

stark A-H-antibindendes MO. Je geringer in der ursprünglichen Geometrie (planare AH_3 , lineares AH_2) der Energieunterschied zwischen dem σ^* - und dem p-Orbital ist, desto stärker ist die Tendenz zur Winkelung. Für HTITIH gilt im wesentlichen das gleiche, nur daß hier das energetisch höherliegende Orbital ($3b_u$) p-Charakter hat. Dies kann auf den großen TI-TI-Abstand zurückgeführt werden. Sobald jedoch Abwinkelung und damit Mischung erfolgen, wird dieser Unterschied unwichtig. Im Gegensatz zum isoelektronischen linearen $HCCH^{2\ominus}$ liegen in **2** HOMO und LUMO energetisch nahe beieinander, was die höhere Tendenz zur Winkelung erklärt.

Während die Orbitale $2b_u$ und $3b_u$ im Bereich von 180° bis 120° stark wechselwirken und sich dabei der $2b_u$ -Charakter von stark antibindend nach schwach bindend ändert, zeigt das wesentlichste TI-TI-bindende Orbital $2a_g$ im gleichen Bereich nur eine geringe Wechselwirkung mit Orbitalen derselben Symmetrie, so daß es seinen stark bindenden Charakter beibehält (siehe Abb. 1). Von 120° an nimmt jedoch das Mischen von $2a_g$ mit anderen Niveaus zu, da Orbitale geeigneter Symmetrie ihm energetisch ähnlicher werden. Daher fällt die $2a_g$ -TI-TI-Überlappungspopulation zur Brückengeometrie hin schnell auf nichtbindend ab. Mit den Liganden in verbrückender Position können $2a_g$ und $2b_u$ als Orbitale für freie Elektronenpaare mit einer nur geringen Überlappungspopulation zwischen den Thalliumatomen betrachtet werden. Aus einem anderen Blickwinkel kann das von Orbitalenergien gesteuerte Mischen dahingehend interpretiert werden, daß es die Möglichkeit für ein stereochemisch aktives freies Elektronenpaar schafft.

Zusammenfassend können wir festhalten, daß HTITIH und CpTITICp eine Abwinkelung am TI als Ergebnis einer energetischen Fast-Resonanz der Orbitale $2b_u(\sigma^*)$ und $3b_u(\pi)$ anstreben. Die Einflüsse, die eine Abwinkelung begünstigen, sind denen in EL_2 , EL_3 (und L_2EEL_2) ähnlich, nur daß die Triebkraft bei HTITIH ausgeprägter ist. Es existiert auf jeden Fall eine TI^I-TI^I-Bindung in diesen Verbindungen, die auf das Einmischen formal leerer p-Niveaus in die gefüllten s-Orbital-Kombinationen der formalen s^2-s^2 -Wechselwirkung abgeschlossener Unterschalen zurückzuführen ist. Eine Analyse des ganzen Bereichs von TI^I-TI^I-Wechselwirkungen in Molekül- und Festkörperstrukturen wird zur Zeit durchgeführt.

Eingegangen am 4. Juli 1989 [Z 3424]

CAS-Registry-Nummern:
TIH, 13763-69-4.

