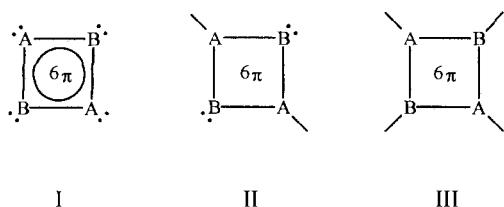


Ein P_2C_2 -Vierring mit ungewöhnlicher Bindungssituation – Synthese, Struktur und Ringöffnung eines 1,3-Diphosphacyclobutan-2,4-diyls**

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

Professor Peter Paetzold zum 60. Geburtstag gewidmet

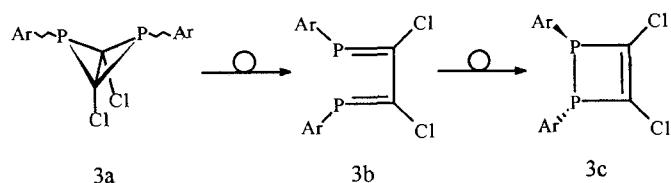
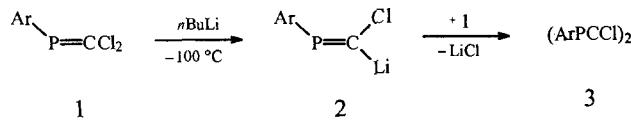
Die Delokalisierung von sechs π -Elektronen in einem viergliedrigen Heterocyclus vom Typ I ist durch das Dischwefeldinitrid ($A = N$, $B = S$) wohl dokumentiert^[1, 2]. Für isoelektronische Verbindungen vom Typ II und III (z. B. $A = C$; $B = O, S$ II bzw. $A = C$; $B = N, P$ III) werden ebenfalls Strukturen 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 P_2C_2 -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 einzige unbekannten 2,4-Isomer^[10] weisen könnte.

Die Umsetzung von 1 ($Ar = 2,4,6-tBu_3C_6H_2$) 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 ^{31}P -NMR-Spektrum sowohl in Lösung als auch im Festkörper belegt ($\delta = 26.5$; $\delta_{iso} = 26.1$). Nicht vereinbar mit einem 2,4-Diphosphabicyclobutan 3a ist jedoch die starke Entschirmung der ^{31}P -Kerne sowie die chemische Verschiebung der Ringkohlenstoffatome im olefinischen Bereich ($\delta = 98.8$, $J(C,P) = 51.5$ Hz) des ^{13}C -NMR-Spektrums. Diese Befunde weisen eher auf das Vorliegen eines 1,2-Dihydro-1,2-diphosphets^[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 P_2C_2 -Einheit von 3 im Kristall als einen



Schema 1. Ar = 2,4,6-*t*Bu₃C₆H₂.

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

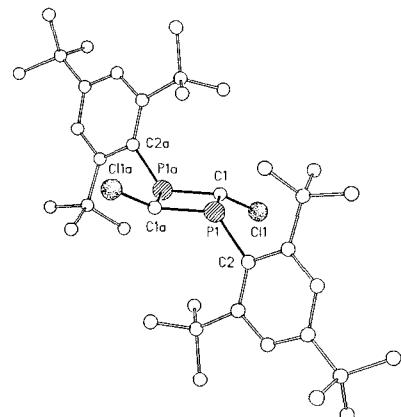


Abb. 1. Molekülstruktur von 3. Ausgewählte Bindungsängen [pm] und -winkel [°]: C1-P1 174.9(3), P1-C1a 175.0(2), Cl1-C1 173.8(3), P1-C2 183.5(2); P1-C1-P1a 92.2(1), C1-P1-C1a 87.8(1), Cl1-C1-P1 127.6(2), Cl1-C1-P1a 127.5(2), C1-P1-C2 123.2(1), C1a-P1-C2 126.9(1).

