

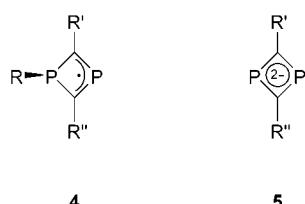
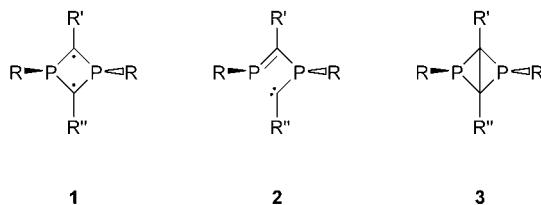
Stabile Carbenium-Ionen

Cyclisches Bis(phosphanyl)carbenium-Ion durch Protonierung eines 1,3-Diphosphacyclobutan-2,4-diyls\*\*

Manuel Sebastian, Aaron Hoskin, Martin Nieger,  
László Nyulászi\* und Edgar Niecke\*

Professor Martin Jansen zum 60. Geburtstag gewidmet

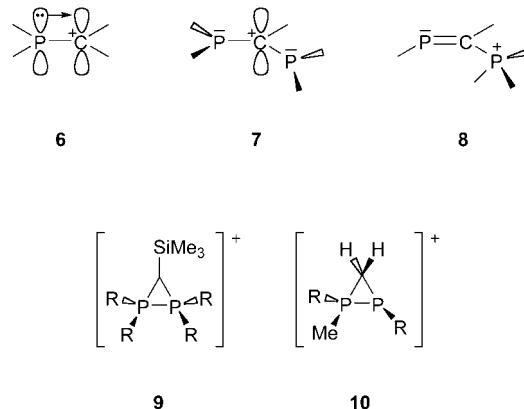
Das 1,3-Diphosphacyclobutan-2,4-diyel **1** ist ein elektronenreicher diradikalischer Heterocyclus.<sup>[1]</sup> Bekannte Methoden



zur Verringerung der Elektronendichte sind Valenzisomerisierungen von **1** unter Bildung eines intermediären Phosphanylcarbens (**2**,  $R' = R'' = Cl$ ,  $R = Mes^*$  ( $2,4,6-iBu_3C_6H_2$ )<sup>[1]</sup> oder Tmp (2,2,6,6-Tetramethylpiperidyl)<sup>[2]</sup>) oder eines Bicyclobutans (**3**,  $R' = SiMe_3$ ,  $R'' = H$ ,  $R = Mes^*$ <sup>[3]</sup>). Eine andere Möglichkeit besteht in der Anregung eines Elektrons, wobei aus der angeregten Verbindung durch nachfolgende Spaltung der P-Aryl-Bindung das Radikal **4** entsteht.<sup>[4]</sup> Die Reduktion von **1** führt zur intermediären Bildung eines Radikalions,

das durch rasche Spaltung der P-Aryl-Bindungen zum Dianion **5** reagiert.<sup>[5]</sup> Hier berichten wir über eine weitere Möglichkeit zur Verringerung der Elektronendichte in **1** durch Überführung des Bis(phosphanyl)methylfragments in ein Bis(phosphanyl)carbenium-Ion.

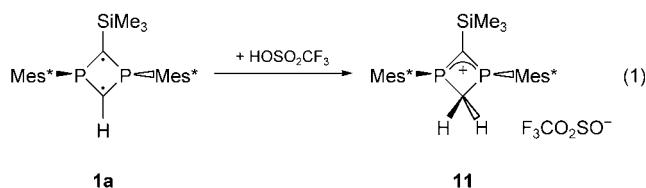
In phosphanylsubstituierten Carbenium-Ionen **6** sind sowohl das Phosphor- als auch das Kohlenstoffzentrum planar umgeben,<sup>[6]</sup> da die Stabilisierung, die aus der Wech-



selwirkung des Carbenium-Ions mit dem sehr guten  $\pi$ -Elektronendonator Phosphor<sup>[7]</sup> resultiert, den Energieaufwand für die Planarisierung des Phosphorzentrums überkompenziert. Die Verbindung **6**, ein wertvoller Synthesebaustein in der Organophosphorchemie, kann als sehr polares Alkyldien angesehen werden.<sup>[8]</sup> 1,3-Bis(phosphanyl)carbenium-Ionen **7** entsprechen formal Allylanionen. Die Stabilisierung des Carbenium-Ions reicht jedoch nicht aus, um die Inversionsbarriere *beider* Phosphoratome zu überwinden. Ab-initio-Rechnungen sagen für das Stammsystem von **7** eine nicht-planare Struktur ohne konjugative Stabilisierung voraus.<sup>[9]</sup> Bislang wurden zwei NMR-spektroskopisch charakterisierte Derivate von **7** beschrieben, deren Existenz aber aufgrund der Tieffeldverschiebung der Resonanzen im  $^{31}P$ -NMR-Spektrum angezweifelt werden muss.<sup>[10]</sup>