- [1] H. Schumann, C. Janiak, J. Pickardt, U. Börner, *Angew. Chem.* **99** (1987) 788; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 789.
- [2] H. Schumann, C. Janiak, F. Görlitz, J. Loebel, A. Dietrich, *J. Organomet. Chem.* **363** (1989) 243.
- [3] Für eine zweite Modifikation von **1a** siehe H. Schumann, C. Janiak, M. A. Khan, J. I. Zuckerman, *J. Organomet. Chem.* **354** (1988) 7.
- [4] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, S. J. Miles, A. J. Thorne, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 480, zit. Lit.
- [5] R. W. G. Wyckoff: *Crystal Structures*, Vol. 1, 2. Aufl., Interscience Publishers, New York 1963. Kürzester TI-TI-Abstand in der hexagonal dichtesten Packung 343,8 pm, im kubisch innen-zentrierten Gitter 336,2 pm.
- [6] Siehe z. B. a) J. M. Cassidy, K. H. Whitmire, *Inorg. Chem.* **28** (1989) 1432, zit. Lit.; b) S. Harvey, M. F. Lappert, C. L. Raston, B. W. Skelton, G. Srivastava, A. H. White, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 1216; c) M. Veith, F. Goffing, V. Huch, *Chem. Ber.* **121** (1988) 943; d) J. Beck, J. Strähle, *Z. Naturforsch. B41* (1986) 1381; e) R. C. Burns, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 2627; f) L. F. Dahl, G. L. Davis, D. L. Wampler, R. West, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **24** (1962) 357.
- [7] K. H. Whitmire, R. R. Ryan, H. J. Wasserman, T. A. Albright, S.-K. Kang, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 6831.
- [8] R. Dronskowski, A. Simon, *Angew. Chem.* **101** (1989) 775; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 758.
- [9] Die Berechnungen wurden mit dem Extended-Hückel-Formalismus [10] und gewichteten H_{ij} -Elementen [10c] durchgeführt; folgende Atompara-

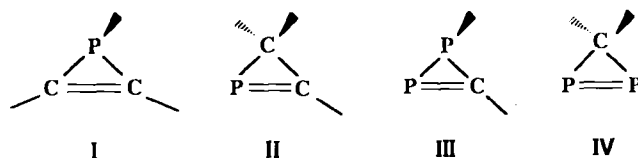
- meter wurden verwendet (H_{ij} , ζ) [11]: TI: 6s: -11.6 eV, 2.3; 6p: -5.8 eV, 1.6 [12]; H: 1s: -13.6 eV, 1.3 [10a]; C: 2s: -21.4 eV, 1.625; 2p: -11.4 eV, 1.625 [10a].
- [10] a) R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* **39** (1963) 1397; b) R. Hoffmann, W. N. Lipscomb, *ibid.* **36** (1962) 2179; *ibid.* **37** (1962) 2872; c) J. H. Ammeter, H. B. Bürgi, J. C. Thibeault, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 3686.
 - [11] Dr. Gordon Miller, Stuttgart, hat uns auf einen weiteren TI-Parametersatz hingewiesen (vgl. [9]), der auf Arbeiten von Timothy Hughbanks (College Station, persönliche Mitteilung) basiert (6s: -12.8 eV, 2.52; 6p: -5.1 eV, 1.77). Die Abhängigkeit der Überlappungspopulation von α bleibt bei Verwendung dieses Satzes erhalten, ihr Absolutwert beim 120° -Maximum ist aber nur ungefähr halb so groß.
 - [12] T. A. Albright (Houston), persönliche Mitteilung 1988.
 - [13] a) P. K. Mehrotra, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **17** (1978) 2187; b) K. M. Merz, R. Hoffmann, *ibid.* **27** (1988) 2120.
 - [14] A. Dedieu, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 2074.
 - [15] Y. Jiang, S. Alvarez, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **24** (1985) 749.
 - [16] Siehe a) W. C. Ermler, R. B. Ross, P. A. Christiansen, *Adv. Quantum Chem.* **19** (1988) 139; b) P. Pyykkö, *Chem. Rev.* **88** (1988) 563; c) F. Scherbaum, A. Grohmann, G. Müller, H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **101** (1989) 464; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 463, zit. Lit.
 - [17] a) T. A. Albright, J. K. Burdett, M.-H. Whangbo: *Orbital Interactions in Chemistry*, Wiley-Interscience, New York 1985; b) B. M. Gimarc: *Molecular Structure and Bonding*, Academic Press, New York 1979.

