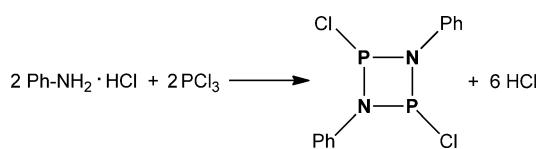


[P(μ -NTer)]₂: ein hochtemperaturstables Diradikaloid**

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

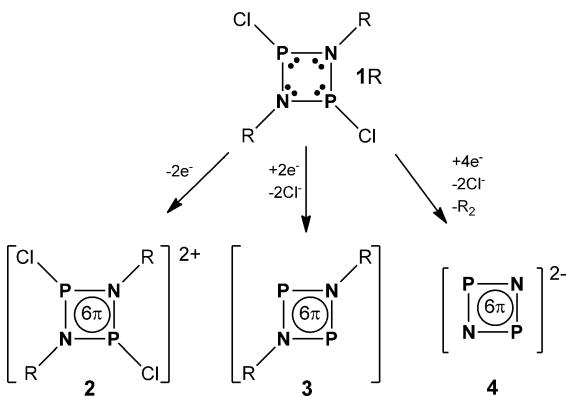
In memoriam Kurt Dehnicke

Bereits 1894 isolierten Michaelis und Schroeter den ersten Phosphor(III)-Stickstoffheterocyclus aus der Reaktion von Anilin-hydrochlorid mit einem Überschuss an PCl_3 (Schema 1).^[1] Interessanterweise nahmen die Autoren an, dass sie die monomeren Spezies, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{P}-\text{Cl}$, 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-Diphospho(III)-2,4-diazane genannt (X = Halogen, R = organischer Rest; alter Name: 1,3-Diaza-2,4-diphosphetidine).^[2] Sie spielen eine bedeutende Rolle in der präparativen Phosphor-Stickstoff-Chemie, da sie gute Ausgangsstoffe für die Synthese von polycyclischen anorganischen und metall-organischen Verbindungen darstellen.^[3,4]



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

Cyclo-1,3-Diphospho(III)-2,4-diazane (**1**) existieren als *cis*- oder *trans*-Isomere mit trigonal-pyramidal umgebenen P- und trigonal-planar umgebenen N-Atomen.^[3] Sowohl die N- als auch die P-Atome haben ein lokalisiertes freies Elektronenpaar, womit sich formal acht Elektronen für diese elektronenreichen Heterocyclen ergeben (Schema 2). Unseres Wissens sind viergliedrige P_2N_2 -Ringe mit 6 π -Elektronen unbekannt. Wie in Schema 2 dargestellt, gibt es drei Kandidaten (**2**, **3** und **4**), die eine elektronische Struktur ähnlich der aromatischen Kohlenwasserstoffe mit $[4n+2]$ π -Elektronen



Schema 2. Viergliedrige Heterocyclen mit alternierenden N- und P^{III}-Atomen, die über 6 π -Elektronen verfügen, ausgehend von *cyclo*-1,3-Diphospho(III)-2,4-diazanen.

besitzen.^[5] Synthetisch am einfachsten zugängig erschien das neutrale *cyclo*-1,3-Diphospho-2,4-diazan-Diradikaloid $[\text{P}(\mu\text{-NR})]_2$ (**3**; R = sperriger Rest), das formal in einem Zweielektronenreduktionsprozess bei gleichzeitiger Chloridabspaltung erzeugt werden sollte. Eingesetzt wurden verschiedene Reduktionsmittel, z. B. Li, $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa})]$ ^[6] (btmsa = Bis(trimethylsilyl)acetylen, $\text{Me}_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiMe}_3$) mit dem reaktiven $\text{Cp}_2\text{Ti}^{\text{II}}$ -Fragment versteckt in dem η^2 -verknüpften 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 Ter = 2,6-Mes₂C₆H₃, Mes = 2,4,6-Me₃C₆H₂)^[7] als auch der Hypersilyl-Rest (kurz Hyp = Si(Me₃Si)₃)^[8] zur kinetischen Stabilisierung eingesetzt.