Bereits bekannte Isomere von **7** sind die phosphoniumsubstituierten Phosphaalkene **8**,<sup>[6b,11]</sup> das cyclische Bis(phosphonium)methanid **9** ( $R = NiPr_2$ )<sup>[12]</sup> und das Diphosphiraniumsalz **10** ( $R = Mes^*$ ).<sup>[9]</sup> Die bei **1** vorliegende Einbindung der zentralen P-C-P-Einheit in ein kleines Ringsystem ist von besonderer Bedeutung. Auf diese Weise wird eine mögliche P-P-Verknüpfung zum Dreiring **9** verhindert und die Bildung des erwünschten Bis(phosphanyl)carbenium-Ions erreicht, selbst wenn es thermodynamisch weniger stabil sein sollte.<sup>[13]</sup>

Hier berichten wir nun über die Synthese und Charakterisierung des Bis(phosphanyl)carbenium-Ions **11** [Gl. (1)].



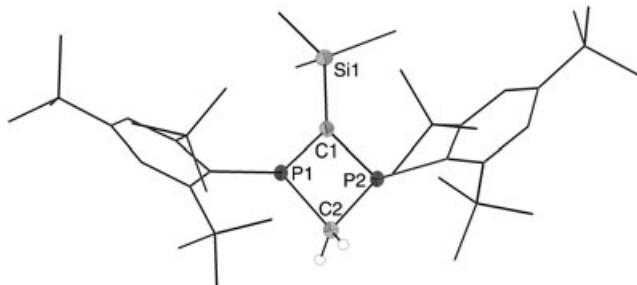
[\*] Dr. M. Sebastian, Dr. A. Hoskin, Dr. M. Nieger, Prof. Dr. E. Niecke  
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität  
Gerhard-Domagk-Straße 1, 53121 Bonn (Deutschland)  
Fax: (+49) 228-735-327  
E-mail: e.niecke@uni-bonn.de

Prof. Dr. L. Nyulászi  
Department of Inorganic Chemistry  
Technical University of Budapest  
Gellért tér 4, 1521 Budapest (Ungarn)  
Fax: (+36) 1463-3642  
E-mail: nyulaszi@mail.bme.hu

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken der NIIF (Ungarn) für die großzügige Bereitstellung von Computerrechenzeit und OKTA T 034675 (Ungarn) für die Unterstützung. L.N. dankt der Alexander von Humboldt-Stiftung für ein Stipendium während seines Aufenthaltes in Bonn.

Bei der Protonierung des 1,3-Diphosphacyclobutan-2,4-diyls **1a** mit Trifluormethansulfonsäure wird ein Farbumschlag der Lösung von Rot nach Gelb beobachtet, und es entsteht das Salz **11-Tfl**<sup>-</sup>, das in Form eines kristallinen Feststoffs isoliert wurde. Das einzige Signal im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum ( $\delta(^{31}\text{P}) = 0.1$  ppm) zeigt eine Wechselwirkung mit zwei Protonen an ( $t$ ,  $^2J_{\text{PH}} = 14.0$  Hz). Zusammen mit der Tripletaufspaltung der <sup>1</sup>H-NMR-Resonanz bei  $\delta(^1\text{H}) = 5.3$  ppm ( $t$ ,  $^2J_{\text{PH}} = 14.0$  Hz) deutet dies auf das Vorliegen zweier äquivalenter Phosphoratome hin, die über eine verbrückende  $\text{CH}_2$ -Gruppe miteinander verbunden sind. Dies bestätigt, dass die Protonierung von **1a** am C(H)-Kohlenstoffatom stattgefunden hat. Die <sup>13</sup>C-NMR-Signale der Ringkohlenstoffatome,  $\delta(^{13}\text{C}) = 75.8$  ( $t$ ,  $^1J_{\text{PC}} = 18.6$  Hz) und 123.3 ppm ( $t$ ,  $^1J_{\text{PC}} = 12.3$  Hz), belegen, dass das symmetrische Ringsystem erhalten geblieben ist. Die signifikante Tieffeldverschiebung der Silylgruppe im <sup>29</sup>Si-NMR Spektrum ( $\Delta\delta = 10$  ppm) beim Übergang von **1a** zu **11-Tfl**<sup>-</sup> ( $\delta(^{29}\text{Si}) = -3.6$  ppm,  $t$ ,  $^2J_{\text{PSi}} = 1.5$  Hz) deutet einen Elektronenmangel in **11** an. Der ionische Charakter von **11-Tfl**<sup>-</sup> erklärt die geringe Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln.