größer als an den Kohlenstoffatomen ($\sum 347.3$ °), jedoch gering im Vergleich zu 1,3-Diphosphetanen (z. B. 293° in $(C_6H_5PCHNMe_2)_2$)^[15]. Die gegenüber einer P-C-Einfachbindung stark verkürzten Bindungen sind im Rahmen der Fehlergenauigkeit gleich lang (174.9(3), 175.0(2) pm) und ähneln denen in λ^3 -Phosphininen^[16]. Längere P-C-Abstände kommen in Übergangsmetall-Komplexen von 1,3-Diphosphacyclobutadienen vor^[17], für die ebenfalls eine delokalisierte π -Elektronenstruktur angenommen wird^[18]. Augenfällig sind darüber hinaus die unterschiedlichen exocyclischen Bindungswinkel an den Phosphoratomen (C1-P1-C2 123.2(1) und C1a-P1-C2 126.9(1)°), die die Verzerrung der Molekülsymmetrie von C_{2h} nach C_i anzeigen. Die exocyclischen Abstände (C-Cl 173.8(3), P-*ipso*-C 183.5(2) und auch die Bindungswinkel und -längen im Arylsubstituenten zeigen keine Besonderheiten.

Um die Bindungssituation von 3 zu ermitteln, wurden quantenchemische Berechnungen am Grundkörper, $(HP)_2(CH)_2$ III sowohl auf MCSCF/DZP-^[19] als auch auf MP2/6-31G(d,p)-Niveau^[21] unter vollständiger Geometrieeoptimierung durchgeführt. Eine MCSCF-Optimierung der Geometrie von III liefert einen Singulett-Grundzustand mit C_i -Symmetrie. Der energiereichere Singulettzustand mit C_{2h} -Symmetrie^[24] ist kein Mini-

[*] Prof. Dr. E. Niecke, Dipl.-Chem. A. Fuchs, Dipl.-Chem. F. Baumeister, Dr. M. Nieger

Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-53121 Bonn
Telefax: Int. + 228/735327

Prof. Dr. W. W. Schoeller
Fakultät für Chemie der Universität
Postfach 8640, D-33615 Bielefeld

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

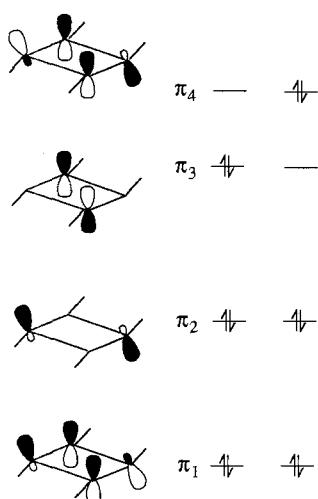


Abb. 2. Schematische Darstellung der π -Orbitale von III.

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 geometrieoptimierten 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 energieoptimierte 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

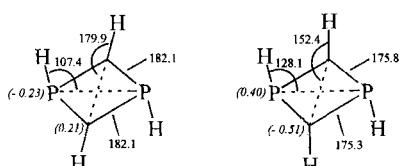
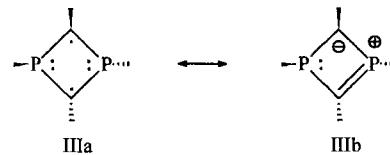


Abb. 3. Optimierte Geometrien und Mulliken-Populationen (links: 3A_u -Zustand; rechts: 1A_g -Zustand).

beiden Zustände. Im Gegensatz zur Struktur des Tripletzustands 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^[2,6] (Abb. 3).

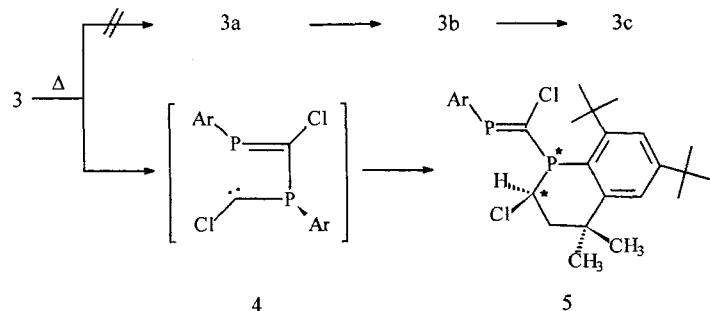
Die Stabilisierung des Singulettzustands (1A_g) kann somit durch eine konjugative Wechselwirkung der ungepaarten Elektronen an den Kohlenstoffatomen mit den nichtbindenden Elektronenpaaren der Phosphoratome erklärt werden. Eine Einebnung aller Substituenten, die zu einer perfekten cyclischen π -Konjugation 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 transanulare 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 Phosphanocarben^[31] **4**, das sich unter CH-Aktivierung einer *ortho*-ständigen *tert*-Butylgruppe zu **5** stabilisiert. Das carbenanaloge 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 → 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^[3,3].

