungsbildung und -spaltung sind Biradikale verknüpft,^[6] die in vielen Fällen zutreffender als Biradikaloide zu bezeichnen sind.^[7] Diese können grob in zwei Klassen unterteilt werden: 1) delokalisierte Biradikale („Nicht-Kekulé“-Moleküle),^[8] für die Trimethylenmethan (TMM)^[9a] und Tetramethylenethan (TME)^[9b] als Modellverbindungen genannt seien; 2) lokalisierte Biradikale mit zwei wohldefinierten radikalischen Unterstrukturen, die nicht über ein klassisches π -System konjugiert sind. Cyclopentan-1,3-diyl (CP(1,3))^[10] und Cyclobutandiyl (CB) sind zwei typische Beispiele aus dieser Klasse.^[11] In allen genannten Radikalen befinden sich die ungepaarten Elektronen in π -Orbitalen, und die individuellen Spins können entweder zu einem Triplett-(TMM, TME) oder Singulett-Grundzustand (CP(1,3)) gekoppelt werden. In CBs konnte der Triplett-Zustand deshalb beobachtet werden, weil die Spininversionsbarriere den Ringschluss zum entsprechenden Bicyclo[1.1.0]butan erschwert. Singulett-CBs wurden dagegen lediglich als Übergangszustand (50 kcal mol⁻¹) bei der Ringinversion von Bicyclo[1.1.0]butanen postuliert (Schema 2).^[12]



Schema 2. Formeln der delokalisierten Biradikale Trimethylenmethan (TMM) und Tetramethylenethan (TME) (Nicht-Kekulé-Moleküle) sowie der lokalisierten Biradikale Cyclopentan-1,3-diyl (CP(1,3)) und Cyclobutandiyl (CB).

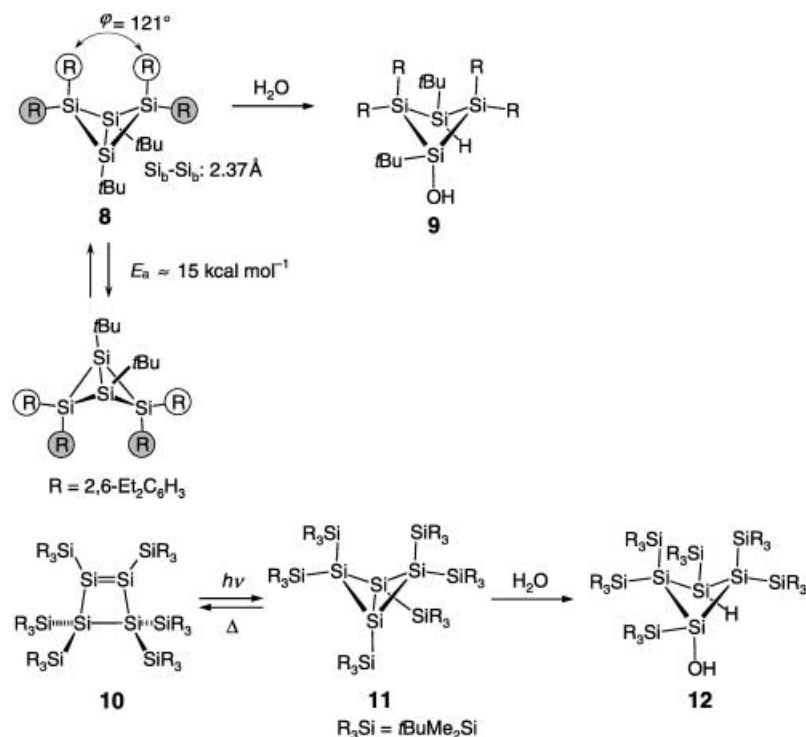
Als geeignete Kandidaten zur Synthese von stabilen Biradikaloiden erwiesen sich gespannte Verbindungen von Elementen der Gruppe 14 (Schema 3).^[13] Anhand quantenchemischer Rechnungen^[13b, 14a-c] wurde für die Silicium-, Germanium-, Zinn- und Bleianaloga von Bicyclo[1.1.0]butanen das Phänomen der Bindungslängenisomerie^[15] vorausgesagt.



Schema 3. Berechnete E_b-E_b -Bindungslängen [Å] und Faltungswinkel φ [°] von Tetrametallabicyclo[1.1.0]butanen der Gruppe 14.

Wegen der hohen Ringspannung und der intrinsisch kleinen σ -Bindungsenergien beobachtet man auf der Potentialoberfläche dieser Systeme zwei deutlich getrennte Minima, deren zugehörige Strukturen sich im Wesentlichen in der Länge einer Bindung unterscheiden. Für die Silicium- und Germaniumverbindungen sind die Bindungslängen isomere **4** und **5**, die als gekoppelte π -Biradikaloide aufgefasst werden können, um ca. 8 kcal mol⁻¹ bzw. 16 kcal mol⁻¹ stabiler als die Isomere **4'** und **5'** mit vergleichsweise normalen E-E-Bindungslängen. Für E = Sn, Pb findet man lediglich die Isomere **6** und **7**, die eine verlängerte E_b-E_b-Bindung zwischen den Brückenkopf-Atomen aufweisen, als Minima.

