

Intakte P₄-Tetraeder als terminale und verbrückende Liganden in neutralen Mangankomplexen**

Sebastian Heinl, Eugenia V. Peresyphkina, Alexey Y. Timoshkin, Piero Mastrorilli, Vito Gallo und Manfred Scheer*

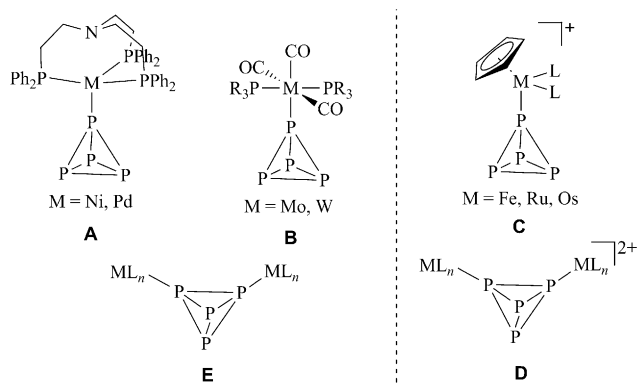
Die direkte Verwendung von weißem Phosphor zur Herstellung von Organophosphorderivaten ist ein immer noch ungelöstes Problem,^[1] auch wenn unlängst ein gewisser Fortschritt durch die Photolyse von P₄ mit reinen Dienen erzielt wurde.^[2] Eine Übergangsmetall-vermittelte Umwandlung ist eine Möglichkeit, dieses Ziel zu erreichen,^[3] eine Art der Aktivierung, die zunächst die Koordination an einer Ecke oder Kante des P₄-Tetraeders an ein Metallzentrum erfordert. Unter den bekannten Verbindungen, die end-on koordiniertes P₄ enthalten, gibt es Komplexe vom Typ **A**, die in der Gruppe von Sacconi synthetisiert wurden.^[4] Diese Verbindungen sind jedoch in allen herkömmlichen Lösungsmitteln unlöslich, und die anderen bekannten neutralen Komplexe

vom Typ **B** zersetzen sich in Lösung bei Temperaturen oberhalb von 0°C.^[5] Somit sind Komplexe wie **A** und **B** keine günstigen Ausgangsstoffe, um P₄ zu aktivieren. Wie Peruzzini et al. gezeigt haben, führt die Verwendung von kationischen Koordinationsverbindungen zu den end-on koordinierten P₄-Komplexen **C**, die im Festkörper wie auch in Lösung stabil sind.^[6,7] Ein interessantes, unlängst entdecktes Merkmal dieser Komplexe ist der dynamische Prozess, den einige der P₄-Komplexe zeigen.^[6h,i] Er besteht aus einem P₄-„Tumbling“ des Käfigs, während dieser chemisch an der zentralen Metalleinheit koordiniert bleibt. Zusätzlich kann der P₄-Ligand in den einkernigen kationischen Komplexen an ein zweites Metallfragment binden, um die zweikernige dikationische Spezies **D** zu bilden. Wenn P₄ zwei Re- oder ein Ru- und ein Pt-Atom verbrückt, wird ein dynamisches Verhalten beobachtet, an dem das koordinierte P₄ ebenfalls beteiligt ist.^[6h,i] Im Hinblick auf die Aktivierung von P₄ scheint die zweite Koordination entscheidend zu sein, da die Hydrolyse von Komplexen des Typs **C** zu den üblichen P₄-Hydrolyseprodukten führt. Im Unterschied dazu führt die doppelte Fixierung von P₄ in **D** nach der Hydrolyse zu neuen Triphosphinen und damit zu einer Änderung in den Eigenschaften von P₄.^[6d] Deshalb stellt sich die Frage, ob neutrale Komplexe mit einem tetraedrischen P₄-Liganden synthetisiert werden können, die bei Raumtemperatur sowohl im Festkörper als auch in Lösung stabil sind, und ob der fehlende neutrale Komplex vom Typ **E** mit einer verbrückenden P₄-Einheit isoliert werden kann.

Beide genannten Punkte motivierten uns, Mangankomplexe wie [Cp^RMn(CO)₂(thf)] einzusetzen (Cp^R = substituiertes Cyclopentadienyl). Bisher gibt es keine unsubstituierten E_n-Ligandkomplexe des Mangans, was ein zusätzlicher Anreiz für die Erforschung dieser Chemie war.^[3,8] Bei intensiven Versuchen, übliche Cp- und Cp*-Derivate (Cp* = Pentamethylcyclopentadienyl) von Cymantren ([Cp^RMn(CO)₃]) zu nutzen, gelang es nicht, P₄ zu koordinieren oder wenigstens unter thermischen oder photochemischen Bedingungen zu konvertieren. Deshalb galt es, ein neues Derivat mit hoher Lewis-Acidität herzustellen.

