

Phosphoraktivierung

Selektive Funktionalisierung von P_4 durch Metall-vermittelte Bildung einer C-P-Bindung**

Sebastian Heinel, Sabine Reisinger, Christoph Schwarzmaier, Michael Bodensteiner und Manfred Scheer*

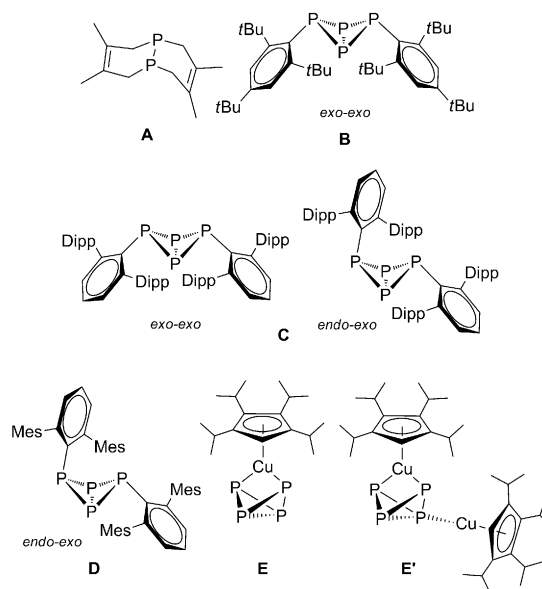
Professor Helmut Werner zum 80. Geburtstag gewidmet

Abstract: Eine neue einstufige und selektive Synthese für den ersten Schritt der Aktivierung von weißem Phosphor wurde unter Verwendung organischer Radikale entwickelt. Die Reaktion von $NaCp^R$ mit P_4 in Gegenwart von CuX oder $FeBr_3$ führt zur direkten Bildung der organisch substituierten P_4 -Butterfly-Verbindungen $Cp^R_2P_4$ (Cp^R : $Cp^{BIG} = C_5(4-nBuC_6H_4)_5$ (**1a**), $Cp''' = C_5H_2tBu_3$ (**1b**), $Cp^* = C_5Me_5$ (**1c**) und $Cp^{4iPr} = C_5HiPr_4$ (**1d**)). Die Reaktion verläuft über die Aktivierung von P_4 mittels Cp^R -Radikalen, die durch Übergangsmetallen erzeugt wurden. Die neu gebildeten organischen P_4 -Derivate wurden durch NMR-Spektroskopie und Röntgenstrukturanalyse umfangreich charakterisiert.

Basierend auf der Suche nach atomeffizienten Prozessen und direkten Aktivierungsmöglichkeiten des P_4 -Tetraeders wurde die Aktivierung von weißem Phosphor durch Übergangsmetalle^[1] und Hauptgruppenelemente^[2] während der letzten zehn Jahre zu einem aktiven Forschungsgebiet. Ein Ziel, das derzeit aber in weiter Ferne liegt, ist die Entwicklung eines katalytischen Prozesses zur direkten Knüpfung von C-P-Bindungen. Bislang sind nur einige wenige Reaktionen bekannt, in denen Kohlenstoffreagentien mit P_4 selektiv Organophosphorverbindungen bilden, darunter ein UV-initiiert Abbau zu P_2 -haltigen Organophosphorderivaten wie **A**.^[3]

In früheren Arbeiten wurden durch die Reaktion von P_4 mit Organolithium- oder Organomagnesiumverbindungen Mischungen von Organophosphaniden erhalten.^[2a,4] Die Reaktionen sind nicht selektiv, und der Verlauf des Abbaus oder der Reaggregation der P_n -Fragmente ist noch unklar. Unlängst zeigten Bertrand et al. das Potenzial stabiler Carbene für die Aktivierung von weißem Phosphor.^[5] Allerdings wird in diesen Fällen der P_4 -Tetraeder fragmentiert oder reaggre-