Synthetisch zugängliche und strukturell charakterisierte Bicyclo[1.1.0]tetrasilane sind selten. Für das sterisch überfrachtete Derivat **8** findet man eine normale Si-Si-Bindungslänge von 2.37 Å (Schema 4).^[16] Dieses Ergebnis ist mit Rechnungen im Einklang, denen zufolge Verbindungen dieses Typs mit σ -Elektronen schiebenden Gruppen wie *t*Bu die geschlossene Form, solche mit σ -Elektronen ziehenden Substituenten wie F an den Brückenkopf-Siliciumatomen die offene Form bevorzugen.^[13b, 14a] Die physikalischen und chemischen Eigenschaften von **8** lassen jedoch auf eine energetisch enge Nachbarschaft zur biradikaloiden Form schließen. Die Kristalle von **8** sind thermochrom (intensiv gelb bei 170 °C, farblos bei -196 °C), und die Ringinversionsbarriere ist niedrig ($E_a \approx 15$ kcal mol⁻¹), wie NMR-spektroskopisch durch Koaleszenz der Signale der nichtäquivalenten Gruppen R abgeschätzt wurde. Ebenso ist die zentrale Si_b-Si_b-Bindung ungewöhnlich reaktiv, sodass sogar Wasser unter Bildung des entsprechenden Hydroxyderivats **9** quantitativ addiert wird. Ähnlich verhält sich das silylsubstituierte



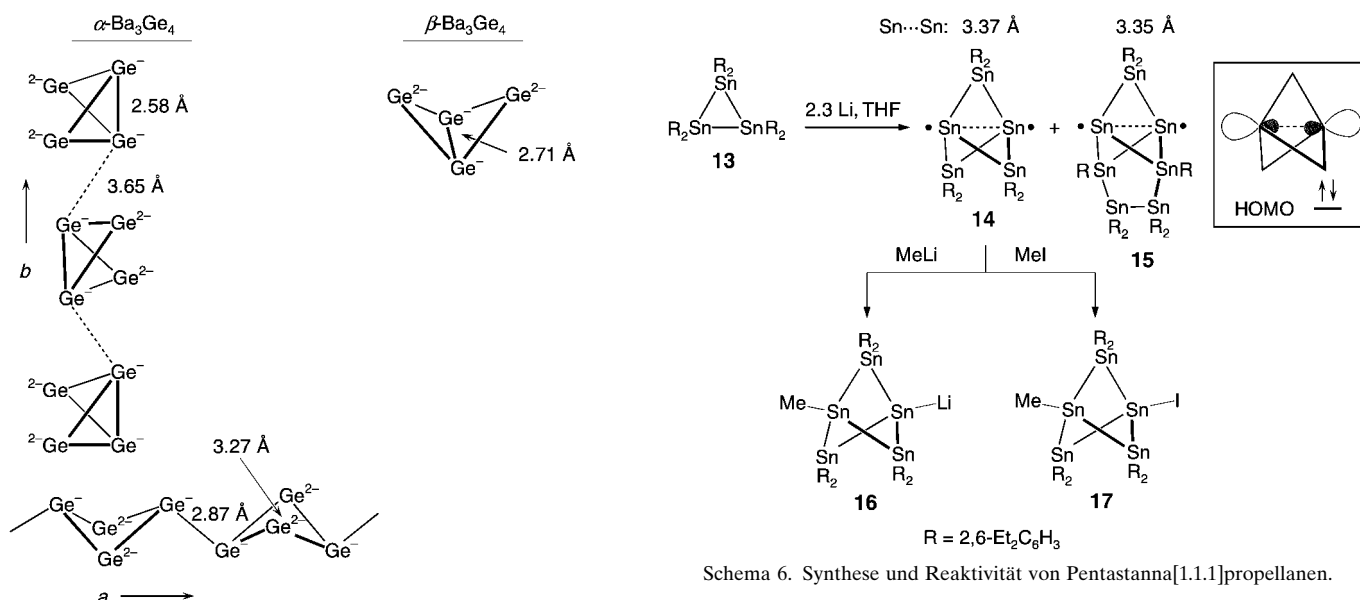
Schema 4. Experimentell untersuchte Bicyclo[1.1.0]tetrasilane **8** und **11**. Die ungleichen R-Gruppen, die durch Ringinversion ineinander überführt werden, sind durch weiße und graue Kreise gekennzeichnet.

