

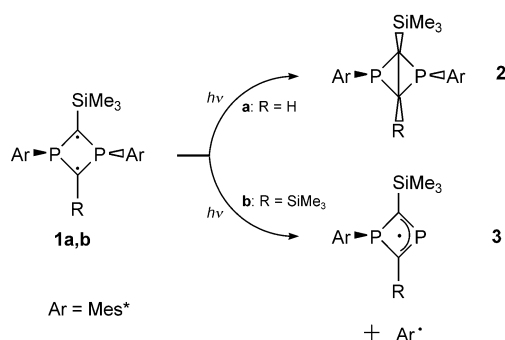
Phosphorheterocyclen

Synthese und Struktur eines 1,3-Diphosphacyclobutadiendiids – anionomesolytische Fragmentierung eines 1,3-Diphosphetan-2,4-diyls in Lösung**

Manuel Sebastian, Martin Nieger, Dénes Szieberth, László Nyulászi* und Edgar Niecke*

Professor Bernt Krebs
zum 65. Geburtstag gewidmet

1,3-Diphosphetan-2,4-diyl^[1] haben eine biradikaloide Elektronenstruktur mit einer kleinen Singulett-Triplett-Aufspaltung^[2] und einer geringen Anregungsenergie.^[3,4] Ihre Stabilität hängt maßgeblich vom Substitutionsmuster ab. Thermisch reagieren sie in der Regel unter Ringöffnung und Bildung eines Phosphanylcarbens.^[5] Kürzlich konnten wir zeigen, dass **1a** (R = H) photochemisch leicht zum *gauche*-2,4-Diphosphabicyclo[1.1.0]butan **2** isomerisiert (Schema 1).^[6] Die Entstehung der bicyclischen Verbindung kann jedoch durch sterisch anspruchsvolle Substituenten an beiden Ringkohlenstoffatomen unterdrückt werden; so reagiert **1b** (R = SiMe₃) in einer homolytischen P-C_{Aryl}-Bindungsspaltung zum 1,3-Diphosphetan-2-yl **3**.^[7]



Scheme 1. Unterschiedliches photochemisches Verhalten von **1a** und **1b**. Mes* = 2,4,6-*t*Bu₃(C₆H₂).

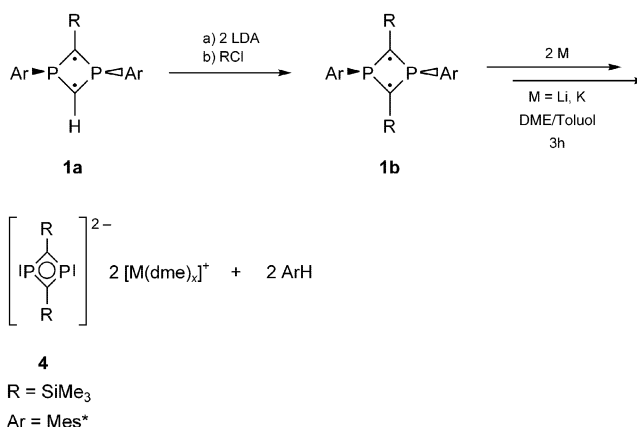
[*] Dr. D. Szieberth, Prof. Dr. L. Nyulászi
Department of Inorganic Chemistry
Technical University of Budapest
Gellért tér 4, 1521 Budapest (Ungarn)
E-mail: nyulaszi.inc@chem.bme.hu

Dipl.-Chem. M. Sebastian, Dr. M. Nieger, Prof. Dr. E. Niecke
Institut für Anorganische Chemie
Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, 53121 Bonn (Deutschland)
Fax: (+49) 228-73-5327
E-mail: e.niecke@uni-bonn.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken der NIIF (Ungarn) für die großzügige Bereitstellung von Computerzeit und der Wissenschaftsförderungsorganisation OTKA T 034675 (Ungarn) für die Unterstützung. Der Begriff „anionomesolytisch“ bezeichnet eine Reaktion, bei der ein Radikalanion in ein Radikal und ein Anion gespalten wird.

Dass die P-C_{Aryl}-Bindung nach photochemischer Anregung gespalten wird, spricht dafür, dass ein durch Umsetzung von **1** mit Alkalimetallen entstehendes Radikalanion eine anionomesolytische Fragmentierung^[8] eingehen und damit letztlich ein 1,3-Diphosphacyclobutadiendiid **4** bilden sollte (Schema 2). Über dessen Synthese berichten wir hier sowie über die Kristallstruktur des Dilithiumkomplexes **4**[Li(dme)]₂ und den Mechanismus der Bildung dieser Spezies.