giert. Im Hinblick auf eine gezielte Kohlenstoff-basierte Aktivierung von weißem Phosphor ist es von Interesse, jeden Schritt seines Abbaus zu verstehen. Der erste Schritt ist die Spaltung einer P-P-Bindung, die zu einer Butterfly-artigen Tetraphosphabicyclo[1.1.0]butan-Einheit führt.^[2b] Bisher sind nur drei Beispiele von P_4 -Butterfly-Einheiten mit Kohlenstoffsubstituenten bekannt, die ausgehend von weißem Phosphor synthetisiert wurden. In den 1980er Jahren stellten Fluck et al. die Synthese von $[Mes^*_2P_4]$ (**B**; $Mes^* = 2,4,6-tBu-C_6H_2$) in 4% Ausbeute durch die Reaktion von $LiMes^*$ mit P_4 in Gegenwart von Mes^*Br vor.^[6] Unlängst berichteten Power et al. über die Bildung von $[Ar^{Dipp}_2P_4]$ (**C**) ($Ar^{Dipp} = C_6H_3-2,6-(C_6H_3-2,6-iPr_2)_2$) in einer zweistufigen Synthese in moderaten Ausbeuten.^[7] Während die Bildung von **B** und **C** einen nukleophilen Angriff am P-Tetraeder einschließt, berichteten Cummins und Cossairt über die Bildung von $[Dmp_2P_4]$ (**D**; $Dmp = 2,6-Mes_2C_6H_3$) mithilfe einer Radikalreaktion.^[8] Allerdings nutzen alle vorgestellten Reaktionen substituierte Arene mit einem sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatom als reaktives Zentrum.^[9] Über die direkte Knüpfung einer C-P-Bindung, an der ein sp^3 -hybridisiertes Kohlenstoffatom und weißer Phosphor beteiligt sind, wurde bisher nicht berichtet.



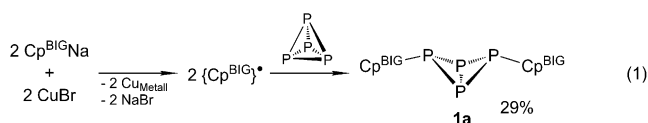
Hier stellen wir die selektive Bildung von $Cp^R_2P_4$ (Cp^R : $Cp^{BIG} = C_5(4-nBuC_6H_4)_5$ (**1a**), $Cp''' = C_5H_2tBu_3$ (**1b**), $Cp^* =$

[*] S. Heinel, S. Reisinger, Dr. C. Schwarzmaier, Dr. M. Bodensteiner, Prof. Dr. M. Scheer
Institut für Anorganische Chemie, Universität Regensburg
93040 Regensburg (Deutschland)
E-Mail: Manfred.Scheer@ur.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. S. Heinel und C. Schwarzmaier sind dem Fonds der Chemischen Industrie für Promotionsstipendien dankbar. Prof. H. Sitzmann (TU Kaiserslautern) danken wir für die Bereitstellung von $Cp^{4iPr}Na$ und Prof. U. Zenneck und Dr. M. Spörner für das Messen der EPR-Spektren von $\{Cp^R\}^+$.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag (vollständige präparative, spektroskopische und kristallographische Details) sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201403295> zu finden.