Bicyclo[1.1.0]tetrasilan **11**, das aus dem Tetrasilacyclobuten **10** durch Bestrahlen mit Licht ($\lambda > 420$ nm) erzeugt wurde.^[17] Im photostationären Zustand wurde eine 91-proz. Umwandlung erreicht, und **11** hydrolysierte bei 0 °C zu **12**. Für **11** konnten keine weiteren spektroskopischen Daten erhalten werden, da es sich im Dunkeln quantitativ zu **10** umlagert. Bemerkenswerterweise kann dieser Isomerisierungszyklus ohne Anzeichen von Nebenreaktionen mehr als zehnmal wiederholt werden. Im Unterschied zu diesen Ergebnissen zeigen Berechnungen des Stammsystems, dass das bicyclische Isomer thermodynamisch stabiler sein sollte.^[14d] Andererseits werden Biradikaloid \rightleftharpoons Cyclobutenoid-Umlagerungen häufiger beobachtet (für ein weiteres Beispiel siehe **20** \rightleftharpoons **23** in Schema 7), und die Lage des Gleichgewichts kann stark vom jeweiligen Substitutionsmuster abhängen.

Unseres Wissens wurden bisher keine weiteren stabilen molekularen Metallbicyclobutane der höheren Elemente der Gruppe 14 beschrieben. Ein interessantes Beispiel für Bindungslängen isomerie mit Hinweisen auf Biradikaloide stammt jedoch aus der Festkörperchemie: Die Zintl-Phase Ba₃Ge₄ wurde durch Umsetzen der Elemente im stöchiometrischen Verhältnis zwischen 1120 und 1360 K synthetisiert.^[18] In der Hochtemperatur- β -Modifikation liegen isolierte [Ge₄]⁶⁻-Einheiten mit „Butterfly“-Bicyclo[1.1.0]german-Struktur vor. Die Brückenkopf-Ge_b-Ge_b-Bindung ist vergleichsweise lang (2.71 Å), aber immer noch wesentlich kürzer als die berechnete Bindungslänge von 3.03 Å. In der bei Raumtemperatur stabilen α -Modifikation liegt die Hälfte der [Ge₄]⁶⁻-Einheiten als isolierte Anionen mit kurzen Ge_b-Ge_b-Bindungen von 2.58 Å vor, die entlang der kristallographischen *b*-Achse ausgerichtet sind (intermolekulare Ge-Ge-

Kontakte: 3.65 Å). Die andere Hälfte bildet eine polymere [Ge₄]_∞-Kette entlang der *a*-Achse. In diesem polymeren Anion ersetzen die Ge-Ge-Bindungen von 2.87 Å zwischen den Ge₄-Einheiten die zuvor intramolekularen Ge_b-Ge_b-Bindungen, die nun im Polymer auf 3.27 Å verlängert sind. Wie in Schema 5 gezeigt, ändert sich während des Polymerisationsprozesses weder die Zahl der Ge-Ge-Bindungen noch die Gesamtladung noch tauschen zwei- und dreiwertige Germaniumatome ihre Plätze. Quantenmechanische Rechnungen zeigen, dass die 2.87 Å lange Bindung, die die Ge₄-Einheiten verknüpft, im polymeren Anion beträchtlichen biradikaloiden Charakter hat. Obwohl die Rechnungen auf einen diamagnetischen Grundzustand hindeuten, wurde überraschenderweise ein temperaturabhängiger Paramagnetismus festgestellt, wobei allerdings die Frage offen bleibt, ob dieser durch eine Besetzung von Triplettzuständen oder durch Verunreinigungen in der Probe hervorgerufen wird.

Nach den bisherigen Ausführungen kann man erwarten, dass die biradikaloiden Form eines gespannten Ringsystems weiter stabilisiert wird, wenn man die transannuläre σ -Bindung durch den Einbau von Elementen aus den höheren Perioden intrinsisch schwächt und die Zahl der