Wir berichten hier über die Synthese und Charakterisierung von [Cp^{BIG}Mn(CO)₃] (**1a**; Cp^{BIG} = Pentakis(4-*n*-butylphenyl)cyclopentadienyl) sowie seine Umsetzung zu neutralen Mangankomplexen mit einem tetraedrischen P₄-Liganden, der in einer terminalen oder einer verbrückenden Weise koordiniert und somit das erste Beispiel eines neutralen Komplexes vom Typ **E** ergibt.

Der sterisch anspruchsvoll substituierte Cymantrenkomplex **1a** wird durch die Reaktion von [Mn(CO)₅Br] mit einem Äquivalent Cp^{BIG}Na bei erhöhter Temperatur in THF her-



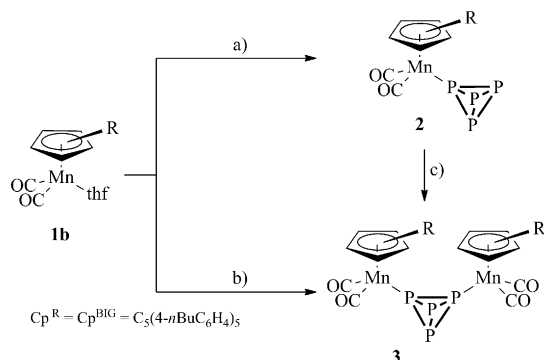
[*] M. Sc. S. Heinl, Prof. Dr. M. Scheer
Institut für Anorganische Chemie, Universität Regensburg
93040 Regensburg (Deutschland)
E-Mail: manfred.scheer@chemie.uni-regensburg.de
Homepage: <http://www.ur.de/chemie-pharmazie/anorganische-chemie-scheer/>

Dr. E. V. Peresyphkina
Institute of Inorganic Chemistry SD RAS, Novosibirsk (Russland)
Prof. Dr. A. Y. Timoshkin
Department of Chemistry
St. Petersburg State University (Russland)
Prof. Dr. P. Mastrorilli, Dr. V. Gallo
Dipartimento di Ingegneria Civile, Ambientale, del Territorio, Edile
e di Chimica (DICATECh)
Politecnico di Bari (Italien)

[**] Diese Arbeit wurde von der DFG unterstützt. S.H. bedankt sich beim FCI für ein Chemiefonds-Stipendium. Wir danken der COST Action CM0802 (PhoSciNet) für generelle Unterstützung dieser Arbeit.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201305315> zu finden.

gestellt.^[9] Die Bestrahlung einer Lösung von **1a** in THF führt zur Eliminierung einer Carbonylgruppe und zur Bildung von $[\text{Cp}^{\text{BIG}}\text{Mn}(\text{CO})_2\text{thf}]$ (**1b**). Die Zugabe einer Lösung von **1b** zu einer Lösung aus fünf Äquivalenten weißen Phosphors resultiert in der quantitativen Umwandlung in $[\text{Cp}^{\text{BIG}}\text{Mn}(\text{CO})_2(\eta^1\text{-P}_4)]$ (**2**; detektiert durch ^{31}P -NMR-Spektroskopie; Schema 1 a). Nur bei Einhaltung dieser Stöchiometrie ist die Isolierung von reinem **2** möglich (33% Aus-



Schema 1. Synthese der neutralen tetraedrischen P_4 -Komplexe **2** und **3** bei Raumtemperatur in THF; a) + 5 Äquiv. P_4 , b) + 0.5 Äquiv. P_4 , c) + 1 Äquiv. **1b**.

beute). Im Unterschied zu den früher beschriebenen neutralen $\eta^1\text{-P}_4$ -Komplexen ist **2** nicht nur im Festzustand stabil, sondern auch in Lösung, sogar in koordinierenden Lösungsmitteln wie THF bei Raumtemperatur. Infolge der *n*-Butylgruppen des Cp^{BIG} -Liganden ist es gut löslich in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln außer Acetonitril.