C_5Me_5 (**1c**), $\text{Cp}^{4\text{IPr}} = \text{C}_5\text{H}_i\text{Pr}_4$ (**1d**)) ausgehend von P_4 als Phosphorquelle vor. Die Metall-vermittelte selektive Umwandlung führt über radikalische Reaktionen zu **1a–d**. Ursprünglich waren wir an der Synthese von Kupferkomplexen mit unsubstituierten P_n -Liganden interessiert, einer Klasse von Verbindungen, über deren Komplexe **E** und **E'** Scherer und Akbayeva berichtet hatten und die durch die Reaktion von $[\text{Cp}^{4\text{IPr}}\text{Cu}(\text{CO})]$ mit weißem Phosphor erhalten worden waren.^[10] Die Produkte waren jedoch nur ^{31}P -NMR-spektroskopisch charakterisiert worden. Um die Stabilität dieser Komplexe zu verbessern, verwendeten wir den sterisch anspruchsvolleren Cp^{BIG} -Liganden. Wir versuchten, $[\text{Cp}^{\text{BIG}}\text{Cu}(\text{CO})]$ in situ zu generieren, indem wir eine CuBr -Suspension in THF mit einer Lösung aus $\text{Cp}^{\text{BIG}}\text{Na}$ in THF und anschließend mit CO-Gas versetzten. Allerdings verfärbte sich bereits mit dem ersten Tropfen der $\text{Cp}^{\text{BIG}}\text{Na}$ -Lösung die Mischung tiefblau, und metallisches Cu fiel aus. Die intensive Farbe zeigt die anfängliche Bildung von $\{\text{Cp}^{\text{BIG}}\}^{\cdot}$ -Radikalen an, was durch EPR-Spektroskopie bestätigt wurde. Die charakteristische Farbe ist zusammen mit den erhaltenen EPR-spektroskopischen Daten gut im Einklang mit dem bekannten $\{\text{C}_5\text{Ph}_5\}^{\cdot}$ -Radikal.^[11] Nach dem Einleiten von CO-Gas in die Lösung fand kein Farbumschlag statt, ein Hinweis darauf, dass der erwartete Komplex $[\text{Cp}^{\text{BIG}}\text{Cu}(\text{CO})]$ nicht gebildet wurde. Der Synthesevorschrift für $[\text{Cp}^{4\text{IPr}}\text{Cu}(\eta^2\text{-P}_4)]$ folgend,^[10] wurde weißer Phosphor zugegeben. Nach der säulenchromatographischen Aufarbeitung wurden gelbe, würfelförmige Kristalle erhalten. Die Röntgenstrukturanalyse zeigte nicht den erwarteten Cu-Komplex $[\text{Cp}^{\text{BIG}}\text{Cu}(\eta^2\text{-P}_4)]$, sondern die metallfreie Verbindung **1a**, die zwei neu gebildete C-P-Bindungen aufweist. Um $[\text{Cp}^{\text{BIG}}\text{Cu}(\text{CO})]$ als mögliche Zwischenstufe auszuschließen, wurde die Reaktion ohne Zugabe von CO wiederholt, und wiederum wurde **1a** als alleiniges Produkt erhalten. Basierend auf den EPR-spektroskopischen Untersuchungen kann folglich ein Radikalmechanismus angenommen werden, der die Bildung von $\{\text{Cp}^{\text{BIG}}\}^{\cdot}$ -Radikalen gemeinsam mit elementarem Kupfer umfasst. Diese Radikale reagieren mit P_4 zur Butterfly-Verbindung **1a** in moderaten Ausbeuten an isoliertem Produkt [Gl. (1)].



Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **1a** werden zwei gekoppelte Triplets eines A_2M_2 -Spinsystems bei $\delta = -181.0$ („Flügel“-Atome) und -308.2 ppm („Brückenkopf“-Atome; $^1J_{\text{PP}} = 192$ Hz) beobachtet, die charakteristisch für ein P_4 -Butterfly-Strukturmotiv sind. Die ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zeigen infolge der nichtäquivalenten $4\text{-}n\text{BuC}_6\text{H}_4$ -Einheiten der Cp^{BIG} -Liganden in **1a** verschiedene überlagerte Signale. Die FD-Massenspektrometrie weist ausschließlich dem Molekülionenpeak bei $m/z = 1576.2$ auf. Wie unter anderem für **B** (aber im Unterschied zu **C**) zeigt die Einkristall-Röntgenstruktur von **1a** (Abbildung 1) nur die *exo-exo*-

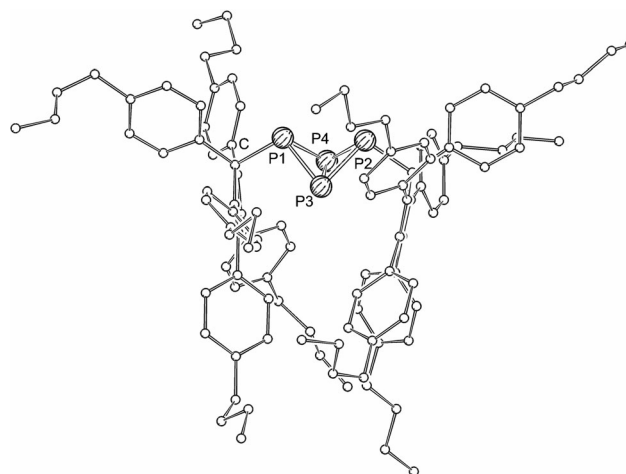


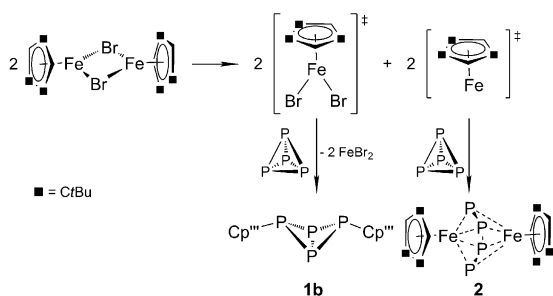
Abbildung 1. Molekülstruktur von **1a** im Kristall (Molekül A; H-Atome sind weggelassen).