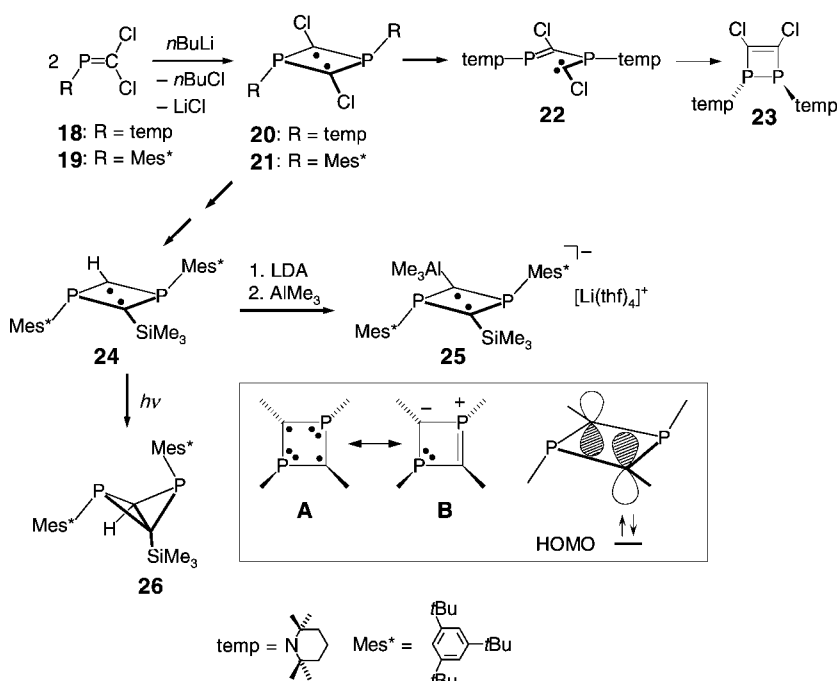


anellierten Dreiringe erhöht. Diese Überlegung wurde von Sita und Kinoshita mit der Synthese des Pentastanna[1.1.1]propellans **14** (Ausbeute 31 %) und des Derivats **15** (Ausbeute 1 %) durch Reduktion von Cyclotristannan **13** mit Lithium in THF eindrucksvoll in die Praxis umgesetzt (Schema 6).^[19]

Die röntgenstrukturanalytisch belegten Abstände zwischen den Brückenkopf- Sn_b sind 20 % größer als regulären Sn-Sn -Einfachbindungen entspräche. Die Vermutung, dass **14** und **15** einen hohen biradikaloiden Charakter aufweisen, wurde durch die reversible stufenweise Reduktion beider Verbindungen zu den Radikalanionen **14**^{•-} bzw. **15**^{•-} ($E_{1/2}^\circ \approx -1.4$ V gegen NHE) und Dianionen **14**²⁻ bzw. **15**²⁻ ($E_{1/2}^\circ \approx -1.9$ V gegen NHE) gestützt. Dabei werden die Brückenkopf-Sn-Atome mit formalem Elektronenmangel (sieben Valenzelektronen) in mit acht Valenzelektronen konfigurierte $(\text{SnR}_2)_3\text{Sn}^-$ -Einheiten überführt. Weiterhin ist **14** ungewöhnlich reaktiv, sodass Methyllithium oder Methyliodid an die zentrale Sn_b - Sn_b -Bindung addiert und die Produkte **16** und **17** isoliert werden können. Am System $\text{E}_3[1.1.1]$ propellan ($\text{E} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$)^[20] wurden umfangreiche Ab-initio-Rechnungen ausgeführt. Wenngleich nur für die Kohlenstoffverbindung ein bindungskritischer Punkt als Indikator für eine klassische kovalente Bindung gefunden wurde, wird anhand dieser Studien für $\text{E} = \text{Si-Sn}$ auf eine starke Through-Space-Wechselwirkung zwischen den Brückenkopf-Atomen in den σ -Biradikaloiden geschlossen.

Die ersten biradikaloiden Verbindungen, die in größeren Mengen synthetisiert wurden

(Ausbeuten > 60 %), waren die 1,3-Diphosphacyclobutan-2,4-diyle **20** und **21**. Zur Synthese wurden zwei Äquivalente des C-Dichlorphosphaalkens **18** bzw. **19** mit je einem Äquivalent $n\text{BuLi}$ bei -100°C umgesetzt (Schema 7).^[21] Das Ringgerüst dieser außergewöhnlichen P_2C_2 -Heterocyclen ist planar, wobei sich sowohl die Kohlenstoff- als auch die Phosphoratome in einer pyramidalen Koordinationssphäre befinden. Die relativ hohe Inversionsbarriere am Phosphoratom verhindert die Bildung eines planaren 6π -konjugierten Heterocyclen (wie im isoelektronischen S_2N_2),^[22] sodass **20** und **21** einen hohen biradikaloiden Charakter haben. Dass andererseits die Koordinationssphäre am Phosphor weitaus weniger pyramidal ist als in „normalen“ Phosphanen, lässt auf eine schwache

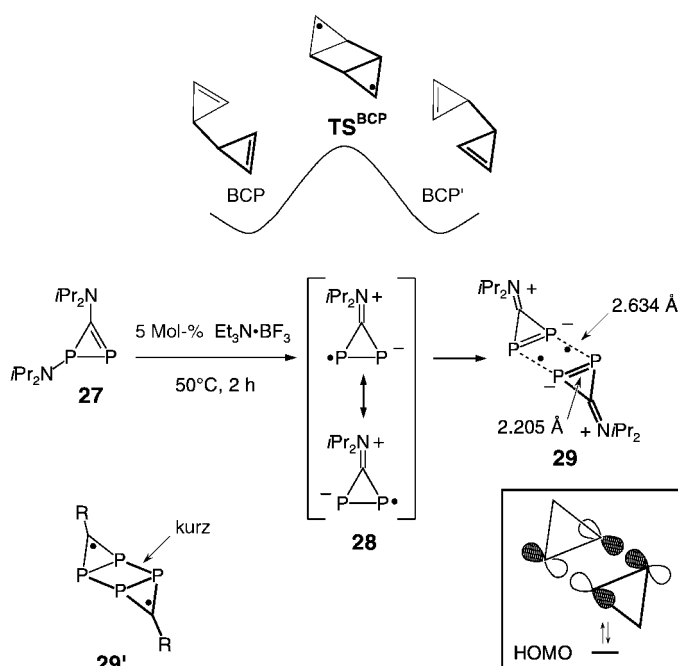


π -Elektronenübertragung von den freien Phosphor-Elektronenpaaren zu den Kohlenstoff-Radikalzentren schließen.