Die Molekülstruktur von **2** (Abbildung 1) zeigt den intakten P_4 -Tetraeder. Die Bindungen zwischen den apikalen und den basalen P-Atomen (2.145(2)–2.165(2) Å) sind ungefähr 7 pm kürzer als die basalen Bindungen (2.211(4)–2.232(2) Å). Dieses Verhalten wurde bereits für die meisten der P_4 -Einheiten in den kationischen Komplexen der 8. Nebengruppe^[6a–f] und für den neutralen Wolframkomplex vom Typ **B** beobachtet.^[5] Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **2** in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ bei 253 K zeigt ein Quartett bei –305.7 ppm und ein Dublett bei –490.0 ppm mit einer $^1J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstante von 224 Hz. Bei Normaltemperatur sind die Signale verbreitert, und die Quartettaufspaltung wird nicht mehr

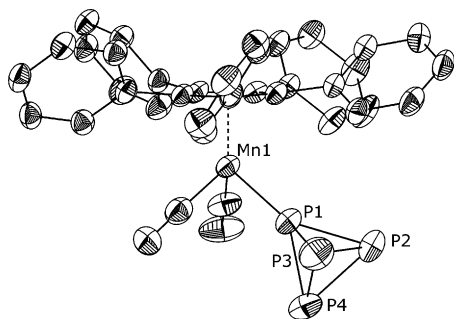


Abbildung 1. Molekülstruktur des neutralen Komplexes **2** im Kristall. H-Atome, Butylgruppen und Lösungsmittelmoleküle sind weggelassen; thermische Ellipsoide bei 50% Wahrscheinlichkeit.^[15]

aufgelöst. Das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT-Spektrum (APT = Attached-Proton-Test) von **2** in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ bei 298 K zeigt ein breites Signal der Carbonylgruppen bei δ 226.9, drei Signale im Verhältnis von 2:1:2 für die Cyclopentadienyl-C-Atome (δ 104.6, δ 103.2 bzw. δ 102.8) und einige Signale für jedes der *n*-Butylphenyl-Kohlenstoffatome,^[10] was auf die Nichtäquivalenz der fünf Substituenten des Liganden hinweist. Die Merkmale der ^{13}C -NMR-Spektren (und der ^1H -NMR-Spektren, siehe unten) deuten darauf hin, dass die Cyclopentadienyl-Liganden nicht frei um die Cp-Mn-Achse rotieren, aber jede *n*-Butylphenylgruppe frei um die $\text{C}_{\text{ipso}}\text{-C}_{\text{Cp}}$ -Bindung rotiert. Angesichts der bemerkenswerten Stabilität von **2** in Lösung stellte sich die Frage, ob die Koordination an ein zweites Phosphoratom möglich ist. Erste Hinweise auf das Auftreten des neutralen zweikernigen Komplexes $[[\text{Cp}^{\text{BIG}}\text{Mn}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-}\eta^1\text{-}\eta^1\text{-P}_4)]$ (**3**) ergaben sich bei der Umsetzung von **1b** mit einer äquimolaren Menge an weißem Phosphor bei Raumtemperatur (Schema 1), was zu einer Mischung beider Komplexe mit **3** als Hauptprodukt führt. Die hohe Stabilität der Produkte zeigt sich auch an ihrer erfolgreichen chromatographischen Trennung. Erhöht man die Menge an P_4 , wird das Verhältnis nach **2** hin verschoben, wobei die Bildung des Zweikernkomplexes **3** nicht völlig unterdrückt werden kann und erst mit einem fünffachen Überschuss an Phosphor erfolgt. Allerdings verläuft die Reaktion von **2** mit einem zweiten Äquivalent an **1b** in 44% Ausbeute an isoliertem verbrücktem P_4 -Komplex **3** (Schema 1 c; Abbildung 2).

Gegenüber der Bildung des einkernigen Komplexes **2** scheint diejenige des zweikernigen Komplexes **3** bevorzugt zu sein. Infolge des „Einschlusses“ der reaktiven Seiten in **3** durch die beiden Cp^{BIG} -Liganden ist ein nucleophiler Angriff eines zweiten P_4 -Tetraeders am Mangankomplex anscheinend gehindert. Der P_4 -Ligand geht nicht nur starke koordinative Bindungen ein, sondern wird zusätzlich noch durch zwei Cp^{BIG} -Liganden eingeschlossen, die die Stabilität von **3** verbessern. Die Cp^{BIG} -Liganden sind mit einem Winkel von $28.6(2)^\circ$ zueinander geneigt.