Experimentelles

3: Zu einer Lösung von 3.0 g (8.4 mmol) 2,4,6-*t*Bu₃H₂C₆P = CCl₃ in 100 mL THF wurden bei -100 °C unter Rühren langsam 2.6 mL einer 1.6 M (4.2 mmol) Lösung von *n*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 Filterrückstand 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 Feststoffes. Schmp. 155–157 °C (Zers.). - ³¹P-NMR (CH₂Cl₂, 303 K): δ = 26.5. - ³¹P-CP/MAS-NMR: δ_{iso} = 26.1. - ¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 253 K): δ = 30.2 (s, *o*-CC₃); 32.0 (s, *p*-CC₃); 33.7 (pseudo-t, *J*(C,P + C,P') = 9 Hz, *o*-CC₃); 34.9 (s, *o*-CC₃); 38.0 (pseudo-t, *J*(C,P + C,P') = 4 Hz, *o*-CC₃); 38.6 (s, *p*-CC₃); 98.8 (t, 1.515 Hz, CP₂); 122.5 (pseudo-t, *J*(C,P + C,P') = 13.8 Hz, C3-Aryl); 122.8 (s, C5-Aryl); 124.1 (pseudo-t, *J*(C,P + C,P') = 34.4 Hz, C1-Aryl); 153.8 (s, C6-Aryl); 157.4 (s, C4-Aryl); 159.1 (pseudo-t, *J*(C,P + C,P') = 35.0 Hz, C2-Aryl). - ¹H-NMR (CD₂Cl₂, 253 K):

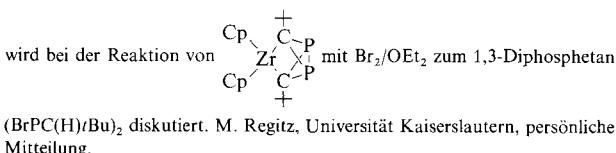
$\delta = 1.26$ (s , 9 H, *o*-*t*Bu-phenyl); 1.38, 1.77 (jeweils s , 9 H, *p*- und *o*-*t*Bu); 7.48, 7.51 (jeweils s , br, *m*-H-phenyl). Rotation um die P-C(Aryl)-Bindung führt bei 303 K zur Äquivalenz der Signale für die *o*-*t*Bu- und *m*-Phenylprotonen. – UV/Vis: $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 214$ (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%). – $^{31}\text{P-NMR}$ (THF, 303 K): (A) $\delta = 306.4, -3.1$ ($J_{\text{P,P}} = 231$ Hz, $J_{\text{P,H}} = 22$ Hz); [(B) $\delta = 281.2, 4.5$ ($J_{\text{P,P}} = 175.5$ Hz)]. – $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 303 K, Auswahl: CH(Cl), CH₂): $\delta = 4.65$ (ddd, $J_{\text{P,H}} = 22$, $J_{\text{H,H}} = 14$, $J_{\text{J(H,H)}} = 3.5$, $J_{\text{P,H}} = 1.5$ Hz, CHCl); [5.10 (dt, $J_{\text{H,H}} = 9.5$, $J_{\text{P,H}} = 3$ Hz, HCl)]; 3.05 (td, $J_{\text{H,H}} = 3$ Hz, $J_{\text{P,H}} = 14$, $J_{\text{P,H}} = 5$ Hz, CH₂); [2.55 (ddd, $J_{\text{H,H}} = 14$, $J_{\text{P,H}} = 7.5$, $J_{\text{P,H}} = 4$, $J_{\text{P,H}} = 1$ Hz, CH₂)]; 2.21 (ddd, $J_{\text{H,H}} = 14$, $J_{\text{P,H}} = 5$, $J_{\text{H,H}} = 3.5$ Hz, CH₂); [2.31 (ddd, $J_{\text{H,H}} = 14$, $J_{\text{H,H}} = 9.5$, $J_{\text{P,H}} = 7.5$ Hz, CH₂)]. – MS (70 eV): m/z (%) = 646 [M^+] (11), 611 [$M^+ - \text{Cl}$] (16), 589 [$M^+ - t\text{Bu}$] (19), 401 [$M^+ - t\text{Bu}_3\text{H}_2\text{C}_6$] (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 $(\text{PhC})_4$ ist die cyclische Form um $11.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ stabiler als das entsprechende offene Butadien-Valenzisomeren. G. Boche, H. Etzrodt, 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-diyli-Intermediat