Konfiguration der organischen Substituenten im Festkörper. Die P-P- und P-C-Abstände von $2.1814(8)$ – $2.2279(8)$ bzw. $1.935(2)$ – $1.954(2)$ Å liegen im Bereich ähnlicher P_4 -Butterfly-Verbindungen, wie **B** und **C**.^[12]

Um eine mögliche Verallgemeinerung abzuklären, wurde die Reaktion (1) mit anderen Cp^{R} -Salzen wiederholt, inklusive CpNa , Cp^*Na , $\text{Cp}''\text{Na}$ und $\text{Cp}^{4\text{IPr}}\text{Na}$. Allerdings konnte keinerlei Bildung von $\text{Cp}^{\text{R}}_2\text{P}_4$ beobachtet werden. Eine Ursache dafür könnte die geringere $\{\text{Cp}^{\text{R}}\}^{\cdot}$ -Radikalstabilität gegenüber jener des arylsubstituierten $\{\text{Cp}^{\text{BIG}}\}^{\cdot}$ -Radikals sein. Für Letzteres führen ein höherer sterischer Anspruch und eine mögliche mesomere Stabilisierung zu einer weniger reaktiven Radikalspezies und einer gehinderten Radikalkopplung, die eine Reaktion mit dem P_4 -Molekül ermöglicht. Im Falle der kleineren und höher reaktiven $\{\text{Cp}^{\text{R}}\}^{\cdot}$ -Derivate scheint die radikalische Zersetzung (z. B. $\text{Cp}^{\text{R}}\text{H}$ -Bildung) schneller als die Reaktion mit weißem Phosphor zu sein, und deshalb kommt es nicht zur Bildung der erwarteten P_4 -Butterfly-Moleküle.

Da der Schlüsselschritt zur Bildung von **1a** die Oxidation von $\{\text{Cp}^{\text{BIG}}\}^{\cdot}$ zu $\{\text{Cp}^{\text{BIG}}\}^+$ durch Cu^+ ist (zusammen mit der Bildung von Cu), besteht eine Möglichkeit, kurzlebige und instabile $\{\text{Cp}^{\text{R}}\}^{\cdot}$ -Radikale zu vermeiden, in der Verwendung flexiblerer Redoxsysteme mit einer breiteren Variabilität an Oxidationszuständen. Wir wählten das System $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ aus, da Sitzmann und Boese über die Synthese eines $\{\text{Cp}^{5\text{IPr}}\}^{\cdot}$ -Radikals ($\text{Cp}^{5\text{IPr}} = \text{C}_5\text{iPr}_5$) durch die Reaktion des entsprechenden Natriumsalzes und FeCl_2 berichteten.^[13] Der dimere Eisen(II)-Komplex $[\{\text{Cp}^{5\text{IPr}}\text{Fe}(\mu\text{-Cl})\}_2]$ könnte ein Intermediat dieser Reaktion sein. Da die verwandten Derivate $[\{\text{Cp}'''\text{Fe}(\mu\text{-Br})\}_2]$ und $[\{\text{Cp}^{4\text{IPr}}\text{Fe}(\mu\text{-Br})\}_2]$ bekannt^[14] und koordinativ ungesättigt sind, vermuteten wir, dass sie in der Lage sein könnten, mit P_4 -Molekülen zu wechselwirken, um eine direkte Bildung der C-P-Bindung in der Koordinationssphäre von Eisenfragmenten zu ermöglichen.

Die Reaktion von $[\{\text{Cp}'''\text{Fe}(\mu\text{-Br})\}_2]$ mit einem Äquivalent P_4 in Toluol bei Raumtemperatur führt zu $[\{\text{Cp}'''\text{Fe}\}_2(\mu, \eta^{4:4}\text{-P}_4)]$ ^[15] (**2**) sowie zur Kohlenstoff-substituierten Butterfly-Verbindung **1b** (Schema 1) zusammen mit einem braunen



Schema 1. Vorgeschlagener Reaktionsweg für die Bildung von **1b** und **2** aus $[\text{Cp}'''\text{Fe}(\mu\text{-Br})]_2$ und P_4 .