Das 1,3-Diphosphetan-2,4-diyl **1a** kann leicht in das Bis(trimethylsilyl)-Derivat **1b** überführt werden. Die Reaktion von **1b** mit zwei Äquivalenten Lithium verläuft unter Farbvertiefung von Orange nach Rot (Schema 2). Die NMR-



Scheme 2. Synthese der Diphosphacyclobutadieniide **4**. LDA = Lithiumdiisopropylamid, DME = 1,2-Dimethoxyethan.

spektroskopische Analyse der Reaktionslösung zeigt die Bildung von zwei neuen Produkten im Verhältnis 2:1 an, die als 1,3,5-Tri-*tert*-butylbenzol und das Dilithiumsalz **4**[Li(dme)]₂ identifiziert wurden. Die Reaktion von **1b** mit Kalium führt zur entsprechenden Dikaliumspezies **4**[K(dme)]₂. Beide Verbindungen wurden als höchst luft- und feuchtigkeitsempfindliche, gelbe Feststoffe isoliert.

Der Röntgenstrukturanalyse^[9] von **4**[Li(dme)]₂ zufolge handelt es sich um ein Monomer, aufgebaut aus einem planaren, C_{2v}-symmetrischen P₂C₂-Ring (∠(PCP) = 83.8(1), ∠(CPC) = 96.2(1)°; Abbildung 1). Die beiden Lithiumatome sind 206.6(2) pm ober- und unterhalb des Ringzentrums Z positioniert und werden jeweils von einem DME-Molekül koordiniert. Die PC-Abstände sind im Rahmen der experimentellen Genauigkeit äquivalent (179.7(1) und 180.0(1) pm) und ähneln denen in vergleichbaren Komplexen der d- und p-Block-Elemente.^[10,11] Die Siliciumatome liegen in der Ringebene, und die Methylgruppen der beiden SiMe₃-Gruppen sind gestaffelt zueinander angeordnet. Die Si-C(P₂)-Abstände (181.9(1) pm) sind mit den Si-C-Bindungslängen von silylsubstituierten Cyclobutadiendianionen (183–186 pm) vergleichbar.^[12] Die Kürze dieser Bindungen kann auf einen effektiven p(C)→σ*(Si)-Elektronentransfer („negative Hyperkonjugation“) zurückgeführt werden.

Die Konstitution des Komplexes **4**[Li(dme)]₂ in Lösung konnte auf der Grundlage multinuclearer NMR-Studien zweifelsfrei bestimmt werden. Die charakteristische Entschirmung der Atome der zentralen P₂C₂-Einheit spricht für ein

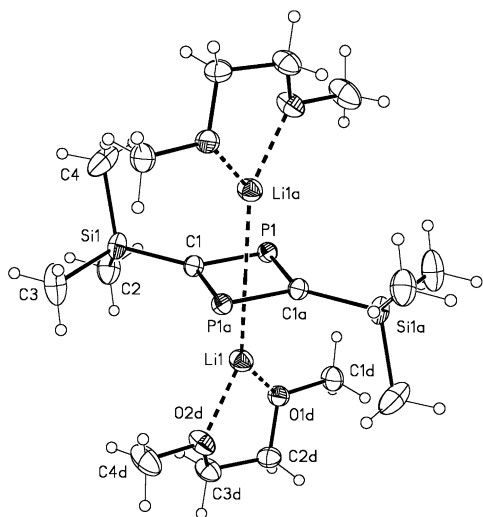


Abbildung 1. ORTEP-Darstellung von $4[\text{Li}(\text{dme})]_2$ (50% Wahrscheinlichkeit) mit repräsentativen Bindungslängen [pm] und -winkeln [°] (Z = Ringzentrum): P1-C1 180.0(1), P1-C1a 179.7(1), C1-Si1 181.9(1), C1-Li1 239.1(3), Li1-P1 245.8(2), Li1-Z 206.6(2); C1-P1-C1a 83.8(1), P1-C1-P1a 96.2(1).

PC- π -Bindungssystem ($\delta^{31}\text{P} = 200.3$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{Ring}} = 126.0$ ppm (t, $^2J_{\text{C,P}} = 59.2$ Hz)). Die Signallagen sind im erwarteten Bereich für cyclisch π -delokalisierte Phosphorarene wie $\text{P}_2(\text{tBuC})_3[\text{K}(\text{thf})]$ ($\delta^{31}\text{P} = 187.6$ ppm)^[13] und $(\text{tBuC})_3\text{P}_3$ ($\delta^{31}\text{P} = 232.6$, $\delta^{13}\text{C} = 218.0$ ppm ($^1J_{\text{C,P}} = 77$ Hz)).^[14] Die Abschirmung der Siliciumatome der SiMe_3 -Gruppen ($\delta^{29}\text{Si} = -17.3$ ppm (t, $^2J_{\text{Si,P}} = 18.3$ Hz)) stützt die Interpretation als „negative Hyperkonjugation“ in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse. Die DME-Solvatisierung der beiden Lithiumatome wird durch ein 2D- ^7Li , ^1H -HOESY-Experiment bestätigt.