Synthese und Struktur eines 1H-Diphosphirens**

Von Edgar Niecke*, Rainer Streubel, Martin Nieger und D. Stalke

Professor Gerhard Fritz zum 70. Geburtstag gewidmet

Phosphirene sind in den letzten Jahren sowohl in der 1H-Form **I** (Mathey et al.^[1]) als auch in der thermodynamisch weniger günstigen 2H-Form **II** (Regitz et al.^[2]) bekannt geworden. Der Ersatz einer Methingruppe von **I** und **II** durch ein zweifach koordiniertes Phosphoratom führt zu den bislang unbekanntem Diphosphirenen **III** bzw. **IV** (Schema 1). Wie Untersuchungen an α -funktionellen Ami-



Schema 1. Phosphirene und Diphosphirene; die Striche symbolisieren Bindungen zu beliebigen Substituenten.

nophosphanen gezeigt haben, reagieren Halogen(silyl)phosphane wie **1** und Verbindungen mit polaren Doppelbindungen unter Dreiringbildung^[3]. Durch Ausweitung dieses Synthesepinzips auf das P-C-Dreifachbindungssystem gelangten wir nun zu **3**, dem ersten 1H-Diphosphiren **III**^[4].

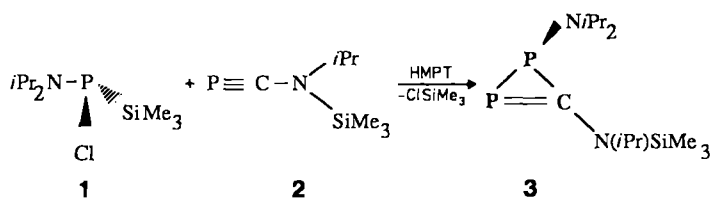
Das bei der Reaktion zwischen dem funktionalisierten Aminophosphan **1**^[5] und dem Phosphalkin **2**^[6] unter schonenden Bedingungen zugängliche **3** wird als extrem luftemp-

[*] Prof. Dr. E. Niecke, Dipl.-Chem. R. Streubel, Dr. M. Nieger
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

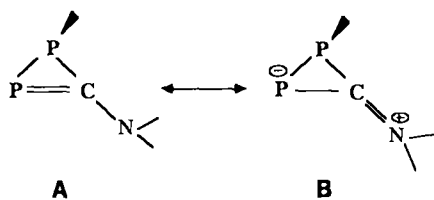
Dr. D. Stalke
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Tammannstr. 4, D-3400 Göttingen

[**] Vorgestellt auf der 11th International Conference on Phosphorus Chemistry, Tallinn, UdSSR, Juli 1989. - Diese Arbeit wurde vom Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

findliche tiefrote Flüssigkeit erhalten. Durch Tieftemperaturkristallisation aus Pentan kann **3** als kristalliner Feststoff (Fp = -12 bis -10 °C) erhalten werden.



Zusammensetzung und Konstitution der Verbindung sind durch Elementaranalyse, Massen-¹⁷¹, ³¹P-, ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren^[8] sowie durch Röntgenbeugungsanalyse belegt. Die beiden Signalaare im ³¹P-NMR-Spektrum sprechen für das Vorliegen eines Diastereomerenpaares (Verhältnis 3:1). Die Lage des Aminophosphan-Phosphorsignals ($\delta = -118.7$ (-116.3)) entspricht der von vergleichbar substituierten 1*H*-Phosphirenen^[9]. Ungewöhnlich hingegen ist die Hochfeldlage des σ^2 -Phosphoratomsignals (14.9(4.6)) im Vergleich zu den Signallagen anderer Dreiringssysteme mit einem Phosphaalken-Strukturelement^[2, 10]. Dies deutet darauf hin, daß für die Beschreibung des Grundzustandes von **3** neben der Grenzstruktur **A** auch die Grenzstruktur **B** wesentlich ist. Jedenfalls legt ein Vergleich mit der Abschirmung des ³¹P-Kerns in 2-Amino-1,3-diphosphpropenen^[11] eine derartige Interpretation nahe. Zudem würde die auf eine Beteiligung von **B** zurückzuführende gehinderte Rotation um die exocyclische C-N-Bindung auch das Auftreten des in den NMR-Spektren erkennbaren Diastereomerenpaares erklären.