In der Molekülstruktur von **3** zeigen die P-P-Bindungen die gleiche Tendenz wie bei den kationischen Verwandten.^[6d–f] Die kürzeste P-P-Bindung ist zwischen den koordinierenden P-Atomen (2.149(1) Å) zu finden, die längste

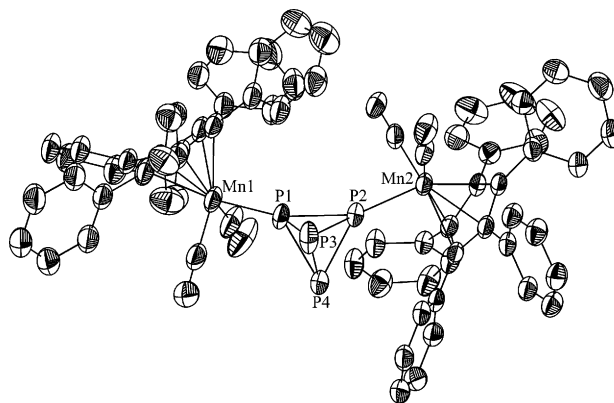


Abbildung 2. Molekülstruktur des neutralen Komplexes **3** im Kristall. H-Atome und Butylgruppen sind weggelassen; thermische Ellipsoide bei 50% Wahrscheinlichkeit.^[15]

zwischen den nichtkoordinierenden (2.247(3) Å). Die anderen P-P-Abstände liegen zwischen 2.187(2) und 2.200(2) Å. Die Mn-P-Abstände in **3** und **2** sind im Rahmen des experimentellen Fehlers identisch. Daher kann man annehmen, dass die zweite Koordination des P₄-Tetraeders so stark ist wie die erste.

Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum von **3** in [D₈]Toluol bei Raumtemperatur zeigt zwei breite Signale mit einem integralen Verhältnis von 1:1. Nach dem Abkühlen auf 193 K wird das Tieffeldsignal bei –250.2 ppm schärfer in Form eines Triplets mit einer ¹J_{pp}-Kopplungskonstante von 159 Hz. Obwohl das Signal bei –478.7 ppm auch schärfer wird, verbleibt es als breites Triplett. Das ¹H-NMR-Spektrum von **3** in C₆D₆ bei 298 K zeigt verschiedene Signale für jedes der *n*-Butylphenylprotonen. Solch ein komplexes Muster belegt, dass in diesem Fall nur eine begrenzte Zahl von unendlich möglichen Rotameren vorhanden ist. In der Tat können außer den Konformeren, die von der gehinderten Rotation um die Mn-Cp-Achse stammen, nur die Rotamere in Lösung vorliegen, die von der gehinderten Rotation um die Mn-P-Bindung herrühren. In Übereinstimmung mit dieser Sichtweise zeigt das ¹³C{¹H}-APT-Spektrum von **2** in C₆D₆ bei 298 K etliche Signale, nicht nur für die Cyclopentadienyl-Kohlenstoffatome, sondern auch für die Carbonyl-Liganden.

Um zu ermitteln, ob der P₄-Ligand, der in **2** oder **3** an Mn koordiniert, einem dynamischen Prozess unterliegt, ähnlich dem, der für andere P₄-Komplexe beobachtet wurde,^[6h,i] wurden die ³¹P{¹H}-EXSY- und ³¹P{¹H}-NMR-Spektren in [D₈]Toluol bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen. Das ³¹P{¹H}-EXSY-Spektrum von **2** bei 298 K zeigt intensive Kreuzpeaks zwischen den Signalen der basalen und koordinierenden P-Atome (Abbildung 3), was dafür spricht, dass bei dieser Temperatur P₄ eine Tumbling-Bewegung eingeht, wie oben diskutiert. Bei 183 K zeigt das gleiche Experiment keinerlei Austauschkorrelation, was erkennen lässt, dass bei dieser Temperatur das Tumbling von P₄ auf der NMR-Zeitskala langsam ist. Das ³¹P{¹H}-EXSY-Experiment, das in

Gegenwart von freiem P₄ ausgeführt wurde, zeigt keinerlei Austauschpeaks zwischen dem freien und dem koordinierten P₄, was belegt, dass der für die Bewegung von P₄ verantwortliche Mechanismus nicht dissoziativ ist.

