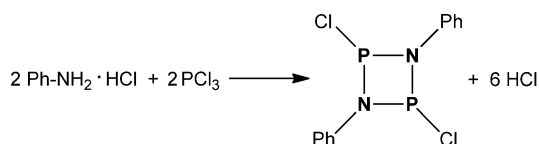


# [P( $\mu$ -N $\text{Ter}$ )]<sub>2</sub>: ein hochtemperaturstabiles Diradikaloid\*\*

Torsten Beweries, Rene Kuzora, Uwe Rosenthal, Axel Schulz\* und Alexander Villinger

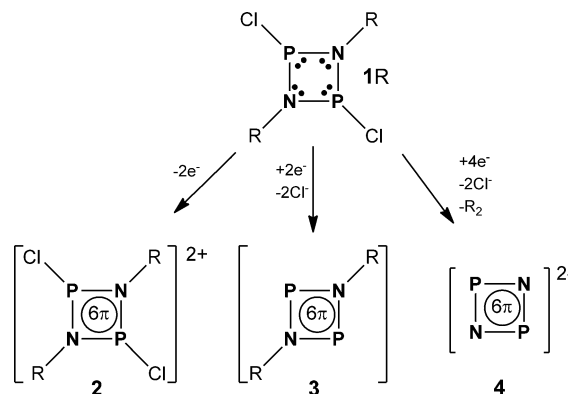
In memoriam Kurt Dehnicke

Bereits 1894 isolierten Michaelis und Schroeter den ersten Phosphor(III)-Stickstoffheterocyclus aus der Reaktion von Anilin-hydrochlorid mit einem Überschuss an  $\text{PCl}_3$  (Schema 1).<sup>[1]</sup> Interessanterweise nahmen die Autoren an, dass sie die monomere Spezies,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-N=P-Cl}$ , isoliert hatten, die sie „Phosphazobenzolchlorid“ nannten. Sie spekulierten aber bereits über die Existenz des Dimers, von dem wir heute wissen, dass es die stabile Form darstellt. Viergliedrige Ringe des Typs  $[\text{XP}(\mu\text{-NR})]_2$ , die alternierend Phosphor(III) und Stickstoff enthalten, werden *cyclo*-1,3-Diphospha(III)-2,4-diazane genannt ( $\text{X}$  = Halogen,  $\text{R}$  = organischer Rest; alter Name: 1,3-Diaza-2,4-diphosphetidine).<sup>[2]</sup> Sie spielen eine bedeutende Rolle in der präparativen Phosphor-Stickstoff-Chemie, da sie gute Ausgangsstoffe für die Synthese von polycyclischen anorganischen und metallorganischen Verbindungen darstellen.<sup>[3,4]</sup>



**Schema 1.** Synthese von 1,3-Dichlor-2,4-diphenyl-*cyclo*-1,3-diphospha(III)-2,4-diazan.

*Cyclo*-1,3-Diphospha(III)-2,4-diazane (**1**) existieren als *cis*- oder *trans*-Isomere mit trigonal-pyramidal umgebenen P- und trigonal-planar umgebenen N-Atomen.<sup>[3]</sup> Sowohl die N- als auch die P-Atome haben ein lokalisiertes freies Elektronenpaar, womit sich formal acht Elektronen für diese elektronenreichen Heterocyclus ergeben (Schema 2). Unseres Wissens sind viergliedrige  $\text{P}_2\text{N}_2$ -Ringe mit 6  $\pi$ -Elektronen unbekannt. Wie in Schema 2 dargestellt, gibt es drei Kandidaten (**2**, **3** und **4**), die eine elektronische Struktur ähnlich der aromatischer Kohlenwasserstoffe mit  $[4n+2]$   $\pi$ -Elektronen



**Schema 2.** Viergliedrige Heterocyclus mit alternierenden N- und P<sup>III</sup>-Atomen, die über 6  $\pi$ -Elektronen verfügen, ausgehend von *cyclo*-1,3-Diphospha(III)-2,4-diazanen.

besitzen.<sup>[5]</sup> Synthetisch am einfachsten zugänglich erschien das neutrale *cyclo*-1,3-Diphospha-2,4-diazan-Diradikaloid  $[\text{P}(\mu\text{-NR})]_2$  (**3**;  $\text{R}$  = sperriger Rest), das formal in einem Zweielektronenreduktionsprozess bei gleichzeitiger Chloridabspaltung erzeugt werden sollte. Eingesetzt wurden verschiedene Reduktionsmittel, z. B.  $\text{Li}$ ,  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa})]^{[6]}$  ( $\text{btmsa}$  = Bis(trimethylsilyl)acetylen,  $\text{Me}_3\text{Si-C}\equiv\text{C-SiMe}_3$ ) mit dem reaktiven  $\text{Cp}_2\text{Ti}^{\text{II}}$ -Fragment versteckt in dem  $\eta^2$ -verknüpften  $\text{btmsa}$ -Komplex, sowie  $[\text{Cp}_2\text{Ti}^{\text{III}}\text{Cl}]_2$ . Des Weiteren sollte der Einfluss des sperrigen Rests auf den Reduktionsprozess untersucht werden. Daher wurden sowohl der Terphenyl- (kurz  $\text{Ter}$  = 2,6- $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$ ,  $\text{Mes}$  = 2,4,6- $\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$ )<sup>[7]</sup> als auch der Hypersilyl-Rest (kurz  $\text{Hyp}$  =  $\text{Si}(\text{Me}_3\text{Si})_3$ )<sup>[8]</sup> zur kinetischen Stabilisierung eingesetzt.

