

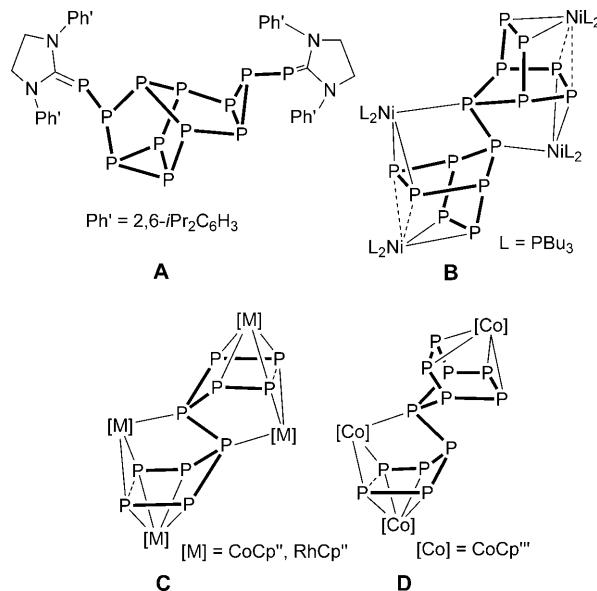
Zugang zu ausgedehnten Polyphosphor-Gerüsten**

Fabian Dielmann, Marek Sierka, Alexander V. Virovets und Manfred Scheer*

Professor Malcolm H. Chisholm zum 65. Geburtstag gewidmet

Die Aktivierung von P_4 -Phosphor ist ein aktuelles Teilgebiet der gegenwärtigen Chemie. Unlängst wurden durch Hauptgruppenelementverbindungen große Fortschritte erzielt, da sie in der Lage sind, eine,^[1] zwei^[2] oder drei P-P-Bindungen^[3] zu öffnen und das P_4 -Molekül zu P_2 - oder P_1 -Einheiten abzubauen.^[4] Die Aggregation von P_4 durch N-heterocyclische Carbene (NHCs) hat gezeigt, dass die große P_{12} -Einheit in **A** erhalten werden kann.^[5] Weiterhin wurden große kationische (P_n^+ , $n \leq 89$)^[6] und anionische Polyphosphorspezies (P_n^- , $n \leq 49$)^[6,7] in der Gasphase durch Laserablationstechniken erzeugt. Frühere Untersuchungen in organischen Lösungsmitteln durch die Gruppe von Baudler führten überdies zu einer großen Zahl an organosubstituierten Polyphosphorverbindungen.^[8] Diese Gruppe konnte auch über die Synthese von Mischungen großer Polyphosphide wie P_{16}^{2-} , P_{19}^{3-} und P_{21}^{3-} berichten.^[9] Einige davon wurden als Verbindungen isoliert und strukturell charakterisiert,^[10] so auch das Polyphosphid P_{26}^{4-} .^[11]

Im Unterschied zu dieser Aktivierung von P_4 unter Verwendung von Hauptgruppenelementverbindungen^[12] ist die Aktivierung von P_4 durch Übergangsmetalle ein etabliertes Gebiet^[13] und von großem Interesse im Hinblick auf Syntheseverfahren für Organophosphorverbindungen, die PCl_3 als Ausgangsstoff vermeiden. Die bisher größte neutrale P_n -Spezies, $\{[Bu_3P]_2Ni\}_4P_{14}$ (**B**), wurde durch Kondensation zweier P_7 -Einheiten ausgehend von $Li_3P_7 \cdot 3DME$ synthetisiert.^[14] Mit P_4 als Ausgangsverbindung sind die größten



strukturell charakterisierten neutralen P_n -Komplexe $\{[CpCr(CO)_2]_5(P_{10})\}^{[15]}$ sowie $\{[Cp^RM]_4P_{10}\}$ ($M = Rh$, $Cp^R = Cp'' = \eta^5-C_5H_5tBu_2-1,3$;^[16] $M = Co$, $Cp^R = Cp^{Si} = \eta^5-C_5H_5-(SiMe_3)_2-1,3$)^[17] (**C**), in dessen Struktur zwei verknüpfte *cyclo-P₅*-Einheiten vorliegen. Der bisher größte ³¹P-NMR-spektroskopisch charakterisierte P_n -Komplex, der ausgehend von P_4 synthetisiert wurde, ist $\{[Cp'''Co]_3P_{12}\}$ (**D**) ($Cp''' = \eta^5-C_5H_2tBu_3-1,2,4$). Er wurde durch die Gruppe von Scherer als Nebenprodukt (3 %) bei der Cothermolyse von $[Cp'''Co(CO)_2]$ und P_4 bei 190 °C oder in mäßigen Ausbeuten (23 %) durch Photolyse bei Raumtemperatur erhalten (neben 10 % $\{[Cp'''Co_3P_8]\}$).^[18] Zusätzlich wurde in beiden Reaktionen $\{[Cp'''Co_2(P_2)]$ gebildet, in der Thermolyse als Haupt- (22 %) und in der Photolyse als Nebenprodukt (4 %).

