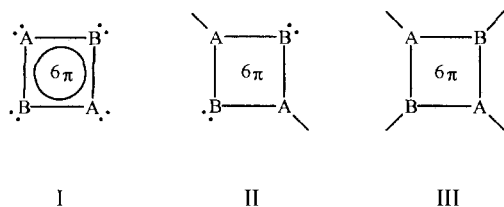


Ein P₂C₂-Vierring mit ungewöhnlicher Bindungssituation – Synthese, Struktur und Ringöffnung eines 1,3-Diphosphacyclobutan-2,4-diyls**

Edgar Niecke*, André Fuchs, Fred Baumeister, Martin Nieger und Wolfgang W. Schoeller

Professor Peter Paetzold zum 60. Geburtstag gewidmet

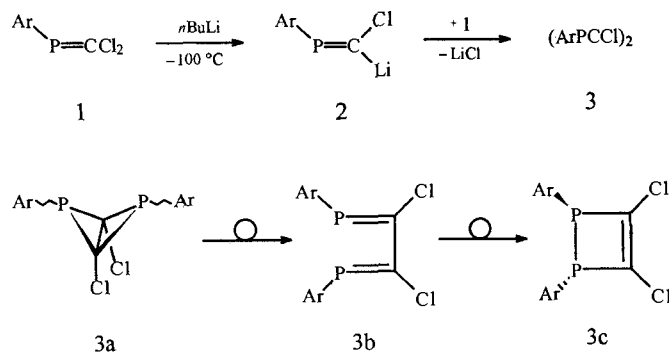
Die Delokalisierung von sechs π -Elektronen in einem viergliedrigen Heterocyclus vom Typ I ist durch das Dischwefeldinitrid (A = N, B = S) wohl dokumentiert^[1, 2]. Für isoelektronische Verbindungen vom Typ II und III (z. B. A = C; B = O, S II bzw. A = C; B = N, P III) werden ebenfalls Strukturen dis-



kutiert, die eine π -Delokalisierung möglich erscheinen lassen^[2 d, e, 3]. Die spektroskopische Identifizierung oder sogar die Isolierung derartiger Spezies ist aufgrund der energetisch bevorzugten Valenzisomerisierungen (Ringschluß zum Bicyclus oder Ringöffnung^[2 d, e, 3]) jedoch bis heute nicht gelungen^[4]. Wir berichten hier über Synthese und Struktur des ersten stabilen P₂C₂-Heterocyclus III (A = C, B = P), der als geöffnete Form (Orbitalisomer^[5 a]) des entsprechenden bicyclischen Systems angesehen werden kann^[5 b]. Im Rahmen von Untersuchungen an Carbenoiden mit P-C- π -Bindung^[6] interessierten wir uns für die Reaktion des Phosphanylidencarbenoids^[7] **2** mit Aryl(dichlormethylen)phosphan^[8] **1**, die möglicherweise einen Weg zu dem in der Reihe der Diphosphabicyclobutane^[9] noch einzig unbekannten 2,4-Isomer^[10] weisen könnte.

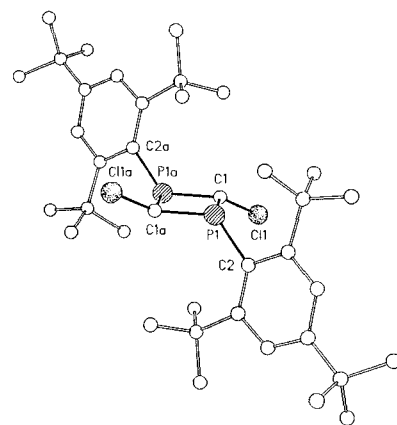
Die Umsetzung von **1** (Ar = 2,4,6-*t*Bu₃C₆H₂) mit *n*-Butyllithium im Molverhältnis 2:1 führte zu einem Produkt, **3**, der gewünschten Zusammensetzung (Elementaranalyse), das in guter Ausbeute (63%) in Form tiefroter Kristalle isoliert werden konnte (Schema 1). Die symmetrische Struktur der Verbindung wird durch die chemische Äquivalenz der beiden Phosphorkerne im ³¹P-NMR-Spektrum sowohl in Lösung als auch im Festkörper belegt (δ = 26.5; δ_{iso} = 26.1). Nicht vereinbar mit einem 2,4-Diphosphabicyclobutan **3a** ist jedoch die starke Entschirmung der ³¹P-Kerne sowie die chemische Verschiebung der Ringkohlenstoffatome im olefinischen Bereich (δ = 98.8, $J(\text{C}, \text{P})$ = 51.5 Hz) des ¹³C-NMR-Spektrums. Diese Befunde weisen eher auf das Vorliegen eines 1,2-Dihydro-1,2-diphosphats^[11] **3c** hin, das durch Valenzisomerisierung aus **3a** über ein 1,4-Diphosphabuta-1,3-dien **3b** hervorgegangen sein sollte^[12].