Durch Umkristallisation aus einem Toluol/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Gemisch (10:1) bei -30 °C konnten für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **11-Tfl**<sup>-</sup> erhalten werden (Abbildung 1).<sup>[14]</sup> Der viergliedrige P<sub>2</sub>C<sub>2</sub>-Ring ist planar,

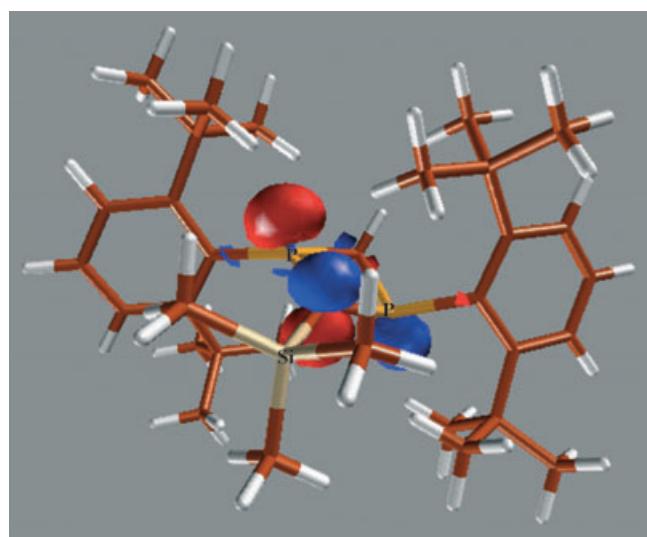


**Abbildung 1.** Molekülstruktur von **11-Tfl**<sup>-</sup> und ausgewählte Bindungs-längen [pm] und -winkel [°] sowie Winkelsummen [°] (Gegenion und Wasserstoffatome mit Ausnahme der H-Atome am P<sub>2</sub>C<sub>2</sub>-Ring wurden aus Gründen der Übersicht weggelassen): P1-C1 173.5(3), P1-C2 185.5(3), P2-C1 172.3(3), P2-C2 183.8(3), C1-Si1 189.3(3); C1-P1-C2 90.0(1), C1-P2-C2 90.9(1), P1-C1-P2 93.2(1), P1-C2-P2 85.8(1);  $\Sigma(\text{C1})$  360,  $\Sigma(\text{P1})$  336,  $\Sigma(\text{P2})$  341.

und die Winkelsummen der Phosphoratome ( $\Sigma(\text{P1})$  336°,  $\Sigma(\text{P2})$  341°) und des dreifach koordinierten, endocyclischen Kohlenstoffatoms ( $\Sigma(\text{C1})$  360°) weichen von den entsprechenden Werten in **1a** nur geringfügig ab.<sup>[3]</sup> Gleichermaßen gilt auch für die Bindungslängen innerhalb der Bis(phosphanyl)carbenium-Einheit (P1-C1 173.5(3) pm, P2-C1 172.3(3) pm). Das protonierte C-Atom C2 hat eine verzerrt tetraedrische Umgebung. Die P-C2-Bindungen sind deutlich länger (P1-C2 185.5(3) pm, P2-C2 183.8(3) pm) als die P-C1-Bindungen und entsprechen typischen P-C-Einfachbindungen ( $\varnothing$  183 pm).<sup>[15]</sup> Diese Strukturmotive deuten darauf hin, dass die moderate Pyramidalisierung der Phosphoratome eine ausgeprägte Delokalisierung der positiven Ladung in einem allylähnlichen System ermöglicht [Gl. (1)]. Die Si-C-Bindung in **11** ist mit 189.3(3) pm deutlich länger als die Si-C<sub>Ring</sub>-Bindungen in **1a** (183.6 pm)<sup>[3]</sup> und im Kation **9** ( $\text{R} = \text{NiPr}_2$ , 186.3 pm).<sup>[12]</sup> Unter