Ein Merkmal der Tieftemperatur-³¹P{¹H}-NMR-Spektren ist, dass die Signale bei 183 K recht breit sind, dann bei 213 K schärfer werden und sich anschließend im Bereich zwischen 233 und 313 K nochmals zunehmend verbreitern.^[10] Die Verbreiterung im Bereich zwischen 233 und 313 K kann mit einem P₄-Tumbling erklärt werden. Eine mögliche Erklärung für die Verbreiterung unterhalb von 213 K kann eine gehinderte Rotation des P₄-Käfigs um die P-M-Achse sein. Die Aktivierungsparameter für das P₄-Tumbling wurden durch Linienbreitenanalyse im Bereich von 233 bis 313 K berechnet. Diese Werte^[10] sind ähnlich den für *trans*-[Ru(dppm)₂(H)(η¹-P₄)]BF₄ und *trans*-[Ru(dppe)₂(H)(η¹-P₄)]BF₄ gefundenen und etwas unterschiedlich zu denen von [CpRu(PPh₃)₂(η¹-P₄)]PF₆, [CpOs(PPh₃)₂(η¹-P₄)]PF₆, [Cp*Ru(dppe)(η¹-P₄)]PF₆ und [(triphos)Re(CO)₂(η¹-P₄)]OTf (dppe = 1,2-Bis(diphenylphosphanyl)ethan, dppm = Bis(diphenylphosphanyl)methan, OTf = Trifluormethansulfonat, triphos = 1,1,1-Tris(diphenylphosphanylmethyl)ethan, MeC(CH₂PPh₂)₃).^[6h,i]

Nach der Aufklärung der Bewegungen des am Mn-Zentrum gebundenen P₄-Käfigs wollten wir einen Einblick in die mögliche Dynamik des Cp^{BIG}-Liganden erhalten. Die ¹H-NMR-Signale von **2**, die bereits bei 298 K breit sind, werden noch breiter, wenn die Temperatur verringert wird und erscheinen als breites Signal erkennbarer Struktur verschiedener quasi-isochroner Signale. Dies belegt, dass im Unterschied zu den unsubstituierten Cyclopentadienyl-Liganden^[11] Cp^{BIG} selbst bei Raumtemperatur nicht frei um die zentroidale Cp^{BIG}-Mn-Achse rotiert und das ¹H-NMR-Spektrum das Ergebnis der Überlagerung aller möglichen Rotamere ist. Angeregt durch diesen Umstand (z. B. die langsame Rotation des Cp^{BIG} bei tiefen Temperaturen, sofern sie vorliegt) studierten wir den heteronuclearen positiven Overhauser-Effekt, indem wir die ³¹P-¹H-HOESY-Spektren in [D₈]Toluol bei verschiedenen Temperaturen aufnahmen. Die Detektion der dipolaren ³¹P-¹H-Korrelationen^[12] ist, bedingt durch das unvorteilhafte γ_P/γ_H-Verhältnis, anspruchsvoller als beim gewöhnlichen ¹H-¹H-Fall.^[13]

Ungeachtet dieser Schwierigkeiten zeigt das ³¹P-¹H-HOESY-Spektrum von **2** bei 273 K in [D₈]Toluol einen heteronuclearen NOE-Kontakt zwischen den basalen P-Atomen des P₄-Käfigs und den *ortho*-H-Atomen der Cp^{BIG}-Phenylgruppen (Abbildung 4).^[14] Dieser Befund bestätigt, dass der Cp^{BIG}-Ligand in der Rotation gehindert ist, während P₄ schnell rotiert und ein langsames Tumbling eingeht (*k* = 80 s^{–1}). Weiterhin belegen diese Daten, dass der P₄-Ligand seine Position nicht mit denen der Carbonyl-Liganden vertauscht. Der ³¹P-¹H-heteronucleare NOE-Kontakt konnte noch immer bei 283 K beobachtet werden und verschwand, wenn das gleiche Experiment bei 293 K ausgeführt wurde.

In Bezug auf den Zweikernkomplex **3** zeigt das ³¹P{¹H}-EXSY-Spektrum bei 298 K^[10] intensive Kreuzpeaks zwischen den Signalen der koordinierten und nichtkoordinierten P-Atome, was darauf schließen lässt, dass sich das Cymantrenfragment bei dieser Temperatur um den P₄-Käfig herum bewegt. Die temperaturabhängigen ³¹P{¹H}-NMR-Spektren

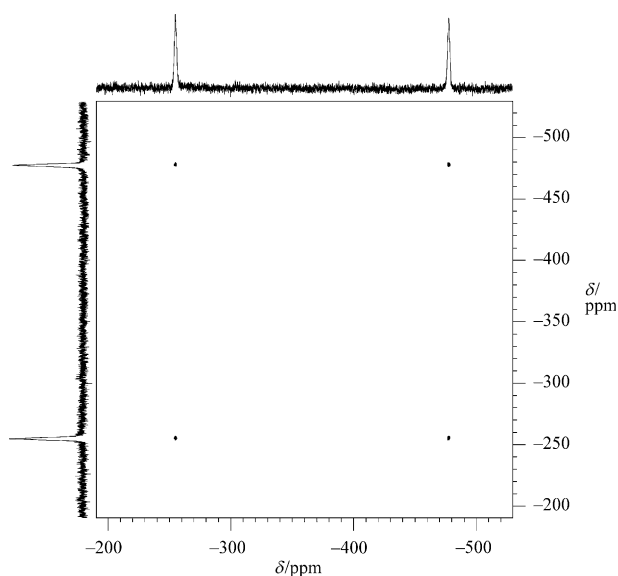


Abbildung 3. ³¹P{¹H}-EXSY-Spektrum von **2** ([D₈]Toluol, 298 K).