Unserem Interesse an Heterocyclus mit Elementen der 15. Gruppe<sup>[9]</sup> folgend, beschreiben wir hier die Synthese und vollständige Charakterisierung eines formal aromatischen  $\text{P}_2\text{N}_2$ -Heterocyclus des Typs  $[\text{P}(\mu\text{-NR})]_2$  ( $\text{R}$  =  $\text{Hyp}$ ,  $\text{Ter}$ ) mit einer ungewöhnlichen diradikaloiden Bindungssituation.

Diradikale sind Moleküle mit zwei ungepaarten Elektronen (in zwei (fast) entarteten nichtbindenden Molekülorbitalen), die nahezu unabhängig voneinander agieren.<sup>[10]</sup> Spezies, in denen zwei Radikalzentren miteinander wechselwirken, werden oft als Diradikaloide bezeichnet.<sup>[11,12]</sup> Während radikalische Intermediate organischer Reaktionen in der Regel kurzlebig sind, konnten in den letzten zwanzig Jahren viele Diradikaloide der schweren Hauptgruppenelemente isoliert werden, die formal als Zwischenprodukte des  $\sigma$ -Bindungsbildungsprozesses aufgefasst werden können.<sup>[12]</sup> Niecke et al. haben Pionierarbeit auf diesem Gebiet geleistet: Sie untersuchten  $[\text{ClC}(\mu\text{-PMes}^*)]_2$ <sup>[13]</sup> und verschiedener Derivate, die als isolobale Analoga des intensiv untersuchten  $\text{S}_2\text{N}_2$  angesehen werden.<sup>[14]</sup> Zusätzlich zu diesen Kohlenstoff-ba-

[\*] R. Kuzora, Prof. Dr. A. Schulz, Dr. A. Villinger  
Universität Rostock, Institut für Chemie  
Albert-Einstein-Straße 3a, 18059 Rostock (Deutschland)  
E-Mail: axel.schulz@uni-rostock.de  
Homepage: <http://www.schulz.chemie.uni-rostock.de/>

Dr. T. Beweries, Prof. Dr. U. Rosenthal, Prof. Dr. A. Schulz  
Leibniz-Institut für Katalyse e.V. an der Universität Rostock  
Albert-Einstein-Straße 29a, 18059 Rostock (Deutschland)

[\*\*] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung sowie Dr. Haijun Jiao (LIKAT) und Prof. Dr. Frank Breher (KIT) für hilfreiche Diskussionen.  $\text{Ter}$  = 2,6- $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$  (mit  $\text{Mes}$  = 2,4,6- $\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$ ).

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201103742> zu finden.

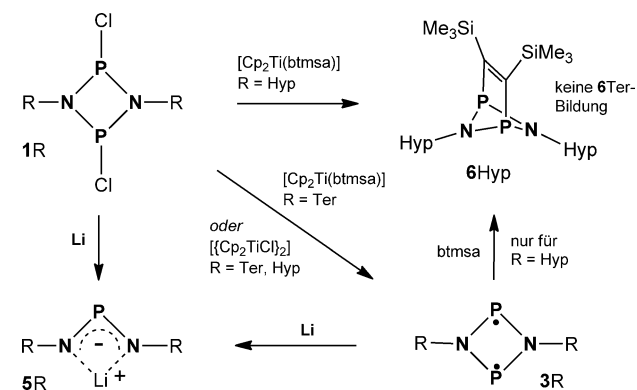
sierten 1,3-Diradikaloiden berichteten Bertrand et al.<sup>[15]</sup> über  $[t\text{BuB}(\mu\text{-P}i\text{Pr}_2)]_2$ . Der Austausch der Stickstoffatome in  $\text{S}_2\text{N}_2$  gegen isolobale ER-Gruppen und der Schwefelatome gegen NR-Gruppen führt zu den experimentell bekannten isovalenzelektronischen Spezies  $[\text{RE}(\mu\text{-NR}')_2]$  (E = Element der 14. Gruppe;  $[\text{ClSn}(\mu\text{-NSiMe}_3)_2]$ <sup>[16]</sup> und  $[\text{RGe}(\mu\text{-NSiMe}_3)_2]$  (R = 2,6-Dipp<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, Dipp = 2,6-*i*Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)).<sup>[17]</sup> Kürzlich erweiterten Schnöckel und Mitarbeiter mit  $[\text{RAl}(\mu\text{-P}t\text{Bu}_2)]_2$  (R = *Pt*Bu<sub>2</sub>) das Gebiet und beschrieben an diesem Intermediat den  $\sigma$ -Bindungsbildungsprozess.<sup>[18]</sup>

