

# Ferrocen und Pentaphosphaferrocen – eine vergleichende Studie zur Redoxchemie\*\*

Mikhail V. Butovskiy, Gábor Balázs, Michael Bodensteiner, Eugenia V. Peresypkina,  
Alexander V. Virovets, Jörg Sutter und Manfred Scheer\*

Professor Wolfgang A. Herrmann zum 65. Geburtstag gewidmet

Seit seiner Entdeckung und strukturellen Charakterisierung im Jahre 1951 verkörpert das Ferrocen (Fc) eine grundlegende Verbindung in der metallorganischen Chemie und ist immer noch von großem synthetischem und analytischem Interesse. Abgesehen von der Verwendung als Referenz-Redoxsystem ( $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ ),<sup>[1]</sup> sind chirale Ferrocen-basierte Liganden eine der bedeutendsten Klassen von Hilfsstoffen in der asymmetrischen homogenen Katalyse,<sup>[2]</sup> und Ferrocen-basierte Polymere sind von starkem Interesse hinsichtlich ihrer einzigartigen physikalischen und chemischen Eigenschaften.<sup>[3]</sup> Die Isolobalbeziehung zwischen  $\text{Cp}^-$ - und  $\text{cyclo-P}_5^-$ -Liganden<sup>[4]</sup> führte zu einem erweiterten Verständnis der Beziehungen solcher Verbindungen, und die Entdeckung des Pentaphosphaferrocens kann als ein Meilenstein der Chemie betrachtet werden.<sup>[5]</sup> Wie Ferrocen wurde auch  $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$  (**1**) extensiven Reaktivitätsuntersuchungen gegenüber metallorganischen Reagentien unterzogen. Ähnlichkeiten wurden bei der Bildung von Tripeldeckerkomplexen<sup>[6,7]</sup> oder bei  $\text{Cp}/\text{cyclo-P}_5$ -Übertragungsreaktionen beobachtet,<sup>[8]</sup> während Fragmentierungen und Verzerrungen des  $\text{cyclo-P}_5$ -Ringes von **1** als wesentlichste Unterschiede zwischen beiden Verbindungen gefunden wurden.<sup>[9,10]</sup> Zusätzlich eröffnet die Existenz freier Elektronenpaare an den Phosphoratomen eine extensive Koordinationschemie der  $\text{cyclo-P}_5$ -Einheit, die

zu 1D- und 2D-Polymeren<sup>[11]</sup> sowie zu sphärischen Fullerenartigen Supramolekülen führt.<sup>[12]</sup>

Ein Blick auf die HOMO- und LUMO-Orbitale des Ferrocens zeigt die eisenzentrierte Reaktivität des Ferrocens während der Oxidation und Reduktion. Im Unterschied dazu zeigen die HOMOs des Pentaphosphaferrocens beträchtliche P-Atom-Anteile, während für die LUMOs auch Metallbeteiligungen zusätzlich zu P-Atom-Anteilen festgestellt werden.<sup>[13]</sup> Entsprechend wird für Ferrocen ein metallbasiertes Redoxverhalten gefunden (reversibel für die Oxidation und irreversibel für die Ein- und Zweielektronenreduktionen, die von  $\text{Cp}^-$ -Eliminierungen und der Bildung von  $\text{CpFe}^-$ -Spezies begleitet werden<sup>[14]</sup>), während für das Pentaphosphaferrocen (**1**) Redoxreaktionen zu Strukturänderungen unter Beteiligung von P-Atomen führen sollten. Dies wurde von Winter et al. durch spektroelektrochemische Studien an **1** bestätigt.<sup>[15]</sup> Sie fanden eine irreversible Reduktion und Oxidation mit der Bildung von  $19\text{e}^-$ - und  $17\text{e}^-$ -Spezies, die schnell zu dimeren Produkten weiterreagieren, für die Strukturen vorgeschlagen wurden. Diese Produkte wurden aber weder isoliert noch spektroskopisch vollständig charakterisiert. Deshalb war es von grundlegendem Interesse, einen Zugang zu diesen Verbindungen im präparativen Maßstab zu finden, um offene Fragen zu den Redoxeigenschaften und den möglichen Strukturänderungen von **1** beantworten zu können. Hier wird über die Synthesen der Einelektronen-Redoxprodukte von **1** in hohen Ausbeuten berichtet, welche die früher vorgeschlagenen Strukturen bestätigen bzw. richtigstellen. Weiterhin wurde ein zusätzliches Zweielektronen-Reduktionsprodukt erhalten, das nicht in CV-Untersuchungen detektiert werden konnte. Erste Reaktivitätsstudien der resultierenden Spezies zeigen deren hohes Potenzial für Folgereaktionen.

