

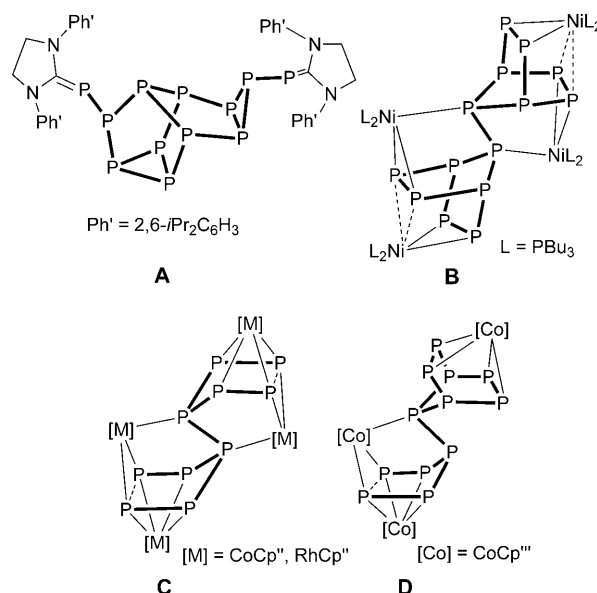
## Zugang zu ausgedehnten Polyphosphor-Gerüsten\*\*

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,<sup>[1]</sup> zwei<sup>[2]</sup> oder drei P-P-Bindungen<sup>[3]</sup> zu öffnen und das  $P_4$ -Molekül zu  $P_2$ - oder  $P_1$ -Einheiten abzubauen.<sup>[4]</sup> Die Aggregation von  $P_4$  durch N-heterocyclische Carbene (NHCs) hat gezeigt, dass die große  $P_{12}$ -Einheit in **A** erhalten werden kann.<sup>[5]</sup> Weiterhin wurden große kationische ( $P_n^+$ ,  $n \leq 89$ )<sup>[6]</sup> und anionische Polyphosphorspezies ( $P_n^-$ ,  $n \leq 49$ )<sup>[6,7]</sup> 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.<sup>[8]</sup> Diese Gruppe konnte auch über die Synthese von Mischungen großer Polyphosphide wie  $P_{16}^{2-}$ ,  $P_{19}^{3-}$  und  $P_{21}^{3-}$  berichten.<sup>[9]</sup> Einige davon wurden als Verbindungen isoliert und strukturell charakterisiert,<sup>[10]</sup> so auch das Polyphosphid  $P_{26}^{4-}$ .<sup>[11]</sup>

Im Unterschied zu dieser Aktivierung von  $P_4$  unter Verwendung von Hauptgruppenelementverbindungen<sup>[12]</sup> ist die Aktivierung von  $P_4$  durch Übergangsmetalle ein etabliertes Gebiet<sup>[13]</sup> 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.<sup>[14]</sup> Mit  $P_4$  als Ausgangsverbindung sind die größten



strukturell charakterisierten neutralen  $P_n$ -Komplexe  $[(CpCr(CO)_2)_5(P_{10})]$ <sup>[15]</sup> sowie  $[(Cp^R M)_4 P_{10}]$  ( $M = Rh$ ,  $Cp^R = Cp'' = \eta^5-C_5H_3tBu_2-1,3$ ;<sup>[16]</sup>  $M = Co$ ,  $Cp^R = Cp^{Si} = \eta^5-C_5H_3-(SiMe_3)_2-1,3$ )<sup>[17]</sup> (**C**), in dessen Struktur zwei verknüpfte *cyclo-P*<sub>5</sub>-Einheiten vorliegen. Der bisher größte <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch charakterisierte  $P_n$ -Komplex, der ausgehend von  $P_4$  synthetisiert wurde, ist  $[(Cp'''Co)_3 P_{12}]$  (**D**) ( $Cp''' = \eta^5-C_5H_2tBu_3-1,2,4$ ). Er wurde durch die Gruppe von Scherer als Nebenprodukt (3%) bei der Cothermolysen von  $[Cp'''Co(CO)_2]$  und  $P_4$  bei 190° oder in mäßigen Ausbeuten (23%) durch Photolyse bei Raumtemperatur erhalten (neben 10%  $[(Cp'''Co)_3 P_8]$ ).<sup>[18]</sup> Zusätzlich wurde in beiden Reaktionen  $[(Cp'''Co)_2(P_2)_2]$  gebildet, in der Thermolyse als Haupt- (22%) und in der Photolyse als Nebenprodukt (4%).