Um so mehr überraschte das Ergebnis einer Einkristallstrukturanalyse^[13], das die P₂C₂-Einheit von **3** im Kristall als einen



Schema 1. Ar = 2,4,6-*t*Bu₃C₆H₂.

planaren Vierring ausweist ($\angle \text{CPC}$ 87.8(1)°, $\angle \text{PCP}$ 92.2(1)°), in dem die Substituenten an den Kohlenstoff- und Phosphoratomen jeweils *trans*-Konfiguration einnehmen (Abb. 1). Die Pyramidalisierung ist an den Phosphoratomen (Σ 337.9°) signifikant



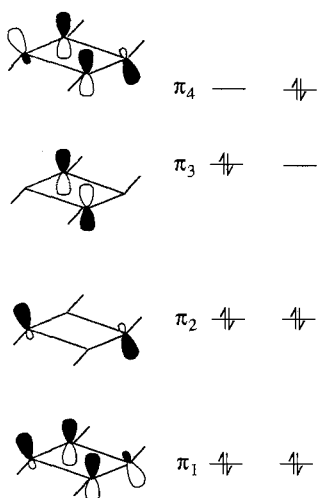


Abb. 2. Schematische Darstellung der π -Orbitale von **III**.

nen. Demnach kann **III** ein beträchtlicher diradikalischer Anteil^[25] zugeordnet werden (Abb. 2).

Für den energieärmsten Triplettzustand (3A_u), der nach einer Schwingungsanalyse^[24] einem Energieminimum entspricht, ergeben die geometrioptimierten MCSCF-Rechnungen eine Struktur mit C_{2h} -Symmetrie mit einer nur geringen Energiedifferenz von $5.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ zum 1A_g -Zustand (nach MRCI plus Davidson-Korrektur). Ein ähnliches Ergebnis folgt aus energieoptimierten MP2/6-31G(d,p)-Rechnungen, die eine Energieaufspaltung (nach MP4-Korrektur^[21]) zwischen dem 1A_g - und 3A_u -Zustand von $7.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ liefern. Abbildung 3 zeigt die Geometrien sowie die Mulliken-Populationen für diese

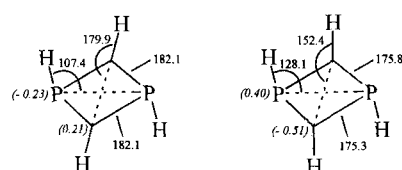
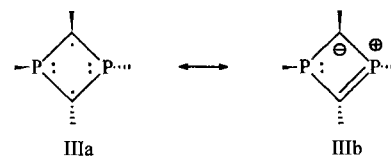


Abb. 3. Optimierte Geometrien und Mulliken-Populationen (links: 3A_u -Zustand; rechts: 1A_g -Zustand).

beiden Zustände. Im Gegensatz zur Struktur des Triplettzustands mit weitgehend unpolaren P-C-Bindungen, deren Abstände in etwa normalen P-C-Einfachbindungen entsprechen, zeigt die des Singulettzustands eine stärker polare Ladungsverteilung im Ring. Diese führt, wie zu erwarten, zu kürzeren P-C-Abständen, die gut mit den experimentellen Werten übereinstimmen. Die Pyramidalisierung an den Kohlenstoffatomen wird ebenfalls durch die Rechnungen gut wiedergegeben, während die Substituenten an den Phosphoratomen erwartungsgemäß stärker abgewinkelt sind als die der experimentell bestimmten Struktur^[26] (Abb. 3).