Unserem Interesse an Heterocyclen mit Elementen der 15. Gruppe^[9] folgend, beschreiben wie hier die Synthese und vollständige Charakterisierung eines formal aromatischen P_2N_2 -Heterocyclus des Typs $[\text{P}(\mu\text{-NR})]_2$ (R = Hyp, Ter) mit einer ungewöhnlichen diradikaloiden Bindungssituation.

Diradikale sind Moleküle mit zwei ungepaarten Elektronen (in zwei (fast) entarteten nichtbindenden Molekülorbitalen), die nahezu unabhängig voneinander agieren.^[10] Spezies, in denen zwei Radikalzentren miteinander wechselwirken, werden oft als Diradikaloide bezeichnet.^[11,12] 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 σ -Bindungsbildungsprozesses aufgefasst werden können.^[12] Niecke et al. haben Pionierarbeit auf diesem Gebiet geleistet: Sie untersuchten $[\text{ClC}(\mu\text{-PMes}^*)]_2$ ^[13] und verschiedener Derivate, die als isolobale Analoga des intensiv untersuchten S_2N_2 angesehen werden.^[14] 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/>

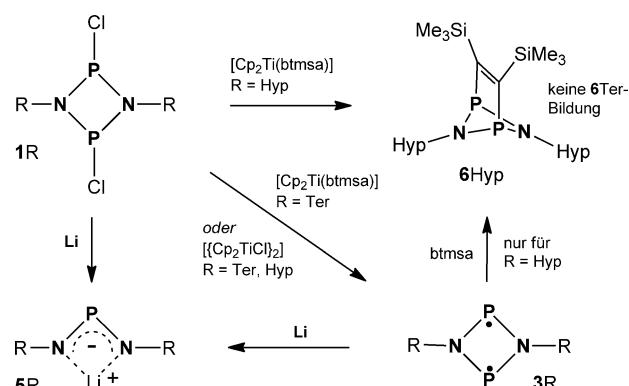
Dr. T. Beweries, Prof. Dr. U. Rosenthal, Prof. Dr. A. Schulz
Leibniz-Institut für Katalyse e.V. an der Universität Rostock
Albert-Einstein-Straße 29a, 18059 Rostock (Deutschland)

[**] Wir danken der Deutsche Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung sowie Dr. Haijun Jiao (LIKAT) und Prof. Dr. Frank Breher (KIT) für hilfreiche Diskussionen. Ter = 2,6-Mes₂C₆H₃ (mit Mes = 2,4,6-Me₃C₆H₂).

 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.^[15] über $[\text{tBuB}(\mu\text{-PiPr}_2)]_2$. Der Austausch der Stickstoffatome in S_2N_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; $[\text{ClSn}(\mu\text{-NSiMe}_3)_2]$ ^[16] und $[\text{RGe}(\mu\text{-NSiMe}_3)_2]$ ($\text{R} = 2,6\text{-Dipp}_2\text{C}_6\text{H}_3$, Dipp = 2,6-*i*Pr₂C₆H₃)).^[17] Kürzlich erweiterten Schnöckel und Mitarbeiter mit $[\text{RAL}(\mu\text{-PrBu}_2)_2]$ ($\text{R} = \text{PrBu}_2$) das Gebiet und beschrieben an diesem Intermediat den σ -Bindungsbildungsprozess.^[18]

Die Verwendung von Lithium (oder Magnesium) als Reduktionsmittel für **1R** ($\text{R} = \text{Hyp}$,^[19] Ter) führt zu der unerwarteten Bildung des Diazaphosphaallyls **5R** (Schema 3, Abbildung 1) in über 90% Ausbeute. Solche 1,3-Diaza-phosphaallyl-Lithiumkomplexe wurden bereits von Lap-pert^[21] und Niecke et al.^[22] in den Reaktionen von $\text{R}(\text{H})\text{N}-\text{P}=\text{N}-\text{Aryl}$ ($\text{R} = \text{CPh}_3$, 1-Ad, *t*Bu; Aryl = *t*Bu₃C₆H₃)) 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 achtgliedrigen Käfigverbindung $\text{P}_4(\text{tBuN})_4$, die ein Strukturanalogen zum S_4N_4 darstellt.^[23] In



