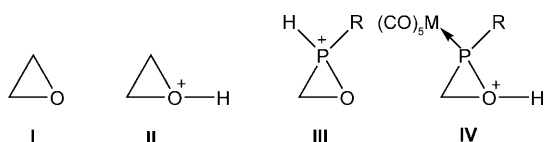


Protonen-induzierte Umlagerung eines Oxaphosphirankomplexes**

Janaina Marinas Pérez, Holger Helten, Bruno Donnadieu, Christopher A. Reed und Rainer Streubel*

Professor Wolf-Walter du Mont zum 65. Geburtstag gewidmet

Epoxide **I** (Oxirane) sind wichtige Bausteine der Synthesechemie, insbesondere der Naturstoff- und Polymerchemie.^[1,2] Oxiraniumkationen **II** sind bislang, trotz vieler experimenteller^[3–6] und theoretischer Untersuchungen,^[7–9] schwer fassbare reaktive Intermediate säurekatalysierter Epoxidöffnungsreaktionen geblieben. Im Unterschied dazu könnte^[15] die Protonierung von $\sigma^3\lambda^3$ -Oxaphosphiranen^[10–14] bisher unbekannte P-protonierte Oxaphosphiraniumderivate **III** liefern. Durch κP -Metallkoordination von $\sigma^3\lambda^3$ -Oxaphosphiranen könnte die O-Protonierung unter Bildung von Oxaphosphiraniumkomplexen **IV** angesteuert werden, und das kationische Ringsystem könnte bei kinetischer Stabilisierung durch einen sperrigen Substituenten am P-Atom detektierbar werden.

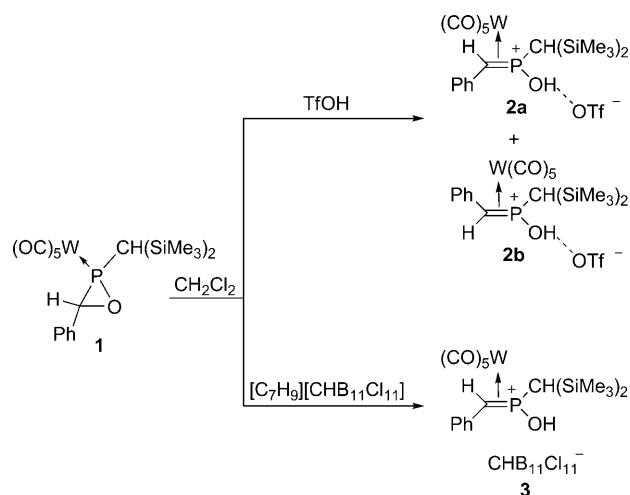


Obleich Oxaphosphirankomplexe vor fast 20 Jahren erstmalig durch Mathey und Mitarbeiter beschrieben^[16] und auch neue Methoden wie der Phosphinidenkomplex-Transfer auf Carbonylderivate^[17,18] sowie die Reaktion von Phosphinidenoidkomplexen^[19,20] mit Aldehyden^[19,21] entwickelt worden sind, ist die Oxaphosphiranchemie weitgehend unerschlossen. Die erste geplante Verwendung stellte die Trifluormethansulfonsäure-induzierte P-O-Ringerweiterung mit

Nitrilen dar.^[22] Unbeabsichtigt fanden wir auch eine thermische C-O-Bindungsspaltung, die einen Zugang zu neuartigen O,P,C-Käfigliganden eröffnete.^[23] Da Titan(III)-Komplex-vermittelte Ringöffnungen von Oxiranen enorm vielfältige Anwendungen in der Synthese gefunden haben,^[24] wurde von uns auch diese Möglichkeit von C-O- und/oder P-O-Spaltungen von Oxaphosphirankomplexen kürzlich erstmalig theoretisch untersucht.^[25]

Hier berichten wir über die Protonierung eines Oxaphosphirankomplexes, die zur Bildung eines neuartigen „side-on“-gebundenen P=C-Liganden führt, wobei letzterer als Methylenphosphonium beschrieben werden kann; DFT-Studien geben erste Einblicke in den Umlagerungsprozess über einen Reaktionspfad niedriger Energie sowie über Substituenteneffekte.

