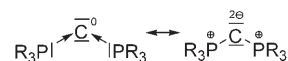


**Carbodiphosphorane: die Chemie von zweibindigem Kohlenstoff(0)**

Ralf Tonner, Florian Öxler, Bernhard Neumüller,\*  
Wolfgang Petz\* und Gernot Frenking\*

Die präparative Kohlenstoffchemie beschäftigt sich hauptsächlich mit Kohlenstoff(IV)-Verbindungen, in denen alle vier Valenzelektronen des Kohlenstoffatoms Teil kovalenter Bindungen sind. Zweibindiger Kohlenstoff(II) in Carbenen spielte dagegen nur eine untergeordnete Rolle, bis Arduengo et al. 1991 die Imidazol-2-ylidene (N-Heterocyclische Carbene, NHCs) als präparativ wertvolle, stabile Moleküle einführten.<sup>[1]</sup> Erst später wurde erkannt, dass die bereits 1985 von Bertrand<sup>[2]</sup> isolierten Phosphanylcarbene ebenfalls als C<sup>II</sup>-Spezies aufzufassen sind. Die Chemie der Carbene, die ein freies Elektronenpaar (EP) mit σ-Symmetrie aufweisen, hat sich seit dieser Zeit enorm weiterentwickelt, und der Anwendungsbereich von Verbindungen mit zweibindigem Kohlenstoff(II) wurde seit der ersten Isolierung eines stabilen Carbens deutlich erweitert.<sup>[3]</sup> In einer kürzlich erschienenen Zuschrift berichteten Baceiredo et al.<sup>[4a]</sup> über die erste Synthese eines bei Raumtemperatur stabilen Fünfring-Carbodiphosphorans,<sup>[4b]</sup> das als weiteres Beispiel von Verbindungen mit zweibindigem Kohlenstoff beschrieben wurde.

Hier wollen wir theoretische und experimentelle Belege präsentieren, denen zufolge Carbodiphosphorane (CDPs) in Abgrenzung zu Carbenen als Verbindungen mit zweiwertigem Kohlenstoff(0) zu bezeichnen sind, wobei die Valenzelektronen des zentralen Kohlenstoffatoms zwei freie Elektronenpaare bilden und nicht in die chemische Bindung mit einbezogen werden (Schema 1). CDPs enthalten wie Carbene ein zweibindiges Kohlenstoffatom, aber die Kohlenstoff-Phosphor-Bindungen in (R<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>C bestehen aus P→C-Donor-Acceptor-Wechselwirkungen unter Beteiligung des Phos-



**Schema 1.** Bindungssituation in Carbodiphosphoranen als Donor-Acceptor-Wechselwirkung (links), die die Lewis-Struktur (rechts) ergibt.

[\*] R. Tonner, F. Öxler, Prof. Dr. B. Neumüller, Prof. Dr. W. Petz, Prof. Dr. G. Frenking  
Fachbereich Chemie  
Philipps-Universität Marburg  
Hans-Meerwein-Straße, 35032 Marburg (Deutschland)  
Fax: (+49) 6421-285-566  
E-Mail: neumuell@chemie.uni-marburg.de  
petz@staff.uni-marburg.de  
frenking@chemie.uni-marburg.de

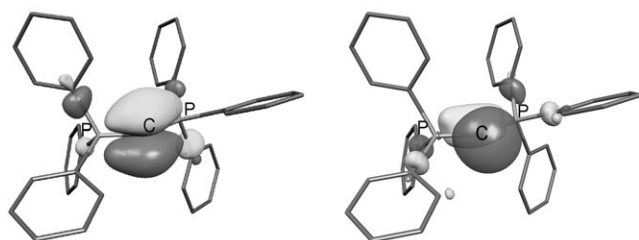


Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

phor-EPs. Im Unterschied dazu werden die Elektronenpaare der C-R-Bindungen in Carbenen ( $R_2C$ ) durch je ein Elektron des C-Atoms und des Restes R gebildet. CDPs zeigen außergewöhnliche Merkmale in ihren chemischen Eigenschaften, die sie von Carbenen unterscheiden.

Das erste CDP ( $Ph_3P$ )<sub>2</sub>C (**1e**) wurde bereits 1961 von Ramirez et al. synthetisiert, die mehrere mögliche Resonanzstrukturen zur Beschreibung der Kohlenstoff-Phosphor-Bindung diskutierten.<sup>[5]</sup> In den Folgejahren wurde die Carbodiphosphoran-Chemie von vielen Gruppen experimentell weiterverfolgt, wobei zahlreiche CDP-Verbindungen und Derivate isoliert wurden.<sup>[6]</sup> Nur in wenigen Fällen wurde die Bindungssituation mithilfe zweier Elektronenpaare am Kohlenstoffatom als mesomere Grenzstruktur beschrieben<sup>[7]</sup> – die häufigste Darstellung zeigt entweder die Heterocumulenumstruktur  $R_3P=C=PR_3$ , oder es wurde der Vergleich mit Carbenen angestellt.<sup>[4,6]</sup>

In Abbildung 1 sind die zwei höchstliegenden MOs von **1e** dargestellt. Die Orbitalformen legen nahe, dass das HOMO und das HOMO–1 nicht als bindende Orbitale,



**Abbildung 1.** HOMO und HOMO–1 von  $C(PPh_3)_2$  (**1e**). Die Abbildung zeigt die Kohn-Sham(KS)-Orbitale aus BP86/SVP-Rechnungen.