Angesichts des derzeitigen Wissensstands stellt sich die Frage nach gezielten Synthesewegen für größere neutrale  $P_n$ -Aggregate, um die Transformation von  $P_4$  zum Hittorf'schen Phosphor<sup>[19]</sup> oder anderen Polyphosphorstrukturen nachzubilden, die stabiler als  $P_4$  sind.<sup>[20]</sup> Aus diesem Grund erschien die Nutzung eines ungesättigten Komplexfragments von Vorteil, das  $P_4$ -Tetraeder zu größeren Spezies kombinieren kann. Da offensichtlich  $Cp^RCo$ -Einheiten eine maßgebliche Rolle in der Stabilisierung großer  $P_n$ -Einheiten spielen, entschieden wir uns für  $[(Cp'''Co)_2(\eta^4-\eta^4-C_7H_8)]$  (**1**).<sup>[21]</sup> Der Komplex **1** dissoziiert in Lösung teilweise unter Bildung elektronisch ungesättigter 14-Valenzelektronen-Fragmente  $[Cp'''Co]$ .<sup>[21]</sup> 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](http://www.chemie.uni-regensburg.de/Anorganische_Chemie/Scheer/index.html)

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

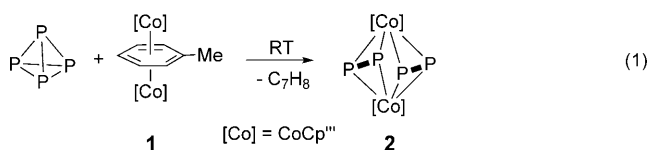
Dr. A. V. Virovets  
Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Division of RAS  
Acad. Lavrentyev str. 3, 630090 Novosibirsk (Russland)

[\*\*] 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 <sup>31</sup>P-NMR-Spektren gedankt. Die COST-Aktion CM0802 PhoSciNet hat diese Arbeit unterstützt.

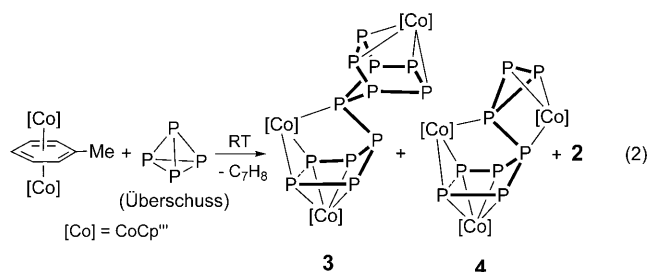
Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag (Syntheseverfahren, Details zur spektroskopischen und kristallographischen Charakterisierung von **3**, **5**, **6** und **7** sowie vollständige Beschreibungen und Literaturzitate für die DFT-Rechnungen) sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201001000>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

mit  $P_4$ .<sup>[22]</sup> 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 **3** 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)].

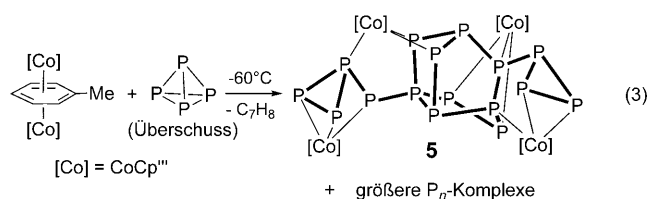


Wenn umgekehrt bei Raumtemperatur eine Lösung von **1** langsam zur Lösung eines Überschusses von  $P_4$  gegeben wird, zeigt das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung den  $P_{12}$ -Komplex **3** als Hauptprodukt an, das nach säulenchromatographischer Aufarbeitung in 41 % Ausbeute isoliert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