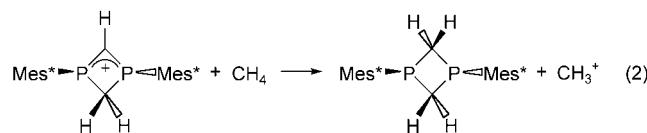
Berücksichtigung der Tieffeldverschiebung des <sup>29</sup>Si-NMR-Signals (siehe oben) lässt sich damit eine leichte elektrophile Eliminierung der Silylgruppe aus **11** vermuten.<sup>[16]</sup>

Die durch DFT-Studien<sup>[17]</sup> auf B3LYP/6-31+G\*-Niveau berechnete Struktur von **11'**<sup>[18]</sup> ist in Einklang mit den experimentellen Ergebnissen der röntgendiffraktometrischen Untersuchungen. Anhand des in Abbildung 2 dargestellten



**Abbildung 2.** LUMO des Carbenium-Ions **11'**.

LUMO von **11'** lässt sich der carbokationische Charakter der Verbindung erkennen.<sup>[19]</sup> Ein Carbenium-Ion sollte ein niedrigerenergetisches, unbesetztes Orbital am trivalenten Kohlenstoffatom aufweisen. Im Falle von **11'** ist das LUMO tatsächlich am silylsubstituierten C-Atom zentriert, allerdings mit einem signifikanten Beitrag der freien Elektronenpaare der benachbarten, nichtplanar umgebenen Phosphoratome. Infolge der *trans*-Anordnung der beiden Arylsubstituenten sind die beiden freien Elektronenpaare mit „s“-Charakter auf gegenüberliegenden Seiten des Vierringes lokalisiert (Abbildung 3). Die antibindende Kombination  $\Phi_a(\text{P})$  der freien Elektronenpaare hat eine geeignete Symmetrie, um mit dem leeren p-Orbital des Carbenium-Ions wechselzuwirken.<sup>[20]</sup> Die aus dieser Wechselwirkung resultierende Stabilisierung kann anhand der isodesmischen Reaktion (2) abgeschätzt



werden. Die berechneten Stabilisierungsenergien belaufen sich auf 137.7 kcal mol<sup>-1</sup> auf B3LYP/3-21G(\*)-Niveau und 132.5 kcal mol<sup>-1</sup> auf B3LYP/6-31+G\*/B3LYP/3-21G(\*)-Niveau, was die Effektivität der Wechselwirkungen zwischen dem Carbenium-Ion und den benachbarten Phosphoratomen verdeutlicht.

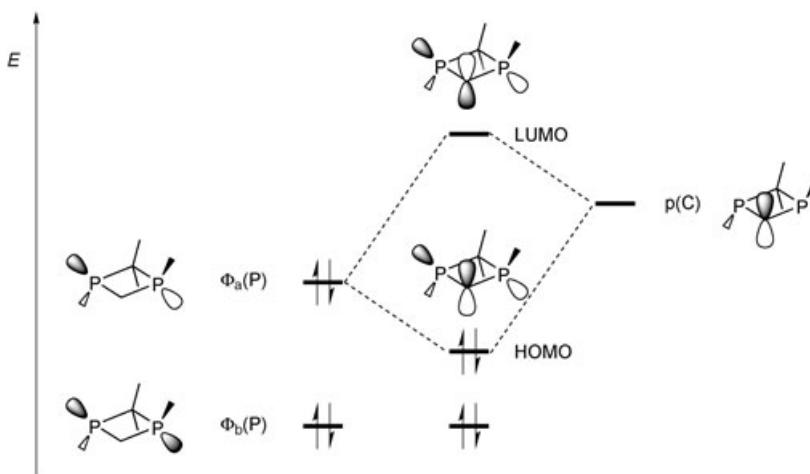


Abbildung 3. Stabilisierende Wechselwirkung zwischen den freien Elektronenpaaren der P-Atome und dem leeren p-Orbital des Carbenium-Ions **11'**.