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

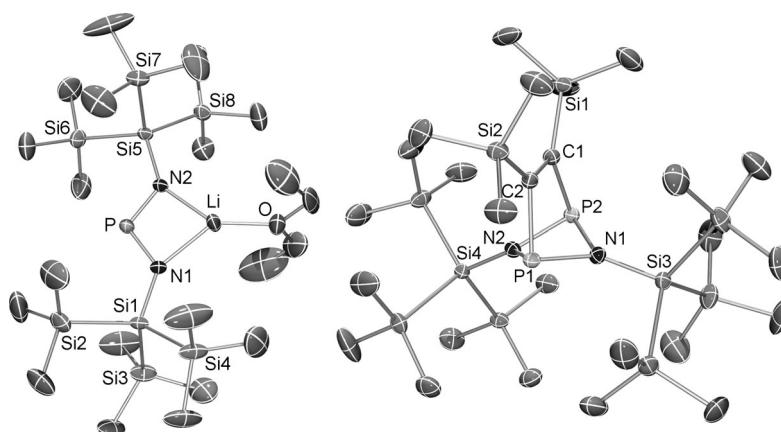


Abbildung 1. ORTEP-Darstellung der Strukturen von **5Hyp** (links) und **6Hyp** (rechts) im Kristall. Die thermischen Ellipsoide entsprechen 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 173 K. Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: **5Hyp**: Li1-N2 2.01(7), Li1-N1 2.05(6), Li1-P1 2.53(6), N1-P1 1.585(2), N2-P1 1.586(2), P1-N1 Li1 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).

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

Unsere neue Synthesemethode für 1,3-Diaza-phosphaallyl-Lithiumkomplexe ist schnell für **1Ter** (< 60 min), während es für **1Hyp** 48 h bis zum vollständigen Umsatz (2 mmol) dauert.^[24a] ³¹P-NMR-Experimente wurden durchgeführt, um Intermediate zu studieren. So wurde für die Reduktion von **1Hyp** (Singulett bei $\delta(\text{³¹P}) = 257$ ppm)^[19] die intermediäre Bildung des Diradikaloids **3Hyp** (Quintett bei $\delta = 334$ ppm mit $^2J(\text{³¹P-¹⁴N}) = 42$ Hz) beobachtet. Für die analoge, aber viel schnellere Reaktion mit **1Ter** wurde kein Intermediat beobachtet, sondern nur das 1,3-Diaza-phosphaallyl **5Ter** (**5Ter**: $\delta(\text{³¹P}) = 357.6$ ppm; vgl. **5Hyp**: $\delta(\text{³¹P}) = 401.5$ und 350–380 ppm $\text{Li}[\text{R-N-P=N-Aryl}]$ ($\text{R} = \text{CPh}_3$, 1-Ad, *t*Bu; Aryl = *t*Bu₃C₆H₃)).^[22] Es war allerdings nicht möglich, **3Hyp** aus dem Reaktionsgemisch zu isolieren. Dies führte aber zu der Idee, milder Reduktionsmittel wie $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa})]$ oder $[[\text{Cp}_2\text{TiCl}]_2]$ zu verwenden. Die Reaktion von $[\text{ClP}(\mu\text{-NR})_2]$ mit $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa})]$ ergibt in Abhängigkeit des sperrigen Rests entweder das btmsa-überbrückte Additionsprodukt **6Hyp** (für $\text{R} = \text{Hyp}$) oder den ungewöhnlichen viergliedrigen diradikaloiden Heterocyclus **3Ter** (für $\text{R} = \text{Ter}$; Schema 3). Im letzteren Fall verhindert der größere Ter-Rest die Addition des Acetylen (btmsa) an das Diradikaloid **3Ter** ebenso wie die Dimerisierung, die für $\text{R} = \text{tBu}$ beobachtet wurde.^[23] 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. Ein-kristallstrukturanalysen 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,^[12c] der zunimmt, wenn sich die Elektronendichte des Ringsystems erhöht, wie es in **3Hyp** im Vergleich zum **3Ter** beobachtet wird (Ladung des P_2N_2 -Rings: $\Sigma q(\text{N}_2\text{P}_2) = -1.22$ bzw. -0.41 e).^[24b,c]