Der Oxaphosphirankomplex **1**^[17] reagierte selektiv mit Trifluormethansulfonsäure in Dichlormethan zu den Komplexen **2a,b** (Verhältnis: 86:14; Schema 1). Das Produkt **2a**



Schema 1. Protonierungsprodukte des Oxaphosphirankomplexes **1**.

zeigte eine ³¹P-NMR-Resonanz bei $\delta = 73.8$ ppm mit einem sehr kleinen Wolfram-Phosphor-Kopplungskonstantenbetrag von $^1J_{WP} = 113.2$ Hz, was auf die „Side-on“-Bindung an eine Metallkomplexeinheit hindeutet.^[26] Komplex **2b** zeigte eine ³¹P-Resonanz bei $\delta = 72.3$ ppm mit einem noch kleineren $^1J_{WP}$ -Wert von 97.9 Hz. Weder die ¹H-NMR- noch die ¹³C-NMR- und die IR-spektroskopischen Daten von **2a,b** ermöglichten eine eindeutige Strukturzuordnung, und Versu-

[*] M. Sc. J. Marinas Pérez, Dipl.-Chem. H. Helten, Prof. Dr. R. Streubel
Institut für Anorganische Chemie
Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn
Gerhard-Domagk-Straße 1, 53121 Bonn (Deutschland)
Fax: (+49) 228-73-9616
E-Mail: r.streubel@uni-bonn.de
Homepage: http://anorganik.chemie.uni-bonn.de/akstreubel/Streubel_Home.html

Dr. B. Donnadieu, Prof. Dr. C. A. Reed
Department of Chemistry and Center for S and P Block Chemistry,
University of California
Riverside, CA 92521-0403 (USA)

[**] Wir danken der ThermPhos Int. AG (R.S.), der US National Science Foundation (C.A.R.), dem Fonds der Chemischen Industrie (Stipendium für H.H.) und der COST action CM0802 „PhoSciNet“ für finanzielle Unterstützung. Weiterhin danken wir dem John von Neumann-Institut für Computing (Jülich) für Rechenzeit (HBN12) sowie Dr. E. S. Stoyanov und I. V. Stoyanova für ihre Hilfe.

che, **2a** von **2b** mithilfe von Säulenchromatographie und/oder Kristallisation zu trennen, schlugen fehl.

Die besonders guten Kristallisations- und Stabilisierungseigenschaften von Carboran-Anionen in Verbindungen mit hochreaktiven Kationen^[27] ließ uns hoffen, dass auch hier die Verwendung einer Carboransäure – anstelle von Trifluormethansulfonsäure – zu einem kristallinen Derivat führen könnte. Die Reaktion von **1** mit dem Toluenumiumsalz $[\text{C}_7\text{H}_9][\text{CHB}_{11}\text{Cl}_{11}]$ – einer etwas schwächeren Säure als Trifluormethansulfonsäure, die aber ein weniger basisches Anion^[28] enthält – lieferte unter gleichen Bedingungen ausschließlich das Produkt **3**, das vergleichbare, aber nicht identische NMR-Daten ($\delta(^{31}\text{P}) = 75.5$ ppm, $^1J_{\text{W,P}} = 108.0$ Hz) zeigte wie **2a,b**.

Die Molekülstruktur^[29] von **3** zeigt die „Side-on“-Koordination des Methylene phosphonium-Liganden an $\text{W}(\text{CO})_5$ (Abbildung 1). Die P-OH-Gruppe bildet im Kristall eine

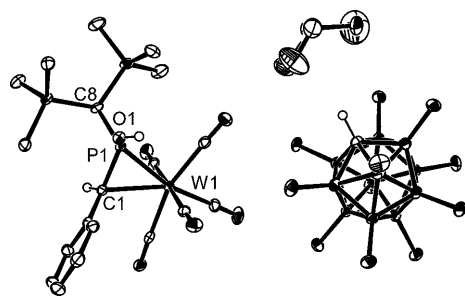
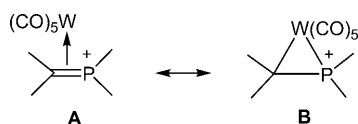


Abbildung 1. Struktur von **3**·CH₂Cl₂ im Kristall (Schwingungsellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; alle H-Atome außer H1, H2, H3 wurden weggelassen). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: W1–P1 2.4513(5), W1–C1 2.4489(17), P1–O1 1.5935(14), P1–C1 1.7394(18); C1–W1–P1 41.58(4), P1–C1–W1 69.28(9), C1–P1–W1 69.14(6).