### Experimentelles

**11-Tf<sup>-</sup>:** Eine Lösung von 325 mg (0.5 mmol) **1a** in Toluol (15 mL) wird bei Raumtemperatur mit 75 mg (0.5 mmol) Trifluormethansulfinsäure versetzt und 1 h gerührt. Der entstehende Niederschlag wird von der nun hellgelben Reaktionslösung abfiltriert und mit 5 mL Toluol gewaschen. Der leuchtend gelbe Feststoff wird in einem Toluol/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Gemisch (10:1) gelöst und die Lösung bei -30 °C aufbewahrt. Nach 2 Tagen waren gelbe Kristalle von **11-Tf<sup>-</sup>** ausgefallen. Ausbeute 348 mg (87%); Schmp. 185 °C; NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, -80 °C): <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR:  $\delta$  = 29.7 ppm (*t*, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 14.0 Hz); <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = -0.6 (s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 9H), 1.2 (s, *p*-*t*Bu, Mes\*, 18H), 1.3 (s, *o*-*t*Bu, Mes\*, 18H), 1.7 (s, *o*-*t*Bu, Mes\*, 18H), 5.7 (*t*, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 14.0 Hz, PCH<sub>2</sub>P), 7.4 (s, *m*-CH, Mes\*, 2H), 7.5 ppm (s, *m*-CH, Mes\*, 2H); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR:  $\delta$  = -2.4 (*t*, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 3.9 Hz, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 30.2 (s, *p*-CCH<sub>3</sub>, Mes\*), 30.9 (s, *o*-CCH<sub>3</sub>, Mes\*), 32.6 (s, *o*-CCH<sub>3</sub>, Mes\*), 34.2 (s, *o*-CCH<sub>3</sub>, Mes\*), 38.4 (s, *o*-CCH<sub>3</sub>, Mes\*), 38.5 (s, *p*-CCH<sub>3</sub>, Mes\*), 75.8 (*t*, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 18.6 Hz, PC(H<sub>2</sub>)P), 122.8 (pt,  $\Sigma$ (<sup>3</sup>J<sub>PC</sub> + <sup>5</sup>J<sub>PC</sub>) = 11.8 Hz, C<sub>meta</sub>, Mes\*), 123.3 (*t*, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 12.3 Hz, PC(Si)P), 128.3 (pt,  $\Sigma$ (<sup>3</sup>J<sub>PC</sub> + <sup>5</sup>J<sub>PC</sub>) = 58.5 Hz, C<sub>ipso</sub>, Mes\*), 149.6 (s, C<sub>para</sub>, Mes\*), 157.0 (s, C<sub>ortho</sub>, Mes\*), 158.3 (s, C<sub>para</sub>, Mes\*), 160.1 ppm (pt,  $\Sigma$ (<sup>2</sup>J<sub>PC</sub> + <sup>4</sup>J<sub>PC</sub>) = 15.2 Hz, C<sub>ortho</sub>, Mes\*); <sup>29</sup>Si-NMR:  $\delta$  = -3.6 ppm (*t*, <sup>2</sup>J<sub>PSi</sub> = 1.5 Hz).