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).^[24a] Wir möchten hier den Fokus auf das Diradikaloid **3Ter** legen, das den ersten neutralen viergliedrigen Pniktogen-Heterocyclus mit 6 π -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 H_2O 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}P -NMR-Spektroskopie ist geeignet, um den Reduktionsprozess ausgehend von **1Ter** ($\delta(^{31}\text{P}) = 227.4$ (*cis*-Isomer), 264.1 ppm (*trans*-Isomer))^[20] und die Bildung von **3Ter** ($\delta(^{31}\text{P}) = 289.8$) zu verfolgen. Die charakteristische Entschirmung der P-Atome des zentralen P_2N_2 -Rings deutet auf ein PN- π -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,^[9d] $\text{Mes}^*-\text{N}_4\text{P}$: $\delta(^{31}\text{P}) = 226.7$ ppm,^[9b] $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}_3\text{P}_2$: $\delta(^{31}\text{P}) = 292.1/317.2$ ppm).^[9a] Verglichen mit Nieckes $[\text{Li}(\text{dme})]_2\text{-Me}_3\text{SiC}(\mu\text{-Si})_2]^{2-}$ ($\delta(^{31}\text{P}) = 200.3$ ppm) sind die P-Atome deutlich stärker entschirmt.^[25] Das Vorliegen von Aromatizität wird durch die berechneten NICS(0)-Werte^[24b, 26] von -6 ppm gestützt (vgl. -7 ppm für $[\text{Li}(\text{dme})]_2\text{-Me}_3\text{SiC}(\mu\text{-P})_2]^{2-}$ ^[25] und +5 ppm im antiaromatischen 4 π -Elektronensystem $[\text{TerN}(\mu\text{-Si})_2]$).^[27]

Das Diradikaloid **3Ter** kristallisiert ohne Solvensmoleküle in Form orangefarbener Kristalle aus Toluol (oder Et₂O) in der monoklinen Raumgruppe *C*2/c mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle.

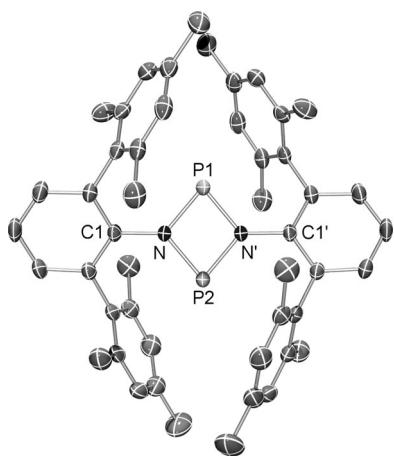


Abbildung 2. ORTEP-Darstellung der Struktur von 3Ter im Kristall. Die thermischen Ellipsoide entsprechen 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 233 K. Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: N1-C1 1.423(2), N1-P2 1.715(1), N1-P1 1.718(1), P1 \cdots P2 2.6186(8); C1-N1-P2 130.8(1), C1-N1-P1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