Angesichts des derzeitigen Wissenstands stellt sich die Frage nach gezielten Synthesewegen für größere neutrale P_n -Aggregate, um die Transformation von P_4 zum Hittorf'schen Phosphor^[19] oder anderen Polyphosphorstrukturen nachzubilden, die stabiler als P_4 sind.^[20] Aus diesem Grund erschien die Nutzung eines ungesättigten Komplexfragments von Vorteil, das P_4 -Tetraeder zu größeren Spezies kombinieren kann. Da offensichtlich Cp^R -Co-Einheiten eine maßgebliche Rolle in der Stabilisierung großer P_n -Einheiten spielen, entschieden wir uns für $\{[Cp'''Co_2(\eta^4-n^4-C_7H_8)\}$ (**1**).^[21] Der Komplex **1** dissoziiert in Lösung teilweise unter Bildung elektronisch ungesättigter 14-Valenzelektronen-Fragmente $[Cp'''Co]$.^[21] Diese hochreaktiven Fragmente könnten dann mit P_4 unter sehr milden Bedingungen reagieren, im Unterschied zu der eher geringen Reaktivität von $[Cp''Co(CO)_2]$.

[*] Dipl.-Chem. F. Dielmann, Prof. Dr. M. Scheer
Institut für Anorganische Chemie der Universität Regensburg
93040 Regensburg (Deutschland)
Fax: (+49) 941-943-4439
E-Mail: manfred.scheer@chemie.uni-regensburg.de
Homepage: http://www.chemie.uni-regensburg.de/Anorganische_Chemie/Scheer/index.html

Dr. M. Sierka
Institut für Chemie, Humboldt-Universität zu Berlin
10099 Berlin (Deutschland)

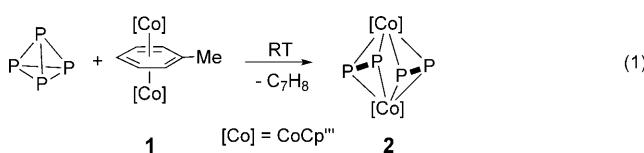
Dr. A. V. Virovets
Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Division of RAS
Acad. Lavrentyev str. 3, 630090 Novosibirsk (Russland)

[**] Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und den Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. F.D. dankt der Studienstiftung des deutschen Volkes für ein Promotionsstipendium. Prof. K. Karaghiosoff wird für die Messung von ³¹P-NMR-Spektren gedankt. Die COST-Aktion CM0802 PhoSciNet hat diese Arbeit unterstützt.

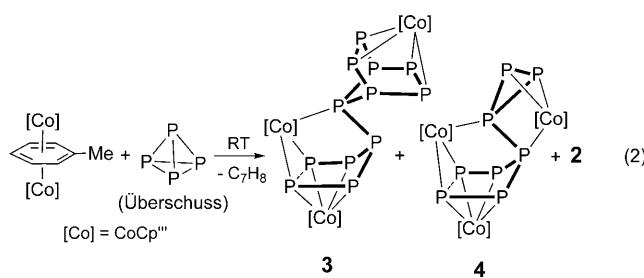
 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag (Syntheseverfahren, Details zur spektroskopischen und kristallographischen Charakterisierung von **3**, **5**, **6** und **7** sowie vollständige Beschreibungen und Literaturzitate für die DFT-Rechnungen) sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201001000> zu finden.

mit P_4 .^[22] Hier berichten wir über den Einsatz dieses ungesättigten Komplexes, um, in Abhängigkeit von der Reaktionsabfolge und -temperatur, eine selektive Produktbildung zu ermöglichen. Diese kontrollierten Reaktionen führen zu Komplexen mit den bisher größten strukturell charakterisierten Polyphosphoreinheiten, P_{16} und P_{24} . Weiterhin gibt es massenspektrometrische Anhaltspunkte für noch größere P_n -Spezies. Letztlich konnte der P_{12} -Komplex **D** erstmalig in hohen Ausbeuten synthetisiert und strukturell charakterisiert werden.