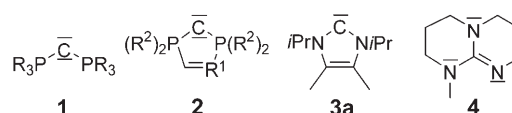
sondern als freie Elektronenpaare mit  $\pi$ - und  $\sigma$ -Symmetrie interpretiert werden sollten. Diese Sichtweise wird durch eine Natural-Bond-Orbital(NBO)-Analyse von **1e** gestützt. Die Betrachtung der besetzten natürlichen Orbitale zeigt zwei freie Elektronenpaare am zentralen Kohlenstoffatom und zwei P–C1- $\sigma$ -Bindungen, jedoch keine freien Elektronenpaare an den Phosphoratomen. Die Form der Orbitale lässt darauf schließen, dass die Bindungen zwischen der Phosphangruppe und dem zentralen Kohlenstoffatom ihren Ursprung in Donor-Acceptor-Wechselwirkungen zwischen den freien Elektronenpaaren der Phosphoratome und den leeren Valenzorbitalen des Zentralatoms haben. Die mithilfe der NBO-Methode berechnete atomare Partialladung am zentralen Kohlenstoffatom ist in Übereinstimmung mit der Bindungsbeschreibung stark negativ (–1.43e). Die vier Valenzelektronen des Kohlenstoffatoms bilden zwei freie Elektronenpaare, die nur kleine Koeffizienten am P- und  $\alpha$ -C-Atom haben, was wiederum auf eine schwache Rückdonierung der EPs in die antibindenden P–C<sup>ph</sup>-Orbitale schließen lässt. Diese auch als negative Hyperkonjugation<sup>[8]</sup> bezeichnete Wechselwirkung ist charakteristisch für die Bindung in Yliden.<sup>[9]</sup>

Wird dieser theoretische Befund der Bindungssituation in **1e** durch dessen chemische Eigenschaften bestätigt? In Tabelle 1 sind die berechneten<sup>[10]</sup> ersten und zweiten Proto-

**Tabelle 1:** Berechnete (RI-MP2/TZVPP//RI-BP86/SVP) erste und zweite Protonenaffinitäten (PAs) in kcal mol<sup>–1</sup>. Strukturformeln siehe Schema 2.

		1. PA	2. PA
Carbodiphosphorane			
	R		
<b>1a</b>	F	209.3	70.6
<b>1b</b>	Cl	227.9	116.4
<b>1c</b>	H	255.7	114.4
<b>1d</b>	Me	278.4	156.2
<b>1e</b>	Ph	280.0	185.6
<b>1f</b>	NH <sub>2</sub>	280.0	153.5
<b>1g</b>	NMe <sub>2</sub>	279.9	174.9
<b>1h</b>		287.6	188.9
P-heterocyclische CDPs			
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	
<b>2a</b>	N–H	H	251.5 110.5
<b>2b</b>	N–H	Me	270.8 143.3
<b>2c</b>	N–H	NH <sub>2</sub>	271.4 138.1
<b>2d</b>	N–H	NMe <sub>2</sub>	275.3 157.8
<b>2e</b>	N–Me	NMe <sub>2</sub>	277.6 160.3
<b>2f</b>	N–Ph	NiPr <sub>2</sub>	284.2 188.3
<b>2g</b>	N–Ph	NiPr <sub>2</sub> , <i>i</i> Pr <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NiPr <sub>2</sub>	284.5 179.0
<b>2h</b>	C–H	H	261.8 119.1
<b>2i</b>	C–H	Me	278.2 149.7
<b>2k</b>	C–H	NH <sub>2</sub>	277.5 144.6
<b>2l</b>	C–H	NMe <sub>2</sub>	280.0 162.6
<b>2m</b>	C–H	NiPr <sub>2</sub>	287.3 190.5
Referenzmoleküle			
<b>3a</b>			273.4 104.8
<b>C(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (3b)</b>			271.7 13.8
<b>4</b>			253.1 –

nenaffinitäten (PAs) der acyclischen CDPs ( $R_3P$ )<sub>2</sub>C (**1a–1h**) und einiger P-heterocyclischer CDPs **2a–2m** sowie die PA-Werte für die NHCs **3a**, **3b** und den Protonenschwamm **4** als Referenzmoleküle aufgeführt (Schema 2). Über die Synthese



**Schema 2.** Carbodiphosphorane (**1**); P-heterocyclische Carbodiphosphorane (**2**); NHCs (**3**); Protonenschwamm (**4**).