Grob vereinfacht kann der elektronische Grundzustand der Diphosphacyclobutan-2,4-diyde, die sich als schwach π -konjugierte (delokalisierte) Biradikaloide auffassen lassen, durch die Resonanzstrukturen **A** und **B** in Schema 7 beschrieben werden. Jüngste Rechnungen von Schoeller et al. zeigen, dass insbesondere die Substituenten an den radikaloiden Kohlenstoffatomen die elektronische Konfiguration dieser auch als Niece-Biradikale bezeichneten Spezies beeinflussen. C-gebundene Silylgruppen (ein σ -Donor und π -Acceptor) stabilisieren z. B. den Singulettzustand, wohingegen die Kombination NR_2 am Phosphor und Alkyl am Kohlenstoff die Energie des Triplettzustandes stark erniedrigt. Somit besteht die Möglichkeit, den Spinzustand von Biradikalen zu steuern.^[21e]

Präparative Pionierarbeiten zu diesen einfach zugänglichen Biradikaloiden gehen auf Niece et al. zurück. Während das P-Aminoderivat **20** bei Raumtemperatur instabil ist und schnell quantitativ in Lösung oder langsam im Festkörper zum 1,2-Dihydrodiphosphet **23** isomerisiert, ist die Mes*-substituierte Verbindung **21** bis 150 °C stabil. Die Chlorsubstituenten in **21** können durch Silylgruppen und Wasserstoffatome ausgetauscht werden. Anschließend lässt sich **24** mit Lithiumdi(isopropyl)amid (LDA) deprotonieren und liefert ein ungewöhnliches anionisches Carben, das mit AlMe_3 zum anionischen Niece-Biradikal **25** reagiert. Der thermische Ringschluss des offenen P_2C_2 -Heterocyclus zum thermodynamisch stabileren Valenzisomer 2,4-Diphospha[1.1.0]bicyclobutan ist wegen der Symmetrie des in Schema 7 gezeigten HOMO verboten. Dafür entsteht durch Photolyse nahezu quantitativ das bicyclische **26**.

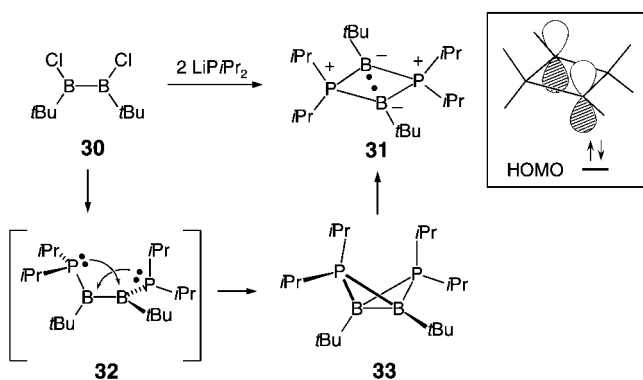
Unter den mehr als 200 möglichen Valenzisomeren, die für Verbindungen mit der Formel C_6H_6 formuliert wurden, finden sich auch Biradikalstrukturen. Für die Cope-Umlagerung des Bicycloprop-2-enyls BCP wurde eine solche Struktur als Übergangszustand TS^{BCP} postuliert (Schema 8).^[23] Ersetzt man die vier Kohlenstoffatome im zentralen viergliedrigen Ring durch Phosphoratome, so erhält man jetzt stabile Verbindungen vom Typ **29**.^[24] Bertrand et al. synthetisierten **29** durch Reaktion von 1H-Diphosphiren **27** mit einer katalytischen Menge $\text{NEt}_3 \cdot \text{BF}_3$. Es wurde in Form roter Kristalle mit einer Ausbeute von 45 % isoliert. Die Reaktion verläuft vermutlich über das Diphosphirenylradikal **28** als Intermediat. Rechnungen von Schoeller zufolge ist das ungepaarte Elektron in **28** gleichmäßig über beide Phosphoratome verteilt und in dem π^* -Orbital der $\text{P}=\text{P}$ -Bindung lokalisiert. Damit ist leicht einzusehen, dass **29** durch Dimerisierung von **28** als Folge einer $\pi^*-\pi^*$ -Wechselwirkung entsteht.^[25] Die zentrale P_4 -Einheit wird am besten als $4c6\pi$ -Elektronensystem beschrieben, in dem vier π -Elektronen aus den $\text{P}=\text{P}$ -Bindungen jedes CP_2 -Rings stammen und die verbleibenden zwei Elektronen im HOMO (Schema 8) lokalisiert sind. Demnach werden beide CP_2 -Einheiten formal durch zwei Einelektronen-P-P-Bindungen verknüpft, wie in der Formel in Schema 8 angedeutet ist. Diese Beschreibung ist im Einklang mit der Beobachtung, dass die ringinternen P-P-Bindungen relativ kurz, die ringexternen P-P-Bindungen dagegen relativ lang sind (siehe **2** in Schema 1). Die weitere Untersuchung der elektronischen Eigenschaften von Verbindungen