- [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. Immenkappel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, *553*, 7–14; c) M. Yoshiyuki, T. Niitsu, N. Inamato, *Chem. Lett.* **1988**, *10*, 1733–1734; d) S. J. Goede, F. Bickelhaupt, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2677–2684.
- [8] R. Appel, C. Casser, M. Immenkappel, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 3551–3554.
- [9] Zur Synthese von 1,2- und 1,3-Diphosphabicyclooctanen: E. Niecke, H.-J. Metternich, R. Streubel, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 67–69.
- [10] Ein 2,4-Diphosphabicyclooctan-Strukturelement enthält das 2,5-Diphosphatricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hex-3-en: Y. Kobayashi, S. Fujino, H. Hamana, I. Kumada, Y. Hanzawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 8511.
- [11] C. Charron, M. Maigot, F. Mathey, 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: $\text{C}_{38}\text{H}_{58}\text{Cl}_2\text{P}_2$, rote Kristalle, Kristalldimensionen: $0.10 \times 0.25 \times 0.35$ mm; $M = 647.7$; triklin, Raumgruppe $\overline{P}\bar{I}$ (Nr. 2), $a = 9.276(1)$, $b = 9.644(1)$, $c = 11.781(1)$ Å, $\alpha = 73.31(1)$, $\beta = 79.36(1)$, $\gamma = 70.78(1)^{\circ}$, $V = 948.5(2)$ Å³, $Z = 1$, $\mu(\text{CuK}_\alpha) = 2.50 \text{ mm}^{-1}$, $T = 200$ K, $F(000) = 350$. Auf einem Enraf-Nonius-Cad4-Diffraktometer wurden mit CuK_α -Strahlung 3070 Intensitäten bis $2\theta_{\text{max}} = 120^{\circ}$ 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 Riddings-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-58731 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, and 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. Milczarek, 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, $\xi_{\text{C,P}} = 0.8$, 0.5; $\xi_{\text{P}} = 0.65$; aktiver Raum für die MCSCF-Geometrieoptimierung $3a_g$ plus $3a_u$ Orbitale; die Multireferenzberechnungen erfolgten auf diesem Raum. Sämtliche MCSCF- und MRCl-Rechnungen wurden mit dem Programmsystem MOLPRO [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 geometrieeoptimiert 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] Diradikalische 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] Geometrieeoptimierungen 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 1A_g - und 3A_u -Zustand zeigen, daß eine Me-Substitution eine Planarisierung am Phosphoratom begünstigt. Dies führt im Vergleich zu $(\text{HP})_2(\text{CH})_2$ zu einer Vergrößerung des Energieunterschiedes zwischen diesen beiden Zuständen ($\Delta E = E(^1A_g) - E(^1A_g) = 10.6 \text{ kcal mol}^{-1}$), während eine Cl-Substitution einen gegenläufigen Effekt ($\Delta E = 4.0 \text{ kcal mol}^{-1}$) 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-Diphosphabicyclooctan ist seinerseits thermodynamisch weniger stabil als das 1,4-Diphosphabuta-1,3-dien ($-16.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ [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 ($\Delta E = 8.7 \text{ kcal mol}^{-1}$): S. M. Bachrach, M. Liu, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 2040–2047.
- [31] Phosphanocarbene sind in stabiler Form bekannt: A. Igau, H. Grützmacher, 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 $(\text{RPCAr})_2$ ($\text{R} = \text{Ar-P=C(Cl)}$, Ar = 2,4,6-*t*Bu₃C₆H₂) zugänglich gemacht werden: F. Baumeister, M. Nieger, E. Niecke, unveröffentlicht.