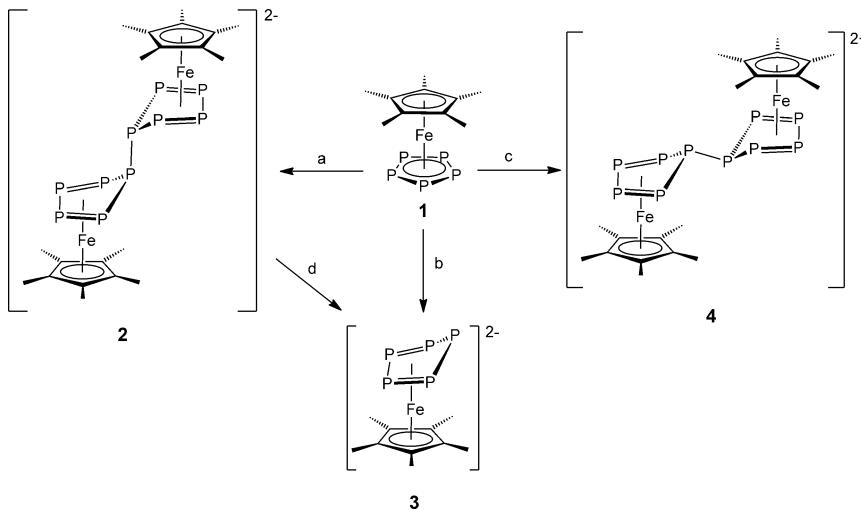
Die chemische Reduktion von **1** mit KH in THF ergibt das diamagnetische Dianion **2** als Kaliumsalz in 86% Ausbeute (Schema 1). Der verbrückende  $\text{P}_{10}$ -Ligand in **2** (Abbildung 1)<sup>[14]</sup> wird am besten bestehend aus zwei „Briefumschlag“-artige  $\eta^4$ -koordinierte  $\text{P}_5$ -Einheiten beschrieben, die durch eine P-P-Einfachbindung verbunden sind ( $\text{P1-P10}$  2.199(1) Å). Diese repräsentieren einen Dihydrofulvalenartigen Liganden. Die anderen P-P-Bindungen sind kürzer (2.1502 Å (Mittelwert)), jedoch etwas länger als die in **1** (2.1202 Å (Mittelwert)),<sup>[11b]</sup> welche teilweise Doppelbindungscharakter aufweisen. Die Abweichungen der Atome P10 und P1 von der Ebene, die durch die anderen vier P-Atome innerhalb jedes „Briefumschlages“ gebildet werden, betragen 1.039(1) Å und 1.119(9) Å. Bemerkenswert ist, dass

[\*] Dr. M. V. Butovskiy, Dr. G. Balázs, Dr. M. Bodensteiner, Prof. Dr. M. Scheer  
Institut für Anorganische Chemie der Universität Regensburg  
93040 Regensburg (Deutschland)  
E-Mail: manfred.scheer@ur.de  
Homepage: [http://www.chemie.uni-regensburg.de/Anorganische\\_Chemie/Scheer/index.html](http://www.chemie.uni-regensburg.de/Anorganische_Chemie/Scheer/index.html)

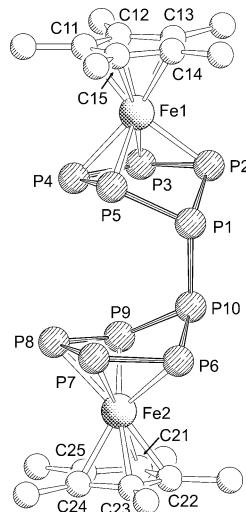
Dr. E. V. Peresypkina, Dr. A. V. Virovets  
Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Division of RAS  
Acad. Lavrentyev str. 3, 630090 Novosibirsk (Russland)  
Dr. J. Sutter  
Institut für Anorganische Chemie, Universität Erlangen-Nürnberg  
Egerlandstraße 1, 91058 Erlangen (Deutschland)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Der COST Action CM0802 PhoSciNet wird gedankt wie auch Prof. K. Meyer (Universität Erlangen (Deutschland)) für die Hilfe mit  $^{57}\text{Fe}$ -Mößbauer-Messungen und Dr. C. Schwarzmaier für die Unterstützung beim Design der Graphiken.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag (komplette experimentelle und spektroskopische Details für **2–6**, röntgenkristallographische Daten und die kompletten Details der Rechnungen und Zitate) sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201209329> zu finden.



**Schema 1.** Reaktionen von **1**: a) KH in THF; b) Überschuss K in DME; c) Thianthrenium-hexafluoroantimonat in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $-35^\circ\text{C}$ ; d) K in DME. Die Multikernspinsysteme der Produkte wurden durch  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie analysiert, und die entsprechenden Spektren wurden simuliert.<sup>[14]</sup>



**Abbildung 1.** Molekülstruktur des Dianions von  $[\text{K}(\text{dme})_2\text{K}(\text{dme})][2]$  (Kugel-Stab-Repräsentation).