Die Verwendung von Lithium (oder Magnesium) als Reduktionsmittel für **1R** (R = Hyp,<sup>[19]</sup> Ter<sup>[20]</sup>) führt zu der unerwarteten Bildung des Diazaphosphaallyls **5R** (Schema 3, Abbildung 1) in über 90% Ausbeute. Solche 1,3-Diazaphosphaallyl-Lithiumkomplexe wurden bereits von Lapert<sup>[21]</sup> und Niecke et al.<sup>[22]</sup> in den Reaktionen von  $\text{R(H)N-P=N-Aryl}$  (R = CPh<sub>3</sub>, 1-Ad, *t*Bu; Aryl = *t*Bu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>) mit *n*BuLi beobachtet. In dem einzigen Bericht über Metallreduktionen von  $[\text{XP}(\mu\text{-NR})_2]$ -Spezies (X = Halogen) beschreiben Paine et al. die Isolierung der achtegliedrigen Käfigverbindung  $\text{P}_4(\text{tBuN})_4$ , die ein Strukturanalogon zum  $\text{S}_4\text{N}_4$  darstellt.<sup>[23]</sup> In

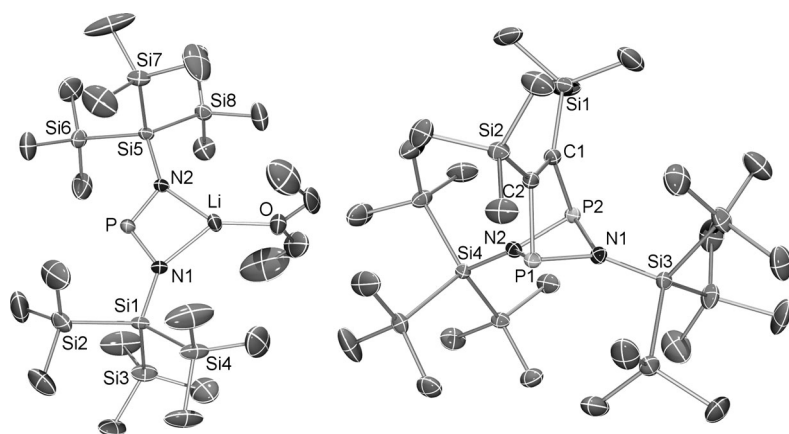
diesem Fall wurde die Reduktion von  $[\text{CIP}(\mu\text{-N}t\text{Bu})]_2$  mit Magnesium durchgeführt, was zur Bildung eines Dimers des viergliedrigen Heterocyclus **3tBu** führte (Schema 2).

Unsere neue Synthesemethode für 1,3-Diazaphosphaallyl-Lithiumkomplexen ist schnell für **1Ter** (< 60 min), während es für **1Hyp** 48 h bis zum vollständigen Umsatz (2 mmol) dauert.<sup>[24a]</sup> <sup>31</sup>P-NMR-Experimente wurden durchgeführt, um Intermediate zu studieren. So wurde für die Reduktion von **1Hyp** (Singulett bei  $\delta(^{31}\text{P}) = 257 \text{ ppm}$ )<sup>[19]</sup> die intermediäre Bildung des Diradikaloids **3Hyp** (Quintett bei  $\delta = 334 \text{ ppm}$  mit  $^2J(^{31}\text{P}, ^{14}\text{N}) = 42 \text{ Hz}$ ) beobachtet. Für die analoge, aber viel schnellere Reaktion mit **1Ter** wurde kein Intermediat beobachtet, sondern nur das 1,3-Diazaphosphaallyl **5Ter** (**5Ter**:  $\delta(^{31}\text{P}) = 357.6 \text{ ppm}$ ; vgl. **5Hyp**:  $\delta(^{31}\text{P}) = 401.5$  und  $350\text{--}380 \text{ ppm}$   $\text{Li}[\text{R-N-P=N-Aryl}]$  (R = CPh<sub>3</sub>, 1-Ad, *t*Bu; Aryl = *t*Bu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)).<sup>[22]</sup> Es war allerdings nicht möglich, **3Hyp** aus dem Reaktionsgemisch zu isolieren. Dies führte aber zu der Idee, mildere Reduktionsmittel wie  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa})]$  oder  $[\{\text{Cp}_2\text{TiCl}\}_2]$  zu verwenden. Die Reaktion von  $[\text{CIP}(\mu\text{-NR})_2]$  mit  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa})]$  ergibt in Abhängigkeit des sperrigen Rests entweder das btmsa-überbrückte Additionsprodukt **6Hyp** (für R = Hyp) oder den ungewöhnlichen viergliedrigen diradikaloiden Heterocyclus **3Ter** (für R = Ter; Schema 3). Im letzteren Fall verhindert der größere Ter-Rest die Addition des Acetylens (btmsa) an das Diradikaloid **3Ter** ebenso wie die Dimerisierung, die für R = *t*Bu beobachtet wurde.<sup>[23]</sup> Um die Addition von btmsa an **3Hyp** zu vermeiden, wurde die Reduktion mit  $[\{\text{Cp}_2\text{TiCl}\}_2]$  durchgeführt, die dann tatsächlich zum Diradikaloid **3Hyp** führt. Genauso lässt sich auch **3Ter** mit  $[\{\text{Cp}_2\text{TiCl}\}_2]$  als Reduktionsmittel herstellen. Um unsere Annahme einer Zweistufenreaktion zu **6Hyp**, wenn  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa})]$  eingesetzt wird, zu beweisen, wurde frisch präpariertes **3Hyp** mit freiem btmsa umgesetzt, was ebenfalls zu **6Hyp** als einzigem Produkt führte (Schema 3), während für die analoge Reaktion von **3Ter** mit btmsa keine Reaktion beobachtet wurde (Schema 3). Dies