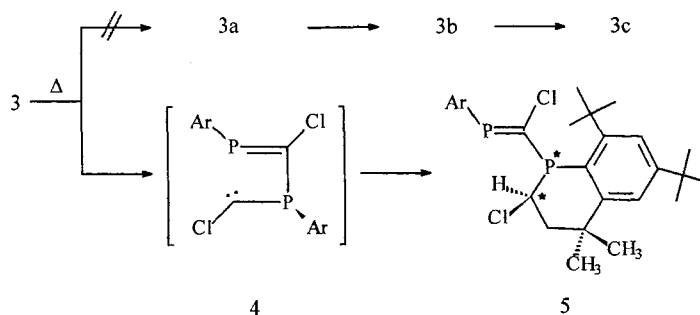
Die Stabilisierung des Singulettzustands (1A_g) kann somit durch eine konjugative Wechselwirkung der ungepaarten Elektronen an den Kohlenstoffatomen mit den nichtbindenden Elektronenpaaren der Phosphoratome erklärt werden. Eine Einebnung aller Substituenten, die zu einer perfekten cyclischen π -Konjugation wie im Dischwefeldinitrid führen würde, wird jedoch, vor allem aufgrund der hohen Inversionsbarriere am Phosphoratom ($42.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ im Phosphetan^[27]) nicht erreicht. Damit kann **III** einerseits als ein delokalisiertes π -System

angesehen und durch die diradikalische, **IIIa**, und dipolaren Grenzformeln, **IIIb** (vier Hybride), beschrieben werden. Andererseits kann der Heterocyclus **III** auch als ein Orbitalisomer^[5a] des energieärmeren 2,4-Diphosphabicyclobutans ($-36.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ bezüglich des *exo/endo*-Konformers von 2,4-Diphosphabicyclobutan^[28]) betrachtet werden^[29].



Im Fall der Verbindung **III** ist eine transannuläre C-C-Verknüpfung unter Bildung des Bicyclus nach den Woodward-Hoffmann-Regeln verboten. Tatsächlich isomerisiert der thermisch bemerkenswert stabile Heterocyclus **3** beim Erhitzen in Toluol nicht unter Ringschluß zum 2,4-Diphosphabicyclobutan **3a** oder zu einem thermodynamisch stabileren Folgeprodukt (**3b**, **3c**), sondern unter P-C-Bindungsbruch zum Diphosphapropen **5**. Ein plausibles Intermediat dieser Reaktion ist das aus einer Ringöffnung hervorgehende Phosphanocarbon^[31] **4**, das sich unter CH-Aktivierung einer *ortho*-ständigen *tert*-Butylgruppe zu **5** stabilisiert. Das carbenanalogue Reaktionsverhalten derartiger stabilisierter Carbene (λ^5 -Phosphaalkine) ist durch eine Reihe von Arbeiten belegt^[32].

Wir vermuten, daß der bei der kinetisch kontrollierten Reaktion der Edukte (**1**, **2**) induzierte intramolekulare Ringschluß **4** \rightarrow **3** möglicherweise der Schlüssel für die erfolgreiche Verifi-



zierung des P_2C_2 -Heterocyclus **3** ist. Weitere Untersuchungen zur Überprüfung dieser Hypothese sowie zur Chemie dieses neuartigen Verbindungstyps sind in Arbeit^[33].