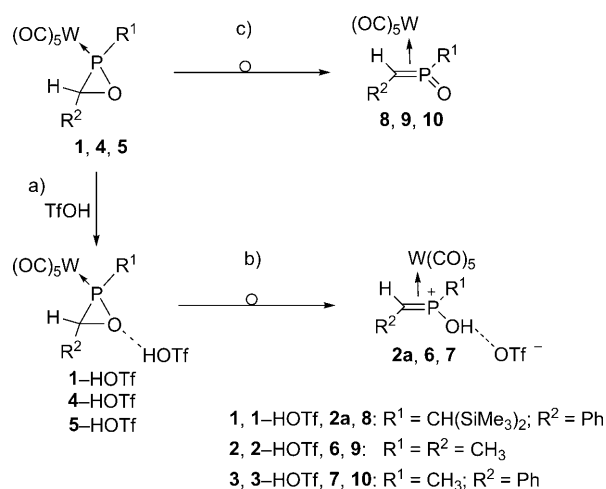
schwache Wasserstoffbrücke zum Cl6-Atom des Carboran-Anions (O–H = 1.75 Å, H···Cl = 2.51 Å, O···Cl = 3.26 Å und $\angle \text{O–H–Cl} = 177^\circ$). Ein Vergleich mit den Methylene phosphoniumionen in $[(i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2][\text{OTf}]$ ^[30] und $[(t\text{Bu})_2\text{P}=\text{C}(\text{Ph})_2][\text{AlCl}_4]$ zeigt,^[31] dass die P1–C1-Bindung des kationischen Liganden in **3** zwar um etwa 0.1 Å gedehnt, aber kürzer als eine typische P–C-Einfachbindung ist. Die Tatsache, dass P1 und C1 nicht, wie für eine „side-on“-koordinierende Z-konfigurierte P–C-Doppelbindung in **A** erwartet, planar von ihren Substituenten umgeben sind, weist auf einen Anteil der Resonanzform **B** am Grundzustand hin.



Die große Ähnlichkeit der NMR-spektroskopischen Daten der Produkte **2a,b** und **3** lässt vermuten, dass alle die grundsätzlich gleiche kationische Struktur besitzen. Berücksichtigt man ferner die größere Basizität und kleinere Größe des Triflat-Anions (verglichen mit $\text{CHB}_{11}\text{Cl}_{11}^-$), dann kann der Unterschied zwischen **2** und **3** möglicherweise auf eine ausgeprägtere Wasserstoffbrücke zwischen dem Triflat-Anion

und der P–OH-Gruppe zurückgeführt werden. Das Auftreten der Isomere **2a** und **2b** kann vermutlich durch eine haptotrope Umlagerung aus diastereomeren Übergangszuständen erklärt werden. Da **2a** gegenüber **2b** nur um wenige kJ mol^{–1} begünstigt ist, möchten wir an dieser Stelle keine weiteren Spekulationen über die genaue Entstehung machen, jedoch legt die Abwesenheit eines Isomers im Fall von **3** eine Erklärung nahe, die die Wasserstoffbrücke zum Triflat-Anion mit berücksichtigen muss.

Um einen tieferen Einblick in den Mechanismus der Reaktion von **1** mit Trifluormethansulfonsäure zu erhalten, wurden DFT-Rechnungen an zwei Modellkomplexen **4** ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3$) und **5** ($\text{R}^1 = \text{CH}_3$, $\text{R}^2 = \text{Ph}$) sowie am Realsystem **1** durchgeführt (Schema 2, Reaktionen a und b). Zum Vergleich wurde zusätzlich die Valenzisomerisierung von **1**, **4**, **5** zu den Methylenoxophosphorankomplexen **8**, **9**, **10** (c) berechnet (Tabelle 1).^[32]



Schema 2. Berechnete TfOH-induzierte Ringöffnung und Valenzisomerisierung der Komplexe **1**, **4** und **5**.

Tabelle 1: Berechnete^[a] thermochemische Daten der Reaktionen in Schema 2 (alle Werte in kJ mol^{–1}).

Reaktion	$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3$		$\text{R}^1 = \text{CH}_3$ $\text{R}^2 = \text{Ph}$		$\text{R}^1 = \text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ $\text{R}^2 = \text{Ph}$	
	ΔG_{298}^\ddagger	$\Delta_R G_{298}$	ΔG_{298}^\ddagger	$\Delta_R G_{298}$	ΔG_{298}^\ddagger	$\Delta_R G_{298}$
a	–[b]	+13.6	–[b]	+17.2	–[b]	+29.5
b	+75.5	–32.6	+44.8	–43.1	+53.3	–30.2
c	+134.3	+4.4	+96.6	–2.8	+123.6	+14.9

[a] B3LYP/avg-TZVP/ECP-60-MWB(W) COSMO (CH₂Cl₂)/RI-BLYP/avg-SV(P)/ECP-60-MWB(W) COSMO (CH₂Cl₂). [b] Nicht berechnet.