Eingegangen am 17. September 2004  
Online veröffentlicht am 26. Januar 2005

**Stichwörter:** Ab-initio-Rechnungen · Carbenium-Ionen · Carbokationen · Diradikale · Phosphorheterocyclen

- [1] 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.
- [2] 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.
- [3] E. Niecke, A. Fuchs, M. Nieger, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3213–3216; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3028–3031.
- [4] a) M. Sebastian, M. Nieger, L. Nyulászi, E. Niecke, Präsentation auf dem *10th International Symposium on Inorganic Ring Systems (IRIS X)*, Burlington, USA (17.–22. August 2003); b) M. Sebastian, O. Schmidt, M. Nieger, L. Nyulászi, E. Niecke, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [5] M. Sebastian, M. Nieger, D. Szieberth, L. Nyulászi, E. Niecke, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 647–651; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 637–641.
- [6] a) O. Gueret, G. Bertrand, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 486; C. Widauer, G. Chen, H. Grützmacher, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1154; b) H. Grützmacher, H. Pritzkow, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 768–769; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 740–741; c) H. Grützmacher, H. Pritzkow, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 721–722; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 709–710; d) U. Heim, H. Pritzkow, H. Schönberg, H. Grützmacher, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 674; e) C. Boelsen, M. Nieger, E. Niecke, W. W. Schoeller, U. Zenneck, *XVth International Conference on Phosphorus Chemistry (ICPC 15)*, Sendai, Japan, **2001**, Poster Abstract PA 079.
- [7] J. Kapp, C. Schade, A. M. El-Nahas, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2373–2376; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2236–2238.
- [8] H. Grützmacher, *Science* **2000**, *289*, 737–738.
- [9] S. Loss, C. Widauer, H. Rüegger, U. Fleischer, C. H. Marchland, H. Grützmacher, G. Frenking, *Dalton Trans.* **2003**, 85–91.
- [10] a) [HC(PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>:  $\delta$ (<sup>31</sup>P) = 67.3 ppm; H. H. Karsch, E. Witt, F. E. Hahn, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2380–2382; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2242–2244; b) [iBu<sub>2</sub>PC(H)P(NiPr<sub>2</sub>)]<sup>+</sup>:  $\delta$ (<sup>31</sup>P) = 48.6 ppm; K. S. Zawadskii, N. N. Belous, A. A. Borsenko, Z. S. Novikova, *J. Gen. Chem.* **1991**, *61*, 1965.
- [11] a) H. H. Karsch, H. U. Reisacher, G. Müller, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 467–468; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 455–456; b) A. Schmidpeter, G. Jochem, C. Klinger, C. Robl, H. Nöth, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *529*, 87; c) A. Schmidpeter, *Heteroat. Chem.* **1999**, *10*, 529.
- [12] T. Kato, H. Gornitzka, A. Baceiredo, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Science* **2000**, *289*, 754–756.
- [13] Laut Ab-initio-Rechnungen<sup>[9]</sup> ist **9** stabiler als **8**, wenn die P-Atome durch Aminogruppen substituiert sind, während bei den H-substituierten Isomeren das Bis(phosphanyl)carbenium-Ion **8** stabiler ist als **9**.
- [14] Röntgenstrukturanalyse von **11-Tf<sup>-</sup>**: C<sub>41</sub>H<sub>69</sub>P<sub>2</sub>Si + CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> + 0.5CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H: gelbe Kristalle, Kristallabmessungen 0.7 × 0.6 × 0.5 mm,  $M_r$  = 876.10 g mol<sup>-1</sup>; monoklin, Raumgruppe *P2<sub>1</sub>/c* (No. 14),  $a$  = 13.7571(2),  $b$  = 19.6740(3),  $c$  = 18.1056(4) Å,  $\beta$  = 104.554(1)°,  $V$  = 4743.16(14) Å<sup>3</sup>,  $Z$  = 4,  $\mu$ (Mo<sub>Kα</sub>) = 0.239 mm<sup>-1</sup>,  $T$  = 123(2) K,  $F(000)$  = 1876. Auf einem Nonius-KappaCCD-Diffraktometer wurden 21636 Reflexe mit Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung bis zu  $2\theta_{max}$  = 50° gemessen, davon wurden 8377 unabhängige für alle Berechnungen verwendet. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und auf  $F^2$  anisotrop verfeinert. Die H-Atome wurden mit einem Reiter-Modell verfeinert.  $wR2(F^2)$  = 0.1692,  $R(F)$  = 0.0568 für 501 Parameter und 89 Beschränkungen. CCDC-246722 (**11-Tf<sup>-</sup>**) enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif) erhältlich.
- [15] Mittelwert  $\pm 3$  Standardabweichung als Resultat einer Recherche in der CCSD-Datenbank nach P-C-Einfachbindungsängen in cyclischen Systemen.
- [16] Die Abspaltung der Silylgruppe vom Ringsystem wird bei verschiedenen Reaktionen von **11-Tf<sup>-</sup>** beobachtet.
- [17] Gaussian 98 (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**. Wenn nicht anders erwähnt, wurden die Geometrien zunächst auf B3LYP/3-21G(\*)-Niveau optimiert und davon die zweiten Ableitungen berechnet, um festzustellen, ob ein Minimum (positive Eigenwerte) vorliegt. Weitere Optimierungen wurden auf B3LYP/6-31+G\*-Niveau durchgeführt.

- [18] Der Rechenaufwand wurde durch die Vernachlässigung der *para-tert*-Butylgruppen der 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl-Substituenten verringert. Diese Vereinfachung lässt einerseits die sterische Abschirmung des reaktiven Zentrums unberührt, andererseits erhält sie den Planarisierungseffekt der Phosphorsubstituenten.
- [19] Die in Abbildung 2 dargestellten Kohn-Sham-Orbitale stimmen im Wesentlichen mit den kanonischen Hartree-Fock-Molekülorbitalen überein.
- [20] Im gesättigten 1,3-Diphosphacyclobutanring führt die Through-Space-Wechselwirkung der  $n_p$ -Orbitale zu einer Energiedifferenz der KS-Molekülorbitale von  $\Delta E(\Phi_b(P) - \Phi_a(P)) = 1.1$  eV.