Das Vorliegen eines Vierelektronen-Dreizentren-PCN-p-Bindungssystems wird durch das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse nachdrücklich untermauert (Abb. 1). Die

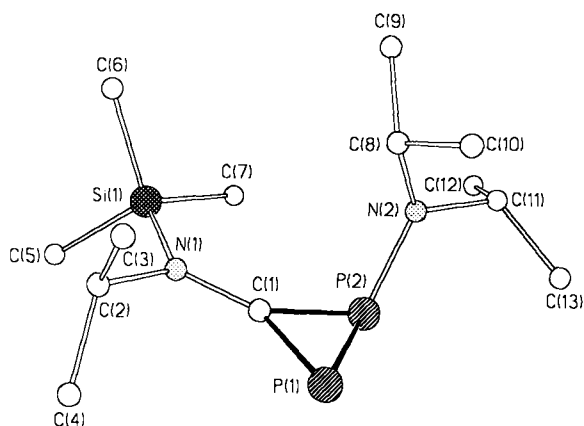
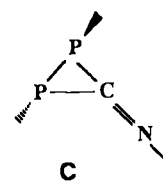


Abb. 1. Struktur von **3** im Kristall mit ausgewählten Bindungslängen [pm] und -winkeln [°]: P(1)-C(1) 170.2(4), P(2)-C(1) 178.7(4), P(1)-P(2) 221.8(1), P(2)-N(2) 170.2(3), N(1)-C(1) 135.0(4); P(2)-P(1)-C(1) 52.3(1), P(1)-P(2)-C(1) 48.9(1), P(1)-P(2)-N(2) 111.5(1) [13].

annähernd planare Anordnung der Atome P(1)-C(1)-N(1)-Si(1) (Diederwinkel: 178.6°) ermöglicht eine effektive π -Donation des Aminostickstoffatoms, für die auch die Verkürzung der C(1)-N(1)-Bindung (135.0(4) pm) und die Dehnung der P(1)-C(1)-Bindung (170.2(4) pm) sprechen. Eine derartige Bindungssituation ist auch von dem 2-Amino-1,3-diphosphpropen $\text{PhP}=\text{C}(\text{PPhSiMe}_3)\text{-N}(\text{o-C}_6\text{H}_4)\text{SiMe}_3$ bekannt, das eine mit der von **3** vergleichbare P-C-Bindungslänge (170.2 pm) aufweist^[11].

Der durch den exocyclischen π -Donor hervorgerufenen Dehnung der P-C-Doppelbindung steht eine Verkürzung der P(2)-C(1)-Bindung auf 178.7(4) pm gegenüber. Diese Angleichung beider P-C-Bindungslängen sowie die Verkürzung der exocyclischen C-N-Bindung deuten den Übergang des Amino-1*H*-phosphirens in das thermodynamisch stabilere Diphosphiranimin **C** an^[12].



Arbeitsvorschrift

3: 1.2 g (6.94 mmol) **2** werden bei 0 °C vorgelegt und unter Rühren langsam mit 1.37 g (5.71 mmol) **1** versetzt. Dann gibt man drei Tropfen Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) hinzu und entfernt die Kühlung. Man läßt ca. 1.5 h bei Raumtemperatur rühren und entfernt dann alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum. Den roten, öligen Rückstand nimmt man in wenig *n*-Pentan auf und erhält nach 1 d bei -80 °C orange Kristalle von **3**, die bei tiefer Temperatur isoliert werden (1.18 g, 67.9%). Der Schmelzpunkt liegt bei -12 bis -10 °C.

Eingegangen am 3. Juli 1989 [Z 3421]

CAS-Registry-Nummern:

1, 123542-38-1; **2**, 118375-89-6; **3**, 123542-39-2.