Niederschlag an FeBr_2 . Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung belegt eine vollständige Umwandlung von P_4 in die beiden Produkte in einem Verhältnis von 1:1. Allerdings wird nach der chromatographischen Aufarbeitung **1b** als saubere Verbindung in nur 14 % Ausbeute erhalten. Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **1b** zeigen einige miteinander verknüpfte Signalgruppen. Dies kann mit der Gegenwart von vier verschiedenen Konstitutionsisomeren erklärt werden (Abbildung 2). Mit $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -COSY-NMR-Spektro-

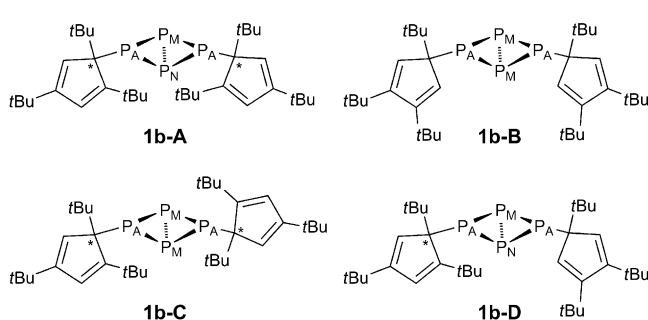


Abbildung 2. Isomere von **1b**, detektiert durch $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie. Die P-Atome sind entsprechend dem Spinsystem bezeichnet. Die Isomere **1b-A** und **1b-C** sind Diastereomere, und **1b-A** repräsentiert die *meso*-Verbindung.

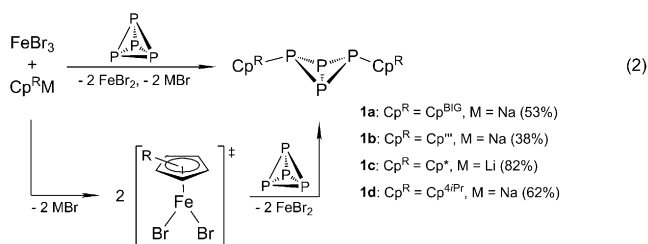
skopie können alle Signalen den vier Isomeren **1b-A**, **1b-B**, **1b-C** und **1b-D** zugeordnet werden, die ein Verhältnis von ca. 4:1:7:7 aufweisen.^[12]

Die entsprechenden chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten zeigen klar die Bildung von Butterfly-Verbindungen an, in denen die „Flügel“-P-Atome des bicyclischen P_4 -Gerüsts ausschließlich an tertiäre C-Atome gebunden sind. Dies liefert einen Hinweis auf den Reaktionsmechanismus, in den Cp''' -Einheiten einbezogen sind. Für das $\{\text{Cp}'''\}$ -Radikal sind zahlreiche Mesomere möglich, in denen das einzelne Elektron entweder am tertiären oder am sekundären C-Atom des Ringes lokalisiert ist. Da die Stabilität der tertiären Radikale höher ist als die der sekundären, ist ihre Bildung begünstigt, was zur Bildung der beobachteten Isomere führt. Im Unterschied dazu erfordert ein ionischer Mechanismus die Bildung des aromatischen Cyclopentadienylanions mit einem delokalisierten 6π -Elektronensystem. Folglich repräsentieren die tertiären Kohlenstoffatome nicht

länger favorisierte Reaktionsstellen, und die Bildung von C-P-Bindungen zu den sekundären Kohlenstoffatomen sollte in gewissem Maße beobachtet werden können. Da dies nicht experimentell festzustellen ist, ist ein Mechanismus über Radikale sehr wahrscheinlich.

Das 1:1-Verhältnis der beiden Produkte **1b** und **2** in Kombination mit der Bildung eines braunen Niederschlages von FeBr_2 gibt weitere Hinweise auf den Reaktionsverlauf (Schema 1). In Lösung ist eine Disproportionierung von $[\{\text{Cp}'''\text{Fe}(\mu\text{-Br})\}_2]$ in die beiden Komplexfragmente $\{\text{Cp}'''\text{Fe}^{\text{I}}\}$ und $\{\text{Cp}'''\text{Fe}^{\text{III}}\text{Br}_2\}$ äußerst wahrscheinlich. Zwei der $\{\text{Cp}'''\text{Fe}^{\text{I}}\}$ -Fragmente reagieren mit einem Äquivalent P_4 zu **2** mit einem cisoiden P_4^{2-} -Liganden. Die verbleibenden zwei 16-VE- $\{\text{Cp}'''\text{Fe}^{\text{III}}\text{Br}_2\}$ -Komplexfragmente sind in der Lage, mit weißem Phosphor zu wechselwirken. Die Koordination eines P_4 -Moleküls an Eisen ermöglicht den Transfer eines $\{\text{Cp}'''\}$ -Radikals zum P_4 -Tetraeder und führt zur Bildung von **1b**. Als Folge fällt die reduzierte Fe^{III} -Spezies als braunes FeBr_2 aus der Reaktionslösung aus.