Schema 8. Cope-Umlagerung von Bicycloprop-2-enyl $\text{BCP} \rightleftharpoons \text{BCP}'$ und Synthese des stabilen Diphosphirenyldimers **29**.

des Typs **29** mit quantenmechanischen Methoden^[24, 26] lässt den Schluss zu, dass diese in echte Biradikale **29'** überführt werden können, wenn der zentrale P_4 -Ring entlang der langen P-P-Bindungen gestaucht wird. Dies ließe sich erreichen, indem man die Aminogruppen durch Alkyl- oder insbesondere Arengruppen ersetzt und somit die ungepaarten Elektronen an den Ringkohlenstoffatomen lokalisiert.^[26] Es ist auch denkbar, eine solche Lokalisierung durch Anwendung von Druck zu erzielen. Zukünftige Studien müssen zeigen, ob sich diese Überlegung experimentell bestätigen lässt.

Bertrand et al. setzten kürzlich mit der Synthese des Biradikaloids **31**, in dem die zu einem Singulettzustand gekoppelten Elektronenspins an den Boratomen lokalisiert sind, einen weiteren Meilenstein in der Biradikaloidchemie (Schema 9).^[27] Das $(\text{RP})_2(\text{CR})_2$ -Strukturmotiv der Niece-Radikale wurde isoelektronisch durch eine $(\text{R}_2\text{P})_2(\text{BR})_2$ -Einheit ersetzt (beide enthalten 22 Valenzelektronen für $\text{R}=\text{H}$). Das hat zwei wichtige Konsequenzen für die Stabilität: 1) Der



Schema 9. Synthese des Bertrand-Biradikaloids **31**.

Beitrag der Resonanzstruktur **B** (Schema 7) zu dem elektronischen Grundzustand wird stark vermindert, da das freie Elektronenpaar am Phosphoratom in eine P-C- σ -Bindung umgewandelt wird; 2) der Heterocyclus in **31** ist wegen der verlängerten P-B-Bindungen (1.89 Å; die Länge der P-C-Bindungen in **20**, **24** und **25** beträgt 1.73–1.76 Å) vergrößert. Beide Faktoren stabilisieren die offene Biradikalform.

Die Synthese von **31** erwies sich als einfach: Die Reaktion von 1,2-Dichlordiboran(4) **30** mit zwei Äquivalenten sekundäres Lithiumphosphid $\text{LiP}(\text{iPr})_2$ ergibt **31** in Form von gelben, luftempfindlichen, jedoch thermisch sehr stabilen ($>200^\circ\text{C}$) Kristallen in 63 % Ausbeute. Laut Einkristall-Röntgenstrukturanalyse liegt ein perfekt planarer P_2B_2 -Ring vor, in dem der transannuläre B-B-Abstand von 2.57 Å 38 % größer ist als die längste bisher bekannte B-B-Bindung.^[28] Bemerkenswerterweise zeigen Ab-initio-Rechnungen für den Grundkörper $(\text{H}_2\text{P})_2(\text{BH})_2$, dass die planare Form dem Übergangszustand bei 16.4 kcal mol⁻¹ für die Inversion des 1,3-Diphospha-2,4-diborabicyclo[1.1.0]butans **33** entspricht. Interessant ist auch, dass die Symmetrie des HOMO wie in Schema 9 gezeigt einen disrotatorischen Ringschluss ermöglichen würde. Obwohl der Mechanismus nicht im Detail bekannt ist, kann das 1,2-Diphosphanlydiboran(4) **32** als Zwischenprodukt vermutet werden. Aus sterischen Gründen sollte **32** eine gestaffelte Konformation aufweisen und sich schnell zu **33** umlagern. Wegen der sperrigen Substituenten und der damit verbundenen hohen potentiellen Energie springt **33** rasch unter Bildung von **31** auseinander. Letztlich ermöglicht damit die Wahl der sterisch anspruchsvollen Substituenten, die gut in der planaren Form von **31** untergebracht sind, die Isolierung dieses iso(valenz)elektronischen und isostrukturellen Übergangszustandsanalogons der Bicyclo[1.1.0]butan-Inversion. Durch die Wahl anderer Substituenten sollte der B-B-Abstand so angepasst werden können, dass sich jede Konformation auf der internen Reaktionskoordinate der Bicyclo[1.1.0]butan-Inversion untersuchen lässt. Darüber hinaus würden solche Studien zum Übergang von Biradikaloiden zu Biradikalen (in denen 100 % der Spindichte jedes ungepaarten Elektrons an einem Radikalzentrum lokalisiert wäre) einen tiefen Einblick in die Natur der Kopplung von Elektronenspins ermöglichen.