Nach Zugabe einer P_4 -Lösung in Toluol zu einer Lösung des Cobaltkomplexes **1** bei Raumtemperatur wird die quantitative Bildung des violetten zweikernigen Cobaltkomplexes **2** beobachtet [Gl. (1)].

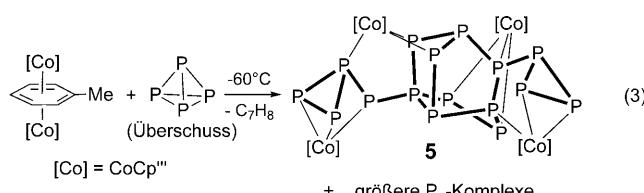


Wenn umgekehrt bei Raumtemperatur eine Lösung von **1** langsam zur Lösung eines Überschusses von P_4 gegeben wird, zeigt das ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung den P_{12} -Komplex **3** als Hauptprodukt an, das nach säulenchromatographischer Aufarbeitung in 41 % Ausbeute isoliert werden kann, gefolgt von **2** (14 %) und dem P_8 -Komplex **4** (5 %) [Gl. (2)]. Offensichtlich führt der Überschuss an P_4 während der langsamten Zugabe des Cobaltkomplexes zu einer Aggregation von P_4 -Einheiten und damit zu größeren P_n -Aggregaten.



Wenn jedoch die gleiche Prozedur bei $-60^\circ C$ ausgeführt wird, zeigt das ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung einen neuen P_{16} -Komplex, $[(Cp''Co)_4P_{16}]$ (**5**), als Hauptprodukt sowie Signale für Komplexe mit noch größeren Phosphorliganden [Gl. (3)].

Weil sich die großen P_n -Komplexe während der chromatographischen Aufarbeitung leicht zersetzen, wurde zunächst



eine Vortrennung der Reaktionsprodukte durch Säulenchromatographie erreicht, die zu einer vereinigten Fraktion der großen P_n -Komplexe führte. Eine FDI-massenspektrometrische Analyse dieser Fraktion zeigte weiterhin das Vorliegen von $[(Cp''Co)_5P_{24}]$, $[(Cp''Co)_5P_{26}]$, $[(Cp''Co)_6P_{26}]$ und von Komplexen bis hin zu $[(Cp''Co)_6P_{29}]$ an.^[23] Die anschließende schnelle dünnenschichtchromatographische Trennung in einer Handschuhbox ergab neben **5** den $[(Cp''Co)_5P_{24}]$ (**6**).

Eine Kristallstrukturanalyse von **3**^[23] (Abbildung 1) bestätigt die P_7 - P_5 -Zusammensetzung des P_{12} -Liganden, die aus den ^{31}P -NMR-Untersuchungen der Gruppe von Scherer ab-

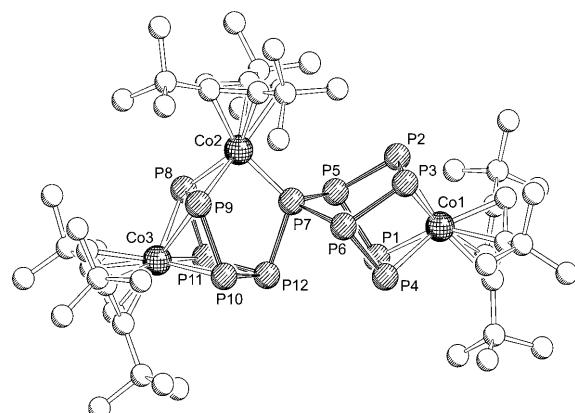


Abbildung 1. Molekülstruktur von **3** im Kristall (ohne Wasserstoffatome).

geleitet wurde.^[18] Das P_{12} -Gerüst lässt sich durch ein P_5 -„Cyclopentadien“-Fragment beschreiben, das über eine P-P-Bindung an ein P_7 -„Norbornadien“-Fragment gebunden ist (Abbildung 2). Dieses Gerüst wird durch die Koordination

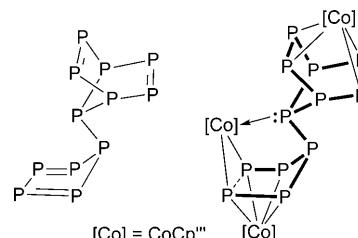


Abbildung 2. P_{12} -Gerüst und Koordinationsform des Komplexes **3**.