Wenn jedoch die gleiche Prozedur bei  $-60^\circ\text{C}$  ausgeführt wird, zeigt das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung einen neuen  $P_{16}$ -Komplex,  $[(\text{Cp}^*\text{Co})_4\text{P}_{16}]$  (**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  $[(\text{Cp}^*\text{Co})_5\text{P}_{24}]$ ,  $[(\text{Cp}^*\text{Co})_5\text{P}_{26}]$ ,  $[(\text{Cp}^*\text{Co})_6\text{P}_{26}]$  und von Komplexen bis hin zu  $[(\text{Cp}^*\text{Co})_6\text{P}_{29}]$  an.<sup>[23]</sup> Die anschließende schnelle dünnschichtchromatographische Trennung in einer Handschuhbox ergab neben **5** den  $[(\text{Cp}^*\text{Co})_5\text{P}_{24}]$  (**6**).

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

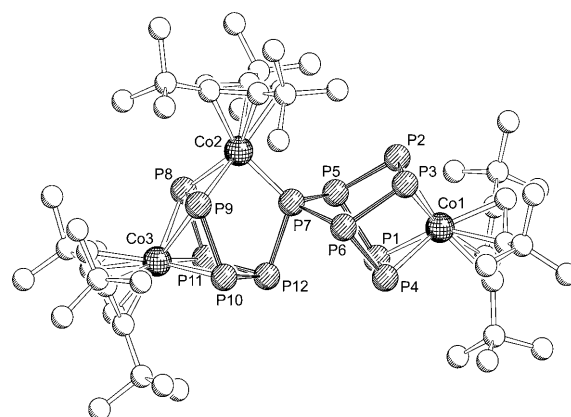


Abbildung 1. Molekülstruktur von **3** im Kristall (ohne Wasserstoffatome).

geleitet wurde.<sup>[18]</sup> 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

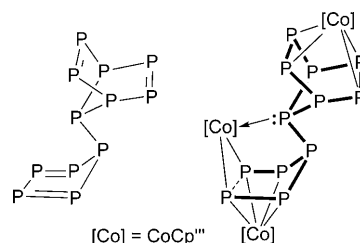


Abbildung 2.  $P_{12}$ -Gerüst und Koordinationsform des Komplexes **3**.

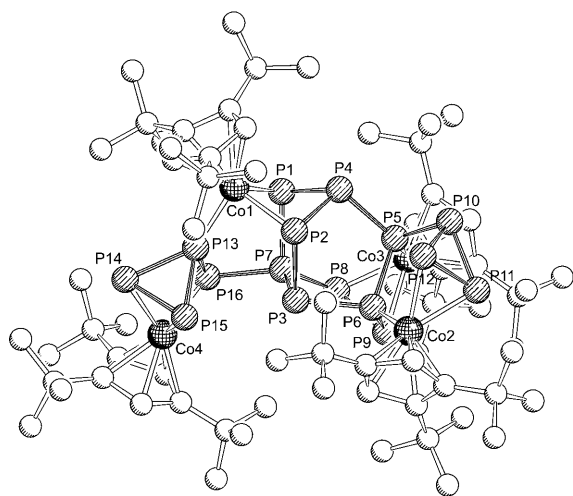
von drei  $\text{Cp}^*\text{Co}$ -Fragmenten mit 14 Valenzelektronen stabilisiert, wobei es insgesamt als 12-Elektronen-Donorligand fungiert. Der  $\text{Co2-P7}$ -Abstand von  $2.1489(2) \text{ \AA}$  ist signifikant kleiner als die  $\text{Co-P}$ -Abstände an  $\text{Co1}$  (Mittelwert:  $2.3280(2) \text{ \AA}$ ) und  $\text{Co3}$  (Mittelwert:  $2.3356(2) \text{ \AA}$ ); dies spricht für eine formale dative Bindung durch das  $\text{P7}$ -Atom.  $\text{Co2}$  erhält die verbleibenden zwei Elektronen durch die  $\text{P8-P9}$ -Einheit. Der  $\text{P8-P9}$ -Abstand von  $2.4121(2) \text{ \AA}$  ist mit Werten für die längsten bekannten P-P-Bindungen vergleichbar. Dieser Abstand in **3** ist um  $0.083 \text{ \AA}$  größer als der P-P-Abstand in der ionogenen Verbindung  $[\text{Ag}(\eta^2\text{-P}_4)_2]^+[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]^-$ <sup>[24]</sup> ( $2.329(2) \text{ \AA}$ ), aber immer noch um  $0.05 \text{ \AA}$  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).<sup>[26]</sup> Überdies haben die Verbindungen  $[(\text{Cp}''\text{Rh})_4\text{P}_{10}]^{[16]}$  ( $\text{Cp}'' = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{tBu}_{2-1,3}$ ) und  $[(\text{Cp}^{\text{Si}}\text{Co})_4\text{P}_{10}]^{[17]}$  ( $\text{Cp}^{\text{Si}} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_3)_{2-1,3}$ ), 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 luftempfindlich, 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  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Komplex **5** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  bei 27 °C zeigt eine gehinderte Rotation aller vier  $\text{Cp}'''$ -Liganden, da unter anderem 12 Singuletts der 12 *t*Bu-Gruppen beobachtet werden. Versuche,  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren bei höheren Temperaturen zu messen, um frei rotierende  $\text{Cp}'''$ -Gruppen zu erhalten, scheiterten an der Zersetzung von **5**. Bei 27 °C besteht das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des  $\text{P}_{16}$ -Komplexes **5** aus 13 Signalgruppen im Verhältnis von 1:1:2:1:1:1:1:2:1:2:1:1:1 zwischen  $\delta = 210$  und  $-95$  ppm.<sup>[23]</sup>