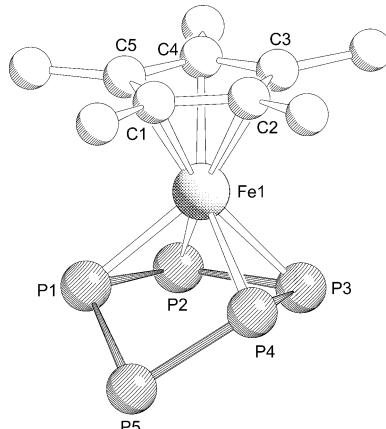
von den drei möglichen Kupplungen – C-C, C-P und P-P – lediglich letztere realisiert wird. Nur *neutrale* Rh- und Co-Komplexe sind bekannt, die ähnliche verbrückende  $\text{P}_{10}$ -Liganden aufweisen.<sup>[16]</sup> Im Unterschied zu **2** zeigen diese Komplexe ausgeprägte alternierende P-P-Bindungslängen innerhalb der  $\text{P}_5$ -„Briefumschläge“, und die größeren P-P-Abstände (die größten: 2.474(2) Å (Co) und 2.624(2) Å (Rh)) deuten sogar auf eine offene Struktur hin. Kürzlich wurde von Cummins et al. über einen anionischen Niobkomplex mit einem Briefumschlag-artigen  $\eta^4\text{-P}_5$ -Liganden berichtet.<sup>[17]</sup>

DFT-Rechnungen<sup>[14]</sup> für das Dianion von **2** zeigen, dass die experimentelle Geometrie auch in der Gasphase erhalten bleibt. Dies weist darauf hin, dass die Konformation der  $\text{P}_{10}$ -Einheit nicht nur das Resultat der Kristallpackung ist, sondern der Geometrie des Grundzustandes entspricht. Die

NBO-Ladungsverteilung (NBO = Natural Bond Orbital) in **2** zeigt nur ein schwach positiv geladenes Eisenatom (0.13). Die vier Phosphoratome, die an Eisen koordinieren, sind schwach negativ geladen ( $-0.17$  bis  $-0.22$ ), während die Ladung am abgewinkelten Phosphoratom mit  $-0.07$  berechnet wurde.

Die Reduktion von **1** mit einem Überschuss an K führt zur Bildung der neuen olivgrünen dianionischen Spezies **3** als Dikaliumsalz in 75 % Ausbeute (Schema 1). Das Dianion **3** kann auch durch die Reaktion des  $\text{P}_{10}$ -Dianions **2** mit K in 67 % Ausbeute erhalten werden. Allerdings wurde **3** nicht bei CV-Untersuchungen von **1**<sup>[15]</sup> nachgewiesen und unsere intensiven Bemühungen, es in CV-Experimenten unter verschiedenen Bedingungen zu beobachten (Lösungsmittel, Elektrolyt, Temperatur), schlugen ebenfalls fehl. Lediglich die publizierten Resultate konnten reproduziert werden.<sup>[15]</sup> Interessanterweise ist der neue Komplex in der Lage, Lösungsmittel zu deprotonieren.<sup>[14]</sup>

Im Unterschied zu **2** weist **3** eine einkernige Struktur auf (Abbildung 2). Während der  $\text{P}_5$ -Ligand in **3** eine ähnliche Briefumschlag-artige Struktur hat, ist die Abweichung des



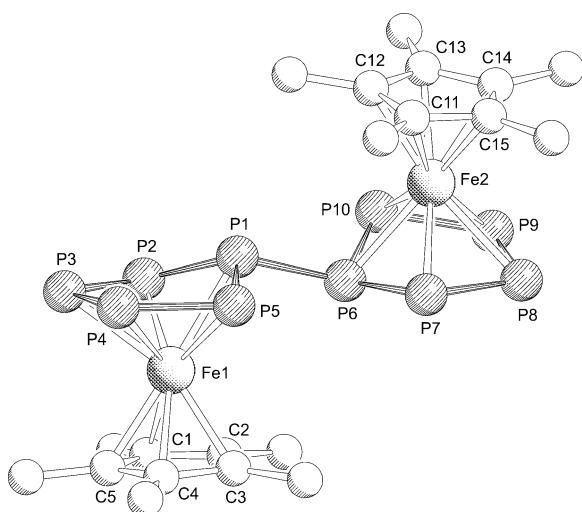
**Abbildung 2.** Molekülstruktur des Dianions von  $[\text{K}(\text{dme})\text{K}(\text{Dibenzo-[18]Krone-6})][3]$  (Kugel-Stab-Repräsentation).