beweist den größeren sterischen Schutz in **3Ter** im Vergleich zu **3Hyp**, was auch aus der unterschiedlichen Reaktivität abgeleitet werden kann. Während **3Ter** in größeren Mengen isoliert werden kann und bis 224 °C thermisch stabil ist, zersetzt sich **3Hyp**, einmal gebildet in Lösung, sehr schnell, und es ist extrem schwierig, **3Hyp** als reine Substanz zu isolieren. Einkristallstrukturanalysen für **3Hyp** beweisen die korrekte Verknüpfung, ermöglichen aber keine detaillierte Diskussion aufgrund des schlechten Datensatzes. Die unterschiedliche Reaktivität von **3Hyp** im Vergleich zu **3Ter** lässt sich teilweise auch elektronischen Effekten (neben der größeren sterischen Abschirmung in **3Ter**) zuschreiben. Elektronische Wechselwirkungen mit den Substituenten steuern in erheblichem Maße das Ausmaß des Diradikalcharakters,<sup>[12c]</sup> der zunimmt, wenn sich die Elektronendichte des Ringsystems erhöht, wie es in **3Hyp** im Vergleich zum **3Ter** beobachtet wird (Ladung des  $\text{P}_2\text{N}_2$ -Rings:  $\Sigma q(\text{N}_2\text{P}_2) = -1.22$  bzw.  $-0.41 e$ ).<sup>[24b,c]</sup>



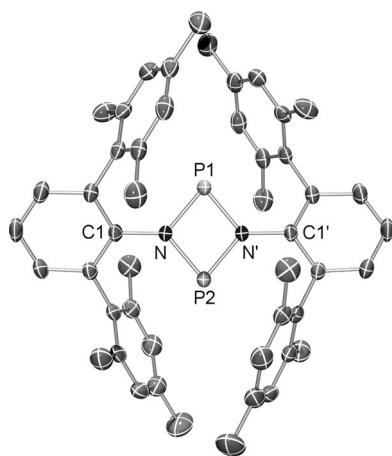
**Schema 3.** Reduktion von **1R** (btmsa =  $\text{Me}_3\text{Si-C}\equiv\text{C-SiMe}_3$ ).



**Abbildung 1.** ORTEP-Darstellung der Strukturen von **5Hyp** (links) und **6Hyp** (rechts) im Kristall. Die thermischen Ellipsoide entsprechen 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 173 K. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: **5Hyp**: Li1-N2 2.01(7), Li1-N1 2.05(6), Li1-P1 2.53(6), N1-P1 1.585(2), N2-P1 1.586(2), P1-N1 Li 87(2); N1-P1-N2 106.9(1) – **6Hyp**: P1-N1 1.742(1), P1-N2 1.723(1), P2-N1 1.733(3), P2-N2 1.739(2), P1-P2 2.442(1), Si1-N1 1.759(1), Si5-N2 1.765(1); N1-P1-N2 83.5(1), P1-N1-P2 89.3(1), P1-N2-P2 89.7(1), P1-N1-Si1 133.6(1), P2-N1-Si1 137.0(1).

Der Diazaphosphaallyl-Lithiumkomplex **5Hyp**, btmsa-überbrücktes **6Hyp** und das Diradikaloid **3Ter** wurden durch NMR-, IR- und Raman-Spektroskopie, Elementar- und Einkristallstrukturanalysen charakterisiert (Abbildung 1 und Abbildung 2).<sup>[24a]</sup> Wir möchten hier den Fokus auf das Diradikaloid **3Ter** legen, das den ersten neutralen viergliedrigen Pniktogen-Heterocyclus mit 6  $\pi$ -Elektronen darstellt. Wie in Schema 3 gezeigt, führen beide Synthesewege, sowohl mit  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa})]$  als auch mit  $[\{\text{Cp}_2\text{TiCl}\}_2]$  als Reduktionsmittel, in Ausbeuten über 80 % zu **3Ter**, das als orangefarbener mikrokristalliner Feststoff anfällt. **3Ter** ist luft- und feuchtigkeitsempfindlich, jedoch in einer Argonatmosphäre sowohl als Feststoff als auch gelöst (z. B. in thf, Diethylether oder Toluol) langzeitstabil bei Raumtemperatur. Die orange Farbe von **3Ter** verschwindet sehr schnell, wenn Spuren an  $\text{H}_2\text{O}$  zugegen sind. Genauso wie **5Hyp** und **6Hyp** lässt sich das Diradikaloid **3Ter** leicht in großen Mengen synthetisieren und nahezu unbegrenzt aufbewahren, wenn es in einer Ampulle abgeschlossen gelagert wird. Besonders die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie ist geeignet, um den Reduktionsprozess ausgehend von **1Ter** ( $\delta(^{31}\text{P}) = 227.4$  (*cis*-Isomer), 264.1 ppm (*trans*-Isomer))<sup>[20]</sup> und die Bildung von **3Ter** ( $\delta(^{31}\text{P}) = 289.8$ ) zu verfolgen. Die charakteristische Entschirmung der P-Atome des zentralen  $\text{P}_2\text{N}_2$ -Rings deutet auf ein PN- $\pi$ -Bindungssystem hin. Die Signale liegen in dem typischen Bereich für cyclische PN-Aromaten (vgl.  $\text{Ter-N}_4\text{P}$ :  $\delta(^{31}\text{P}) = 217.2$  ppm,<sup>[9d]</sup>  $\text{Mes}^*\text{-N}_4\text{P}$ :  $\delta(^{31}\text{P}) = 226.7$  ppm,<sup>[9b]</sup>  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-N}_3\text{P}_2$ :  $\delta(^{31}\text{P}) = 292.1/317.2$  ppm).<sup>[9a]</sup> Verglichen mit Nieckes  $[\text{Li}(\text{dme})]^+_2\text{-Me}_3\text{SiC}(\mu\text{-P})_2^{2-}$  ( $\delta(^{31}\text{P}) = 200.3$  ppm) sind die P-Atome deutlich stärker entschirmt.<sup>[25]</sup> Das Vorliegen von Aromatizität wird durch die berechneten NICS(0)-Werte<sup>[24b,26]</sup> von  $-6$  ppm gestützt (vgl.  $-7$  ppm für  $[\text{Li}(\text{dme})]^+_2[\text{Me}_3\text{SiC}(\mu\text{-P})_2]^{2-}$ <sup>[25]</sup> und  $+5$  ppm im antiaromatischen  $4\pi$ -Elektronensystem  $[\text{TerN}(\mu\text{-Si})_2]$ .<sup>[27]</sup>