Experimentelles

3: Zu einer Lösung von 3.0 g (8.4 mmol) $2,4,6\text{-}t\text{Bu}_3\text{H}_2\text{C}_6\text{P}=\text{CCl}_3$ in 100 mL THF wurden bei -100°C unter Rühren langsam 2.6 mL einer 1.6 M (4.2 mmol) Lösung von $n\text{BuLi}$ in Hexan getropft. Das entstandene gelbe Reaktionsgemisch wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt, wobei sich die Farbe nach Dunkelrot änderte. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen, der Rückstand mit ca. 50 mL Pentan versetzt und das entstandene LiCl zusammen mit dem größten Teil des Produkts durch Filtration abgetrennt. Der Filtrückstand wurde bis zur Entfärbung mit Pentan extrahiert. Durch Abziehen von Pentan im Vakuum erhielt man 1.73 g (63%) **3** in Form eines dunkelroten, feinkristallinen Feststoffs. Schmp. $155\text{--}157^\circ\text{C}$ (Zers.). – ^{31}P -NMR (CH_2Cl_2 , 303 K): $\delta = 26.5$. – ^{31}P -CP/MAS-NMR: $\delta_{\text{iso}} = 26.1$. – ^{13}C -NMR (CD_2Cl_2 , 253 K): $\delta = 30.2$ (s, *o*- CC_3); 32.0 (s, *p*- CC_3); 33.7 (pseudo-t, $J(\text{C,P} + \text{C,P}') = 9 \text{ Hz}$, *o*- CC_3); 34.9 (s, *o*- CC_3); 38.0 (pseudo-t, $J(\text{C,P} + \text{C,P}') = 4 \text{ Hz}$, *o*- CC_3); 38.6 (s, *p*- CC_3); 98.8 (t, 51.5 Hz , CP_2); 122.5 (pseudo-t, $J(\text{C,P} + \text{C,P}') = 13.8 \text{ Hz}$, $\text{C}_3\text{-Aryl}$); 122.8 (s, $\text{C}_5\text{-Aryl}$); 124.1 (pseudo-t, $J(\text{C,P} + \text{C,P}') = 34.4 \text{ Hz}$, $\text{C}_1\text{-Aryl}$); 153.8 (s, $\text{C}_6\text{-Aryl}$); 157.4 (s, $\text{C}_4\text{-Aryl}$); 159.1 (pseudo-t, $J(\text{C,P} + \text{C,P}') = 35.0 \text{ Hz}$, $\text{C}_2\text{-Aryl}$). – ^1H -NMR (CD_2Cl_2 , 253 K):

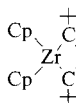
$\delta = 1.26$ (s, 9 H, *o*-*t*Bu-phenyl); 1.38, 1.77 (jeweils s, 9 H, *p*- und *o*-*t*Bu); 7.48, 7.51 (jeweils s, br, *m*-H-phenyl). Rotation um die P-C(Aryl)-Bindung führt bei 303 K zur Äquivalenz der Signale für die *o*-*t*Bu- und *m*-Phenylprotonen. – UV/Vis: $\lambda_{\max}(\epsilon) = 214$ (33000), 246 (26000), 356 (19000), 478 (900) nm. – Das Massenspektrum von **3** ist identisch mit dem des Isomerisierungsprodukts **5**.

5: Erhitzen von **3** (ca. 100 mg) in Toluol auf 100° führt innerhalb von 45 min quantitativ zu **5** in Form zweier Isomere **A** (70 %) und **B** (30 %). – ^{31}P -NMR (THF, 303 K): (**A**) $\delta = 306.4$, -3.1 ($^2\text{J}(\text{P},\text{P}) = 231$ Hz, $^2\text{J}(\text{P},\text{H}) = 22$ Hz); (**B**) $\delta = 281.2$, 4.5 ($^2\text{J}(\text{P},\text{P}) = 175.5$ Hz). – ^1H -NMR (C_6D_6 , 303 K, Auswahl: $\text{CH}(\text{Cl})$, CH_2): $\delta = 4.65$ (dddd, $^2\text{J}(\text{P},\text{H}) = 22$, $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 14$, $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 3.5$, $^4\text{J}(\text{P},\text{H}) = 1.5$ Hz, CHCl); [5.10 (dt, $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 9.5$, $^2\text{J}(\text{P},\text{H}) = 3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 4$ Hz, CHCl); 3.05 (td, $^2\text{J}(\text{H},\text{H}) = 3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 14$, $^3\text{J}(\text{P},\text{H}) = 5$ Hz, CH_2); [2.55 (dddd, $^2\text{J}(\text{H},\text{H}) = 14$, $^3\text{J}(\text{P},\text{H}) = 7.5$, $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 4$, $^3\text{J}(\text{P},\text{H}) = 1$ Hz, CH_2); 2.21 (ddd, $^2\text{J}(\text{H},\text{H}) = 14$, $^3\text{J}(\text{P},\text{H}) = 5$, $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 3.5$ Hz, CH_2); [2.31 (ddd, $^2\text{J}(\text{H},\text{H}) = 14$, $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 9.5$, $^3\text{J}(\text{P},\text{H}) = 7.5$ Hz, CH_2)] – MS (70 eV): m/z (%) = 646 [M^+] (11), 611 [$\text{M}^+ - \text{Cl}$] (16), 589 [$\text{M}^+ - t\text{Bu}$] (19), 401 [$\text{M}^+ - t\text{Bu}_3\text{H}_2\text{C}_6$] (100) und weitere Fragmente; Hochauflösung: gef. 646.3398, ber. 646.3391.