Atoms P5 von der Ebene, die durch die Atome P1, P2, P3 und P4 definiert wird, größer (1.231 Å). Die Abstände zwischen P2-P3 (2.133(1) Å), P4-P5 (2.156(1) Å) und P5-P1 (2.153(1) Å) sprechen für Doppelbindungscharakter. Be merkenswert ist eine Zunahme in den Abständen  $\text{Cp}^*_\text{centroid-Fe}$  von **1** (1.535(1) Å)<sup>[11b]</sup> über **2** (1.696 Å (Mittelwert)) hin zu **3** (1.729 Å (Mittelwert)) zu beobachten, und die Fe-P-Bindungen werden in der gleichen Reihe kürzer: **1** (2.3681 Å (Mittelwert)), **2** (2.3189 Å (Mittelwert)), **3** (2.2910 Å (Mittelwert)). Das Dianion **3** wurde formal auch in der Koordinationsphäre von Sm-Komplexen gefunden.<sup>[18]</sup> Im

Vergleich mit diesen Komplexen ( $d(\text{PP}) = 2.164(2)$ – $2.228(2)$  Å) sind die P-P-Abstände in der nichtkoordinierten Spezies **3** überraschend ähnlich, was die ionogenen Wechselwirkungen der Sm-Einheiten in solchen Anordnungen widerspiegelt.

Die NBO-Ladungsverteilung in **3** zeigt moderat negativ geladene Phosphoratome (−0.25 bis −0.30 für die in der Ebenen liegenden P-Atome und −0.50 für das abgewinkelte Phosphoratom) und ein fast neutrales Eisenatom (0.08).<sup>[14]</sup>

Letztlich gelang die Oxidation von **1** mit einem Thianthrenium-Salz, welches das Dikation **4** als Hexafluorantimonat in 45% Ausbeute erzeugt (Schema 1). Das Produkt ist in verschiedenen Lösungsmitteln nicht stabil und zersetzt sich wahrscheinlich über einen nukleophilen Abbauweg, der dem des Ferriciniums ähnelt.<sup>[19]</sup> Wie im Fall von **2**, kuppeln die resultierenden  $17e^-$ -Spezies selektiv über die *cyclo-P<sub>5</sub>*-Ringe. Dieses Resultat stimmt mit den Rechnungen für Phosphaferrocenen überein, die belegen, dass die Orbitale vom  $a_g$ -Typ (HOMO von **1** und anderen Phosphaferrocenen) keinen Cyclopentadienyl-Charakter aufweisen.<sup>[20]</sup> Die Struktur von **4** (Abbildung 3) zeigt einen dimeren Komplex. Dieser

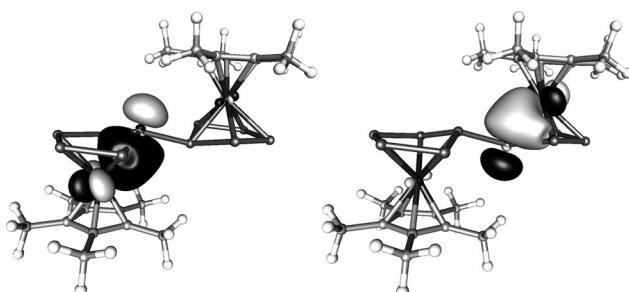


**Abbildung 3.** Molekülstruktur des Dikations von  $[4](\text{SbF}_6)_2$  (Kugel-Stab-Modell).

verfügt über einen  $\text{P}_{10}$ -Liganden, welcher von dem von **2** stereochemisch verschieden ist. Die Einfachbindung P1-P6 (2.199(2) Å) zeigt zu den  $\text{Cp}^*\text{Fe}$ -Einheiten in **4**, wogegen die ähnliche Bindung in **2** weg von den  $\text{Cp}^*\text{Fe}$ -Einheiten weist. Auch wenn die Atome P6 und P1 von der Ebene abgewinkelt sind, die durch die anderen vier P-Atome innerhalb jedes „Briefumschlages“ (0.573 Å und 0.572 Å) gebildet wird, deuten die Abstände von 2.392(1) Å (Fe1-P1) und 2.386(1) Å (Fe2-P6) klar auf bindende Wechselwirkungen hin. Diese Wechselwirkungen bewirken eine *endo*-Anordnung der  $\eta^5\text{-P}_5$ -Ringe, was zu den Unterschieden in der Stereochemie von **2** zu **4** führt. Die anderen P-P-Bindungen von **4** haben teilweise Doppelbindungscharakter (2.1245 Å (Mittelwert)). Obwohl das Dikation **4** und das Dianion **2** von gleicher Zusammensetzung sind, führt der Unterschied von vier Elektronen zu verschiedenen Strukturparametern. So ist der Abstand

$\text{Cp}^*_{\text{centroid}}\text{-Fe}$  in **4** (1.7345 Å (Mittelwert)) etwas größer als in **2** (1.696 Å (Mittelwert)), und die Fe-P-Bindungen zeigen eine ausgeprägte Alternanz: Die Fe-P-Bindungen, die näher an den verbrückenden Atomen P1 und P6 (2.3089 Å (Mittelwert)) liegen, sind im Vergleich zu den anderen beachtlich verkürzt (2.3988 Å (Mittelwert)). Interessanterweise weicht die  $\text{P}_{10}$ -Einheit im Dikation **4** weniger von der Planarität ab als die  $\text{P}_{10}$ -Einheit im Dianion **2**. Dies erinnert an den Difluoren-Charakter der  $\text{P}_{10}^{2+}$ -Einheit in **4**. Angesichts des kürzlich erzielten Erfolge bei der Synthese der Polyphosphor-Kationen  $[\text{P}_4(\text{PPh}_3)_2]^{2+}$ <sup>[21]</sup> und  $[\text{P}_9]^{2+}$ <sup>[22]</sup> repräsentiert das neue  $\text{P}_{10}^{2+}$  in **4** eine bemerkenswerte Erweiterung dieses Gebietes.