Um zu prüfen, ob $[\text{Cp}'''\text{FeBr}_2]$ das Schlüsselintermediat auf dem Wege zu **1b** ist, studierten wir die Reaktion von in situ generiertem $[\text{Cp}'''\text{FeBr}_2]$ (aus $\text{Cp}'''\text{Na}$ und FeBr_3) mit weißem Phosphor [Gl. (2)]. In der Tat wird die Cp''' -substi-



tuerte Verbindung **1b** mit einer identischen Isomerverteilung, wie zuvor beobachtet, erhalten. Überdies wird auch der intrinsische Verlust von 50 % des Ausgangsstoffes bei der Bildung von **2** verhindert. Außerdem ist keine chromatographische Aufarbeitung zur Reinigung mehr nötig, und die Ausbeuten an isoliertem Produkt steigen deshalb beträchtlich.

Durch Anwendung dieses Verfahrens bei anderen Cp^{R} -Liganden [Gl. (2); $\text{Cp}^{\text{R}} = \text{Cp}$, Cp^{BIG} , Cp^* , $\text{Cp}^{4\text{IPr}}$] war es auch möglich, die Verbindungen $\text{Cp}^{\text{BIG}}_2\text{P}_4$ (**1a**), Cp^*_2P_4 (**1c**) und $\text{Cp}^{4\text{IPr}}_2\text{P}_4$ (**1d**) in guten Ausbeuten zu synthetisieren. Leider war die Stammverbindung Cp_2P_4 immer noch nicht zugänglich. Die Ursache hierfür mag in den geringen stabilisierenden Effekten der kleinen Cp-Ringe für die Reaktionsintermediate sowie für das mögliche Produkt liegen.

Dieser Metall-vermittelte Mechanismus scheint von der oben erwähnten Bildung von $\text{Cp}^{\text{BIG}}_2\text{P}_4$ (**1a**) über die „Kupferroute“ verschieden zu sein, in der sich ein freies und stabiles Radikal bilden muss, um P_4 anzugreifen. Dies erklärt, warum diese Methode für Cp^{BIG} erfolgreich ist und nicht für Cp^* , Cp''' oder $\text{Cp}^{4\text{IPr}}$. Das verwandte Komplexfragment $\{\text{Cp}^{\text{R}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{Br}_2\}$ könnte genügend Stabilität erbringen, um $\{\text{Cp}^{\text{R}}\}$ -Radikale auf P_4 zu übertragen, die in der Tat durch EPR-Spektroskopie detektiert werden konnten.^[12] Die Tatsache, dass die „Kupferroute“ nur für Cp^{BIG} in der Reaktion

mit P_4 geeignet ist, aber mit Eisenhalogeniden auch andere Cp^R -Einheiten übertragen werden können, ist ein Beleg dafür, dass im letzteren Fall ein Metall-vermittelter Prozess stattfindet. Aber auch für die „Kupferroute“ verläuft die Radikalbildung über das Metall, allerdings ist die Stabilität des Radikals im Falle von Cp^{BIG} weitaus höher.^[16] Die vorgestellte neue Fe-vermittelte Methode ermöglicht eine schnelle und saubere Umwandlung von weißem Phosphor in die Kohlenstoff-substituierten Butterfly-Verbindungen in nur einem Schritt in guten Ausbeuten an isoliertem Produkt.