- [1] A. Marinetti, F. Mathey, J. Fischer, A. Mitschler, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 45.
- [2] O. Wagner, G. Maas, M. Regitz, *Angew. Chem.* 99 (1987) 1328; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 1257.
- [3] R. Streubel, *Diplomarbeit*, Universität Bonn 1987, - vorgestellt auf der 11th Int. Conf. Phosphorus Chem. (Tallinn, UdSSR, Juli 1989).
- [4] Kürzlich wurde über die Synthese eines λ^3 -Diphosphirens berichtet: E. Niecke, D. Barion, *Tetrahedron Lett.* 30 (1989) 459.
- [5] E. Niecke, M. Nieger, H. Westermann, unveröffentlicht.
- [6] R. Appel, M. Poppe, *Angew. Chem.* 101 (1989) 70; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 53.
- [7] MS (30 °C/50 eV): m/z 304 (M^+ , 6%), 261 (94), 231 (16), 204 (39), 162 ($i\text{Pr}_2\text{NP}^+$, 100).
- [8] Numerierung der Atome gemäß Abbildung 1. 32 MHz-³¹P{¹H}-NMR(C_6D_6): Hauptisomer: $\delta = 14.9$ (P(1)), -118.7 (P(2)); ¹J(P,P) = 104.8 Hz; Nebenisomer: $\delta = 4.6$ (P(1)), -116.3 (P(2)); ¹J(P,P) = 108.8 Hz. - 400 MHz-¹H-NMR(C_6D_6): Hauptisomer: $\delta = 0.26$ (s, 9H, Si(CH₃)₃), 1.07 (d, ³J(H,H) = 7.2 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 1.08 (d, ³J(H,H) = 7.2 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 1.33 (d, ³J(H,H) = 7.2 Hz, 3H, N(1)CHCH₃), 1.51 (d, ³J(H,H) = 7.2 Hz, 3H, N(1)CHCH₃), 3.15 (sept., ³J(H,H) = 7.2 Hz, 2H, N(2)CH), 3.81 (sept., ³J(H,H) = 7.2 Hz, 1H, N(1)CH); Nebenisomer: $\delta = 0.32$ (s, 9H, Si(CH₃)₃), 0.93 (d, ³J(H,H) = 7.2 Hz, 3H, N(1)CHCH₃), 1.19 (d, ³J(H,H) = 7.2 Hz, 3H, N(1)CHCH₃), 1.23 (d, ³J(H,H) = 7.2 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 1.25 (d, ³J(H,H) = 7.2 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 3.17 (sept., ³J(H,H) = 7.2 Hz, 2H, N(2)CH), 3.89 (sept., ³J(H,H) = 7.2 Hz, 1H, N(1)CH). - 100 MHz-¹³C{¹H}-NMR(C_6D_6): Hauptisomer: $\delta = 0.8$ (d, ⁴J(P,C) = 4.9 Hz, C(1)), 18.7 (d, ⁴J(P,C) = 6.1 Hz, N(1)CHCH₃), 19.6 (d, ⁴J(P,C) = 3.8 Hz, N(1)CHCH₃), 23.7 (d, ³J(P,C) = 4.1 Hz, CH(CH₃)₂), 24.0 (d, ³J(P,C) = 13.3 Hz, CH(CH₃)₂), 43.8 (d, ²J(P,C) = 6.2 Hz, N(2)CH), 53.4 (s, N(1)CH), 196.8 (dd, ¹J(P,C) = 83.4, 79.6 Hz, C(1)); Nebenisomer: $\delta = 0.2$ (d, ⁴J(P,C) = 4.8 Hz, Si(CH₃)₃), 23.2 (s, N(1)CHCH₃), 23.7 (d, ³J(P,C) = 3.8 Hz, CH(CH₃)₂), 24.1 (d, ³J(P,C) = 12.6 Hz, CH(CH₃)₂), 24.6 (d, ⁴J(P,C) = 7.6 Hz, N(1)CHCH₃), 43.4 (d, ²J(P,C) = 6.6 Hz, N(2)CH), 55.5 (s, N(1)CH), 202.6 (dd, ¹J(P,C) = 87.7, 80.7 Hz, C(1)).
- [9] O. Wagner, M. Ehle, M. Regitz, *Angew. Chem.* 101 (1989) 227; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 225.