Die Abschirmung des ^7Li -Kerns ($\delta^7\text{Li} = -4.6$ ppm) weist auf einen diatropen Ringstrom hin, wie er auch für die Dilithiumkomplexe der silylierten Cyclobutadiendiide angenommen wird.^[12] Weder im ^{31}P - noch im ^7Li -NMR-Spektrum von $4[\text{Li}(\text{dme})]_2$ konnten $J_{\text{Li,P}}$ -Kopplungen beobachtet werden. Die Linienbreite der ^7Li -Signale nimmt zwischen 30 und -30°C ab (30°C : $b_{1/2} = 50$ Hz; -30°C : $b_{1/2} = 12$ Hz),^[15] während die der ^{31}P -Signale im selben Temperaturbereich nahezu unverändert bleibt. Dies spricht für einen intermolekularen $[\text{Li}(\text{dme})]^+$ -Austausch bei höheren Temperaturen.

Die mögliche Aromatizität der Cyclobutadiendiide verdient besondere Aufmerksamkeit.^[16] Da Phosphor für seine Fähigkeit zur Konjugation mit Kohlenstoff in π -Systemen bekannt ist,^[17] kann man erwarten, dass die Aromatizität der 1,3-Diphosphacyclobutadiendiide mit derjenigen der analogen Kohlenstoffsysteme vergleichbar ist. Rechnungen^[18] für $4[\text{Li}(\text{dme})]_2$ ^[19] ergaben einen NICS(0)-Wert von -7 ppm (B3LYP6-311 + G**//B3LYP6-31 + G*), der etwas geringer

ausfällt als der auf dem gleichen Niveau berechnete Wert -9.2 ppm für $[\text{Li}(\text{dme})]_2[(\text{CSiMe}_3)_4]$ (NICS = nucleus-independent chemical shift). Schleyer und Mitarbeiter erhielten größere, negative Werte (-22.0 bis -23.7 ppm) für die zweifach Li^+ -überdachten $(\text{CR})_4$ -Dianionen ($\text{R} = \text{H}$, Me, *t*Bu).^[20] Die Differenz dieser Werte kann möglicherweise auf die Fähigkeit der Silylsubstituenten zurückgeführt werden, die π -Elektronendichte im Ring zu erniedrigen. Da die berechneten NICS(0)-Werte offenbar durch die Abschirmung durch das σ -System beeinflusst werden,^[21] berechneten wir auch die Li-NMR-Verschiebungen. Für $4[\text{Li}(\text{dme})]_2$ wurde $\delta^7\text{Li} = -4.7$ ppm ermittelt, für $[\text{Li}(\text{dme})]_2[(\text{CSiMe}_3)_4]$ $\delta^7\text{Li} = -3.9$ und -6.4 ppm (Referenz $\text{LiCl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; die optimierte Struktur ist nicht vollkommen symmetrisch, somit wurden zwei verschiedene Verschiebungen für die Lithiumatome erhalten). Ein Vergleich der ^{31}P - und ^{29}Si -NMR-Daten von $4[\text{Li}(\text{dme})]_2$ und $4[\text{K}(\text{dme})]_2$ ($\delta^{31}\text{P} = 217.3$, $\delta^{29}\text{Si} = -22.5$ ppm; $^2J_{\text{Si,P}} = 20.7$ Hz) zeigt, dass im Dikaliumsalz die Phosphoratome deutlich stärker entschirmt und umgekehrt die Siliciumatome stärker abgeschirmt sind, was für eine größere Ladungstrennung $\text{P}^{\delta+}/\text{Si}^{\delta-}$ im Dikaliumsalz spricht.

Zur Aufklärung des Mechanismus der oben beschriebenen Reaktion wurden DFT-Rechnungen durchgeführt.^[18] Dabei wurde der ohnehin hohe Rechenaufwand durch die Vernachlässigung der beiden *para*-ständigen *tert*-Butyl-Gruppen der 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl-Substituenten verringert und die Reaktion am Modellmolekül **1b** nachvollzogen (Abbildung 2). Diese Vereinfachung lässt einerseits die