Eingegangen am 29. September 1994 [Z 7367]

Stichworte: Ab-initio-Rechnungen · Cyclisierungen · Cyclobutadiene · Elektronenstruktur · Phosphorverbindungen

- [1] a) M. J. Cohen, A. F. Saran, J. Kleppinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 3844–3848; b) C. M. Mikulski, P. J. Russo, M. S. Saran, A. G. MacDiarmid, A. F. Garito, A. J. Heger, *ibid.* **1975**, *97*, 6358–6363.
- [2] Zur Elektronenstruktur von S_2N_2 : a) J. Bragin, M. V. Evans, *J. Chem. Phys.* **1969**, *51*, 268–277; b) A. J. Banister, *Phosphorus Sulfur* **1979**, *6*, 421–428; c) A. A. Bhattacharyya, A. Bhattacharyya, R. R. Adkins, A. G. Turner, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 7458–7465; d) G. van Zandwijk, R. A. J. Jansen, H. M. Buck, *ibid.* **1990**, *112*, 4155–4164; e) R. A. J. Janssen, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 6384–6397.
- [3] P. H. M. Budzelaar, D. Cremer, M. Wallasch, E.-U. Würthwein, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6290–6299.
- [4] Cyclobutadien-Dianionen sind in stabiler Form bekannt. Nach MNDO-Rechnungen an $(\text{PhC})_2$ ist die cyclische Form um 11.2 kcal mol $^{-1}$ stabiler als das entsprechende offene Butadien-Valenzisomer. G. Boche, H. Eitzrodt, M. Marsch, W. Thiel, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 141–142; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 133–134.
- [5] a) M. J. S. Dewar, S. Kirschner, H. W. Kollmar, L. E. Wade, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 5240–5242. b) Ein 1,3-Diphosphacyclobutan-2,4-diyol-Intermediat



wird bei der Reaktion von



mit Br_2/OEt_2 zum 1,3-Diphosphetan

(BrPC(H)*t*Bu) $_2$ diskutiert. M. Regitz, Universität Kaiserslautern, persönliche Mitteilung.