von drei $Cp''Co$ -Fragmenten mit 14 Valenzelektronen stabilisiert, wobei es insgesamt als 12-Elektronen-Donorligand fungiert. Der Co_2 - P_7 -Abstand von $2.1489(2)$ Å ist signifikant kleiner als die Co - P -Abstände an $Co1$ (Mittelwert: $2.3280(2)$ Å) und $Co3$ (Mittelwert: $2.3356(2)$ Å); dies spricht für eine formale dative Bindung durch das P_7 -Atom. $Co2$ erhält die verbleibenden zwei Elektronen durch die P_8 - P_9 -Einheit. Der P_8 - P_9 -Abstand von $2.4121(2)$ Å ist mit Werten für die längsten bekannten P-P-Bindungen vergleichbar. Dieser Abstand in **3** ist um 0.083 Å größer als der P-P-Abstand in der ionogenen Verbindung $[Ag(\eta^2-P_4)]^+[Al\{OC-(CF_3)_3\}_4]^-$ ^[24] ($2.329(2)$ Å), aber immer noch um 0.05 Å kleiner

als in der „side-on“-koordinierten P-P-Kante des P_4 -Moleküls in $[\text{ClRh}(\text{PPh}_3)_2(\eta^2\text{-P}_4)]^{[25]}$ (2.462(2) Å).^[26] Überdies haben die Verbindungen $[(\text{Cp}''\text{Rh})_4\text{P}_{10}]^{[16]}$ ($\text{Cp}'' = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{iBu}_2\text{-1,3}$) und $[(\text{Cp}''\text{Co})_4\text{P}_{10}]^{[17]}$ ($\text{Cp}'' = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5(\text{SiMe}_3)_2\text{-1,3}$), die einen vergleichbaren Koordinationsmodus in dieser Region zeigen, wesentlich größere P-P-Abstände von 2.624(2) und 2.4743(15) Å.

Verbindung **5** ist rubinrot und gut löslich in organischen Lösungsmitteln. Sie ist sehr lufempfindlich, aber im Festkörper unter Argon für Monate stabil. Lösungen von **5** können bei Raumtemperatur ohne Zersetzung gehandhabt werden. In der FDI-massenspektrometrischen Analyse werden der Molekülionenpeak sowie Signale für die Komplexfragmente $[(\text{CoCp}'')_3\text{P}_{12}]^+$ und $[(\text{CoCp}'')_2\text{P}_4]^+$ gefunden, die den Zersetzungsprozess von **5** zeigen.

Das ^1H -NMR-Spektrum von Komplex **5** in C_6D_6 bei 27°C zeigt eine gehinderte Rotation aller vier Cp'' -Liganden, da unter anderem 12 Singulets der 12 $t\text{Bu}$ -Gruppen beobachtet werden. Versuche, ^1H -NMR-Spektren bei höheren Temperaturen zu messen, um frei rotierende Cp'' -Gruppen zu erhalten, scheiterten an der Zersetzung von **5**. Bei 27°C besteht das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des P_{16} -Komplexes **5** aus 13 Signalgruppen im Verhältnis von 1:1:2:1:1:1:2:1:2:1:1:1 zwischen $\delta = 210$ und -95 ppm.^[23]

Eine Röntgenstrukturanalyse von **5** (Abbildung 3) zeigt einen Polyphosphorkäfig, der aus 16 Phosphoratomen besteht und durch vier $\text{Cp}''\text{Co}$ -Fragmente stabilisiert wird. Der zen-

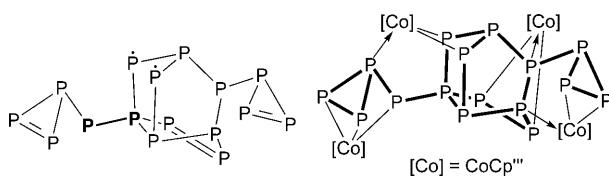


Abbildung 4. P_{16} -Gerüst und Koordinationsmodus von Komplex **5**.

mit 2.2334(19) Å im Bereich einer Einfachbindung, ist jedoch in einem bestimmten Maß bemerkenswert. Unter elektronischen Gesichtspunkten kann man sie als zwitterionisch oder, systematisch, als ein Phosphorylid- σ^4 -phosphoran ansehen, das in ein „Push-pull“-System gegenüber einem $\text{Cp}''\text{Co}$ -Fragment eingebettet ist. Letztere Verbindungsklasse ist mittlerweile in der Phosphorchemie^[27] etabliert und wird z.B. in $[(2,6\text{-Mes}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{P}(\text{AuCl})_2\text{PMe}_3]^{[27a]}$ vorgefunden, wo nach Koordination des Phosphorylid-Phosphoratoms an AuCl -Fragmente eine signifikante Verlängerung der P-P-Bindung von 2.084(2) auf 2.205(1) Å beobachtet wird.