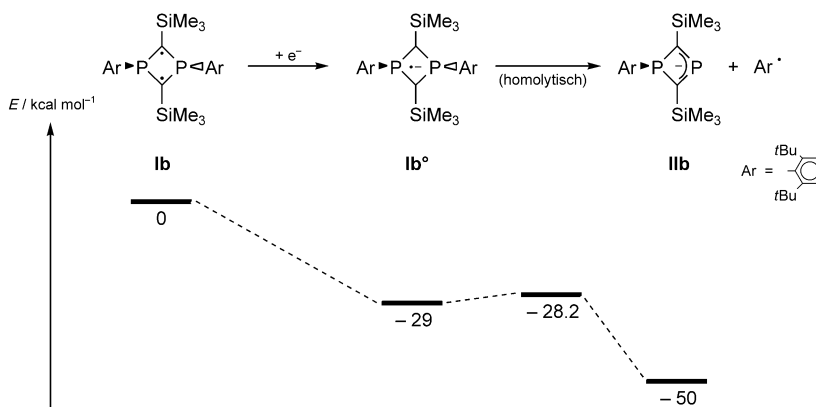


Abbildung 2. Berechnetes (Gasphasen-)Energiediagramm der Reaktion $1\text{b} \rightarrow 1\text{b}^\circ \rightarrow 11\text{b}$.

sterische Abschirmung des reaktiven Zentrums unberührt und erhält andererseits den Planarisierungseffekt der Substituenten an den Phosphoratomen, der die Verfügbarkeit der freien Elektronenpaare der Phosphoratome für das π -System beeinflusst.

Zunächst betrachteten wir das aus **1b** zugängliche Radikalanion 1b° , das sich gegenüber Elektronenverlust als stabil erwies. Die Strukturmerkmale von **1b** und 1b° ähneln einander, wobei erwartungsgemäß alle Bindungen in 1b° verlängert sind. Besonders bemerkenswert ist die außergewöhnliche Verlängerung der $\text{P}-\text{C}_{\text{Aryl}}$ -Bindung auf 194 pm, die die nachfolgende Bindungsspaltung bereits andeutet. Mit der

Betrachtung des SOMO des Radikalanions, das im Wesentlichen dem LUMO von **1b** entspricht (Abbildung 3), wird diese Bindungsverlängerung erklärbar. Das Orbital ist zwar vorwiegend an den Ringatomen lokalisiert,^[2] hat jedoch signifikanten antibindenden Charakter (σ_{PC}^*). Die Besetzung dieses Orbitals mit einem Elektron schwächt daher die σ -Bindung zwischen dem Phosphoratom und seinem Arylsubstituenten.^[22]

Die DFT-Studien zeigen, dass **1b**^o um 29 kcal mol⁻¹ stabiler ist als **1b**, und sie belegen einen energetisch tief liegenden Übergangszustand (+0.8 kcal mol⁻¹ bezogen auf **1b**^o) für die Abspaltung des Arylrestes. Der Zustand des anionischen Zwischenproduktes **IIb** und des 2,6-Di-*tert*-butylphenyl-Radikals ist um 21.1 kcal mol⁻¹ stabiler als **1b**^o (Abbildung 2). Da man annehmen kann, dass das Gegenion und das Donorlösungsmittel die Stabilität des Anions beeinflussen und auch am Reaktionsablauf teilnehmen, wurden theoretische Rechnungen unter Berücksichtigung des Lithiumions und des Lösungsmittels (DME) durchgeführt. Der Komplex **1a**^o[Li(dme)] erwies sich als lokales Minimum mit ähnlichen Strukturmerkmalen wie **1a**^o, z. B. ist die P-C_{Aryl}-Bindung signifikant verlängert (Abbildung 4). Die Berechnung des Übergangszustandes (**1a**^o[Li(dme)])[‡] der Abspaltung des Arylrestes ergab

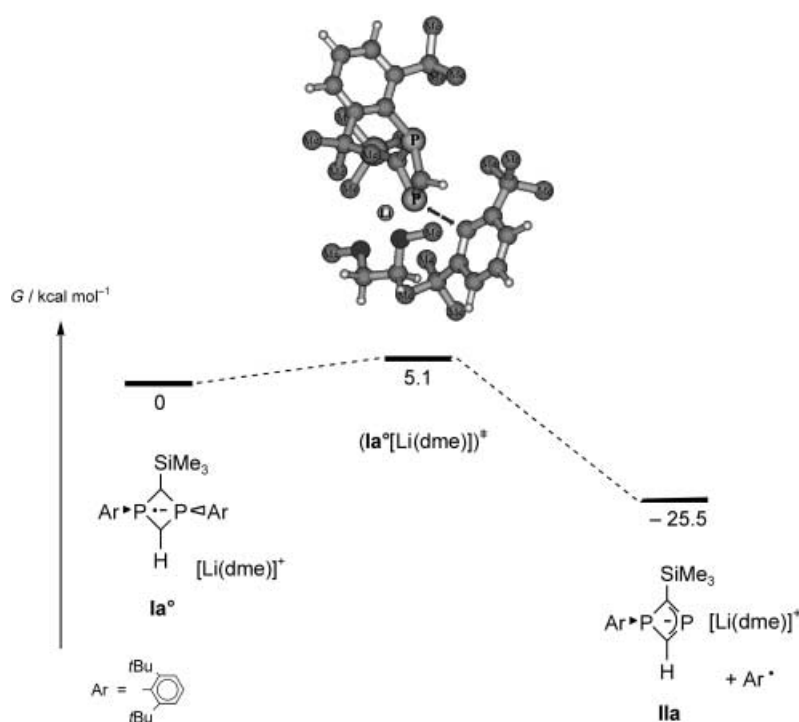


Abbildung 4. Berechnetes (Gasphasen-)Energiediagramm der Reaktion **1a**^o[Li(dme)] → (**1a**^o[Li(dme)])[‡] → **IIa**[Li(dme)].