und Kristallstruktur von **2f** und **2g** wurde von Baceiredo et al.<sup>[4a]</sup> berichtet. Die Rechnungen sagen sehr große PA-Werte für die CDPs voraus. Je nach Substituent können die Protonenaffinitäten deutlich größer werden als die der kürzlich untersuchten NHCs **3**<sup>[11]</sup> und des Protonenschwamms **4**.<sup>[12]</sup> Selbst die zweite PA von **1a–1h** ist immer noch ungewöhnlich hoch. Experimentelle Beobachtungen stützen dieses theoretische Ergebnis: Das Salz [(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>][FeCl<sub>4</sub>]<sub>2</sub>, welches das Dikation [**1e**(H)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> enthält, wurde synthetisiert und seine Kristallstruktur von zwei Arbeitsgruppen analysiert.<sup>[13]</sup> In Tabelle 2 sind die wichtigsten experimentellen und theoretischen

**Tabelle 2:** Experimentell ermittelte und berechnete Bindungslängen [pm] und -winkel [°] sowie atomare Partialladungen des zentralen Kohlenstoffatoms  $q(\text{C})$  auf BP86/TZVPP2//RI-BP86/SVP-Niveau.

Variable	$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{C}$ <b>1e</b> Exp. <sup>[a]</sup> (ber.)	$[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{CH}]^+$ <b>[1eH]<sup>+</sup></b> Exp. <sup>[b]</sup> (ber.)	$[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{CH}_2]^{2+}$ <b>[1e(H)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup></b> Exp. <sup>[c]</sup> (ber.)	$\{[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{CH}]_2\text{Ag}\}^{3+}$ <b>[(1eH)<sub>2</sub>Ag]<sup>3+</sup></b> Exp. <sup>[d]</sup> (ber.)
$d(\text{P-C1})$	163.5(5) (166.2)	169.9(3) (173.5)	180.1(4)–181.6(4) (186.9)	177.0(7) (182.8, 183.0)
$d(\text{C1-H})$	–	86(4) (110.0)	97(4) (110.0)	81(7) (111.2)
$d(\text{P-C}^{\text{Ph}})$	183.1(5) (185.9–186.8)	179.4(2)–181.7(2) (183.7–184.1)	178.3(4)–180.1(4) (181.2–182.0)	178.3(6)–181.6(6) (182.2–182.5)
$\angle(\text{P-C1-P})$	131.7(3) (135.0)	130.4(3) (132.4)	123.4(2) (131.0)	119.9(4) (120.9)
$q(\text{C})$	–1.43	–1.33	–1.07	–1.34

[a] Lit. [5b] entnommen. [b] Lit. [14] entnommen. [c] Lit. [13a] entnommen. [d] Diese Arbeit. Berechnete Werte sind kursiv gesetzt.

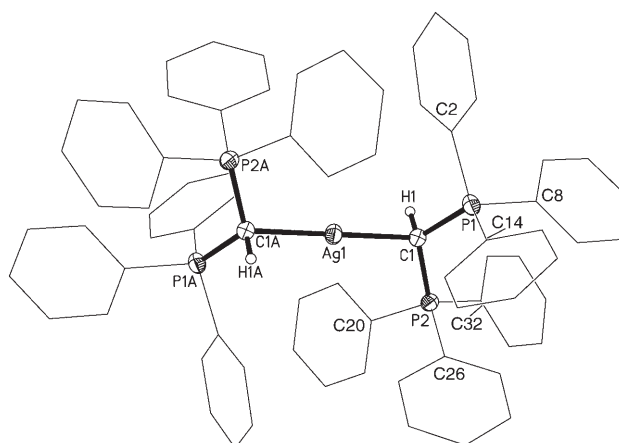
schen Bindungslängen und -winkel für **1e**, **[1eH]<sup>+</sup>** und **[1e(H)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>** wiedergegeben.

Der experimentell ermittelte P-C-P-Winkel in **[1e(H)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>** beträgt 123.4(2)° und ist damit spitzer als der entsprechende Winkel im einfach protonierten **[1eH]<sup>+</sup>** mit einem Wert von 130.4(3)°. [14] Die berechneten P-C-P-Winkel für **1e** (135.0°) und für **[1eH]<sup>+</sup>** (132.4°) sind nur wenig größer als die experimentell ermittelten Werte. Der theoretische Wert für **[1e(H)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>** (131.0°) belegt eine weitere Verkleinerung des P-C-P-Winkels, allerdings nicht so stark wie im Fall des experimentellen Wertes. Die Rechnungen geben einen Hinweis darauf, dass der kleinere P-C-P-Winkel im Dikation durch intermolekulare Kräfte verursacht sein könnte. In der Reihe **1e** – **[1eH]<sup>+</sup>** – **[1e(H)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>** steigt die gemessene durchschnittliche P-C1-Bindungslänge von 163.5(5) über 169.9(3) zu 181.6(4) pm an, was gut mit den berechneten Daten übereinstimmt (Tabelle 2). Die Zunahme der P-C-Bindungslänge vom neutralen CDP zum Dikation kann mit einem Verlust an Ladungsdonierung von den EPs in die leeren antibindenden P-C<sup>Ph</sup>-Orbitale erklärt werden. Tabelle 2 zeigt die Abnahme der P-C<sup>Ph</sup>-Bindungslänge in der Reihe **1e** – **[1eH]<sup>+</sup>** – **[1e(H)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>**. Bemerkenswert ist, dass das Carben-C-Atom seine negative Partialladung im Kation **[1eH]<sup>+</sup>** (–1.33 e) und selbst im Dikation **[1e(H)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>** (–1.07 e) beibehält.