Um tiefere Einsicht in die Natur aller P-P-Bindungen in **5** zu bekommen, haben wir eine topologische Analyse^[28] der Elektronendichte ρ und der Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF) durchgeführt,^[29,30] die aus Dichtefunktionalrechnungen (DFT) erhalten wurde. Die Ergebnisse wurden mit verschiedenen Phosphormodellverbindungen verglichen, die P-P-Bindungen unterschiedlichen Charakters aufweisen (Tabelle S1, Abbildung S9 und Diskussion^[23]). Bei diesen Vergleichen fanden wir, dass alle P-P-Bindungen in **5** typische P-P-Einfachbindungen repräsentieren. Speziell die topologischen Parameter der P7-P16-Bindung sind ähnlich zu denjenigen gewöhnlicher P-P-Einfachbindungen. Jedoch weisen die Ergebnisse der NBO-Ladungsanalyse (Tabelle S2^[23]) eine leichte Zunahme der positiven Ladung an P7 und der negativen Ladung an P16 auf, die einen gewissen polaren Charakter anzeigen.

Zusätzlich zum P_{16} -Komplex **5** wurde durch dünnenschicht-chromatographische Trennung die braune Verbindung **6** isoliert, die sehr lufempfindlich und gut löslich in Hexan und Dichlormethan ist. In der FDI-massenspektrometrischen Analyse wurde der Molekülionenpeak beobachtet sowie sehr schwache Peaks für die Fragmente $[(\text{CoCp}'')_3\text{P}_{19}]^+$, $[(\text{CoCp}'')_4\text{P}_{12}]^+$ und $[(\text{CoCp}'')_3\text{P}_{17}]^+$.

Das ^1H -NMR-Spektrum von Komplex **6** in C_6D_6 bei 27°C zeigt die Signale für fünf Cp'' -Liganden. Nur zwei dieser Liganden sind auf der NMR-Zeitskala frei rotierbar; aufgrund von sterischen Betrachtungen sollte es sich dabei um die Liganden an Co4 und Co5 handeln (Abbildung 5). Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des P_{24} -Komplexes bei 27°C besteht aus 12 Signalgruppen im Verhältnis 1:1:1:2:2:5:2:2:2:2:2 zwischen $\delta = 350$ und -140 ppm. Nach dem Abkühlen auf -60°C werden die Signale deutlich schärfer.^[23]

Zahlreiche Versuche, Einkristalle von **6** zu erhalten, schlugen fehl, was auf die große Flexibilität des Phosphorgerüsts zurückgeführt werden kann, die die breiten Signale im ^{31}P -NMR-Spektrum bei Raumtemperatur hervorruft. Um den P_{24} -Ligand zu stabilisieren, wurde $[\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{thf})]$ zu **6** hinzugegeben. Nach monatelanger Lagerung in Hexan bei -35°C bildeten sich braune Stäbe von

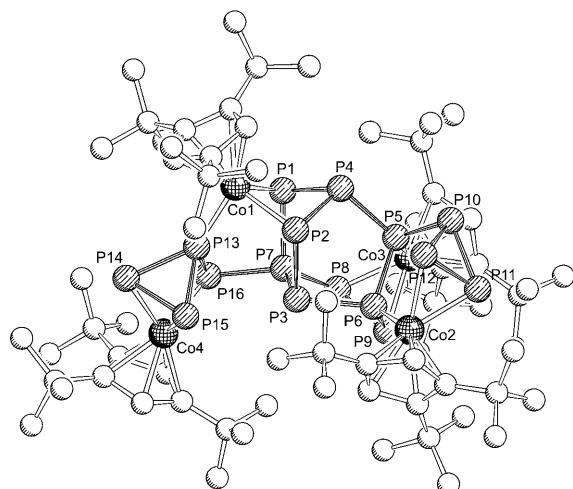


Abbildung 3. Molekülstruktur von **5** im Kristall (ohne Wasserstoffatome).

trale P_9 -Käfig des polycyclischen P_{16} -Gerüsts ist mit einem P_3 -Ring und einer P_4 -Einheit verbunden. Das beispiellose P_{16} -Gerüst von **5** unterscheidet sich bezüglich seiner Architektur deutlich von dem Liganden in **3**.