DFT-Rechnungen für **4** zeigen klar die bindende Wechselwirkung zwischen P1 und Fe1 sowie P6 und Fe2. Die Phosphoratome P1 und P6 verfügen über ein freies Elektronenpaar in einem Orbital mit hauptsächlich p-Charakter. Dieses Orbital überlappt mit einem freien d-Orbital von Fe zu einer bindenden Wechselwirkung (Abbildung 4). Entspre-



**Abbildung 4.** Isoflächen der lokализierten Molekülorbitale von  $\{[\text{Cp}^*\text{Fe}-(\eta^4\text{-P}_5)}\}_2^{2+}$ , die die bindenden P1-Fe1- und P6-Fe2-Wechselwirkungen zeigen.<sup>[14]</sup>

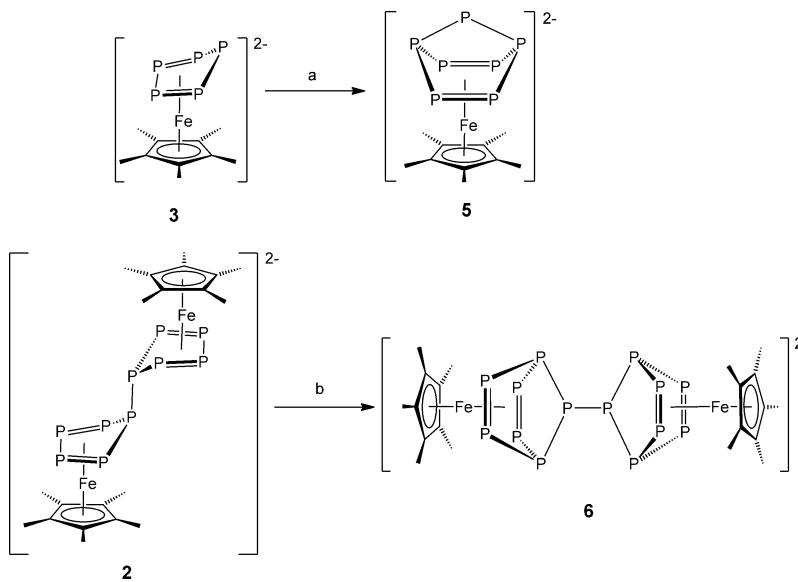
chend tragen die vier P-Atome der Ebene mit vier Elektronen zur Bindung bei, während die P-Atome P1 und P6 je zwei Elektronen donieren. Folglich dient die  $\text{P}_5$ -Einheit als 6-Elektronen-Donor, sodass die 18-Valenzelektronen-Regel erfüllt ist. Die NBO-Ladungsverteilung in **4** zeigt für den Singulett-Spinzustand, dass die Eisenatome (0.06) und die abgewinkelten Phosphoratome (0.04) fast neutral sind, während die anderen Phosphoratome schwach positiv geladen sind (0.09 bis 0.13).<sup>[14]</sup>

Die relative Stabilität der Singulett- und Triplet-Zustände von **4** wurde durch DFT-Rechnungen unter Nutzung unterschiedlicher Funktionale studiert.<sup>[14]</sup> Alle Funktionale favorisieren den Singulett-Spinzustand, wobei die Energiedifferenz beträchtlich vom verwendeten Funktional abhängt und von 0.24 bis 54.24 kJ mol<sup>−1</sup> für das B3LYP- bzw. das TPSS-Funktional variiert. Interessanterweise weicht die optimierte Geometrie von **4** im Triplet-Spinzustand beträchtlich von der von **4** im Singulett-Spinzustand ab, die in der experimentellen Struktur gefunden wurde.