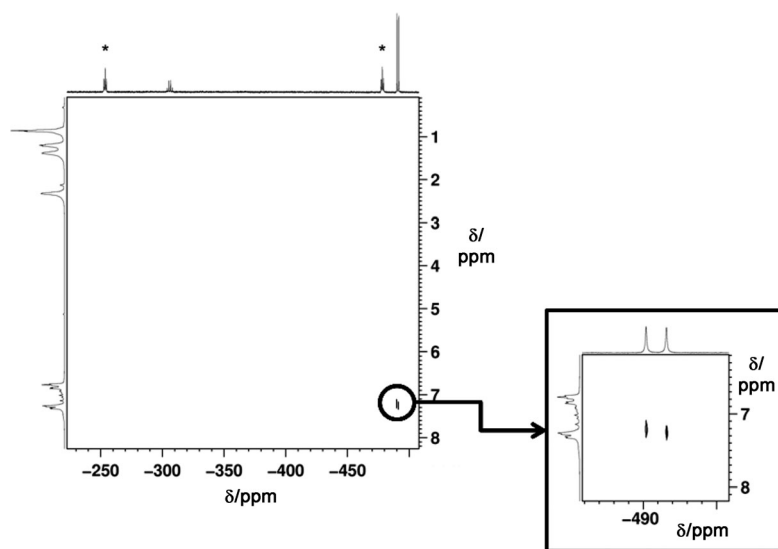


Abbildung 4. ^{31}P - ^1H -HOESY-Spektrum von **2** (im Gemisch mit **3**) in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ bei 273 K, das die Korrelation zwischen den basalen P-Atomen des P_4 -Käfigs und den *ortho*-Protonen von Cp^{BIG} zeigt. Mit einem Stern versehene Signale stammen von **3**.

zeigen den gleichen Trend wie für **2** beobachtet. Das heißt, dass die Signale bei 183 K relativ breit sind, bis 253 K breiter werden und sich schließlich im Bereich von 263 bis 293 K zunehmend verbreitern.^[10] Dies deutet darauf hin, dass die gleiche Sequenz des dynamischen Prozesses auftritt wie für **2** diskutiert, obgleich bei verschiedenen Temperaturen.^[10]

Um die überraschende Stabilität von Komplex **2** besser zu verstehen, wurden DFT-Rechnungen durchgeführt.^[10] Die thermodynamischen Charakteristika für die Komplexbildung in der Gasphase der drei η^1 - P_4 -Verbindungen – B_w (Wolf-ramkomplex von **B** mit $\text{R} = \text{Cy}$), $[\text{CpMn}(\text{CO})_2(\eta^1\text{-P}_4)]$ (**4**) und **2** – wurden ermittelt (Tabelle 1, Reaktionen 1–3). Die Komplexbildungsenthalpie ist nur etwas exotherm für B_w (um -12 kJ mol^{-1}), aber viel exothermer für **2** (um -69 kJ mol^{-1}) und **4** (um -93 kJ mol^{-1}), was stärkere Mn- P_4 -Bindungen für die letztgenannten Fälle bedeutet. Die Entropie für die Bildung aller drei Komplexe in der Gasphase ist ungünstig. Für die Komplexe **2** und **4** wird eine Stabilität bezüglich der Dissoziation in Lösung vorausgesagt, während für die Komplexe B_w eine Gleichgewichtsdissoziation bei Raumtemperatur erwartet wird. Die Prozesse zur Bildung von **1b** über CO-Eliminierung und Bildung des THF-Komplexes (Reaktionen 4, 5) sind sehr endotherm (um ca. 133 kJ mol^{-1}) und

sollten unter Nichtgleichgewichtsbedingungen verlaufen (CO-Entfernung). Die anschließende Substitution von THF durch P_4 (Prozesse 6 und 7) ist fast thermoneutral und etwas bevorzugt durch die Entropie, was sie um $3\text{--}4 \text{ kJ mol}^{-1}$ exergonisch macht. Zu beachten ist, dass weder die CO-Entfernung noch die THF-Substitution von der Sterik des Cp^{R} -Ringes abhängen (Cp gegenüber Cp^{BIG}).