Wir haben mit theoretischen Methoden untersucht, ob **1e** stabile Komplexe mit zwei Lewis-Säuren bilden kann, die größer als H<sup>+</sup> sind. Dazu wurden Komplexe von  $(\text{R}_3\text{P})_2\text{C}$  mit R = H, Me, Ph (**1c**–**1e**) und zwei Liganden BH<sub>3</sub>, BCl<sub>3</sub> und AlCl<sub>3</sub> berechnet. Wie aus Tabelle 3 ersichtlich, sollten **1c** und **1d** in der Lage sein, zwei der genannten Lewis-Säuren zu binden, während **1e** nur mit zwei BH<sub>3</sub>-Molekülen einen doppelten Lewis-Säure-Base-Komplex bildet. Dieser Befund kann mit der sterischen Abstoßung durch die voluminösen PPh<sub>3</sub>-Gruppen erklärt werden. Wir versuchten daher, Kom-

plexe von **1e** mit zwei Lewis-Säuren zu synthetisieren; die Reaktion von **1e** mit Diboran ergab jedoch nur den Komplex mit einem BH<sub>3</sub>-Liganden. [15]

Die Synthese eines anderen CDP-Komplexes mit zweifach koordiniertem C-Atom war dagegen erfolgreich; in diesem Komplex werden HOMO und HOMO–1 von **1e** für die Bindung zu den beiden Liganden benötigt. Wenn AgBF<sub>4</sub> mit dem leicht zugänglichen  $[(\text{PPh}_3)_2\text{CH}][\text{BF}_4]$  umgesetzt wird, kann der Komplex  $\{[(\text{PPh}_3)_2\text{CH}]_2\text{Ag}\}[\text{BF}_4]_3$  (**5**), der das Triktion **[(1eH)<sub>2</sub>Ag]<sup>3+</sup>** enthält, in guten Ausbeuten isoliert werden. [16] Kristalle von **5**, die fünf CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Solvensmoleküle in der Elementarzelle enthalten, wurden aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/n-Pentan-Lösung erhalten. Die Elementarzelle enthält zwei kristallographisch unabhängige Salzeinheiten. Abbildung 2 zeigt die Molekülstruktur einer Einheit. [17] Das Triktion ist zentrosymmetrisch mit dem Silberatom im Inversionszentrum. Die [BF<sub>4</sub>]<sup>–</sup>-Gegenionen sind fehlgeordnet; eines der drei Gegenionen konnte in zwei Positionen verfeinert werden. Es treten keine ungewöhnlich kleinen Abstände



**Abbildung 2.** Molekülstruktur des Triktions von **5**, **[(1eH)<sub>2</sub>Ag]<sup>3+</sup>**. Die Wasserstoffatome der Phenylringe wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Die Atome sind durch Schwingungsellipsoide (40% Wahrscheinlichkeit) dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Ag1–C1 220.9(6), P1–C1 177.0(7), P1–C2 180.8(8), P1–C8 180.6(6), P1–C14 179.6(7), P2–C1 177.9(7), P2–C20 178.3(7), P2–C26 179.3(7), P2–C32 180.6(6), C1–H1 81(7); C1–Ag1–C1A 180.00(0), C1–P1–C2 108.2(4), C1–P1–C8 113.2(4), C1–P1–C14 113.1(4), C1–P2–C20 108.8(4), C1–P2–C26 111.6(4), C1–P2–C32 113.9(3), Ag1–C1–P1 113.4(4), Ag1–C1–P2 111.0(4), P1–C1–P2 119.9(4), Ag1–C1–H1 97(6), P1–C1–H1 103(6), P2–C1–H1 110(6).

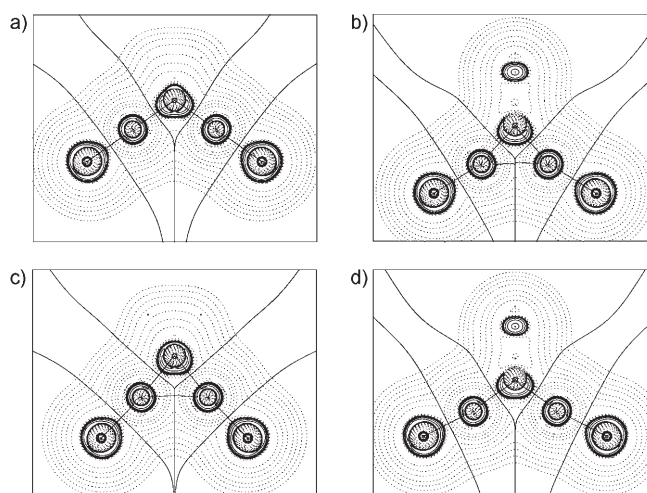
**Tabelle 3:** Berechnete (RI-MP2/TZVPP//RI-BP86/SVP) Bindungsdissoziationsenergien  $D_0^{298}$  (kcal mol<sup>–1</sup>) der CDP-Komplexe mit verschiedenen Lewis-Säuren (LS).