Wie bereits für **1a** beobachtet, zeigen **1b–d** zwei charakteristische Gruppen von Signalen im $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum bei $\delta = -134$ bis -163 („Flügel“) sowie -307 bis -367 ppm („Brückenkopf“). Im Falle der pentasubstituierten Cp^* -Einheit und ihrer Isomere mit hoher Molekülsymmetrie (z. B. **1b–B** und **1b–C**) werden zwei Triplets eines A_2M_2 -Spinsystems mit einer $^1J_{PP}$ -Kopplungskonstante von 173–193 Hz beobachtet.^[12] Ist Cp^R aber tri- oder tetrasubstituiert ($Cp^R = Cp'''$, Cp^{4IPr}), werden auch Isomere mit geringer Molekülsymmetrie gebildet (Cp^R -Liganden sind dann nichtäquivalent; siehe Abbildung 2). Dies führt zu komplizierteren $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektren mit A_2MN - oder $ABMN$ -Spinsystemen mit Signalgruppen in einem Verhältnis von 1:1.^[12] Obwohl verschiedene Isomere möglich sind, werden für **1d** nur zwei davon im $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum mit einem A_2M_2 - sowie A_2MN -Spinsystem beobachtet. Die Ursache könnte in einer zufälligen Überlagerung von Signalen unterschiedlicher Isomere liegen, oder die sterische Behinderung könnte zur ausschließlichen Bildung bestimmter Isomere führen.

Die Molekülstrukturen von **1b–d** wurden durch Einkristallstrukturanalysen bestimmt (Abbildung 3). Die P–P-Bin-

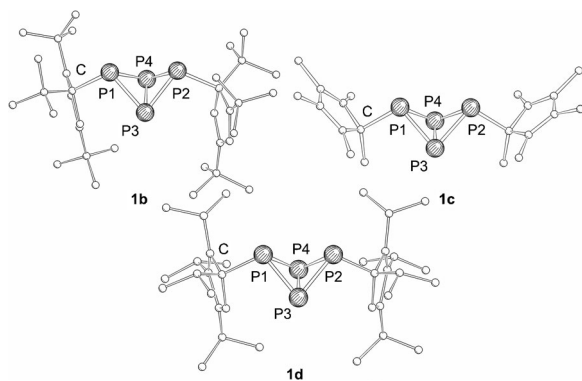


Abbildung 3. Molekülstrukturen von **1b** (links), **1c** (rechts) und **1d** (unten) im Kristall. H-Atome sind weggelassen.

lungslängen variieren im Bereich von 2.178(6) und 2.244(7) Å, die C–P-Bindungslängen von 1.884(4) bis 1.911(8) Å. Die Strukturparameter sind gut mit denen bekannter R_2P_4 -Butterfly-Verbindungen vergleichbar.^[12] Alle vier Derivate **1a–d** zeigen eine *exo-exo*-Konfiguration. Im Unterschied zu **1a**, **1b** und **1d** weisen die beiden Cp^* -Substituenten in **1c** aufwärts, was wahrscheinlich durch Packungseffekte erklärbar ist.

Die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten der beiden Isomere von **1d** sind fast mit denen

identisch, die von Scherer und Akbayeva für die vorgeschlagenen Kupferkomplexe $[Cp^{4IPr}Cu(\eta^2-P_4)]$ (**E**) und $[(Cp^{4IPr}Cu)_2(\mu, \eta^{2-1}-P_4)]$ (**E'**) publiziert wurden.^[10] Zudem wurde im FD-Massenspektrum der entsprechenden Reaktionslösung (2) nur der Moleküllonenpeak von **1d** (45 %) neben den Signalen einiger P-freier $\{Cp^RFe\}$ -Komplexfragmente detektiert. Da wir **1d** ohne Kupfer hergestellt haben, vermuten wir, dass die NMR-spektroskopischen Daten in Lit. [10] fehlinterpretiert wurden und $Cp^{4IPr}_2P_4$ (**1d**) zufällig erhalten und seine Entdeckung leider nicht erkannt wurde. Die Struktur von **1d** im Kristall stützt diese Vermutung klar. Damit ist die Suche nach Kupferkomplexen des Typs $[LCu(\eta^2-P_4)]$ noch immer offen.