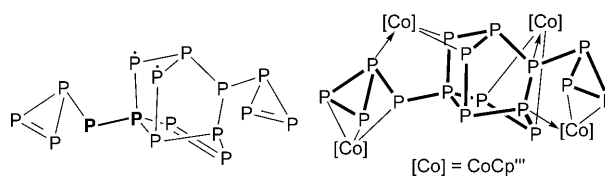
Eine Röntgenstrukturanalyse von **5** (Abbildung 3) zeigt einen Polyphosphorkäfig, der aus 16 Phosphoratomen besteht und durch vier  $\text{Cp}'''\text{Co}$ -Fragmente stabilisiert wird. Der zen-



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

trale  $\text{P}_9$ -Käfig des polycyclischen  $\text{P}_{16}$ -Gerüsts ist mit einem  $\text{P}_3$ -Ring und einer  $\text{P}_4$ -Einheit verbunden. Das beispiellose  $\text{P}_{16}$ -Gerüst von **5** unterscheidet sich bezüglich seiner Architektur deutlich von dem Liganden in **3**.

Der  $\text{P}_{16}$ -Ligand fungiert als 16-Elektronen-Donorligand für die vier  $\text{Cp}'''\text{Co}$ -Fragmente. Jedes Cobaltzentrum wird durch drei Phosphoratome des  $\text{P}_{16}$ -Liganden koordiniert (Abbildung 4). Dabei wird jedes Cobaltatom durch ein P-Atom mit einer kürzeren dativen 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 4.**  $\text{P}_{16}$ -Gerüst und Koordinationsmodus von Komplex **5**.