		$\begin{array}{c} \text{R}_3\text{P} \\   \\ \text{R}_3\text{P}-\text{C}-\text{LS} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{R}_3\text{P} \\   \\ \text{R}_3\text{P}-\text{C} \end{array} + \text{LS}$			$\begin{array}{c} \text{R}_3\text{P} \\   \\ \text{R}_3\text{P}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{LS} \\ \searrow \text{LS} \end{array} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{R}_3\text{P} \\   \\ \text{R}_3\text{P}-\text{C}-\text{LS} \end{array} + \text{LS}$		
R		BH <sub>3</sub>	BCl <sub>3</sub>	AlCl <sub>3</sub>	BH <sub>3</sub>	BCl <sub>3</sub>	AlCl <sub>3</sub>
<b>1c</b>	H	29.3	33.9	44.0	25.5	14.8	23.1
<b>1d</b>	Me	34.0	36.4	51.0	28.4	9.6	27.0
<b>1e</b>	Ph	27.5	35.9	50.9	15.8	−32.7	−3.9

zwischen dem Triktion und den Anionen oder den Solvensmolekülen auf. Alle  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Moleküle sind mehr oder minder fehlgeordnet, und drei der fünf Moleküle wurden in Splitpositionen verfeinert. Wegen der zentrosymmetrischen Anordnung des Kations ist der C-Ag-C-Winkel exakt linear. Der Ag-C-Abstand beträgt 220.9(7) pm und ist damit einer der größten bekannten Silber-Kohlenstoff-Abstände, die sich normalerweise zwischen 200 und 220 pm bewegen. Der Ag-C-Abstand in einem verwandten Biscarben-Komplex, der einen NHC-ähnlichen Liganden enthält, liegt bei ca. 207 pm<sup>[18]</sup> und in  $[\text{Ag}(\text{CO})_2]^+$  bei 214 pm.<sup>[19]</sup> Das C1-Atom in **5** befindet sich in nahezu tetraedrischer Umgebung. Der P-C1-Abstand in **5** beträgt 177.0(7) pm und ist damit etwa 8 pm größer als im freien Kation, aber kleiner als im Dikation von  $[(\text{PPh}_3)_2\text{CH}_2][\text{FeCl}_4]_2$ . Die berechnete Struktur von  $[(\mathbf{1eH})_2\text{Ag}]^{3+}$  ist in Einklang mit dem Experiment (Tabelle 2). Die Bindungssituation in **5** ist äußerst ungewöhnlich: Zwei protonierte CDPs wirken als Elektronendonoren (!) gegenüber  $\text{Ag}^+$  und bilden so ein stabiles Triktion. Bemerkenswert ist, dass die NBO-Analyse für das Kohlenstoff-Donoratom in  $[(\mathbf{1eH})_2\text{Ag}]^{3+}$  immer noch eine negative Partialladung von  $-1.34e$  ergibt. Die verwandten Komplexe  $[(\text{PPh}_3)_2\text{CHAuX}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$  mit  $\text{X} = \text{Cl}, \text{C}_6\text{H}_5$  wurden von Laguna et al. isoliert und durch Kristallstrukturanalyse charakterisiert.<sup>[20]</sup> Diese Verbindungen enthalten ein Monokation, in dem das CDP als Vierelektronen-Donor fungiert.

Ein weiterer Test für die Fähigkeit der CDPs, als Vierelektronen-Donor zu wirken, war die Berechnung<sup>[10]</sup> der Geometrie und Bindungsdissoziationsenergie (BDE) des Komplexes  $[(\text{PH}_3)_2\text{C}(\text{AuCl})_2]$  (**6**), die mit den Werten für den Carben-Komplex  $[(\text{Im})\text{C}(\text{AuCl})_2]$  (**7**) verglichen wurden  $[(\text{Im})\text{C} = 1,3\text{-Dihydroimidazol-2-yliden}]$ . Die BDE eines  $\text{AuCl}$ -Liganden in **6** ( $D_e = 72.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) ist erheblich höher als jene in **7** ( $D_e = 51.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ ); dennoch sollte der Wert für **7** hoch genug sein, um diese Verbindung in kondensierter Phase zu synthetisieren. Wir untersuchten die Bindungssituation in **6** und **7** mithilfe der Atoms-in-Molecules (AIM)-Methode.<sup>[21]</sup> Abbildung 3 zeigt die zweite Ableitung der Elektronendichte nach den Kernkoordinaten (im Folgenden kurz Laplacian genannt) der beiden Moleküle in  $C_{2v}$ -Symmetrie in der  $\text{C}(\text{AuCl})_2$ -Ebene.