Das Diradikaloid **3Ter** kristallisiert ohne Solvensmoleküle in Form orangefarbener Kristalle aus Toluol (oder  $\text{Et}_2\text{O}$ ) in der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$  mit vier Formeleinheiten



**Abbildung 2.** ORTEP-Darstellung der Struktur von **3Ter** im Kristall. Die thermischen Ellipsoide entsprechen 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 233 K. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: N1-C1 1.423(2), N1-P2 1.715(1), N1-P1 1.718(1), P1-P2 2.6186(8); C1-N1-P2 130.8(1), C1-N1-P1 129.6(1), P2-N1-P1 99.44(6), N1'-P1-N1 80.48(8), N1-P2-N1' 80.64(8), P2-N1-P1-N1' 0.0. Symmetriecode: (i)  $-x, y, -z + 3/2$ .

ten pro Zelle. Die Phenylringe an den Stickstoffatomen sind mit einem Torsionswinkel von  $27.63^\circ$  gegeneinander verdreht, wodurch sich eine Tasche – aufgebaut aus den vier Arylen (in 2- und 6-Position) – bildet, in der der  $\text{N}_2\text{P}_2$ -Ring sterisch sehr gut geschützt ist (Abbildung 2). Daher bildet **3Ter** im Unterschied zu  $\text{P}_4(\text{tBuN})_4$  ein Monomer mit einem planaren,  $\text{C}_s$ -symmetrischen viergliedrigen  $\text{P}_2\text{N}_2$ -Ring ( $\angle(\text{P1NP2}) = 99.44(6)^\circ$ ,  $\angle(\text{N1P1N1}') = 80.48(8)^\circ$  und  $\angle(\text{N1P2N1}') = 80.64(8)^\circ$ ). Im Vergleich hierzu findet man eine Schmetterlingskonformation für **1Ter** ( $\angle(\text{NPNP}) = -5.3(1)^\circ$ ) und **6Hyp** ( $\angle(\text{NPNP}) = -27.3(1)^\circ$ ). Beide P-N-Bindungslängen (1.715(1) und 1.718(1) Å) sind nahezu identisch und liegen in dem Bereich, der auch bei **1Ter** gefunden wurde (1.709(2) und 1.731(2) Å). Sie sind deutlich kürzer als die Summe der Kovalenzradien für eine Einfachbindung ( $d_{\text{kov}}(\text{N-P}) = 1.8$ ,  $d_{\text{kov}}(\text{N=P}) = 1.6$  Å).<sup>[28]</sup> Noch kürzere Bindungen wurden in dem fünfgliedrigen Tetrazaphosphol  $\text{Mes}^*\text{-N}_4\text{P}$  (1.631(4) und 1.664(3) Å) beobachtet.<sup>[9b]</sup> Der Vergleich der Strukturdaten des **1Ter** (*cis*-Isomer) mit denen vom **3Ter** (Tabelle 1) zeigt

**Tabelle 1:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] sowie NAO-Partialladungen [e] für **1Ter**, **3Ter**, **5Hyp** und **6Hyp**.

	<b>1Ter</b> <sup>[a]</sup>	<b>3Ter</b> <sup>[b]</sup>	<b>5Hyp</b> <sup>[c]</sup>	<b>6Hyp</b>
$d(\text{N-P})$	1.720(2) <sup>[c]</sup>	1.716(1) <sup>[c]</sup>	1.585(2) <sup>[c]</sup>	1.734(3) <sup>[c]</sup>
$d(\text{P}\cdots\text{E})$ <sup>[b]</sup>	2.612(1)	2.6186(8)	2.53(6)	2.442(1)
$\angle(\text{NPN})$	80.93(8) <sup>[c]</sup>	80.56(8) <sup>[c]</sup>	106.9(1) <sup>[c]</sup>	83.5(1)
$\angle(\text{PNE})$ <sup>[b]</sup>	98.83(8)	99.44(6)	88.0(2)	89.5(1) <sup>[c]</sup>
$\angle(\text{NPNE})$ <sup>[b]</sup>	$-5.4(1)$	0.0	4.28(4)	27.8(1)
$q(\text{P})$	+1.32	+0.83	1.29	$-1.49$
$q(\text{N})$	$-1.18$	$-1.03$	$-1.55$	+1.16
$\Sigma q(\text{NPNE})$ <sup>[b]</sup>	+0.28	$-0.41$	$-1.22$	$-0.67$