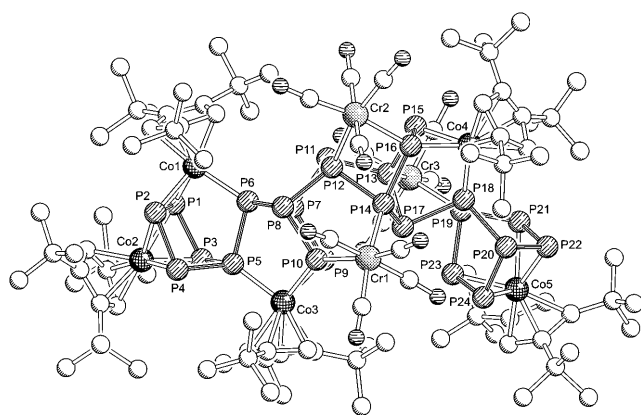
mit 2.2334(19) Å im Bereich einer Einfachbindung, ist jedoch in einem bestimmten Maß bemerkenswert. Unter elektronischen Gesichtspunkten kann man sie als zwitterionisch oder, systematisch, als ein Phosphanyliden- $\sigma^4$ -phosphoran ansehen, das in ein „Push-pull“-System gegenüber einem  $\text{Cp}'''\text{Co}$ -Fragment eingebettet ist. Letztere Verbindungsklasse ist mittlerweile in der Phosphorchemie<sup>[27]</sup> 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 Phosphanyliden-Phosphoratoms an  $\text{AuCl}$ -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<sup>[28]</sup> der Elektronendichte  $\rho$  und der Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF) durchgeführt,<sup>[29,30]</sup> 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<sup>[23]</sup>). 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<sup>[23]</sup>) eine leichte Zunahme der positiven Ladung an P7 und der negativen Ladung an P16 auf, die einen gewissen polaren Charakter anzeigen.

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

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Komplex **6** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  bei 27 °C zeigt die Signale für fünf  $\text{Cp}'''$ -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  $\text{P}_{24}$ -Komplexes bei 27 °C besteht aus 12 Signalgruppen im Verhältnis 1:1:1:2:2:5:2:2:2:2:2:2 zwischen  $\delta = 350$  und  $-140$  ppm. Nach dem Abkühlen auf  $-60$  °C werden die Signale deutlich schärfer.<sup>[23]</sup>

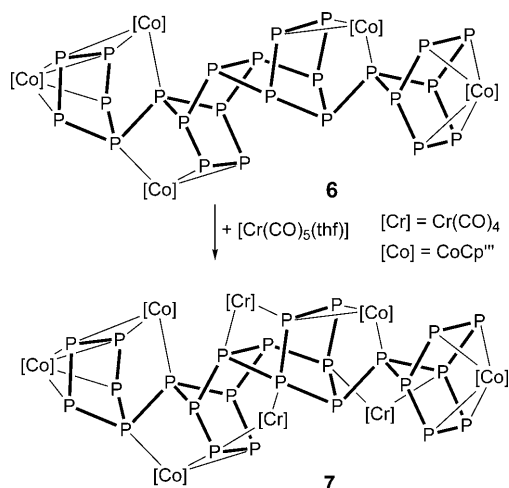
Zahlreiche Versuche, Einkristalle von **6** zu erhalten, schlugen fehl, was auf die große Flexibilität des Phosphorgerüsts zurückgeführt werden kann, die die breiten Signale im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum bei Raumtemperatur hervorruft. Um den  $\text{P}_{24}$ -Ligand zu stabilisieren, wurde  $[\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{thf})]$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



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

$[(\text{Cp}^*\text{Co})_5\text{P}_{24}[\text{Cr}(\text{CO})_4]_3]$  (**7**; Schema 1). Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **7**<sup>[23]</sup> zeigt 16 Signalgruppen. Verglichen mit **6** sind die Signale eindeutig schärfer, was auf eine starrere Struktur hinweist.