Wir konnten zeigen, dass stabile $\{Cp^{BIG}\}$ -Radikale geeignet sind, eine P–P-Bindung des P_4 -Tetraeders selektiv zu aktivieren, was zur Bildung der bicyclischen Butterfly-Verbindung **1a** führt. Versuche, diese Cu-basierte Synthesemethode auch auf andere Cp^R -Derivate wie Cp''' , Cp^* oder Cp^{4IPr} zu übertragen, scheiterten. Daher wurde eine neue Synthese entwickelt, die auf der Generierung von $\{Cp^R\}$ -Radikalen in der Koordinationssphäre von Fe^{III} -Komplexen beruht. Diese einzigartige Metall-vermittelte Übertragung von Kohlenstoff-zentrierten Radikalen auf den P_4 -Tetraeder ermöglicht eine einfache und selektive Synthese neuer $Cp^R_2P_4$ -Verbindungen (**1a–d**). Diese beispiellosen Butterfly-Moleküle weisen eine Bindung zwischen sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatomen und Phosphor auf. Eine solche Bindung konnte zuvor noch nicht ausgehend von weißem Phosphor als P-Quelle in anderen Systemen realisiert werden.^[9] Da unsere Methode mit unterschiedlichen Cp^R -Derivaten unabhängig von deren sterischen Ansprüchen funktioniert, eröffnet sie einen generellen Zugang zu dieser Verbindungsklasse und zeigt den ersten Schritt im P_4 -Aktivierungsprozess. Weitere Untersuchungen zielen auf die Kohlenstoff-basierte Fragmentierung des P_4 -Tetraeders ab, die den Weg zu einer katalytischen Phosphoraktivierung weisen könnten.

Eingegangen am 13. März 2014

Online veröffentlicht am 30. Mai 2014

Stichwörter: Organophosphorverbindungen · P_4 -Aktivierung · Phosphor · Radikale

- [1] a) B. M. Cossairt, N. A. Piro, C. C. Cummins, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4164–4177; b) M. Caporali, L. Gonsalvi, A. Rossin, M. Peruzzini, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4178–4235.
- [2] a) M. Scheer, G. Balázs, A. Seitz, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4236–4256; b) N. A. Giffin, J. D. Masuda, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 1342–1359; c) S. Khan, S. S. Sen, H. W. Roesky, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 2169–2179.
- [3] D. Tofan, C. C. Cummins, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 7678–7680; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 7516–7518.
- [4] M. M. Rauhut, A. M. Semsel, *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 471–473.
- [5] a) O. Back, G. Kuchenbeiser, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5638–5641; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5530–5533; b) J. D. Masuda, W. W. Schoeller, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 7182–7185; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7052–7055; c) J. D. Masuda, W. W. Schoeller, B. Donnadieu, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14180–14181; d) C. L. Dorsey, B. M. Squires, T. W.

- Hudnall, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 4558–4561; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 4462–4465; e) C. D. Martin, C. M. Weinstein, C. E. Moore, A. L. Rheingold, G. Bertrand, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 4486–4488.
- [6] E. Fluck, R. Riedel, H. D. Hausen, G. Heckmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, *551*, 85–94.
- [7] A. R. Fox, R. J. Wright, E. Rivard, P. P. Power, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7907–7911; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7729–7733.
- [8] B. M. Cossairt, C. C. Cummins, *New J. Chem.* **2010**, *34*, 1533–1536.
- [9] Bei Verwendung von CyBr werden Cy₃P und Cy₄P₂ als Produkte des kompletten P₄-Abbaus erhalten.
- [10] D. N. Akbayeva, O. J. Scherer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 1429–1430.
- [11] Spektren von {Cp^R}⁺ siehe Hintergrundinformationen; a) K. Ziegler, B. Schnell, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1925**, *445*, 266–282; b) W. Broser, P. Siegle, H. Kurreck, *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 69–83; c) C. Janiak, R. Weimann, F. Görlitz, *Organometallics* **1997**, *16*, 4933–4936.
- [12] Details der NMR- und EPR-Spektroskopie und der Röntgenstrukturanalysen siehe Hintergrundinformationen inklusive dem Vergleich der NMR-Parameter und Atomabstände (**1a–d**, **A–C**).
- [13] H. Sitzmann, R. Boese, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1027–1029; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 971–973.
- [14] a) H. Sitzmann, T. Dezember, W. Kaim, F. Baumann, D. Stalke, J. Kärcher, E. Dormann, H. Winter, C. Wachter, M. Kelemen, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 3013–3016; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2872–2875; b) M. Wallasch, G. Wolmershäuser, H. Sitzmann, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2653–2655; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2597–2599.
- [15] O. J. Scherer, T. Hilt, G. Wolmershäuser, *Organometallics* **1998**, *17*, 4110–4112.
- [16] Es gibt einen losen Bezug zu ATRP-Verfahren: K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2012**, *45*, 4015–4039.