Der P_{16} -Ligand fungiert als 16-Elektronen-Donorligand für die vier $\text{Cp}''\text{Co}$ -Fragmente. Jedes Cobaltzentrum wird durch drei Phosphoratome des P_{16} -Liganden koordiniert (Abbildung 4). Dabei wird jedes Cobaltatom durch ein P-Atom mit einer kürzeren dative Bindung mit 2.1651(16)–2.2218(16) Å und zwei längeren Co-P-Bindungen koordiniert (2.2703(16)–2.3192(17) Å). Die P7-P16-Bindung liegt

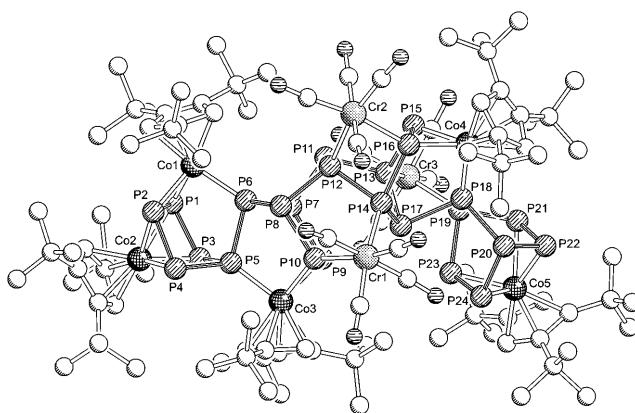
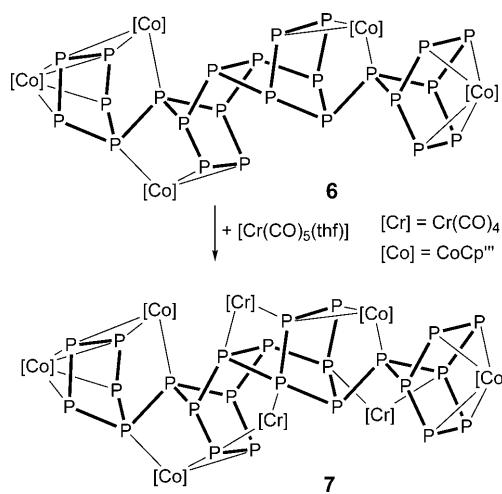


Abbildung 5. Molekülstruktur von 7 im Kristall (ohne Wasserstoffatome).

$[(Cp''Co)_5P_{24}\{Cr(CO)_4\}_3]$ (7; Schema 1). Das $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum von 7^[23] zeigt 16 Signalgruppen. Verglichen mit 6 sind die Signale eindeutig schärfer, was auf eine starrere Struktur hinweist.

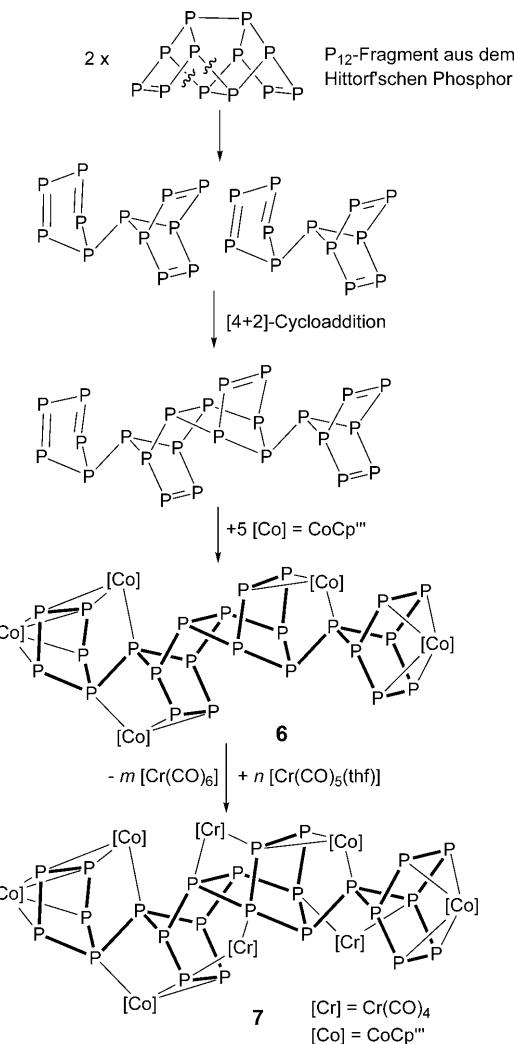
Eine Röntgenstrukturanalyse von 7 (Abbildung 5) zeigt ein P_{24} -Gerüst, das durch fünf $CoCp''$ - und drei $Cr(CO)_4$ -Fragmenten stabilisiert wird. Das polycyclische Phosphorge-