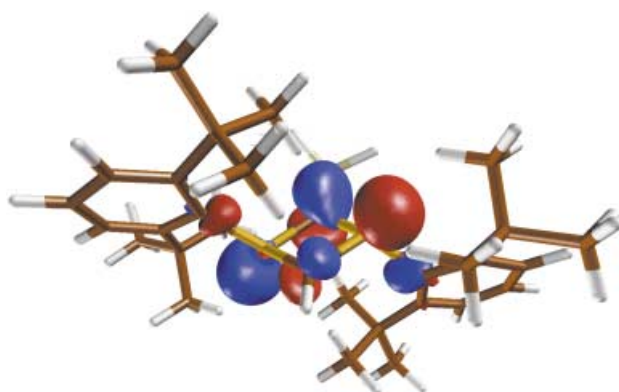
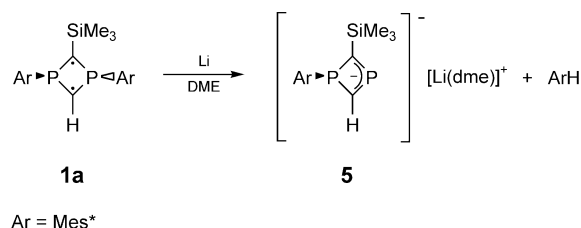


Abbildung 3. SOMO des Radikalanions **1a**^o[Li(dme)].

einen Sattelpunkt 1. Ordnung, der um 5.1 kcal mol⁻¹ instabiler ist als der Ausgangskomplex **1a**^o[Li(dme)] (B3LYP6-31 + G^{*/}/B3LYP3-21G^(*)). Die Produkte des ersten Fragmentierungsschrittes **IIa**[Li(dme)] und das 2,6-Di-*tert*-butylphenyl-Radikal sind schließlich um 7.7 kcal mol⁻¹ stabiler als **1a**^o[Li(dme)] (B3LYP6-31 + G^{*}). Diese relative Stabilität steigt wegen des Entropiebeitrages bei Raumtemperatur auf 25.5 kcal mol⁻¹ bezogen auf die Gibbs-Energie.

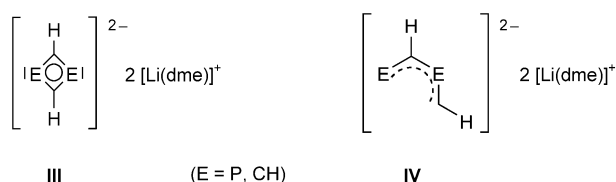
Der postulierte Mechanismus mit der intermediären Bildung des cyclischen Phosphaallylanions **5**[Li(dme)] konnte durch ³¹P-NMR-Untersuchungen der Reaktion von **1a** mit äquimolaren Mengen Lithium experimentell bestätigt werden (Schema 3).^[23] Die spektroskopischen Daten für dieses Reaktionsprodukt (Ausbeute > 80%) **5**[Li(dme)]



Schema 3. Synthese von **5**[Li(dme)].

stehen im Einklang mit einer cyclischen Struktur (25 °C, DME; $\delta^{31}\text{P} = -25.0, 269.3$ ppm; $^2J_{\text{PP}} = 129.7, ^2J_{\text{PH}} = 18.5$ Hz).

Der Vergleich der relativen Stabilitäten der Dilithiumkomplexe der Cyclobutadiendiide **III** mit ihren offenkettigen Analoga **IV** lieferte ebenfalls interessante Ergebnisse. Auf



B3LYP6-31 + G^{*/}-Niveau ist **III** mit E = P um 25.6 kcal mol⁻¹ stabiler als die acyclische Form **IV**, während sich im Falle von E = CH **IV** als die um 10.9 kcal mol⁻¹ stabilere Form erweist. Als nahe liegender Grund für die größere Stabilität der cyclischen Form **III** für E = P ist die Abschwächung der

Ringspannung gegenüber der in reinen Kohlenstoffsystemen durch Einführung von Phosphoratom in den viergliedrigen Ring zu nennen.