Zusammenfassung

Offenbar sind Biradikal(oid)e mit Hauptgruppenelementen (ohne C) stabiler als ihre Pendants aus der Welt der Kohlenwasserstoffe. Und das Periodensystem stellt eine Fülle von Kombinationen bereit! Durch Variieren der Substituenten lassen sich die Eigenschaften von Biradikaloiden fein abstimmen. Die Mulden in den Potentialoberflächen, die den unterschiedlichen Isomeren entsprechen, sind für Hauptgruppenelementverbindungen häufig viel flacher als für Kohlenwasserstoffe, sodass eine Kontrolle über die Isomerenverteilung und ihre gegenseitige Umwandlung innerhalb eines vernünftigen Temperaturbereichs erleichtert ist. Was die Synthese anbelangt, ist das Einführen sterisch anspruchsvoller, aber elektronisch sehr unterschiedlicher Substituenten in Hauptgruppenelementverbindungen häufig einfacher als in der klassischen Kohlenwasserstoffchemie (bei den meisten

der hier behandelten Beispiele wurden einfache Salzmetathesen vom Typ $\text{E-Hal} + \text{R}^- \rightarrow \text{E-R} + \text{Hal}^-$ angewendet). Quantenchemische Rechnungen erwiesen sich als außergewöhnlich wertvolles Instrument, um die experimentellen Arbeiten über Bi- und Polyradikale zu begleiten und neue Strategien zum Design ihrer elektronischen Eigenschaften und letztlich auch die Entwicklung neuer Materialien zu kanalisieren. Dieses Highlight, das vielleicht dazu beiträgt, weitere Forschungen auf diesem Gebiet anzuregen, sei sinngemäß mit Berson abgeschlossen: „In this domain of chemistry one has to expect the unexpected and to be ready to find it.“^[6c]

- [1] D. P. Curran, N. A. Porter, B. Giese, *Stereochemistry of Radical Reactions: Concepts, Guidelines, and Synthetic Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, 1996.
- [2] A. H. Zewail, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2688–2738; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2586–2631.
- [3] L. Cataldo, S. Choua, T. Berelaz, M. Geoffroy, N. Mézailles, L. Ricard, F. Mathey, P. Le Floch, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6654–6661.
- [4] Übersicht zu Schwefelradikalen: R. S. Glass, *Top. Curr. Chem.* **1999**, *205*, 1–87.
- [5] Für eine Definition: L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd ed., Cornell University Press, Cornell, 1960, S. 340–343. Anhand der Resonanztheorie lässt sich die Verwandtschaft der 2c1e- und der 2c3e-Bindung wie folgt beschreiben: $[\text{A} \cdot \cdot \text{B}] \leftrightarrow [\text{A} \cdot \cdot \text{B}]$ bzw. $[\text{A} \cdot \cdot \text{B}] \leftrightarrow [\text{A} \cdot \cdot \text{B}]$.
- [6] Die Literatur zu Biradikalen kann hier unmöglich im vollen Umfang zitiert werden, nur einige neuere Übersichten seien daher genannt: a) „Diradicals“: W. T. Borden in *The Encyclopedia of Computational Chemistry* (Ed.: P. von R. Schleyer), Wiley-Interscience, New York, 1998, S. 708–722; b) J. A. Berson, *THEOCHEM* **1998**, *424*, 21–27; c) J. A. Berson, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 238–244; d) J. A. Berson, *Science* **1994**, *266*, 1338–1339; e) das Auftreten von Biradikalen bei C-C-Spaltungen wurde mit Femtosekundenspektroskopie nachgewiesen: E. W.-G. Diau, J. L. Herek, Z. H. Kim, A. H. Zewail, *Science* **1998**, *279*, 847–851; f) S. Pedersen, J. L. Herek, A. H. Zewail, *Science* **1994**, *266*, 1359. Biradikale wurden als Intermediate bei Cope-Umlagerungen vorgeschlagen.^[7a,b]
- [7] Ein (Singulett-)Biradikaloid ist definiert als „a closed shell species derived from a singlet biradical by a weak coupling between the radical centers“: a) M. J. S. Dewar, E. F. Healy, *Chem. Phys. Lett.* **1987**, *141*, 521–524. Zum Problem, die Zahl ungepaarter Elektronen in Biradikalen zu bestimmen, siehe: b) V. N. Staroverov, E. R. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 186–187, zit. Lit.
- [8] Ein Nicht-Kekulé-Molekül ist definiert als eine Struktur, der mindestens eine Bindung der nach den Standardvalenzregeln erwarteten fehlt: M. J. S. Dewar, *The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry*, McGraw-Hill, New York, 1969, S. 232.
- [9] a) Zum erstmaligen Nachweis von Triplett-TMM mit EPR-Spektroskopie: P. Dowd, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 2587–2588; b) Nachweis von Triplett-TME mit EPR-Spektroskopie: P. Dowd, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 1066–1068; c) für eine Bestätigung des Triplett-Grundzustands von TME: P. Dowd, W. Chang, Y. H. Paik, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7416–7417. Für cyclische Derivate vom TME-Typ mit Singulett-Grundzuständen siehe Lit. [6b,c].
- [10] Singulett-CP(1,3)-Derivate mit Lebensdauern >1 ps entstehen bei der Photodenitrogenierung von Diazenen: M. Abe, W. Adam, T. Heiderfelder, W. Nau, X. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2019–2026, zit. Lit.
- [11] Untersuchung von Triplett-CB-Derivaten durch EPR-Spektroskopie: R. Jain, M. B. Sponsler, F. D. Coss, D. A. Dougherty, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1356–1366.
- [12] K. A. Nguyen, M. S. Gordon, J. A. Boat, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9241–9249.
- [13] Ausgewählte theoretische Arbeiten zur Spannungsenergie in Verbindungen von Elementen der Gruppe 14: a) D. B. Kitchen, J. Jackson, L. C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3408–3414; b) S. Nagase,