Die Produkte  $[\text{K(dme)}\text{K(dme)}_2][\mathbf{2}]$ ,  $\text{K}_2[\mathbf{3}]$  und  $[\mathbf{4}](\text{SbF}_6)_2$  wurden weiterhin durch Mößbauer-Spektroskopie charakterisiert. Die Spektren zeigen gut aufgelöste Dublett-Resonanzlinien.<sup>[14]</sup> Die Isomerieververschiebungen (IS) bei 0.46(1), 0.44(1) und 0.45(1) mm s<sup>−1</sup> ( $[\text{K(dme)}\text{K(dme)}_2][\mathbf{2}]$ ,  $\text{K}_2[\mathbf{3}]$  und  $[\mathbf{4}](\text{SbF}_6)_2$ ) sind für  $\text{Fe}^{II}$ -Spezies mit  $S=0$  im erwarteten Be-

reich und nur wenig kleiner im Vergleich zu **1** ( $0.468(4) \text{ mm s}^{-1}$ ).<sup>[23]</sup> Die ähnlichen IS für alle drei Verbindungen sind in Übereinstimmung mit den berechneten, nur wenig positivierten Fe-Atomen und können durch das subtile Wechselspiel des redoxchemisch aktiven Polyphosphorliganden und den Wechsel der Fe-P-Bindungslängen (**1**:  $2.3681 \text{ \AA}$  (Mittelwert), **4**:  $2.3539 \text{ \AA}$  (Mittelwert), **2**:  $2.3189 \text{ \AA}$  (Mittelwert), **3**:  $2.2910 \text{ \AA}$  (Mittelwert)) sowie der Fe-C-Bindungslängen erklärt werden (**1**:  $2.109 \text{ \AA}$  (Mittelwert), **2**:  $2.083 \text{ \AA}$  (Mittelwert), **3**:  $2.113 \text{ \AA}$  (Mittelwert), **4**:  $2.119 \text{ \AA}$  (Mittelwert)). Da die Quadrupolaufspaltung (QS) der räumlichen Anisotropie der Elektronendichte der Fe-Ligand-Wechselwirkung entspricht, wird der Unterschied in der QS von  $[\text{K(dme)}_2\text{K(dme)}_2][2]$ ,  $\text{K}_2[3]$  und **1** ( $1.29(1)$ ,  $1.24(1)$  bzw.  $0.624(1) \text{ mm s}^{-1}$ ) durch die geringere Symmetrie der  $\text{P}_{10}^{2-}$ - und  $\text{P}_5^{2-}$ -Ligandumgebung hervorgerufen. Im Unterschied zu  $[\text{K(dme)}_2\text{K(dme)}_2][2]$  und  $\text{K}_2[3]$  ist die QS für  $[\text{K(SbF}_6)_2][4]$  ( $0.72(1) \text{ mm s}^{-1}$ ) näher bei **1**, was für  $[\text{K(SbF}_6)_2]$  und **1** einen ausgeprägteren  $\eta^5$ -Koordinationsmodus der fünf P-Atome zeigt.

Es wurden erste Reaktivitätsuntersuchungen der Dianionen **2** und **3** zur Aktivierung von weißem Phosphor durchgeführt. Ausgehend von **3** wurde die dianionische Verbindung **5** (Schema 2) mit einem Norbornen-artigen Strukturmotiv einer  $\text{P}_7$ -Einheit erhalten. Das  $[\text{K}[18]\text{Krone-6}]$ -Salz dieser



Schema 2. Reaktivität von **2** und **3** mit  $\text{P}_4$ . a)  $\text{P}_4$  in DME,  $-70^\circ\text{C}$ ; b)  $\text{P}_4$  in DME,  $-40^\circ\text{C}$ .

Verbindung wurde unlängst in 8% Ausbeute nach der Reaktion einer monoanionischen Spezies von  $\text{Cp}^*\text{Fe}$  mit  $\text{P}_4$  isoliert,<sup>[24]</sup> wobei die Bildung der dianionischen Verbindung durch diese Methode nicht offensichtlich ist. Ausgehend von **3** ist jedoch die Erzeugung des Dianions **5** bedeutend naheliegender, was auch die fast quantitative Ausbeute belegt (94%). Weiterhin ergibt die Reaktion von **2** mit  $\text{P}_4$  das Dianion **6** in einer Ausbeute von 52%, welches eine  $\text{P}_{14}$ -Einheit enthält (Schema 2).

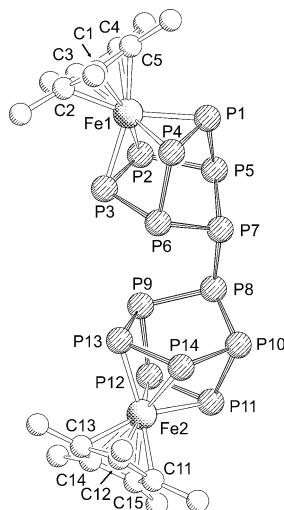


Abbildung 5. Molekülstruktur des Dianions von  $[\text{K}(\text{thf})_2\text{K}(\text{thf})_{0.66}(\text{dme})_{0.33}][6]$  (Kugel-Stab-Repräsentation).