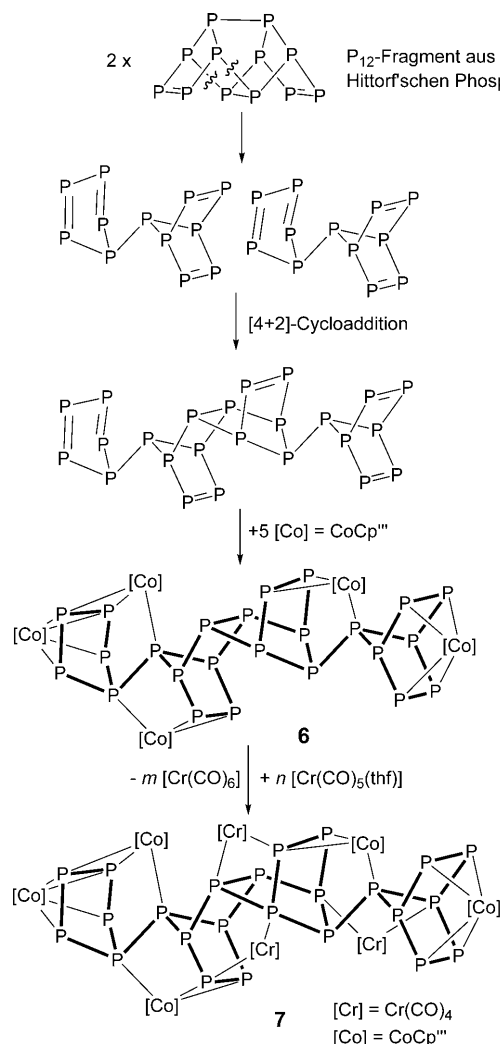
Eine Röntgenstrukturanalyse von **7** (Abbildung 5) zeigt ein  $\text{P}_{24}$ -Gerüst, das durch fünf  $\text{CoCp}^*$ - und drei  $\text{Cr}(\text{CO})_4$ -Fragmente stabilisiert wird. Das polycyclische Phosphorge-



**Schema 1.**

rüst von **7** besteht aus sieben fünfgliedrigen und drei sechsgliedrigen Ringen. Das mittlere  $\text{P}_{12}$ -Fragment erinnert an einen Ausschnitt des Hittorf'schen Phosphors, in dem  $\text{P}_8$ -Cunean-Einheiten (hier  $\text{P}_6\text{Co}$ -Einheiten; Co ersetzt eine  $\text{P}_2$ -Einheit) über eine  $\text{P}_2$ -Einheit verknüpft sind. Der  $\text{P}_{24}$ -Ligand fungiert als 32-Elektronen-Donorligand gegenüber fünf  $\text{Cp}^*\text{Co}$ -Fragmenten und drei  $\text{Cr}(\text{CO})_4$ -Fragmenten. Jedes  $\text{Cr}(\text{CO})_4$ -Fragment wird durch zwei freie Elektronenpaare des  $\text{P}_{24}$ -Gerüsts koordiniert, wodurch der Komplex starrer wird. Die Koordinationsmodi des Phosphorliganden zu den  $\text{CoCp}^*$ -Fragmenten sind denen im  $\text{P}_{12}$ -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  $\text{P}_{24}$ -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  $\text{P}_{12}$ -Einheiten, die sich formal von Ausschnitten des Hittorf'schen Phosphors ableiten, zur Bildung des  $\text{P}_{24}$ -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  $\text{P}_{24}$ -Liganden durch eine [4+2]-Cycloaddition zweier  $\text{P}_{12}$ -Einheiten hin (Schema 2), die durch  $\text{Cp}^*\text{Co}$ -Einheiten in **6** und durch zusätzliche  $\text{Cr}(\text{CO})_4$ -Gruppen in **7** stabilisiert werden. Interessanterweise kann die ursprüngliche  $\text{P}_{12}$ -Einheit als Ausschnitt aus Hittorf'schem Phosphor angesehen werden, sodass eine anschließende Cycloaddition, Aggregation und Stabilisierung durch  $\text{Cp}^*\text{Co}$ - und  $\text{Cr}(\text{CO})_4$ -Fragmente erfolgen kann.

Umsetzungen von  $\text{P}_4$  mit ungesättigten Komplexfragmenten unter den richtigen Reaktionsbedingungen haben einen Weg zu  $\text{P}_8$ -,  $\text{P}_{12}$ -,  $\text{P}_{16}$ - und  $\text{P}_{24}$ -Komplexen eröffnet. Diese



Komplexe stellen die größten bisher durch Röntgenstrukturanalysen eindeutig charakterisierten Polyphosphorverbindungen dar. Als Ergebnis der dünnschichtchromatographischen 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. Donnadiou, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5638; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5530.
- [5] J. D. Masuda, W. W. Schoeller, B. Donnadiou, 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. Richeson, *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. Wolszkynek, 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.