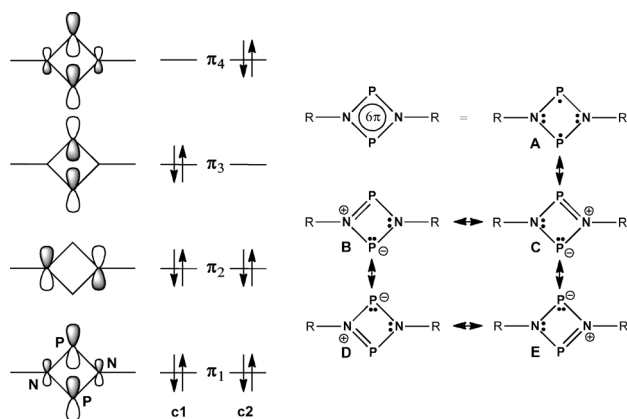
[a] Aus Lit. [20]. [b] E = P für **1Ter**, **3Ter**, **6Hyp**; E = Li für **5Hyp**.

[c] Durchschnittswerte.

nur sehr geringe Unterschiede. Sogar der  $\text{P}\cdots\text{P}$ -Abstand ist fast identisch (**1Ter**: 2.612(1), **3Ter**: 2.6186(8) Å; vgl.  $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{P-P}) = 2.22$  Å), was darauf hindeutet, dass keine wesentlichen transannularen Wechselwirkungen auftreten. In Flucks  $[\text{P}(\mu\text{-PMes}^*)_2]_2$ , das ein isovalenzelektronisches Phosphoranalogon des **3Ter** (beide N-Atome substituiert durch P-Atome) darstellt, werden starke transannulare Wechselwirkungen mit einem P-P-Abstand von 2.166(2) Å beobachtet, weshalb diese Spezies als Bicyclotetraphosphan aufgefasst werden muss.<sup>[29]</sup> Dieser Unterschied lässt sich an den dreifach koordinierten P-Atomen festmachen, da diese eine pyramidale Umgebung mit einem freien Elektronenpaar (mit signifikantem s-Orbitalcharakter) bevorzugen, während die N-Atome eine trigonal planare Umgebung begünstigen, wenn eine Delokalisierung des freien Elektronenpaares (dann in einem p-Orbital) möglich ist.<sup>[24]</sup> Daher stabilisiert die Delokalisierung der 6  $\pi$ -Elektronen (N:  $2e^-$ , P:  $1e^-$ ) das Diradikaloid und verhindert die transannulare „Through-Space“-Wechselwirkung, die zur Bildung eines Bicyclus führen würde.

Die Berechnung der elektronischen Struktur sowie MO- und NAO-Analysen (NAO = natural atomic orbital)<sup>[24b,c,30]</sup> stützen die Annahme, dass **3Ter** als Diradikaloid mit sechs delokalisierten  $\pi$ -Elektronen aufgefasst werden kann (Abbildung 3).<sup>[24c]</sup> NAO/MO-Analysen weisen auf ein elektro-





**Abbildung 3.** Links: Darstellung der  $\pi$ -Orbitale in **3** (c1, c2 = Hauptbeiträge zur CI-Wellenfunktion). Rechts: Lewis-Strichformeln von **3**.

nenreiches 6  $\pi$ -Elektronensystem mit einer  $p_{\pi}$ -Orbitalbesetzung von 1.65  $e$  für die N- ( $2p_{\pi}$ ) und 1.26  $e$  für die P-Atome ( $3p_{\pi}$ ) hin.<sup>[24b,c]</sup> Die Gesamtladung des  $P_2N_2$ -Rings beträgt  $-0.41 e$  (Tabelle 1). Die vollständige Optimierung auf UB3LYP/6-31G(d,p)-Niveau ergibt einen Singulett-Grundzustand mit einem planaren  $N_2P_2$ -Ring ohne P...P-Bindung. Der Singulettzustand von **3Ter** ist 22.6 kcal mol<sup>-1</sup> günstiger als der Triplettzustand (UB3LYP/6-311 + G(d,p)//6-31G(d,p)).<sup>[24b,c]</sup> UHF- und CASSCF(2,2)/6-31G(d)-Rechnungen weisen auf einen offenschaligen Charakter hin. Die beiden wesentlichen Beiträge zur CI-Wellenfunktion für den <sup>1</sup>A-Zustand sind  $\Phi(^1A) = 0.93 |\pi_1^2 \pi_2^2 \pi_3^2 \pi_4^2| - 0.35 |\pi_1^2 \pi_2^2 \pi_3^2 \pi_4^2|$  (Abbildung 3 links; HOMO =  $\pi_3$ , LUMO =  $\pi_4$ ).<sup>[24c]</sup> Dies entspricht einer Besetzung des nichtbindenden  $\pi_3$ -Orbitals mit 1.7 Elektronen. Daher kann für **3** ein deutlicher Diradikalcharakter angenommen werden, was im Einklang mit Rechnungen zu Nieckes Diradikaloid  $[ClC(\mu-PMes^*)]_2$  ist.<sup>[13]</sup> Im VB-Bild lässt sich **3** am besten durch die Resonanz zwischen der diradikalischen Struktur **A** und den dipolaren Strukturen (**B–E**) beschreiben (Abbildung 3, rechts). Die berechneten Phosphor- und Stickstoff-NAO-Ladungen betragen  $q_P = +0.83$  bzw.  $q_N = -1.03 e$ , was eigentlich den Schluss zulässt, dass die VB-Darstellungen **B–E** eher unwahrscheinlich sind. Diese Annahme ignoriert jedoch 1) die P-N- $\sigma$ -Bindungspolarisation der  $\sigma$ -Elektronen der Valenzschale: Die Gesamt-s-p-d-Population dieser Elektronen beträgt 2.91  $e$  (P) bzw. 4.38  $e$  (N), und 2) die Werte der  $p_{\pi}$ -AO-Population der Valenzschale mit 1.26 für die P- ( $3p_{\pi}$ ) und 1.65 für die N-Atome ( $2p_{\pi}$ ). Dies bedeutet, dass die P-N- $\sigma$ -Bindungspolarisation hauptsächlich für die Größe der Nettopartialladungen verantwortlich ist und nicht die  $\pi$ -Elektronenverteilung.