Die Struktur von  $[\text{K}(\text{thf})_2\text{K}(\text{thf})_{0.66}(\text{dme})_{0.33}][6]$  (Abbildung 5) zeigt einen  $\text{P}_{14}$ -Liganden, der als durch zwei miteinander verknüpfte Norbornadien-artige  $\text{P}_7$ -Käfige beschrieben werden kann. Die acht P-Atome, die an die Fe-Einheiten binden, sowie die apikalen Atome  $\text{P}_7$  und  $\text{P}_8$  weisen recht kurze P-P-Bindungen mit teilweisem Doppelbindungscharakter auf. Die Beobachtung der relativ kurzen P-P-Bindungen zum apikalen P-Atom in **5** kann durch die Delokalisierung der negativen Ladung auf diesen Atomen erklärt werden. Angesichts der sehr ähnlichen Strukturparameter von **5** und **6** müssen diese relativ kurzen P-P-Bindungen mit der Delokalisierung der gesamten negativen Ladungen in Zusammenhang gebracht werden. Diese Aussage wird zudem durch den Vergleich der Strukturen von **6** und des neutralen Komplexes  $[\text{Ni}(\text{PB}_3)_2]_4\text{P}_{14}$  gestützt.<sup>[25]</sup> Die übrigen P-P-Abstände in **6** (einschließlich der verknüpfenden P-P-Bindung zwischen beiden Norbornen-Einheiten) sind im erwarteten Bereich von P-P-Einfachbindungen. Im Unterschied zu **5**<sup>[14]</sup> zeigt das Dianion von **6** im  ${}^{31}\text{P}\{{}^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum die chemische Nichtäquivalenz der Atome  $\text{P}_1, \text{P}_2, \text{P}_{11}, \text{P}_{12}$  und  $\text{P}_3, \text{P}_4, \text{P}_{13}, \text{P}_{14}$ .<sup>[14]</sup>

Die Ergebnisse zeigen die Unterschiede in der Redoxchemie von Pentaphosphferrocen und Ferrocen. Ferrocen weist hauptsächlich ein eisenzentriertes Redoxverhalten auf, mit der Oxidation am Fe und der Reduktion unter Fragmentierung und Abbau der Metallocenstruktur. Pentaphosphferrocen zeigt ein eisenzentriertes Redoxverhalten, welches stark mit den P-Atomen gekoppelt ist. Dies resultiert in der Abwinkelung eines P-Atoms des *cyclo*- $\text{P}_5$ -Ringes. Im Ergebnis entstehen gewinkelte  $\text{P}_5$ -Einheiten. Die gebildeten radikal-anionischen oder -kationischen Spezies dimerisieren zu neuen geladenen P-P-verknüpften  $\text{P}_{10}$ -Komplexen des Eisens. Die zweifache Reduktion von

Pentaphosphaferrocen, die nicht in CV-Untersuchungen beobachtet werden konnte, ergibt einen gewinkelten P<sub>5</sub>-Komplex, der in hohen Ausbeuten isoliert werden konnte. Im Unterschied zu Ferrocen wird nach Oxidation und Reduktion die ursprüngliche Struktur im Wesentlichen erhalten. Besonderswert ist die Tatsache, dass im dikationischen Oxidationsprodukt **4** eine Bindung zwischen den ausgelenkten P-Atomen und den Eisenkernen noch vorhanden ist. Die neuen anionischen Produkte sind starke Nukleophile und können für die Aktivierung von kleinen Molekülen wie weißem Phosphor genutzt werden. Dabei werden Eisenkomplexe mit Norbornadien-artigen Polyphosphorliganden erhalten, darunter auch ein Komplex mit einer P<sub>14</sub>-Einheit. Ihre hohe Nukleophilie macht die neuen Dianionen zu wertvollen Ausgangsstoffen für weitere Reaktivitätsuntersuchungen.