ten pro Zelle. Die Phenylringe an den Stickstoffatomen sind mit einem Torsionswinkel von 27.63° gegeneinander verdreht, wodurch sich eine Tasche – aufgebaut aus den vier Arylen (in 2- und 6-Position) – bildet, in der der N_2P_2 -Ring sterisch sehr gut geschützt ist (Abbildung 2). Daher bildet **3Ter** im Unterschied zu $\text{P}_4(t\text{BuN})_4$ ein Monomer mit einem planaren, C_s -symmetrischen viergliedrigen P_2N_2 -Ring ($\chi(\text{P1NP2}) = 99.44(6)^\circ$, $\chi(\text{N1P1N1}') = 80.48(8)^\circ$ und $\chi(\text{N1P2N1}') = 80.64(8)^\circ$). Im Vergleich hierzu findet man eine Schmetterlingskonformation für **1Ter** ($\chi(\text{NPNP}) = -5.3(1)^\circ$) und **6Hyp** ($\chi(\text{NPNP}) = -27.3(1)^\circ$). 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).^[28] Noch kürzere Bindungen wurden in dem fünfgliedrigen Tetrazaphosphol $\text{Mes}^*\text{-N}_4\text{P}$ (1.631(4) und 1.664(3) Å) beobachtet.^[9b] Der Vergleich der Strukturdaten des **1Ter** (*cis*-Isomer) mit denen vom **3Ter** (Tabelle 1) zeigt

Tabelle 1: Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] sowie NAO-Partialladungen [e] für **1Ter**, **3Ter**, **5Hyp** und **6Hyp**.

	1Ter ^[a]	3Ter ^[b]	5Hyp ^[c]	6Hyp
$d(\text{N-P})$	1.720(2) ^[c]	1.716(1) ^[c]	1.585(2) ^[c]	1.734(3) ^[c]
$d(\text{P}^{\cdot\cdot\cdot}\text{E})^{[b]}$	2.612(1)	2.6186(8)	2.53(6)	2.442(1)
$\chi(\text{NPN})$	80.93(8) ^[c]	80.56(8) ^[c]	106.9(1) ^[c]	83.5(1)
$\chi(\text{PNE})^{[b]}$	98.83(8)	99.44(6)	88.0(2)	89.5(1) ^[c]
$\chi(\text{NPNE})^{[b]}$	-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
$\Sigma q(\text{NPNE})^{[b]}$	+ 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 P-P-Abstand ist fast identisch (**1Ter**: 2.612(1), **3Ter**: 2.6186(8) Å; vgl. $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{P}-\text{P}) = 2.22$ Å), was darauf hindeutet, dass keine wesentlichen transannularen Wechselwirkungen auftreten. In Flucks $[\text{P}(\mu\text{-PMes}^*)_2]$, 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 Bicyclotetraphosphoran aufgefasst werden muss.^[29] 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.^[24] Daher stabilisiert die Delokalisierung der 6 π -Elektronen (N: 2 e^- , P: 1 e^-) 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)^[24b,c,30] stützen die Annahme, dass 3Ter als Diradikaloid mit sechs delokalisierten π -Elektronen aufgefasst werden kann (Abbildung 3).^[24c] NAO/MO-Analysen weisen auf ein elektro-

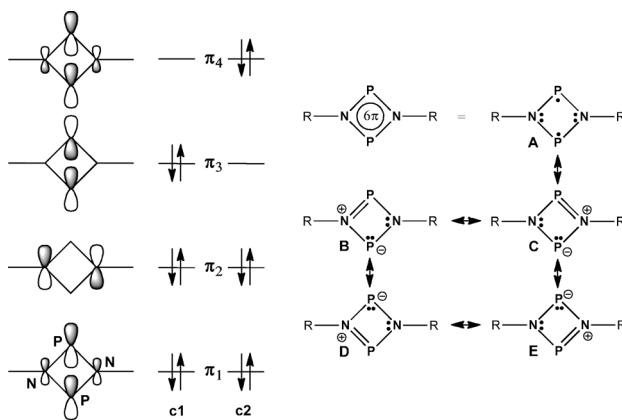


Abbildung 3. Links: Darstellung der π -Orbitale in **3** (c_1 , c_2 = Hauptbeiträge zur CI-Wellenfunktion). Rechts: Lewis-Strichformeln von **3**.