In den letzten Jahren wurden nur wenige planare viergliedrige Ringe mit aromatischer  $6\pi$ -Elektronenstruktur isoliert.<sup>[12]</sup> Neben dem gut untersuchten  $S_2N_2$  mit einem Diradikalcharakter von 6%<sup>[12c,31]</sup> und seinen isoelektronischen Analoga  $P_4^{2-}$ – $S_4^{2+}$ <sup>[32]</sup> wurde nur über ein Anion des Typs  $[P(\mu-CR)]_2^{2-}$  berichtet.<sup>[25]</sup> Das Diradikaloid **3** eröffnet somit eine neue Klasse mit einem  $N_2P_2$ -Gerüst, das ausgehend von  $[RC(\mu-P)]_2^{2-}$  durch isoelektronische Substitution von „C“ durch N abgeleitet werden kann. Erst kürzlich berichteten Roesky und Frenking et al. über ein fast planares

stabiles Silaisonitrid dimer des Typs  $[Si(\mu-Nter)]_2$ , das aber 4  $\pi$ -Elektronen enthält und somit antiaromatisch ist.<sup>[27]</sup> Es kann angenommen werden, dass in einem Zweielektronenreduktionsprozess ein weiteres Diradikaloid des Typs  $[Si(\mu-Nter)]_2^{2-}$  erhalten werden kann, das isoelektronisch zu **3Ter** wäre.

Wir haben hier ein hochtemperaturstabilen Diradikaloid  $[P(\mu-Nter)]_2$  vorgestellt. Die Diradikaloid **3R** bilden sich, wenn milde Reduktionsmittel eingesetzt werden, und ihre sperrigen Reste  $R = \text{Hyp}$  und  $\text{Ter}$  schützen sie vor einer Dimerisierung. Des Weiteren wurde gezeigt, dass die Diradikaloid **3R** als Intermediate der Reaktionen von 1,3-Dichlorcyclo-diphosphadiazanen mit stärkeren Reduktionsmitteln, z. B. Alkalimetallen, auftreten, die zur Bildung von Diazaphosphaaalkyl-Metallkomplexen führen. Während der sperrige Ter-Substituent keine Addition von Alkinen zulässt, bildet **3Hyp** die alkinüberbrückte Spezies **6Hyp** bei Zugabe des Alkins. Daher kann in situ hergestelltes, hochreaktives **3Hyp** als Abfangreagens für weitere Synthesen eingesetzt werden.

Eingegangen am 1. Juni 2011

Online veröffentlicht am 19. August 2011

**Stichwörter:** Diradikaloid · Hauptgruppenelemente · Heterocyclus · Mehrfachbindungen · Struktur

- [1] A. Michaelis, G. Schroeter, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1894**, 27, 490–497.
- [2] M. S. Balakrishna, D. J. Eisler, T. Chivers, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 650–664, zit. Lit.
- [3] L. Stahl, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 210, 203–250.
- [4] a) E. L. Doyle, L. Riera, D. S. Wright, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3279–3289; b) M. A. Beswick, D. S. Wright, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 176, 373–406.
- [5] a) A. Schmidpeter, K. Karaghiosoff, *Heterophospholes in Multiple Bonding and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1990**, 258–286; b) J. D. Woolin, *Non-Metal Rings, Cages and Clusters*, Wiley-VCH, Chichester, **1988**; c) T. Chivers, *A Guide to Chalcogen–Nitrogen Chemistry*, World Scientific, London, **2005**.
- [6] a) U. Rosenthal, V. V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, *Organometallics* **2003**, 22, 884–900; b) U. Rosenthal, V. V. Burlakov in *Titanium and Zirconium in Organic Synthesis* (Hrsg.: I. Marek), Wiley-VCH, Weinheim, **2002**, 355–390.
- [7] a) B. Twamley, S. T. Haubrich, P. P. Power, *Adv. Organomet. Chem.* **1999**, 44, 1–65; b) J. A. C. Clyburne, N. McMullen, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 210, 73–99; c) R. J. Wright, J. Steiner, S. Beaini, P. P. Power, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, 359, 1939–1946; d) E. Rivard, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 10047–10064.
- [8] a) H. Gilman, R. L. Harrell, *J. Organomet. Chem.* **1966**, 5, 199–200; M. Westerhausen, W. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, 619, 1053–1063.
- [9] a) S. Herler, A. Villinger, P. Mayer, A. Schulz, J. J. Weigand, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 7968–7971; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 7790–7793; b) P. Mayer, A. Schulz, A. Villinger, *Chem. Commun.* **2006**, 1236–1238; c) P. Mayer, A. Schulz, A. Villinger, *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692, 2839–2842; d) D. Michalik, A. Schulz, A. Villinger, N. Weding, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 6565–6568; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 6465–6468; e) A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 614–617; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 603–606; f) H. Brand, A. Schulz, A. Villinger,

- Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633, 22–35; g) A. Schulz, A. Villinger, *Struct. Chem.* **2009**, 20, 59–62.
- [10] L. Salem, C. Rowland, *Angew. Chem.* **1972**, 84, 86–106; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1972**, 11, 92–111.
- [11] M. J. S. Dewar, E. F. Healy, *Chem. Phys. Lett.* **1987**, 141, 521–524.
- [12] a) H. Grützmacher, F. Breher, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 4178–4184; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 4006–4011; b) P. P. Power, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 789–809; c) F. Breher, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251, 1007–1043, zit. Lit.
- [13] a) E. Niecke, A. Fuchs, F. Baumeister, M. Nieger, W. W. Schoeller, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 640–642; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, 34, 555–557; b) 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.
- [14] a) E. Niecke, A. Fuchs, M. Nieger, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 3213–3216; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 3028–3031; b) 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; c) W. W. Schoeller, C. Begemann, E. Niecke, D. Gudat, *J. Phys. Chem. A* **2001**, 105, 10731–10738.
- [15] D. Scheschkewitz, H. Amii, H. Gornitzka, W. W. Schoeller, D. Bourissou, G. Bertrand, *Science* **2002**, 295, 1880–1881.
- [16] H. Cox, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, L. J.-M. Pierssens, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 4600–4604; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 4500–4504.
- [17] C. Cui, M. Brynda, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 6510–6511.
- [18] P. Henke, T. Pankewitz, W. Klopfer, F. Breher, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 8285–8290; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 8141–8145.
- [19] R. Kuzora, A. Schulz, A. Villinger, R. Wustrack, *Dalton Trans.* **2009**, 9304–9311.
- [20] F. Reis, A. Schulz, A. Villinger, N. Weding, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 9962–9972.
- [21] P. B. Hitchcock, H. A. Jasim, M. F. Lappert, H. D. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1634–1636.
- [22] E. Niecke, R. Detsch, B. Nieger, W. Schoeller, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 1119–1124.
- [23] D. DuBois, E. N. Duesler, R. T. Paine, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 488–491.
- [24] a) Die Synthesedetails und vollständige Charakterisierung einschließlich der kristallographischen Daten aller betrachteten Spezies finden sich in den Hintergrundinformationen; b) NICS(0)-Werte, NAO-Besetzungen und Ladungen wurden auf dem UB3LYP/6–311 + G(d,p)-Niveau unter Verwendung der experimentellen Strukturdaten und/oder der optimierten B3LYP/6–31G(d)-Struktur berechnet. Die vollständigen Optimierungen und Frequenzanalysen der Singulett- und Triplettzustände wurden auf dem UB3LYP/6–31G(d)-Niveau berechnet; c) eine ähnliche Situation findet man für 3Hyp, siehe die Hintergrundinformationen.
- [25] M. Sebastian, M. Nieger, D. Szieberth, L. Nyulászi, E. Niecke, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 647–651; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 637–641.
- [26] P. von R. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. Jiao, N. J. R. van Eikema Hommes, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 6317–6318.
- [27] R. S. Ghadwal, H. W. Roesky, K. Pröpper, B. Dittrich, S. Klein, G. Frenking, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 5486–5490; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 5374–5378.
- [28] a) Summe der Kovalenzradien:  $r(\text{P}) = 1.1$  und  $r(\text{N}) = 0.7$ ; Holleman-Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Aufl., de Gruyter, Berlin, **2007**, Anhang IV.
- [29] R. Riedel, H.-D. Hausen, E. Fluck, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 1050; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 1056.
- [30] a) E. D. Glendening, A. E. Reed, J. E. Carpenter, F. Weinhold *NBO Version 3.1*; b) J. E. Carpenter, F. Weinhold, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1988**, 169, 41–62; c) F. Weinhold, J. E. Carpenter, *The Structure of Small Molecules and Ions*, Plenum Press, **1988**, 227; d) F. Weinhold, C. Landis, *Valency and Bonding. A Natural Bond Orbital Donor–Acceptor Perspective*, Cambridge University Press, **2005**.
- [31] a) R. D. Harcourt, T. M. Klapötke, A. Schulz, P. Wolyneć, *J. Phys. Chem.* **1998**, 102, 1850–1853; b) H. M. Tuononen, R. Suontamo, J. Valkonen, R. S. Laitinen, T. J. Chivers, *Phys. Chem. A* **2005**, 109, 6309–6317.
- [32] F. Kraus, J. C. Aschenbrenner, N. Korber, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 4162–4165; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 4030–4033.
- [33] T. M. Klapötke, J. Li, R. D. Harcourt, *J. Phys. Chem. A* **2004**, 108, 6527–6531.