Das Höhenlinien-Diagramm der beiden Verbindungen weist deutliche Unterschiede auf. So zeigt das Kohlenstoff-Donoratom in  $[(\text{PH}_3)_2\text{C}(\text{AuCl})_2]$  zwei Gebiete mit Ladungsanhäufung ( $\nabla^2\rho(r) < 0$ , durchgezogene Linien), die zu den  $\text{AuCl}$ -Liganden hin ausgerichtet sind (Abbildung 3a), während das Carben-Kohlenstoffatom in  $[(\text{Im})\text{C}(\text{AuCl})_2]$  nur eine verbreiterte Region mit Ladungsanhäufung aufweist (Abbildung 3b). Darüber hinaus zeigt  $[(\text{Im})\text{C}(\text{AuCl})_2]$  einen Au-Au-Bindungspfad und den dazugehörigen ringkritischen Punkt, der in **6** nicht gefunden wird. Den AIM-Ergebnissen zufolge gibt es eine Gold-Gold-Bindung (aurophile Wechselwirkung<sup>[22]</sup>) im Carben-Komplex, aber nicht im CDP-Komplex. Der verwandte Komplex  $[(\text{PPh}_3)_2\text{C}(\text{AuCl})_2]$   $[\mathbf{1e}(\text{AuCl})_2]$  wurde kürzlich von Vicente et al. synthetisiert.<sup>[23]</sup> Die experimentell ermittelten Au-C-Bindungslängen in  $[\mathbf{1e}(\text{AuCl})_2]$  (207.8 und 207.4 pm) stimmen gut mit dem berechneten Wert des Modellkomplexes  $[(\text{PH}_3)_2\text{C}(\text{AuCl})_2]$  (208.8 pm) überein, der theoretische Au-Au-Abstand (342.3 pm) ist jedoch signi-



**Abbildung 3.** Höhenlinien-Diagramme  $\nabla^2\rho(r)$  des CDP- und Carben-Komplexes: a)  $[(\text{PH}_3)_2\text{C}(\text{AuCl})_2]$ , minimierte Energie; b)  $[(\text{Im})\text{C}(\text{AuCl})_2]$ , minimierte Energie; c)  $[(\text{PH}_3)_2\text{C}(\text{AuCl})_2]$ , mit dem kleineren Au-Au-Abstand des Carben-Komplexes (275.0 pm) berechnet; d)  $[(\text{Im})\text{C}(\text{AuCl})_2]$ , mit dem größeren Au-Au-Abstand des CDP-Komplexes (342.3 pm) berechnet. Durchgezogene Linien zeigen Bereiche von Ladungsanhäufung an ( $\nabla^2\rho(r) < 0$ ), gestrichelte Linien Bereiche von Ladungsminimierung ( $\nabla^2\rho(r) > 0$ ). Die stärkeren durchgezogenen Linien, die die Atomkerne verbinden, sind Bindungspfade. Die stärkeren durchgezogenen Linien, die die atomaren Bassins voneinander abgrenzen, zeigen Nullflussflächen durch die Molekülebene an.

fikant größer als der experimentell gefundene (314.3 pm). Die kürzere Au-Au-Bindung in der Struktur im Kristall könnte durch Packungseffekte verursacht sein. Eine Geometrieoptimierung von **6**, in der der Au-Au-Abstand auf den experimentellen Wert fixiert wurde, ergab eine Struktur, die energetisch nur wenig höher lag (ca.  $1 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) als das Minimum. Die topologische Analyse der Elektronendichte der mit fixiertem Au-Au-Abstand berechneten Spezies mit der AIM-Methode zeigte die gleiche elektronische Struktur wie bei der energieminierten Struktur; insbesondere konnte kein Au-Au-Bindungspfad gefunden werden. Der berechnete Au-Au-Abstand in  $[(\text{Im})\text{C}(\text{AuCl})_2]$  ist erheblich kleiner (275.0 pm) als in  $[(\text{PH}_3)_2\text{C}(\text{AuCl})_2]$ . Die Geometrie des Carben-Komplexes  $[(\text{Im})\text{C}(\text{AuCl})_2]$  wurde zudem mit dem größeren Au-Au-Abstand des CDP-Komplexes berechnet. Umgekehrt wurde die Geometrie von  $[(\text{PH}_3)_2\text{C}(\text{AuCl})_2]$  auch mit dem kleineren Au-Au-Abstand des Carben-Komplexes berechnet. Abbildung 3c verdeutlicht, dass die letztgenannte Struktur nun einen Au-Au-Bindungspfad aufweist, aber das Kohlenstoff-Donoratom seine beiden voneinander abgetrennten Bereiche der Ladungskonzentration in Richtung der Gold-Kohlenstoff-Bindung beibehält. Der mit dem größeren Au-Au-Abstand berechnete Laplacian von  $[(\text{Im})\text{C}(\text{AuCl})_2]$  (Abbildung 3d) zeigt keinen Au-Au-Bindungspfad mehr, aber es ist noch immer ein verbreiteter Bereich mit Ladungskonzentration zu erkennen, der mit seinem Maximum auf den Mittelpunkt des Au-Au-Abstandes hinweist.