- [6] a) W. Schilbach, V. von der Gönna, D. Gudat, M. Nieger, E. Niecke, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1037–1039; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 982–983; b) P. Becker, M. Nieger, E. Niecke, unveröffentlicht.
- [7] a) Siehe [8]; b) R. Appel, M. Immenkeppel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, *553*, 7–14; c) M. Yoshifuji, T. Niitsu, N. Inamoto, *Chem. Lett.* **1988**, *10*, 1733–1734; d) S. J. Goede, F. Bickelhaupt, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2677–2684.
- [8] R. Appel, C. Casser, M. Immenkeppel, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 3551–3554.
- [9] Zur Synthese von 1,2- und 1,3-Diphosphabicyclobutanen: E. Niecke, H.-J. Metternich, R. Streubel, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 67–69.
- [10] Ein 2,4-Diphosphabicyclobutan-Strukturelement enthält das 2,5-Diphosphatrichloro[3.1.0.0 2,6]hex-3-en: Y. Kobayashi, S. Fujino, H. Hamana, I. Kumadaki, Y. Hanzawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 8511.
- [11] C. Charrier, M. Maigot, F. Mathéy, F. Robert, Y. Jeanin, *Organometallics* **1986**, *5*, 623–630.
- [12] Zum elektrocyclischen Ringschluß von 1,4-Diphosphabuta-1,3-dienen: a) R. Appel, V. Barth, *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 1923–1924; b) R. Appel, V. Barth, F. Knoch, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 938–950; c) A. M. Arif, A. R. Barron, A. H. Cowley, S. W. Hall, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, *3*, 171–172.
- [13] Röntgenstrukturanalyse von **3**: $\text{C}_{33}\text{H}_{58}\text{Cl}_2\text{P}_2$, rote Kristalle, Kristalldimensionen 0.10 \times 0.25 \times 0.35 mm; $M = 647.7$; triklin, Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$ (Nr. 2), $a = 9.276(1)$, $b = 9.644(1)$, $c = 11.781(1)$ Å, $\alpha = 73.31(1)$, $\beta = 79.36(1)$, $\gamma = 70.78(1)^\circ$, $V = 948.5(2)$ Å 3 , $Z = 1$, $\mu(\text{Cu}_K\alpha) = 2.50$ mm $^{-1}$, $T = 200$ K, $F(000) = 350$. Auf einem Enraf-Nonius-Cad4-Diffraktometer wurden mit $\text{Cu}_K\alpha$ -Strahlung 3070 Intensitäten bis $2\theta_{\max} = 120^\circ$ gemessen, von denen 2819 unabhängige Reflexe für alle Berechnungen verwendet wurden. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und gegen F^2 anisotrop verfeinert, die H-Atome mit einem Riding-Modell (Programm SHELXL-93 [14]). Der endgültige Gütefaktor $wR2(F^2)$ betrug 0.161, mit einem konventionellen $R(F) = 0.059$ für 200 Parameter. Es wurde eine semiempirische Absorptionskorrektur auf der Basis von Ψ -Scans und eine Extinktionskorrektur durchgeführt.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58 731 angefordert werden.