Experimentelles

1b: Eine Lösung von 0.325 g (0.5 mmol) **1a** in 10 mL THF wird mit LDA (1.0 mmol) versetzt und 3 h gerührt. Zur dunkelroten Lösung wird tropfenweise Me_3SiCl (0.6 mmol) gegeben. Es fällt ein orange-farbener Feststoff aus, der von der Lösung abgetrennt und im Vakuum getrocknet wird. Ausb. 315 mg (87 %); NMR (CDCl_3 , 25 °C): ^{31}P -NMR: $\delta = 0.5$ ppm (s); ^1H -NMR: $\delta = -0.28$ ppm (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$); ^{13}C -NMR: $\delta = 2.0$ (t, $^3J_{\text{C,P}} = 2.6$ Hz, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 118.9 ppm (t, PCP); ^{29}Si -NMR: $\delta = -16.4$ (t, $^2J_{\text{Si,P}} = 5.6$ Hz, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$). MS (40 eV, EI): m/z (%) = 722 (0.5) [M^+], 649 (0.35) [$\text{M}^+ - \text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 477 (54) [$\text{M}^+ - \text{Mes}^*$], 73 (100) ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3^+$).

4[Li(dme)]₂: Eine orangefarbene Suspension von 0.72 g (1.0 mmol) **1b** in 15 mL DME wird mit 0.07 g (10.0 mmol) Lithium versetzt und 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Die dabei entstehende, hellrote Lösung wird vom restlichen Metall abgetrennt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Ausb. 396 mg (93 %); NMR ($[\text{D}_8]\text{THF}$, 25 °C): ^{31}P -NMR: $\delta = 200.3$ ppm (s); ^1H -NMR: $\delta = 0.0$ (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1.3 (s, Mes*), 3.4 (s, DME), 3.5 (s, DME), 7.3 ppm (s, Mes*); ^7Li -NMR: $\delta = -4.6$ ppm (s); ^{13}C -NMR: $\delta = 0.0$ (t, $^3J_{\text{C,P}} = 2.4$ Hz, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 56.3 (s, DME), 69.4 (s, DME), 126.0 ppm (t, $^1J_{\text{C,P}} = 59.2$ Hz, PCP); ^{29}Si -NMR: $\delta = -17.3$ ppm (t, $^2J_{\text{Si,P}} = 18.3$ Hz, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$). Der gelbe Rückstand wird in 5 mL Hexan und 0.2 mL DME aufgenommen und die Lösung bei -30 °C gelagert. Nach 2 d kristallisiert **4[Li(dme)]₂** in Form von gelben Kristallen aus der Lösung aus.

4[K(dme)]₂: Eine orangefarbene Suspension von 0.72 g (1.0 mmol) **1b** in 15 mL DME wird mit 0.39 g (10.0 mmol) Kalium versetzt und 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Die dabei entstehende dunkelrote Lösung wird vom restlichen Metall abgetrennt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird mit 20 mL Hexan gewaschen. Ausb. 471 mg (96 %); NMR ($[\text{D}_8]\text{THF}$, 25 °C): ^{31}P -NMR: $\delta = 217.3$ ppm (s); ^1H -NMR: $\delta = 0.0$ (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1.4 (s, Mes*), 3.3 (s, DME), 3.4 (s, DME), 7.4 ppm (s, Mes); ^{13}C -NMR: $\delta = 0.0$ (t, $^3J_{\text{C,P}} = 2.6$ Hz, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 55.5 (s, DME), 69.4 (s, DME), 125.5 ppm (s, PCP); ^{29}Si -NMR: $\delta = -22.5$ ppm (t, $^2J_{\text{Si,P}} = 20.7$ Hz, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).

Eingegangen am 29. August 2003 [Z52746]

Stichwörter: Dichtefunktionalrechnungen · Dianionen · Fragmentierungen · Phosphorheterocyclen · Radikationen

- [1] A. Fuchs, F. Baumeister, M. Nieger, W. W. Schoeller, E. Niecke, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 640–642; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 555.
- [2] W. W. Schoeller, C. Begemann, E. Niecke, D. Gudat, *J. Phys. Chem. A* **2001**, 105, 10731.
- [3] Kürzlich wurde ein weiteres, stabiles 1,3-Diphosphetan-2,4-diyl mit einer großen Rotverschiebung beschrieben: H. Sugiyama, S. Ito, M. Yoshifuji, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 3932; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 3802.
- [4] Ähnliche biradikaloide Eigenschaften wurden auch für ein 1,3-Diphospha-2,4-diboracyclobutan-2,4-diyl nachgewiesen: D. Scheschke, H. Amii, H. Gornitzka, W. W. Schoeller, D. Bourissou, G. Bertrand, *Science* **2002**, 295, 1880.
- [5] a) A. Fuchs, O. Schmidt, D. Gudat, M. Nieger, W. Hoffbauer, W. W. Schoeller, E. Niecke, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 995; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 949; b) A. Fuchs, M. Sebastian, O. Schmidt, M. Nieger, L. Nyulászi, E. Niecke, unveröffentlichte Ergebnisse.