Schema 1.

rust von 7 besteht aus sieben fünfgliedrigen und drei sechsgliedrigen Ringen. Das mittlere P_{12} -Fragment erinnert an einen Ausschnitt des Hittorf'schen Phosphors, in dem P_8 -Cunean-Einheiten (hier P_6Co -Einheiten; Co ersetzt eine P_2 -Einheit) über eine P_2 -Einheit verknüpft sind. Der P_{24} -Ligand fungiert als 32-Elektronen-Donorligand gegenüber fünf $Cp''Co$ -Fragmenten und drei $Cr(CO)_4$ -Fragmenten. Jedes $Cr(CO)_4$ -Fragment wird durch zwei freie Elektronenpaare des P_{24} -Gerüsts koordiniert, wodurch der Komplex starrer wird. Die Koordinationsmodi des Phosphorliganden zu den $CoCp''$ -Fragmenten sind denen im P_{12} -Komplex 3 ähnlich. Wie in der Kristallstruktur von 3 und 7 sind die dativen Bindungen wesentlich kürzer als die anderen Co-P-Bindun-

gen. Die P-P-Bindungslängen liegen im Bereich von P-P-Einfachbindungen, während die formalen P-P-Doppelbindungen (Mittelwert: 2.151 Å) des P_{24} -Gerüsts (Schema 2) typischerweise kürzer sind als die formalen Einfachbindungen (Mittelwert: 2.228 Å). Die einzige Ausnahme ist der P1-P2-Abstand (2.482(4) Å), der noch 0.070 Å größer ist als der



Schema 2. Vorgeschlagene Cycloaddition zweier P_{12} -Einheiten, die sich formal von Ausschnitten des Hittorf'schen Phosphors ableiten, zur Bildung des P_{24} -Käfigs von 6 und 7.

analoge P-P-Abstand in 3. Die ähnliche Architektur der Phosphorliganden in 3 und 5 weist auf die Bildung des P_{24} -Liganden durch eine [4+2]-Cycloaddition zweier P_{12} -Einheiten hin (Schema 2), die durch $Cp''Co$ -Einheiten in 6 und durch zusätzliche $Cr(CO)_4$ -Gruppen in 7 stabilisiert werden. Interessanterweise kann die ursprüngliche P_{12} -Einheit als Ausschnitt aus Hittorf'schem Phosphor angesehen werden, sodass eine anschließende Cycloaddition, Aggregation und Stabilisierung durch $Cp''Co$ - und $Cr(CO)_4$ -Fragmente erfolgen kann.

Umsetzungen von P_4 mit ungesättigten Komplexfragmenten unter den richtigen Reaktionsbedingungen haben einen Weg zu P_8 -, P_{12} -, P_{16} - und P_{24} -Komplexen eröffnet. Diese

Komplexe stellen die größten bisher durch Röntgenstrukturanalysen eindeutig charakterisierten Polyphosphorverbindungen dar. Als Ergebnis der dünnenschichtchromatographischen Trennung wurden noch größere P_n -Komplexe, wie $[(Cp''Co)_6P_{29}]$, detektiert und massenspektrometrisch identifiziert. Das neue Synthesekonzept der metallkontrollierten Selbstaggregation von P_4 -Molekülen zu großen neutralen Polyphosphorkäfigen gibt Aufschluss über die Bildung von höher aggregierten Allotropen ausgehend von elementarem P_4 -Phosphor.