Wir konnten hier zeigen, dass die Variation der Cp^{R} -Substituenten in den Cymantrenkomplexen nur im Fall von $[\text{Cp}^{\text{BIG}}\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{thf})]$ (**1b**) zu einer hohen Lewis-Acidität bezüglich der Koordination von P_4 führt. Die gebildeten neutralen P_4 -Komplexe **2** und **3** sind im Festzustand und besonders in Lösung bemerkenswert stabil, ein Merkmal, das zuvor noch nicht für neutrale P_4 -Komplexe beobachtet wurde. Weiterhin ist **3** der erste neutrale Komplex mit einer P_4 -Einheit in einer verbrückenden $\eta^1:\eta^1$ -Koordinationsform. Die DFT-Rechnungen bestätigen die Beobachtung, dass die Komplexe stabiler als diejenigen vom Typ **B** sind. Die Verbindungen **2** und **3**

zeigen in Lösung bei Raumtemperatur ein dynamisches Verhalten infolge des Tumbings des koordinierten P_4 -Liganden. Ferner wird bei Temperaturen unter 283 K die Rotation von Cp^{BIG} um die Mn-Cp-Achse behindert, wobei kein Austausch der Positionen zwischen CO und P_4 auftritt, wie aus ^{31}P - ^1H -HOESY-Experimenten abgeleitet wurde. Die Einführung des elektronisch und sterisch sehr speziellen Cp^{BIG} -Liganden in die Hauptgruppen- und Übergangsmetallchemie bietet gute Perspektiven für die Stabilisierung neuartiger Verbindungen.

Eingegangen am 20. Juni 2013

Online veröffentlicht am 3. September 2013

Stichwörter: Dichtefunktionalrechnungen · Mangan · NMR-Spektroskopie · Phosphor · Weißer Phosphor

Tabelle 1: Theoretisch vorhergesagte thermodynamische Charakteristika für die untersuchten Gasphasenprozesse. Standardenthalpien ΔH°_{298} und Gibbs-Energien ΔG°_{298} werden in kJ mol^{-1} , die Standardentropien ΔS°_{298} in $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ angegeben. Rechnungen auf dem B3LYP/6-31G* (ECP für W)-Niveau.

Nr.	Prozess	ΔH°_{298}	ΔS°_{298}	ΔG°_{298}
1	$[\text{W}(\text{CO})_3(\text{PCy}_3)_2] + \text{P}_4 \rightarrow \text{B}_w$	-11.7	-184.2	43.2
2	$[\text{CpMn}(\text{CO})_2] + \text{P}_4 \rightarrow \text{4}$	-92.5	-140.9	-50.5
3	$[\text{Cp}^{\text{BIG}}\text{Mn}(\text{CO})_2] + \text{P}_4 \rightarrow \text{2}$	-69.1	-181.3	-15.0
4	$[\text{CpMn}(\text{CO})_3] + \text{THF} \rightarrow [\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{thf}] + \text{CO}$	133.2	-11.0	136.5
5	$[\text{Cp}^{\text{BIG}}\text{Mn}(\text{CO})_3] + \text{THF} \rightarrow \text{1b} + \text{CO}$	132.5	2.5	131.8
6	$[\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{thf}] + \text{P}_4 \rightarrow \text{4} + \text{THF}$	3.0	21.8	-3.5
7	$[\text{Cp}^{\text{BIG}}\text{Mn}(\text{CO})_2\text{thf}] + \text{P}_4 \rightarrow \text{2} + \text{THF}$	2.1	16.1	-2.7

- [1] M. Scheer, G. Balazs, A. Seitz, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4236–4256.
[2] D. Tofan, C. C. Cummins, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 7678–7680;

Angew. Chem. Int. Ed. **2010**, *49*, 7516–7518; Reaktion von rotem Phosphor mit Alkenen in alkalischen Medien: a) A. V. Artem'ev, S. F. Malysheva, A. O. Korocheva, I. Y. Bagryanskaya, *Heteroat. Chem.* **2012**, *23*, 568–573; b) S. F. Malysheva, A. O. Korocheva, N. A. Belogorlova, A. V. Artem'ev, N. K. Gusarova, B. A. Trofimov, *Dokl. Chem.* **2012**, *445*, 164–165; c) S. F. Malysheva, V. A. Kuimov, A. V. Artem'ev, N. A. Belogorlova, A. I. Albanov, N. K. Gusarova, B. A. Trofimov, *Russ. Chem. Bull.* **2012**, *61*, 1787–1791.