Im ersten, geringfügig endergonen Schritt (a) bilden Oxaphosphirankomplex und Trifluormethansulfonsäure ein Assoziat (**1**–HOTf, **4**–HOTf, **5**–HOTf), in dem das Säureproton an das Sauerstoffzentrum des Oxaphosphiranrings über eine O–H–O-Wasserstoffbrücke gebunden ist. Nach Protonenübertragung erfolgen die Spaltung der C–O-Bindung im Ring^[33] und die haptotrope Verschiebung des $\text{W}(\text{CO})_5$ -Fragments in konzertierter Weise (b), was zur exergonen Bildung der Endprodukte **2a**, **6** und **7** führt. Die Barriere dieses

Prozesses wird stark durch den Substituenten am C-Atom des Oxaphosphirans beeinflusst. So wird sie deutlich verringert, wenn ein Phenylsubstituent als R² an C3 vorliegt. Die Strukturen der Übergangszustände (Abbildung 2) zeigen im

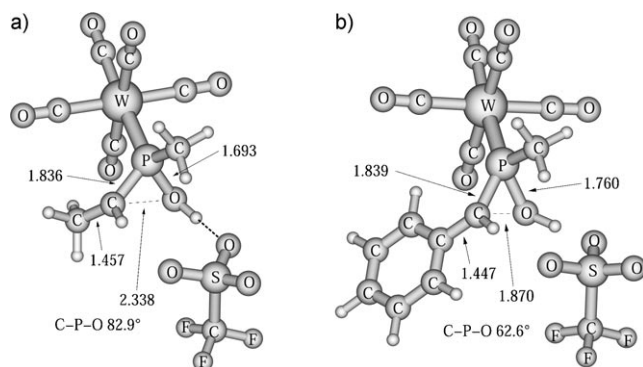


Abbildung 2. Berechnete Strukturen der Übergangszustände der TfOH-induzierten Ringöffnung (Reaktion b in Schema 2) für zwei Modellsysteme (Abstände in Å).

Fall von R² = Ph eine deutlich weniger ausgeprägte Dehnung der C-O-Bindung, was einen früheren Übergangszustand kennzeichnet. In allen drei Fällen ist das TfOH-Proton bereits auf das Ringsauerstoffatom übertragen. Im Verlauf der C-O-Bindungsspaltung wird die positive Ladung, die sich am C3-Zentrum bildet, infolge von π -Elektronenkonjugation durch die Phenylgruppe stabilisiert.^[34]

Die Valenzisomerisierung (c) ohne vorhergehende Aktivierung durch eine Säure ist für die drei berechneten Modellsysteme annähernd thermoneutral, jedoch sind im Vergleich zur Reaktion b die Barrieren hier beträchtlich höher. Auch in diesem Fall übt der Phenylsubstituent am C-Atom einen stabilisierenden Effekt auf den Übergangszustand aus, wobei die Anwesenheit der sperrigen P-CH(SiMe₃)₂-Gruppe einen deutlichen Anstieg der Barriere verursacht.

Experimentelles

Alle Reaktionen wurden unter Verwendung von gereinigtem und getrocknetem Argon und Schlenk-Technik (für **2**) oder einer Glovebox (H₂O, O₂ < 0.5 ppm; für **3**) durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden über Natriumdraht oder CaH₂ (CH₂Cl₂) getrocknet, destilliert und unter Argon aufbewahrt. NMR-Daten wurden mit einem Spektrometer des Typs Bruker DMX 300 bei 30 °C aufgenommen. CDCl₃ und CD₂Cl₂ wurden als Lösungsmittel und interner Standard verwendet. Die Verschiebungen sind relativ zu Tetramethylsilan (¹³C-NMR: 75.5 MHz) und 85 % H₃PO₄ (³¹P-NMR: 121.5 MHz) angegeben. Infrarotspektren wurden mit einem Spektrometer des Typs Shimadzu-8300 FTIR im Bereich $\tilde{\nu}$ = 4000–450 cm⁻¹ aufgenommen.