Eingegangen am 17. Februar 2010,
veränderte Fassung am 21. April 2010
Online veröffentlicht am 16. August 2010

Stichwörter: Allotropie · Cobalt · Käfigverbindungen · Phosphor

- [1] Y. Peng, H. Fan, H. Zhu, H. W. Roesky, J. Magull, C. E. Hughes, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3525; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3443.
- [2] Y. Xiong, S. Yao, M. Brym, M. Driess, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4595; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4511.
- [3] Zur Insertion in eine, zwei oder drei P-P-Bindungen von P_4 : J. J. Weigand, M. Holthausen, R. Fröhlich, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 301; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 295.
- [4] O. Back, G. Kuchenbeiser, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5638; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5530.
- [5] J. D. Masuda, W. W. Schoeller, B. Donnadieu, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14180.
- [6] Z.-Y. Liu, R.-B. Huang, L.-S. Zheng, *Z. Phys. D* **1996**, *38*, 171, zit. Lit.
- [7] a) R. B. Huang, H. D. Li, Z. A. Lin, S. H. Yang, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 1418; b) R. B. Huang, H. D. Li, Z. Y. Lin, S. H. Yang, *Surf. Rev. Lett.* **1996**, *3*, 167.
- [8] M. Baudler, K. Glinka, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1623.
- [9] M. Baudler, D. Düster, J. Germeshausen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, *534*, 19.
- [10] a) M. Baudler, K. Glinka, *Inorg. Synth.* **1990**, *27*, 227; b) M. Baudler, D. Düster, K. Langerbeins, J. Germeshausen, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 309; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 317.
- [11] a) M. Baudler, R. Heumüller, D. Düster, J. Germeshausen, J. Hahn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, *518*, 7; b) F. Guerin, D. Richezon, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2793.
- [12] Eine aktuelle Übersicht: M. Scheer, G. Balázs, A. Seitz, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4236–4256.
- [13] a) M. Peruzzini, L. Gonsalvi, A. Romerosa, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 1038–1047; b) M. Caporali, L. Gonsalvi, A. Rossin, M. Peruzzini, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4178–4235; c) B. M. Cossairt, N. A. Piro, C. C. Cummins, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4164–4177; zu Details des P_4 -Abbaus: d) M. Scheer, C. Troitzsch, L. Hilfert, M. Dargatz, E. Kleinpeter, P. G. Jones, J. Sieler, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 251; e) M. Scheer, U. Becker, M. H. Chisholm, J. C. Huffman, F. Lemoigno, O. Eisenstein, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 3117; f) M. Scheer, K. Schuster, U. Becker, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1996**, *109–110*, 141; g) M. Scheer, U. Becker, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 1307; h) M. Scheer, U. Becker, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *545–546*, 451; i) M. Scheer, U. Becker, J. Magull, *Polyhedron* **1998**, *17*, 1983.
- [14] A. Ahlrichs, D. Fenske, K. Fromm, H. Krautscheid, U. Krautscheid, O. Treutler, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 238.
- [15] a) L. Y. Goh, R. C. S. Wong, E. Sinn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1484; b) L. Y. Goh, R. C. S. Wong, E. Sinn, *Organometallics* **1993**, *12*, 888.
- [16] O. J. Scherer, B. Höbel, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1042; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1027.
- [17] O. J. Scherer, T. Völmecke, G. Wolmershäuser, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 945.
- [18] O. J. Scherer, G. Berg, G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 53.
- [19] H. Thurn, H. Krebs, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1969**, *25*, 125.
- [20] a) M. Häser, U. Schneider, R. Ahlrichs, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9551; b) M. Häser, O. Treutler, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 3703; c) M. Häser, S. Böcker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 258.
- [21] J. J. Schneider, D. Wolf, C. Janiak, O. Heinemann, J. Rust, C. Krüger, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1982.
- [22] Radius et al. berichteten auf einer Tagung über die Verwendung von $[Cp^*Co(NHC)(\eta^2-C_2H_4)]$ zur P_4 -Aktivierung: S. Dürr, U. Radius, Chemiedozententagung **2008**, Göttingen, Vortrag B12.
- [23] Siehe die Hintergrundinformationen.
- [24] I. Krossing, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4603.
- [25] A. P. Ginsberg, W. E. Lindsell, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 2082.
- [26] A. P. Ginsberg, W. E. Lindsell, K. J. McCullough, C. R. Sprinkle, A. J. Welch, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 403.
- [27] Ausgewählte Beispiele: a) D. V. Partyka, M. P. Washington, J. B. Updegraff III, R. A. Wolszynek, J. D. Protasiewicz, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7599; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7489; b) S. Shan, G. P. A. Yap, J. D. Protasiewicz, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *608*, 12; I. Kovacs, V. Balema, A. Bassowa, E. Matern, E. Sattler, G. Fritz, H. Bormann, R. Bauernschmitt, R. Ahlrichs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 2033.
- [28] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Clarendon, Oxford, **1994**.
- [29] A. D. Becke, K. E. J. Edgecombe, *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 5397.
- [30] B. Silvi, A. Savin, *Nature* **1994**, *371*, 683.