Die vorliegende theoretische und experimentelle Untersuchung der Carbodiphosphorane liefert Belege dafür, dass sie als Verbindungen mit zweibindigem Kohlenstoff(0) anzusehen sind, in denen zwei freie Elektronenpaare am Koh-



lenstoffatom verbleiben. Dies führt zu besonders hohen Protonenaffinitäten, was zur Synthese von Verbindungen mit ungewöhnlichen Eigenschaften genutzt werden kann, darunter das Dikation  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{CH}_2]^{2+}$  und das Triktion  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{CH}_2\text{Ag}]^{3+}$ . Wir erwarten, dass weitere überraschende Strukturen und Reaktivitäten der Carbodiphosphorane und verwandter Spezies mit der allgemeinen Formel  $\text{L}_2\text{E}$  mit Donor-/Acceptorbindung  $\text{L} \rightarrow \text{E}$  zu finden sein werden. Zum Beispiel liefert die Substitution der  $\text{PR}_3$ -Liganden in CDP durch CO zunächst Phosphoranylidenketene  $(\text{R}_3\text{P})\text{C}(\text{CO})$  und in der Folge Kohlenstoffsuboxid,  $\text{C}_3\text{O}_2$ ,  $(\text{R}_3\text{P})\text{C}(\text{CO})$  mit  $\text{R} = \text{Ph}$  weist einen  $\text{P}-\text{C}-\text{P}$ -Winkel von  $145.5^\circ$  auf.<sup>[24]</sup> In experimentellen Untersuchungen wurde die Bindungssituation meist als  $\text{PR}_3=\text{C}=\text{C}=\text{O}$  interpretiert.<sup>[6b]</sup> Untersuchungen der chemischen Eigenschaften von Kohlenstoffsuboxid, das eine quasilineare Gleichgewichtsstruktur mit einem sehr flachen Beugungspotential aufweist,<sup>[25]</sup> haben sich bisher auf die Reaktivität der Doppelbindungen in  $\text{O}=\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{O}$  konzentriert.<sup>[26]</sup> Es könnte interessant sein, die Reaktivität dieser Verbindungen unter der Annahme zu untersuchen, dass sie ein zweibindiges Kohlenstoff(0)-Atom enthalten.