2a,b: Komplex **1**^[17] (40 mg, 0.064 mmol) wurde in CH₂Cl₂ (0.6 mL) gelöst und bei Raumtemperatur mit TfOH (7 μ L, 0.070 mmol) versetzt; die Reaktion war nach 5 Minuten abgeschlossen. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum (ca. 0.01 bar) entfernt, und der ölige grüne Rückstand (47.5 mg; Ausb.: 92 %) wurde in CDCl₃ gelöst. Im Folgenden sind nur die Daten des Hauptisomers angegeben (Verhältnis: 86:14): ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.20 (s, 9H; Si(CH₃)₃), 0.40 (d, 1H, ²J_{PH} = 10.5 Hz; CH(SiMe₃)₂), 0.48 (s, 9H; Si(CH₃)₃), 3.20 (d, 1H, ²J_{PH} = 16.3 Hz; CHPh), 7.40 ppm (m, 5H, Ph); ¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, CDCl₃, 30 °C, TMS): δ = -0.1 (d, ³J_{PC} = 4.2 Hz; Si(CH₃)₃),

0.1 (d, ³J_{PC} = 2.9 Hz; Si(CH₃)₃), 15.0 (d, ¹J_{PC} = 16.5 Hz, PCHPh), 18.1 (d, ¹J_{PC} = 24.6 Hz; PCH(Si(CH₃)₃)₂), 117.0 (q, ¹J_{FC} = 317.0 Hz; SO₃CF₃), 126.5 (d, ³J_{PC} = 2.3 Hz; Ph), 126.8 (s; Ph), 127.6 (s; *p*-Ph), 134.3 (d, ²J_{PC} = 6.1 Hz; *i*-Ph), 190.4 ppm (d, ²J_{PC} = 9.7 Hz; CO); ³¹P-NMR (121.5 MHz, CDCl₃, 30 °C, 85 % H₃PO₄): δ = 73.8 ppm (dd_{sat}, ¹J_{WP} = 113.2 Hz, ²J_{PH} = 16.5 Hz, ²J_{PH} = 10.5 Hz); IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = ca. 3500 (sehr br; ν (OH); diese Bande ist breiter als die der reinen Trifluormethansulfonsäure), 2072 (w; ν (CO)), 2002 (m; ν (CO)), 1980 (s; ν (CO)), 1937 (s; ν (CO)), 1870 (m; ν (CO)), 844 cm⁻¹ (m; Ph).

3: Komplex **1** (33 mg, 0.053 mmol) wurde in CD₂Cl₂ (0.6 mL) gelöst und bei Raumtemperatur mit [C₇H₉][CHB₁₁Cl₁₁]^[27] (30 mg, 0.050 mmol) versetzt; die Reaktion war nach 10 Minuten abgeschlossen. Farblose Kristalle von **3** (48.5 mg; Ausb.: 79 %) wurden aus *n*-Hexan erhalten. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 30 °C, TMS): δ = 0.32 (s, 9H; Si(CH₃)₃), 0.50 (s, 9H; Si(CH₃)₃), 1.00 (d, 1H, ²J_{PH} = 6.9 Hz; CH(Si(CH₃)₃)₂), 3.40 (d, 1H, ²J_{PH} = 17.4 Hz; CHPh), 3.20 (br, 1H; CHB₁₁Cl₁₁), 7.4 (m, 3H; Ph), 7.5 ppm (m, 2H; Ph); ¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, CD₂Cl₂, 30 °C, TMS): δ = 2.4 (d, ³J_{PC} = 2.7 Hz; Si(CH₃)₃), 2.5 (d, ³J_{PC} = 4.7 Hz; Si(CH₃)₃), 17.9 (d, ¹J_{PC} = 15.9 Hz; PCHPh), 21.0 (d, ¹J_{PC} = 21.6 Hz; PCH((Si(CH₃)₃)₂)), 47.1 (s; CHB₁₁Cl₁₁), 129.0 (d, ¹J_{PC} = 8.9 Hz; Ph), 129.2 (d, ¹J_{PC} = 3.5 Hz; Ph), 130.5 (s; *p*-Ph), 136.1 (s; *i*-Ph), 193 ppm (d, ²J_{PC} = 9.6 Hz, CO); ³¹P-NMR (121.5 MHz, CD₂Cl₂, 30 °C, 85 % H₃PO₄): δ = 75.5 ppm (dd_{sat}, ¹J_{WP} = 118.0 Hz, ²J_{PH} = 17.1 Hz, ²J_{PH} = 11.5 Hz); IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 3387 (br; ν (OH)), 2117 (w; ν (CO)), 2067 (m; ν (CO)), 2037 (s; ν (CO)), 2023 (s; ν (CO)), 1992 (m; ν (CO)), 831 cm⁻¹ (m; Ph).