Eingegangen am 21. November 2012  
Online veröffentlicht am 31. Januar 2013

**Stichwörter:** Dichtefunktionalrechnungen · Eisen · Hauptgruppenchemie · Phosphor · Redoxchemie

- [1] a) G. Gritzner, J. Kuta, *Pure Appl. Chem.* **1984**, *56*, 461–466; b) N. G. Connelly, W. E. Geiger, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 877–910.
- [2] A. Togni in *Metallocenes: Synthesis—Reactivity—Applications, Band 11* (Hrsg.: A. Togni, R. Halterman), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, S. 685–718.
- [3] T. J. Peckham, P. Gómez-Elipe, I. Manners in *Metallocenes: Synthesis—Reactivity—Applications, Band 12* (Hrsg.: A. Togni, R. Halterman), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, S. 723–766; vgl. K. Kaleta, A. Hildebrandt, F. Strehler, P. Arndt, H. Jiao, A. Spannenberg, H. Lang, U. Rosenthal, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 11444–11448; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 11248–11252.
- [4] a) M. Baudler, S. Akpapoglu, D. Ouzounis, F. Wasgestian, B. Meinigke, H. Budzikiewicz, H. Münster, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 288–289; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 280–281; b) H. Grützmacher, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, *638*, 1877–1879.
- [5] O. J. Scherer, T. Brück, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 59; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 59.
- [6] O. J. Scherer, T. Brück, G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 2049–2054.
- [7] a) D. Loginov, M. Vinogradov, Z. Starikova, P. Petrovskii, A. Kudinov, *Russ. Chem. Bull.* **2007**, *56*, 2162–2165; b) A. Kudinov, D. Loginov, Z. Starikova, P. Petrovskii, M. Corsini, P. Zanello, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 3018–3027.
- [8] a) B. Rink, O. J. Scherer, G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 71–73; b) B. Koch, O. J. Scherer, G. Wolmershäuser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 1797–1802.
- [9] O. J. Scherer, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 751–762.
- [10] a) O. J. Scherer, T. Mohr, G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *529*, 379–385; b) C. Hofmann, O. J. Scherer, G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *559*, 219–222; c) O. J. Scherer, C. Hofmann, M. Ehses, S. Weigel, G. Wolmershäuser, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1999**, *144*, 141–144.
- [11] a) J. Bai, A. V. Virovets, M. Scheer, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1808–1811; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1737–1740; b) M. Scheer, L. J. Gregoriades, A. V. Virovets, W. Kunz, R. Neueder, I. Krossing, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5818–5822; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5689–5693; c) F. Dielmann, A. Schindler, S. Scheuermayer, J. Bai, R. Merkle, M. Zabel, A. V. Virovets, E. V. Peresypkina, G. Brunklaus, H. Eckert, M. Scheer, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 1168–1179.
- [12] a) J. Bai, A. V. Virovets, M. Scheer, *Science* **2003**, *300*, 781–783; b) M. Scheer, J. Bai, B. P. Johnson, R. Merkle, A. V. Virovets, C. E. Anson, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 4023–4026; c) B. P. Johnson, F. Dielmann, G. Balázs, M. Sierka, M. Scheer, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2533–2536; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2473–2475; d) M. Scheer, A. Schindler, R. Merkle, B. P. Johnson, M. Linseis, R. Winter, C. E. Anson, A. V. Virovets, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 13386–13387; e) M. Scheer, A. Schindler, C. Gröger, A. V. Virovets, E. V. Peresypkina, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5148–5151; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5046–5049; f) M. Scheer, A. Schindler, J. Bai, B. P. Johnson, R. Merkle, R. Winter, A. V. Virovets, E. V. Peresypkina, V. A. Blatov, M. Sierka, H. Eckert, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 2092–2107; g) S. Welsch, C. Gröger, M. Sierka, M. Scheer, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 1471–1474; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1435–1438; h) F. Dielmann, A. Schindler, S. Scheuermayer, J. Bai, R. Merkle, M. Zabel, A. V. Virovets, E. V. Peresypkina, G. Brunklaus, H. Eckert, M. Scheer, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 1168–1179.
- [13] H. Krauss, G. Balázs, M. Bodensteiner, M. Scheer, *Chem. Sci.* **2010**, *1*, 337–342.
- [14] Siehe die Hintergrundinformationen für Details.
- [15] R. F. Winter, W. E. Geiger, *Organometallics* **1999**, *18*, 1827–1833.
- [16] a) O. J. Scherer, B. Höbel, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1042–1043; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1027–1028; b) O. J. Scherer, T. Völmecke, G. Wolmershäuser, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 945–949.
- [17] D. Tofan, B. M. Cossairt, C. C. Cummins, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 12349–12358.
- [18] T. Li, J. Wiecko, N. A. Pushkarevsky, M. T. Gamer, R. Köppe, S. N. Konchenko, M. Scheer, P. W. Roesky, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 9663–9667; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 9491–9495.
- [19] R. Prins, A. R. Korswagen, A. G. T. G. Kortbeek, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *39*, 335–344.
- [20] a) N. M. Kostic, R. F. Fenske, *Organometallics* **1983**, *2*, 1008–1013; b) M. C. Kerins, N. J. Fitzpatrick, M. Tho Nguyen, *Polyhedron* **1989**, *8*, 1135–1138; c) J. A. Chamizo, M. Ruiz-Mazon, R. Salcedo, R. A. Toscano, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 879–880; d) P. Lemoine, M. Gross, P. Braunstein, F. Mathey, B. Deschamps, J. H. Nelson, *Organometallics* **1984**, *3*, 1303–1307.
- [21] M. Donath, E. Conrad, P. Jerabek, G. Frenking, R. Fröhlich, N. Burford, J. J. Weigand, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 3018–3021; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2964–2967.
- [22] T. Köchner, T. A. Engesser, H. Scherer, D. A. Plattner, A. Steffani, I. Krossing, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 6635–6637; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6529–6531.
- [23] R. H. Herber, O. J. Scherer, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *308*, 116–120.
- [24] E.-M. Schnöckelborg, J. J. Weigand, R. Wolf, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 6787–6790; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6657–6660.
- [25] R. Ahlrichs, D. Fenske, K. Fromm, H. Krautscheid, U. Krautscheid, O. Treutler, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 238–244.