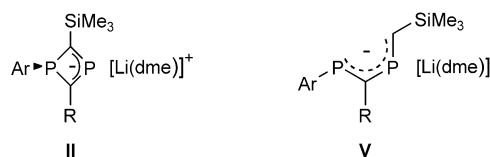
- [6] A. Fuchs, M. Nieger, E. Niecke, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 3213; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 3028.
- [7] a) Vorgestellt auf dem 10th International Symposium on Inorganic Ring Systems: M. Sebastian, M. Nieger, L. Nyulászi, E. Niecke (Vermont, USA, **2003**); b) M. Sebastian, O. Schmidt, M. Nieger, L. Nyulászi, E. Niecke, in Vorbereitung.
- [8] P. Maslak, *Top. Curr. Chem.* **1993**, 168, 1; J.-M. Savéant, *Acc. Chem. Res.* **1993**, 26, 455.
- [9] Röntgenstrukturanalyse von **4[Li(dme)]₂**: $\text{C}_{16}\text{H}_{38}\text{Li}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{Si}_2$; hellgelbe Kristalle, Kristalldimensionen $0.15 \times 0.20 \times 0.50$ mm³; $M = 426.46$; monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14), $a = 11.1755(2)$, $b = 10.9568(2)$, $c = 11.1966(2)$ Å, $\beta = 105.786(1)^\circ$, $V = 1319.29(4)$ Å³, $Z = 2$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.270$ mm⁻¹, $T = 123(2)$ K, $F(000) = 460$. Nonius-Kappa-CCD-Diffraktometer, 26387 Reflexe ($2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$), davon 2329 unabhängig. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und gegen R^2 anisotrop verfeinert. Die H-Atome wurden mit einem Reitermodell verfeinert. Der endgültige Gütefaktor $wR2(F^2)$ betrug 0.0750, mit einem konventionellen $R(F) = 0.0258$ für 118 Parameter. CCDC-216013 (**4[Li(dme)]₂**) enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ; Fax: (+44) 1223-336-033; oder deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [10] a) P. Binger, R. Milczarek, R. Mynott, M. Regitz, W. Rösch, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 645; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 644; b) P. B. Hitchcock, M. J. Maah, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 737.
- [11] a) J. Lynam, M. Copsey, M. Green, J. Jeffery, J. McGrady, C. Russell, J. Slattery, A. Swain, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 2884; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 2778; b) M. D. Francis, P. B. Hitchcock, *Chem. Commun.* **2002**, 86; c) G. Anderson, J. C. Green, M. D. Francis, *Organometallics* **2003**, 22, 2897.
- [12] a) A. Sekiguchi, T. Matsuo, H. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 5652; b) A. Sekiguchi, M. Tanaka, T. Matsuo, H. Watanabe, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 1721; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 1675; c) A. Sekiguchi, T. Matsuo, M. Tanaka, *Organometallics* **2002**, 21, 1072.
- [13] F. G. N. Cloke, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, D. J. Wilson, *Organometallics* **2000**, 19, 219.
- [14] F. Tabellion, C. Peters, U. Fischbeck, M. Regitz, F. Preuss, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 4558.
- [15] Weiteres Abkühlen auf -90 °C führt zu einer Signalverbreiterung aufgrund der Quadrupolrelaxation: O. Howarth in *Multinuclear NMR Spectroscopy* (Hrsg.: J. Mason), Plenum, New York, **1987**, S. 133.
- [16] Der aromatische Charakter des Cyclobutadiendianions wurde kürzlich zusammen mit anderen, potenziell aromatischen Dianionen ausführlich untersucht: a) T. Sommerfeld, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 1119; b) S. Feuerbacher, A. Dreuw, L. S. Cederbaum, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 3163; c) S. Feuerbacher, L. S. Cederbaum, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 9531; d) A. Dreuw, L. S. Cederbaum, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 181. Als interessantes Ergebnis dieser Studien stellte sich heraus, dass mit zunehmender Konjugation die Lebensdauer der Dianionen abnimmt, da sie gegenüber Oxidationen destabilisiert werden. Diese Ergebnisse beziehen sich jedoch nicht auf ionenpaarstabilisierte Dianionen.
- [17] L. Nyulászi, T. Veszprémi, J. Réffy, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 4011.
- [18] Für alle Rechnungen wurde das Programmpaket Gaussian 98 verwendet: (Gaussian98 (Revision A.7), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M.

Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1998**. Sofern nicht anders erwähnt, wurden die Strukturen zunächst auf B3LYP3-21G(*)-Niveau optimiert, und für diese optimierten Strukturen wurden zweite Derivate berechnet, um zu belegen, ob ein Minimum (nur positive Eigenwerte) oder eine Übergangsstruktur (ein einziger, negativer Eigenwert der Hesse-Matrix) vorliegt. Die weitere Optimierung wurde auf B3LYP6-31 + G*-Niveau durchgeführt. Die magnetischen Einflüsse wurden unter Verwendung der GIAO-Methode auf B3LYP6-311 + G**/B3LYP6-31 + G*-Niveau berechnet. Zur Berechnung der thermodynamischen Funktionen wurden die harmonischen Frequenzen auf B3LYP3-21G(*)-Niveau verwendet. Korrekturen der internen Rotationen wurden nicht berücksichtigt.

- [19] Da die Dianionen gegenüber einer Oxidation instabil sind (siehe Lit. [16]), liefert die Berechnung der unkomplexierten Anionen nach Standard-Ab-initio-Methoden möglicherweise irreführende Ergebnisse. Daher haben wir die zweifach mit $[\text{Li}(\text{dme})]^+$ komplexierten Formen der Dianionen berechnet. Die berechneten Strukturparameter stimmen im Wesentlichen mit der erhaltenen Kristallstruktur von $4[\text{Li}(\text{dme})]_2$ überein.
- [20] M. Balci, M. L. McKee, P. von R. Schleyer, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 1246.
- [21] Der paratrophe Effekt des σ -Grundgerüsts im Cyclobutan wurde kürzlich analysiert: D. Moran, M. Manoharan, T. Heine, P. von R. Schleyer, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 23.
- [22] Das Verhalten des Radikalanions ist außergewöhnlich, weil Radikalanionen in der Regel ausgehend von aromatischen Systemen hergestellt werden. (Eine neuere Arbeit über mesolytische Fragmentierungen: L. Pisano, M. Farriol, X. Asensio, I. Gallardo, A. Gonzalez-Lafont, J. M. Lluch, J. Marquet, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4708.) In solchen Radikalanionen kann der darauf folgende Bindungsbruch nur nach vorherigem Elektronentransfer vom π^* -Orbital in das σ^* -Orbital der zu spalten-

den Bindung erfolgen. Im hier vorliegenden Fall ist das zusätzliche Elektron des Radikalanions bereits in einem Orbital mit σ^* -Charakter lokalisiert.

- [23] Aus den DFT-Studien geht auch hervor, dass das Zwischenprodukt **II** $[\text{Li}(\text{dme})]$ im zweiten Fragmentierungsschritt zunächst von einem weiteren $[\text{Li}(\text{dme})]^+$ angegriffen wird und daraus das stabile Radikaldianion **IIa** $[\text{Li}(\text{dme})]_2$ entsteht. Diese Spezies weist eine wie im Komplex **Ia** $[\text{Li}(\text{dme})]$ verlängerte P-C_{Aryl}-Bindung auf (195.1 pm, B3LYP6-31 + G*), deren Spaltbarkeit damit bereits angedeutet wird. Der Übergangszustand der Abspaltung des zweiten Arylrestes ist um 4.2 kcal mol⁻¹ (B3LYP6-31 + G*) instabiler als der Komplex **IIa** $[\text{Li}(\text{dme})]_2$. Weiterhin wurde die Energiedifferenz zwischen dem $[\text{Li}(\text{dme})]^+$ -Komplex des *cis*-1,3-Diphosphabutadienylanions **V** $[\text{Li}(\text{dme})]$ und dem entsprechenden 1,3-Diphospheten-2-id



II $[\text{Li}(\text{dme})]$ berechnet (B3LYP6-31 + G**/B3LYP3-21G), wobei sich die acyclischen Strukturen **V** $[\text{Li}(\text{dme})]$ (R = H, SiMe₃) um 7 kcal mol⁻¹ instabiler als die cyclischen erwiesen. Die Entstehung einer acyclischen Verbindung, $[\text{MeP}=\text{C}(\text{Mes}^*)\text{P}=\text{CMes}^*]^{2-}$, wurde für die Reaktion des Phosphaalkins Mes*CP mit Methyllithium im Verhältnis 2:1 angenommen: A. Arif, A. Barron, A. Cowley, S. Hall, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 171. Jedoch sind die ³¹P-NMR-Daten dieses Produkts und von **5** $[\text{Li}(\text{dme})]$ einander sehr ähnlich. Die chemischen Verschiebungen der beiden Phosphoratome des $[\text{Li}(\text{dme})]^+$ -Komplexes des acyclischen Anions betragen 382.2 and 295.9 ppm (B3LYP6-311 + G**/B3LYP6-31 + G*). Yoshifuji et al. haben ebenfalls ein solches cyclisches anionisches Zwischenprodukt postuliert.^[24]

- [24] S. Ito, H. Sugiyama, M. Yoshifuji, *Chem. Commun.* **2002**, 1744.