DFT-Rechnungen wurden mit dem TURBOMOLE-V5.8-Programmpaket durchgeführt.^[36a] Für Optimierungen^[36b] wurde das gradientenkorierte Austauschfunktional von Becke^[37] (B88) in Kombination mit dem gradientenkorierten Korrelationsfunktional von Lee, Yang und Parr^[38] (LYP) mit der RI-Näherung^[39] und dem „Valence-double- ζ “-Basissatz SV(P)^[40] verwendet. Die Basis des Oxaphosphiran-Sauerstoffatoms und die O-Atome von Triflat (oder Trifluormethansulfonsäure) wurden mit nichtkontrahierten Gauß-Funktionen mit einem Exponenten von 0.0845 und der Schwefel-Basissatz mit diffusen Gauß-Funktionen mit einem Exponenten von 0.0405 augmentiert (je eine von jedem Typ). Für Wolfram wurde das effektive Kernpotential ECP-60-MWB^[41] verwendet. Der Einfluss des polaren Lösungsmittels wurde durch Verwendung des COSMO-Ansatzes^[42] mit ϵ = 8.93 berücksichtigt. Zur Bildung des Lösungsmittelkäfigs wurden die Atomradien von Bondi verwendet,^[43] die aus kristallographischen Daten abgeleitet sind; der Atomradius von Wolfram wurde auf 2.2230 Å gesetzt. Übergangszustände wurden mit einem TRIM-Algorithmus^[44] lokalisiert. Ausgezeichnete Startgeometrien wurden durch relaxierte Potentialhyperflächenscans entlang der jeweiligen Hauptreaktionskoordinate erhalten. Alle stationären Punkte wurden mithilfe numerischer Schwingungsfrequenzanalysen charakterisiert.^[45] Einzelpunktrechnungen wurden mit dem Dreiparameter-Hybridfunktional Becke^[36] (B3) in Kombination mit dem Korrelationsfunktional LYP^[38] und dem „Valence-triple- ζ “-Basissatz TZVP^[47] durchgeführt, der wie oben beschrieben augmentiert wurde, sowie mit ECP-60-MWB^[41] für Wolfram. Der COSMO-Ansatz^[42] wurde mit denselben Parametern wie für die Optimierungen eingesetzt. Nullpunktkorrekturen und thermische Korrekturen zur Freien Enthalpie wurden von den Frequenzrechnungen auf Optimierungsniveau (RI-BLYP/aug-SV(P)/ECP-60-MWB(W) + COSMO) übernommen. Es wurde bereits vorher gezeigt, dass dieser Ansatz für Reaktionen von Epoxiden, Aziridinen und Thiirananen mit Methanthiolat anwendbar ist.^[48] Berechnete Partialladungen basieren auf „shared electron numbers“ (SENs).^[49]

Eingegangen am 3. Dezember 2009

Online veröffentlicht am 2. März 2010

Stichwörter: Epoxide · Haptotrope Verschiebungen · Phosphorane · Protonierungen · Wolfram