- [3] a) B. M. Cossairt, N. A. Piro, C. C. Cummins, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4164–4177; b) M. Caporali, L. Gonsalvi, A. Rossini, M. Peruzzini, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4178–4235.
[4] a) P. Dapporto, S. Midollini, L. Sacconi, *Angew. Chem.* **1979**, *91*,

- 510; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 469; b) P. Dapporto, L. Sacconi, P. Stoppioni, F. Zanobini, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 3834–3839.
- [5] T. Gröer, G. Baum, M. Scheer, *Organometallics* **1998**, *17*, 5916–5919.
- [6] a) I. de los Rios, J.-R. Hamon, P. Hamon, C. Lapinte, L. Toupet, A. Romerosa, M. Peruzzini, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4028–4030; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3910–3912; b) M. Di Vaira, P. Frediani, S. S. Costantini, M. Peruzzini, P. Stoppioni, *Dalton Trans.* **2005**, 2234–2236; c) M. Di Vaira, M. Peruzzini, S. S. Costantini, P. Stoppioni, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 3931–3937; d) P. Barbaro, V. M. Di, M. Peruzzini, S. S. Costantini, P. Stoppioni, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 6682–6690; e) M. Caporali, M. Di Vaira, M. Peruzzini, S. S. Costantini, P. Stoppioni, F. Zanobini, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 152–158; f) M. Di Vaira, M. Peruzzini, S. S. Costantini, P. Stoppioni, *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 816–820; g) M. Peruzzini, L. Marvelli, A. Romerosa, R. Rossi, F. Vizza, F. Zanobini, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 931–933; h) V. Mirabello, M. Caporali, V. Gallo, L. Gonsalvi, A. Ienco, M. Latronico, P. Mastroiilli, M. Peruzzini, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 9668–9671; i) V. Mirabello, M. Caporali, V. Gallo, L. Gonsalvi, D. Gudat, W. Frey, A. Ienco, M. Latronico, P. Mastroiilli, M. Peruzzini, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 11238–11250.
- [7] Es gibt einen neutralen Beispielkomplex $[\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2\text{Ru}(\mu\text{-Cl})_3\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2(\eta^1\text{-P}_4)]$ mit einer hohen Lewis-Acidität wegen der zahlreichen Cl-Liganden: M. Peruzzini, S. Manas, A. Romerosa, A. Vacca, *Mendeleev Commun.* **2000**, *10*, 134–135.
- [8] a) M. Scheer, E. Herrmann, *Z. Chem.* **1990**, *30*, 41–55; b) O. J. Scherer, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 751–762.
- [9] L. D. Field, T. He, P. Humphrey, A. F. Masters, P. Turner, *Polyhedron* **2006**, *25*, 1498–1506.
- [10] Siehe Hintergrundinformationen für die Details der NMR-spektroskopischen Untersuchungen und Rechnungen.
- [11] „Transition Metal Coordination Chemistry“: J. Okuda in *Topics in Current Chemistry*, Vol. 160, (Hrsg.: W. A. Herrmann), Springer, Heidelberg, **1992**, S. 97–145.
- [12] M. Latronico, F. Polini, V. Gallo, P. Mastroiilli, B. Calmuschi-Cula, U. Englert, N. Re, T. Repo, M. Räsänen, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 9779–9796.
- [13] Es ist bekannt, dass ein konstanter interatomarer Abstand für H-X-Paare die heteronucleare dipolare Kopplung proportional zum Koeffizienten k reduziert, der über die Gleichung $k = 0.44 \cdot (\nu_X/\nu_H)^2 I_X(I_X+1)$ berechnet wird, mit ν_X und ν_H als NMR-Frequenzen der X- bzw. H-Kerne und I_X als Spin der X-Kerne: V. I. Bakmutov, *Practical NMR Relaxation for Chemists*, Wiley, Chichester, **2004**.
- [14] Auf der Basis der interatomaren Abstände, die im Festkörper beobachtet wurden, sollte erwartet werden, dass im $^3\text{P}\text{-}^1\text{H}$ -HOESY-Spektrum einer Lösung von **2** in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ bei 273 K eine Korrelation zwischen dem apicalen P-Atom des Käfigs und den *ortho*-H-Atomen der Cp^{BIG} -Phenylgruppen auftritt. Jedoch fehlen die entsprechenden Kreuzpeaks, sehr wahrscheinlich infolge der geringen Intensität der Signale für das apicale P-Atom.
- [15] CCDC 943753 (**2**) und 943754 (**3**) enthalten 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.