Eingegangen am 26. Juni 2006,

veränderte Fassung am 29. August 2006

Online veröffentlicht am 31. Oktober 2006

**Stichwörter:** Bindungsanalyse · Carbodiphosphorane · Donor-Acceptor-Systeme · Kationen · Kohlenstoff

- [1] A. J. Arduengo III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2801.
- [2] a) A. Baceiredo, G. Bertrand, G. Sicard, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4781; b) A. Igau, H. Grützmacher, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6463; c) A. Igau, A. Baceiredo, G. Trinquier, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 617; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 621.
- [3] a) W. Kirmse, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1799; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1767; b) *Carbene Chemistry* (Hrsg.: G. Bertrand), Marcel Dekker, New York, **2002**.
- [4] a) S. Marrot, T. Kato, H. Gornitzka, A. Baceiredo, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2660; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2598; b) über das erste cyclische Carbodiphosphoran wurde berichtet in: U. Schubert, C. Kappenstein, B. Milewski-Mahrla, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 3070.
- [5] a) F. Ramirez, N. B. Desai, B. Hansen, N. McKelvie, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 3539; b) G. E. Hardy, J. I. Zink, W. C. Kaska, J. C. Baldwin, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 8002.
- [6] Aktuelle Übersichtsartikel: a) N. D. Jones, R. G. Cavell, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5485; b) O. I. Kolodiazny, *Phosphorous Ylides: Chemistry and Application in Organic Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **1999**; c) O. I. Kolodiazny, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 1855; d) *Ylides and Imines of Phosphorus* (Hrsg.: A. W. Johnson), Wiley, New York, **1993**.
- [7] a) W. C. Kaska, D. K. Mitchell, R. F. Reichelderfer, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *47*, 391; b) W. C. Kaska, K. A. O. Starzewski, *Ylides and Imines of Phosphorus* (Hrsg.: A. W. Johnson), Wiley, New York, **1993**, S. 485.
- [8] a) P. von R. Schleyer, A. J. Kos, *Tetrahedron* **1983**, *39*, 1141; b) H. Grützmacher, C. M. Marchand, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, *163*, 287.
- [9] D. G. Gilheany, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1339.
- [10] Energieminimierungen ohne Symmetrievorgaben erfolgten mithilfe des Gaussian03-Optimierers<sup>[27]</sup> zusammen mit Turbo-Mole5.7.1<sup>[28]</sup>-Energien und Gradienten auf BP86<sup>[29]</sup>/SVP<sup>[30]</sup>-Niveau. Für die Phenylringe der  $\text{PPh}_3$ -Gruppen wurde mit Ausnahme des  $\alpha$ -C-Atoms ein reduzierter Basissatz verwendet (Benzol-BS). Stationäre Punkte wurden durch analytische Berechnung der Hesse-Matrix auf diesem Niveau als Minima charakterisiert. Thermodynamische Korrekturen wurden ebenfalls aus diesen Rechnungen übernommen. Für den Standardzustand aller thermodynamischen Daten wurden  $T = 298.15 \text{ K}$  und  $p = 1 \text{ atm}$  verwendet. Verbesserte Energien wurden durch Einzelpunktrechnungen mit der MP2-Methode erhalten, in der alle Nichtvalenzelektronen nach der Frozen-Core-Näherung behandelt wurden und der Basissatz def2-TZVPP zur Anwendung kam.<sup>[31]</sup> In beiden Methoden wurde die Resolution-of-Identity(RI)-Näherung verwendet.<sup>[32]</sup> Die Geometrien von **6** und **7** wurden auf MP2/SVP-Niveau berechnet, da aurophile Wechselwirkungen nach der Dichtefunktionaltheorie möglicherweise nicht korrekt beschrieben werden. Quasirelativistische ECPs wurden für die Berechnung von Ag und Au verwendet.<sup>[33]</sup> Alle berechneten Geometrien und Energien sind in den Hintergrundinformationen hinterlegt.
- [11] A. M. Magill, K. J. Cavell, B. F. Yates, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8717.
- [12] B. Kovacevic, Z. B. Maksic, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 1523.
- [13] a) J. D. Walker, R. Poli, *Polyhedron* **1989**, *8*, 1293; b) W. P. Jensen, H. Gehrke, D. R. Jones, I.-H. Suh, R. A. Jacobson, *Z. Kristallogr.* **1996**, *211*, 829.
- [14] a) W. Petz, C. Kutschera, S. Tschan, F. Weller, B. Neumüller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 1235–1244; b) W. Petz, F. Weller, *Z. Kristallogr.* **1997**, *212*, 157; c) A. Schmidpeter, F. Zwaschka, W. S. Sheldrick, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 1078; d) P. J. Carroll, D. D. Titus, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**, 824.
- [15] F. Öxler, Diplomarbeit, Marburg, **2006**.
- [16] Eine 1:2-Mischung von  $\text{AgBF}_4$  und  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{CH}][\text{BF}_4]$  wurde in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung 2 h gerührt. Anschließend wurde die klare, farblose Lösung mit *n*-Pentan überschichtet. Kristalle wurden in 80 % Ausbeute erhalten und durch Einkristallstrukturanalyse als der salzartige Komplex  $[(\text{PPh}_3)_2\text{CH}_2\text{Ag}][\text{BF}_4]_3 \cdot 5 \text{CH}_2\text{Cl}_2$  (**5-5**  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) charakterisiert.<sup>[17]</sup>  $^{31}\text{P}$ -NMR( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 23.6 \text{ ppm}$ .
- [17] Kristallographische Daten für **5-5**  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ :  $\text{C}_{79}\text{H}_{72}\text{AgB}_3\text{Cl}_{10}\text{F}_{12}\text{P}_4$ ,  $M = 1868.15$ , farblose Blöcke,  $0.41 \times 0.31 \times 0.26 \text{ mm}^3$ , triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Nr. 2),  $a = 1304.4(1)$ ,  $b = 1338.4(2)$ ,  $c = 2641.1(3) \text{ pm}$ ,  $\alpha = 94.20(1)$ ,  $\beta = 103.78(2)$ ,  $\gamma = 109.91(1)^\circ$ ,  $V = 4149.8(2) \text{ pm}^3 \times 10^6$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.495 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 7.1 \text{ cm}^{-1}$ ,  $T = 193 \text{ K}$ ,  $R_1(F) = 0.0611$  [Reflexe,  $F_o > 4\sigma(F_o) = 6092$ ], Parameter = 530,  $wR_2 = 0.1528$  für alle Daten. CCDC-612361 (**5-5**  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif) erhältlich.
- [18] A. J. Arduengo, III, H. V. R. Dias, J. C. Calabrese, F. Davidson, *Organometallics* **1993**, *12*, 3405.
- [19] P. K. Hurlburt, J. J. Rack, S. F. Dec, O. P. Anderson, S. H. Strauss, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 373.
- [20] I. Romeo, M. Bardají, M. C. Gimeno, M. Laguna, *Polyhedron* **2000**, *19*, 1837.
- [21] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford, **1990**.
- [22] H. Schmidbaur, *Chem. Soc. Rev.* **1995**, *24*, 391.
- [23] J. Vicente, A. R. Singhal, P. G. Jones, *Organometallics* **2002**, *21*, 5887.
- [24] J. J. Daly, P. Wheatley, *J. Chem. Soc. A* **1966**, 1703.
- [25] J. Koput, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *320*, 237.
- [26] T. Kappe, E. Ziegler, *Angew. Chem.* **1974**, *86*, 529; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1974**, *13*, 491.

- [27] Gaussian03 (RevisionD.01): M. J. Frisch et al., siehe Hintergrundinformationen.
- [28] R. Ahlrichs, M. Baer, M. Haeser, H. Horn, C. Koelmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 162, 165.
- [29] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098; J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, 33, 8822.
- [30] A. Schaefer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, 97, 2571.
- [31] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, 7, 3297.
- [32] K. Eichkorn, O. Treutler, H. Ohm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 242, 652.
- [33] D. Andrae, U. Häussermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *Theor. Chim. Acta* **1990**, 77, 123.