- [1] a) W. A. Nugent, T. V. RajanBabu, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8561–8562; b) E. N. Jacobsen, M. H. Wu in *Comprehensive Asymmetric Catalysis I–III, Vol. 3* (Hrsg.: E. N. Jacobsen, A. Pfaltz, H. Yamamoto), Springer, Berlin, **1999**, S. 1309.
- [2] Übersicht: G. W. Coates, D. R. Moore, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6784–6806; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6618–6639.
- [3] I. Agranat, Y. Shih, Y. Bentor, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 1259–1260.
- [4] B. Van de Graaf, P. P. Dymerski, F. W. McLafferty, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1975**, 978–979.
- [5] B. H. Solka, M. E. Russell, *J. Phys. Chem.* **1974**, *78*, 1268–1273.
- [6] P. O. Momoh, E. Xie, S. A. Abrash, M. Meot-Ner, M. S. El Shall, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 6066–6073.
- [7] S. Antonietti, S. Antonczak, J. Golebiowski, *Theor. Chem. Acc.* **2004**, *112*, 290–297.
- [8] W. J. Bouma, J. K. MacLeod, L. Radom, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 5540–5545.
- [9] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 295–298.
- [10] σ^{λ^5} -Oxaphosphirane: G. V. Rösenthaller, K. Sauerbrey, R. Schmutzler, *Chem. Ber.* **1978**, *111*, 3105–3111.
- [11] σ^{λ^5} -Oxaphosphirane: P. A. Bartlett, N. I. Carruthers, B. M. Winter, K. P. Long, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 1284–1291.
- [12] σ^{λ^5} -Oxaphosphirane: M. T. Boisdon, J. Barrans, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 615–617.
- [13] σ^{λ^5} -Oxaphosphirane: a) H. Ikeda, S. Inagaki, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 10711–10718; b) D. B. Chesnut, L. D. Quin, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 12343–12349; c) L. I. Savostina, R. M. Aminova, V. F. Mironov, *Russ. J. Gen. Chem.* **2006**, *76*, 1031.
- [14] σ^{λ^5} -Oxaphosphirane: M. Schnebel, I. Weidner, R. Wartchow, H. Butenschön, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 4363–4372.
- [15] Unsere Rechnungen ergaben, dass Komplex **III** mit $R = CH_3$ gegenüber seinem OH-Tautomer mit 6.6 kJ mol^{-1} bevorzugt ist (B3LYP/aug-TZVP/ECP-60-MWB(W) COSMO (CH_2Cl_2)/RI-BLYP/aug-SV(P)/ECP-60-MWB(W) COSMO (CH_2Cl_2)).
- [16] S. Bauer, A. Marinetti, L. Ricard, F. Mathey, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1188–1189; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1166–1167.
- [17] R. Streubel, A. Kusenberg, J. Jeske, P. G. Jones, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2564–2566; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2427–2428.
- [18] R. Streubel, A. Ostrowski, H. Wilkens, F. Ruthe, J. Jeske, P. G. Jones, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 409–413; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 378–381.
- [19] A. Özbolat, G. von Frantzius, J. Marinas Pérez, M. Nieger, R. Streubel, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 9488–9491; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 9327–9330.
- [20] A. Özbolat, G. von Frantzius, W. Hoffbauer, R. Streubel, *Dalton Trans.* **2008**, 2674–2676.
- [21] M. Bode, J. Marinas Pérez, G. Schnakenburg, J. Daniels, M. Nieger, P. Jones, R. Streubel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 1163–1171.
- [22] H. Heltens, J. Marinas Pérez, J. Daniels, R. Streubel, *Organometallics* **2009**, *28*, 1221–1226.
- [23] M. Bode, G. Schnakenburg, P. G. Jones, R. Streubel, *Organometallics* **2008**, *27*, 2664–2667.
- [24] a) A. Gansäuer, H. Bluhm, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2771–2788; b) K. Dassbjerg, H. Svith, S. Grimme, M. Gerenkamp, C. Mück-Lichtenfeld, A. Gansäuer, A. Barchuk, *Top. Curr. Chem.* **2006**, *263*, 36–96; c) A. Gansäuer, C.-A. Fan, F. Keller, P. Karbaum, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 8084–8090; d) A. F. Barrero, J. Q. del Mortal, E. Sánchez, J. F. Arteaga, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 1627–1641.
- [25] O. Krahe, F. Neese, R. Streubel, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 2594–2601.
- [26] Beispiele für neutrale η^2 -gebundene Phosphaalken-artige Liganden: a) A. H. Cowley, R. A. Jones, C. A. Stewart, A. L. Stuart, J. L. Atwood, W. E. Hunter, H.-M. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 3737–3738; b) S. I. Al-Resayes, S. I. Klein, H. W. Kroto, M. F. Meidine, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 930–932; c) T. A. van der Knaap, L. W. Jenneskens, H. J. Meeuwissen, F. Bickelhaupt, D. Walther, E. Dinjus, E. Uhlig, A. L. Spek, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *254*, C33–C36; d) A. H. Cowley, R. A. Jones, J. G. Lasch, N. C. Norman, C. A. Stewart, A. L. Stuart, J. L. Atwood, W. E. Hunter, H.-M. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 7015–7020; e) B. Deschamps, F. Mathey, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1010–1012; f) M. H. A. Benvenutti, P. B. Hitchcock, J. L. Kiplinger, J. F. Nixon, T. G. Richmond, *Chem. Commun.* **1997**, 1539–1540; g) M. Yoshifuji, Y. Ichikawa, N. Yamada, K. Toyota, *Chem. Commun.* **1998**, 27–28; h) P. Kramkowski, M. Scheer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1869–1876; i) C. Peters, H. Disteldorf, E. Fuchs, S. Werner, S. Stutzmann, J. Bruckmann, C. Krüger, P. Binger, H. Heydt, M. Regitz, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 3425–3435; j) C. Jones, C. Schulten, A. Stasch, *Dalton Trans.* **2007**, 1929–1933; k) H. Heltens, M. Engeser, D. Gudat, R. Schilling, G. Schnakenburg, M. Nieger, R. Streubel, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 2602–2616.