- [14] G. Sheldrick, SHELXL-93, Universität Göttingen, 1993.
- [15] G. Becker, W. Massa, O. Mundt, R. Schmidt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, *485*, 23–35.
- [16] G. Märkl, λ^3 -Phosphinines, Aza- λ^3 -phosphinines, und λ^3, λ^3 -Diphosphinines in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, Stuttgart, **1990**, S. 220–254.
- [17] a) B. Hitchcock, M. J. Maah, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, *10*, 737–738; b) J. F. Nixon, *Phosphorus Sulfur* **1987**, *30*, 471–474; c) P. Binger, R. Milcazarek, R. Mynott, C. Krüger, Y.-H. Tsai, E. Raabe, M. Regitz, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 637–645.
- [18] E. D. Jemmis, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4781–4788.
- [19] MCSCF-Berechnungen: Der DZP-Basisatz wurde aus primitiven Huzinaga-Funktionen konstruiert: C(5,4X1/3,2X1), P(5,6X1/4,3X1), H(3,2X1); plus ein Satz Polarisationsfunktionen an allen Atomen, $\xi_d(\text{C},\text{P}) = 0.8$, 0.5 ; $\xi_p(\text{H}) = 0.65$; aktiver Raum für die MCSCF-Geometrieoptimierung $3a_g$ plus $3a_u$ Orbitale; die Multireferenzberechnungen erfolgten auf diesem Raum. Sämtliche MCSCF- und MRCI-Rechnungen wurden mit dem Programmsystem MOL-PRO [20] durchgeführt.
- [20] H.-J. Werner, W. Meyer, *J. Chem. Phys.* **1980**, *73*, 2342–2356; H. J. Werner, P. J. Knowles, *ibid.* **1985**, *82*, 5053–5063.
- [21] Berechnungen auf MP2- und MP4-Niveau wurden mit dem Gaussian-92/DTF-Programmsystem, Revision G.3 durchgeführt [22]. Sowohl die Singulett- als auch die Triplettzustände wurden auf dem MP2-Niveau geometrieoptimiert und anschließend bezüglich der Elektronenkorrelation auf dem MP4SDTQ(fc)-Niveau berechnet. Die Schwingungsanalysen (in harmonischer Näherung) weisen beide Zustände als Minima auf der Energiehyperfläche aus. Für sämtliche Triplettzustände ist $\langle s^2 \rangle = 2.07$, was eine vernachlässigbare Spinkontamination aufzeigt. Die MP4-Energien für die Triplettzustände wurden durch Spinprojektion nach der PMP4-Methode [23] erhalten.
- [22] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. W. Wong, J. B. Foresman, M. A. Robb, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, R. Gomperts, J. L. Andres, K. Raghavachari, J. S. Binkley, C. Gonzalez, R. L. Martin, D. J. Fox, D. J. Defrees, J. Baker, J. J. P. Stewart, J. A. Pople, Gaussian Inc. Pittsburgh, PA, **1993**.
- [23] H. B. Schlegel, *J. Chem. Phys.* **1986**, *84*, 4530–4534.
- [24] W. W. Schoeller, unveröffentlicht.
- [25] Diradikalkalische Strukturen ergeben sich ebenfalls für die zu $(\text{HP})_2(\text{CH})_2$ isovalenzelektronischen Verbindungen $(\text{HA})_2\text{B}_2$ mit A = P, N und B = N, P (Typ II). Die Ergebnisse detaillierter CI-Rechnungen werden an anderer Stelle mitgeteilt [24].
- [26] Geometrieoptimierungen an modellhaft substituiertem **3**, $(\text{R}^1\text{P})_2(\text{CR}^2)_2$ ($\text{R}^1 = \text{H}, \text{Me}$; $\text{R}^2 = \text{H}, \text{Cl}$), auf MP2/6-31G*-Niveau für den $^1\text{A}_g$ - und $^3\text{A}_g$ -Zustand zeigen, daß eine Me-Substitution eine Planarisierung am Phosphoratombegünstigt. Dies führt im Vergleich zu $(\text{HP})_2(\text{CH})_2$ zu einer Vergrößerung des Energieunterschiedes zwischen diesen beiden Zuständen ($\Delta E = E(^3\text{A}_g) - E(^1\text{A}_g) = 10.6$ kcal mol $^{-1}$), während eine Cl-Substitution einen gegenläufigen Effekt ($\Delta E = 4.0$ kcal mol $^{-1}$) bewirkt [24].
- [27] S. M. Bachrach, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 7780–7784.
- [28] Die Berechnungen erfolgten auf dem MP4SDTQ(fc)/6-31G(d,p)//6-31G(d,p)-Niveau.
- [29] Das 2,4-Diphosphabicyclobutan ist seinerseits thermodynamisch weniger stabil als das 1,4-Diphosphabuta-1,3-dien (-16.0 kcal mol $^{-1}$ [24, 28]), das sich über einen conrotatorischen Ringschluß in das 1,2-Diphosphet umlagern kann [30].
- [30] Nach ab-initio-MP2/6-31G*-Berechnungen ist die thermisch erlaubte, conrotatorische Ringöffnung vom *trans*-1,2-Dihydro-1,2-diphosphet zum *cis*-1,4-Diphosphabuta-1,3-dien eine endotherme Reaktion ($\Delta E = 8.7$ kcal mol $^{-1}$): S. M. Bachrach, M. Liu, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 2040–2047.
- [31] Phosphanocarbone sind in stabiler Form bekannt: A. Igau, H. Grützmaier, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6463–6466.
- [32] G. Bertrand, λ^5 -Phosphaalkynes in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, Stuttgart, **1990**, S. 443–454.
- [33] Ein weiteres Beispiel dieses neuen Strukturtyps konnte mit der Verbindung $(\text{RPCAr})_2$ ($\text{R} = \text{Ar}-\text{P}=\text{C}(\text{Cl})$, $\text{Ar} = 2,4,6\text{-}t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2$) zugänglich gemacht werden: F. Baumeister, M. Nieger, E. Niecke, unveröffentlicht.