- Polyhedron* **1991**, *10*, 1299–1309; c) M. Zhao, B. Girmac, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 5378–5386.
- [14] a) W. W. Schoeller, T. Dabisch, T. Busch, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 4383–4389, zit. Lit.; b) P. von R. Schleyer, A. F. Sax, J. Kalcher, R. Janoschek, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 374; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 364; c) S. Collins, R. Dutler, R. Rauk, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2564; d) J. A. Boat, M. S. Gordon, *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 3037; e) Übersicht: M. Driess, H. Grützmacher, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 900–929; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 828–856.
- [15] Eine ausgezeichnete Übersicht, die auch einige der hier behandelten Systeme einschließt: M.-M. Rohmer, M. Bénard, *Chem. Soc. Rev.* **2001**, *30*, 340–354.
- [16] a) S. Masamune, Y. Kabe, S. Collins, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5552–5553; b) R. Jones, D. J. Williams, Y. Kabe, S. Masamune, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 176–177; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 173–174.
- [17] Die Ausbeute an isoliertem **10** war sehr niedrig (1.5%): M. Kira, T. Iwamoto, C. Kabuto, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10303–10304.
- [18] F. Zürcher, R. Nesper, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3451–3454; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3314–3318.
- [19] a) L. R. Sita, I. Kinoshita, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7024–7029; b) L. R. Sita, I. Kinoshita, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5070–5072; c) L. R. Sita, I. Kinoshita, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8839–8843.
- [20] Rechnungen für [1.1.1]Propellane: a) M. S. Gordon, K. A. Nguyen, M. T. Carroll, *Polyhedron* **1991**, *10*, 1247–1264; b) S. Inagaki, T. Yamamoto, S. Ohashi, *Chem. Lett.* **1997**, *10*, 977–978.
- [21] a) E. Niecke, A. Fuchs, F. Baumeister, M. Nieger, W. W. Schoeller, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 640–642; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 555–557; b) O. Schmidt, A. Fuchs, D. Gudat, M. Nieger, W. Hoffbauer, E. Niecke, W. W. Schoeller, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 995–998; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 949–952; c) E. Niecke, A. Fuchs, M. Nieger, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3213–3216; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3028–3031; d) E. Niecke, A. Fuchs, M. Nieger, O. Schmidt, W. W. Schoeller, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3216–3219; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3031–3034; e) W. W. Schoeller, C. Begemann, E. Niecke, D. Gudat, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 10731–10738, zit. Lit.
- [22] R. D. Harcourt, T. M. Klapötke, A. Schulz, P. Wolyne, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 1850–1853.
- [23] R. Weiss, H. Kölbl, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 3224–3225.
- [24] Y. Canac, D. Bourissou, A. Bacereido, H. Gornitzka, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Science* **1998**, *279*, 2080–2082.
- [25] Zahlreiche „klassische“ anorganische Moleküle wie (NO)₂, [S₂O₄]²⁻, [S₂I₄]²⁺, [Te₆]⁴⁺, [I₄]²⁺ – um nur ein paar zu nennen – sind als π*-π*-Dimere aufzufassen. Für eine Übersicht siehe: N. Burford, J. Passmore, J. C. P. Sanders in *From Atoms to Polymers, Isoelectronic Analogies* (Hrsg.: J. F. Liebman, A. Greenberg), Wiley-VCH, Weinheim, **1989**, S. 53–108. Siehe auch die in Lit. [20] und [23] dieses Highlights zitierte Literatur.
- [26] W. W. Schoeller, persönliche Mitteilung.
- [27] D. Scheschkewitz, H. Amii, H. Gornitzka, W. W. Schoeller, D. Bourissou, G. Bertrand, *Science* **2002**, *295*, 1880–1881.
- [28] M. Pilz, J. Allwohn, P. Willershausen, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1085–1087; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1030–1032.