- [27] C. A. Reed, *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 121–128.
- [28] C. A. Reed, *Chem. Commun.* **2005**, 1669–1677.
- [29] Kristallstrukturanalyse von **3**: $C_{21}H_{29}B_{11}Cl_{13}O_6PSi_2W$, $M_r = 1228.20$. Kristalldaten: triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2), $a = 9.5558(12)$, $b = 14.2372(17)$, $c = 17.852(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 86.1740(10)$, $\beta = 86.5200(10)$, $\gamma = 70.7550(10)^\circ$, $V = 2285.9(5) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $T = 123 \text{ K}$. 9875 Reflexe gemessen. Für einen Einkristall ($0.51 \times 0.13 \times 0.12 \text{ mm}^3$) wurden auf einem Bruker APEX-II CCD-Diffraktometer mit MoK_{α} -Strahlung 10829 Intensitäten bis $2\theta_{\max} = 58.38$ gemessen. Die Struktur wurde mit der Patterson-Methode (SHELXS-97^[35a]) gelöst und auf F^2 (Programm SHELXL-97^[35b]) verfeinert. Der endgültige wR_2 -Wert betrug 0.0430, $R_1 = 0.0184$ ($I < 2\sigma(I)$) für 538 Parameter und 10829 unabhängige Reflexe. CCDC-756058 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 erhältlich.
- [30] A. Igau, A. Baceiredo, H. Grützmacher, H. Pritzkow, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6853–6854.
- [31] H. Grützmacher, H. Pritzkow, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 92–94; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 99–101.
- [32] Rechnungen zur Valenzisomerisierung von nichtkoordinierten Oxaphosphiranen: W. W. Schoeller in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, Stuttgart, **1990**, S. 1.
- [33] Es sei angemerkt, dass ein alternativer Pfad für die Reaktion von **5**-HOTf, die Spaltung der P-O-Bindung, eine geringfügig niedrigere Barriere aufweist, jedoch in Abwesenheit anderer Reagentien (beispielsweise Nitrile) nicht zu einem stabilen Produkt führt (siehe Lit. [23]).
- [34] Im Übergangszustand übernimmt das CHPh-Fragment eine positive Ladung von +0.62 au, wovon der überwiegende Anteil über die Phenylgruppe delokalisiert ist (+0.52 au). Das C3-Zentrum ist trigonal-planar umgeben (Torsionswinkel P-C3-H- Cl_{Phenyl} 178.5°) und der Phenylring nimmt eine nahezu coplanare Anordnung bezüglich der Ebene, die durch P-C3-H gegeben ist an. Im Vergleich zur Ausgangsverbindung ist die C3- Cl_{Phenyl} -Bindung um etwa 3% verkürzt. Im weiteren Reaktionsverlauf wird der Elektronenmangel am CHPh-Fragment durch die Bildung der P-C-Doppelbindung ausgeglichen ($q(\text{CHPh}) = 0.00$ au in Komplex **7**).
- [35] a) G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467; b) G. M. Sheldrick, *SHELXL-97*, Universität Göttingen, **1997**.
- [36] a) R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165–169; b) M. von Arnim, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 9183–9190.
- [37] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100.

- [38] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785–789.
- [39] a) K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 240, 283–290; b) K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 242, 652–660; c) K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, 97, 119–124.
- [40] A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, 97, 2571–2577.
- [41] D. Andrae, U. Häußermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuß, *Theor. Chim. Acta* **1990**, 77, 123–141.
- [42] A. Klamt, G. Schüürmann, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1993**, 799–805.
- [43] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 441–451.
- [44] T. Helgaker, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, 182, 503–510.
- [45] a) P. Deglmann, F. Furche, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, 362, 511–518; b) P. Deglmann, F. Furche, *J. Chem. Phys.* **2002**, 117, 9535–9538; c) P. Deglmann, K. May, F. Furche, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, 384, 103–107.
- [46] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648–5652.
- [47] A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, 100, 5829–5835.
- [48] a) H. Helten, T. Schirmeister, B. Engels, *J. Phys. Chem. A* **2004**, 108, 7691–7701; b) H. Helten, T. Schirmeister, B. Engels, *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 233–237; c) R. Vicik, H. Helten, T. Schirmeister, B. Engels, *ChemMedChem* **2006**, 1, 1021–1028.
- [49] C. Ehrhardt, R. Ahlrichs, *Theor. Chim. Acta* **1985**, 68, 231–245.