nenreiches 6π -Elektronensystem mit einer p_{π} -Orbitalbesetzung von 1.65 e für die N- ($2p_{\pi}$) und 1.26 e für die P-Atome ($3p_{\pi}$) hin.^[24b,c] 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 $22.6\text{ kcal mol}^{-1}$ günstiger als der Triplettzustand (UB3LYP/6-311+G(d,p)//6-31G(d,p)).^[24b,c] UHF- und CASSCF(2,2)/6-31G(d)-Rechnungen weisen auf einen offenschaligen Charakter hin. Die beiden wesentlichen Beiträge zur CI-Wellenfunktion für den ^1A -Zustand sind $\Phi(^1\text{A}) = 0.93|\pi_1^2\pi_2^2\pi_3^2\rangle - 0.35|\pi_1^2\pi_2^2\pi_4^2\rangle$ (Abbildung 3 links; HOMO = π_3 , LUMO = π_4).^[24c] Dies entspricht einer Besetzung des nichtbindenden π_3 -Orbitals mit 1.7 Elektronen. Daher kann für **3** ein deutlicher Diradikalcharakter angenommen werden, was im Einklang mit Rechnungen zu Nieckes Diradikaloid $[\text{ClC}(\mu\text{-PMes}^*)_2]$ ist.^[13] 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 $q_{\text{P}} = +0.83$ bzw. $q_{\text{N}} = -1.03\text{ e}$, was eigentlich den Schluss zulässt, dass die VB-Darstellungen **B-E** eher unwahrscheinlich sind. Diese Annahme ignoriert jedoch 1) die P-N- σ -Bindungspolarisation der σ -Elektronen der Valenzschale: Die Gesamt- $s\text{-p-d}$ -Population dieser Elektronen beträgt 2.91 e (P) bzw. 4.38 e (N), und 2) die Werte der p_{π} -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- σ -Bindungspolarisation hauptsächlich für die Größe der Nettopartialladungen verantwortlich ist und nicht die π -Elektronenverteilung.

In den letzten Jahren wurden nur wenige planare viergliedrige Ringe mit aromatischer 6π -Elektronenstruktur isoliert.^[12] Neben dem gut untersuchten S_2N_2 mit einem Diradikalcharakter von 6%^[12c,31] und seinen isoelektronischen Analoga P_4^{2-} ^[32] und S_4^{2+} ^[33] wurde nur über ein Anion des Typs $[\text{P}(\mu\text{-CR})_2]^{2-}$ berichtet.^[25] Das Diradikaloid **3** eröffnet somit eine neue Klasse mit einem N_2P_2 -Gerüst, das ausgehend von $[\text{RC}(\mu\text{-P})_2]^{2-}$ durch isoelektronische Substitution von „C“ durch N abgeleitet werden kann. Erst kürzlich berichteten Roesky und Frenking et al. über ein fast planares

stabiles Silaisonitrildimer des Typs $[\text{Si}(\mu\text{-NTer})_2]$, das aber 4 π -Elektronen enthält und somit antiaromatisch ist.^[27] Es kann angenommen werden, dass in einem Zweielektronenreduktionsprozess ein weiteres Diradikaloid des Typs $[\text{Si}(\mu\text{-NTer})_2]^{2-}$ erhalten werden kann, das isoelektronisch zu **3Ter** wäre.

Wir haben hier ein hochtemperaturstabiles Diradikaloid $[\text{P}(\mu\text{-NTer})_2]$ vorgestellt. Die Diradikalide **3R** bilden sich, wenn milde Reduktionsmittel eingesetzt werden, und ihre sperrigen Reste $\text{R} = \text{Hyp}$ und Ter schützen sie vor einer Dimerisierung. Des Weiteren wurde gezeigt, dass die Diradikalide **3R** als Intermediate der Reaktionen von 1,3-Dichlor-cyclo-diphosphadiazanen mit stärkeren Reduktionsmitteln, z. B. Alkalimetallen, auftreten, die zur Bildung von Diaza-phosphaallyl-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: Diradikalide · Hauptgruppenelemente · Heterocyclen · 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. Scheschke, 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. Klopper, 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: $r(P) = 1.1$ und $r(N) = 0.7$; 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. Wolyniec, *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.