

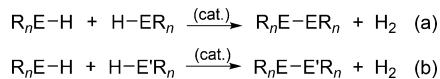
Spezifische photochemische Dehydrokupplung N-heterocyclischer Phosphane und ihre Anwendung in der photokatalytischen Erzeugung von H₂

Oliver Puntigam, László Könczöl, László Nyulászi* und Dietrich Gudat*

Professor Manfred Scheer zum 60. Geburtstag gewidmet

Abstract: N-heterocyclische Phosphane reagieren unter UV-Bestrahlung in einer hochselektiven Dehydrokupplungsreaktion zu Diphosphanen und H₂. Computerchemische Studien legen nahe, dass die Produktbildung durch die Entstehung dimerer molekularer Assoziate eingeleitet wird, deren elektronische Anregung H₂ und ein Diphosphan liefert. Kombination der Dehydrokupplung sterisch anspruchsvoller Phosphane mit einer Mg-Reduktion der gebildeten Diphosphane erlaubt die Konstruktion eines Reaktionszyklus zur photokatalytischen Erzeugung von H₂ aus Et₃NH⁺.

Die Kondensation zweier Element-Wasserstoff-Bindungen zu einer neuen Element-Element-Bindung (E–E) und Diwasserstoff wird allgemein als „Dehydrokupplung“ bezeichnet (Schema 1; die gebildete E-E-Bindung kann homo- oder

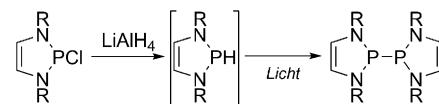


Schema 1. a) Homo- und b) Heterodehydrokupplung.

heteronuklear sein).^[1] Diese Reaktion wird üblicherweise in Gegenwart eines Katalysators durchgeführt, was Umsetzungen unter milder Bedingungen zulässt und die Bandbreite einsetzbarer Substrate erweitert. Gegenwärtig finden Dehydrokupplungen in der Hauptgruppenchemie als Pendant zu etablierten Verfahren zur Synthese von Gerüststrukturen aus E-E-Bindungen (z.B. Wurtz-analoge Reduktionen oder Dehydrohalogenierung/Salzeliminierung) zunehmend Beachtung.^[1] Seit kurzem gewinnen sie auch als Methode zur Freisetzung von H₂ aus chemischen Speichermaterialien Interesse.^[2]

Während frühe Studien hauptsächlich auf die Knüpfung von Bindungen zwischen Boratomen oder schwereren Elementen der Gruppe 14 abzielten, haben sich katalytische Dehydrokupplungen inzwischen als wertvolle Methode zur selektiven Bildung von Phosphor-Element-Bindungen (inklusive P-P-Bindungen) etabliert.^[3] Die Knüpfung von P-P-Bindungen durch unkatalysierte Dehydrokupplungen ist gleichfalls bekannt, fand bislang jedoch wenig Beachtung. Thermisch induzierte Reaktionen benötigen hohe Temperaturen (175–200 °C), die sich nachteilig auf Selektivität und Produktstabilität auswirken.^[4] Photochemisch induzierte Dehydrokupplungen scheinen auf Phosphan selbst beschränkt zu sein, das unter UV-Photolyse primär zu H₂ und P₂H₄ reagiert.^[5] Da Diphosphan jedoch photochemisch instabil ist und sich zu höheren Phosphanen und schließlich elementarem Phosphor zerlegt, ist die Selektivität dieser Reaktion ebenfalls gering.

In früheren Synthesen sekundärer N-heterocyclischer Phosphane hatten wir beobachtet, dass einige der gebildeten Produkte in Diphosphane umgewandelt wurden, wenn die Reaktionslösungen Licht ausgesetzt wurden (Schema 2).^[6]



Schema 2. Reduktive Diphosphanbildung über ein spektroskopisch nachweisbares sekundäres Phosphan als Intermediat. R=tBu, Xyl (2,6-Me₂C₆H₃).

Durch diese Beobachtung inspiriert haben wir nun eine detaillierte Untersuchung der Photolyse N-heterocyclischer Phosphane durchgeführt und konnten nachweisen, dass diese Verbindungen photochemisch induzierte Dehydrokupplungen eingehen, die in einem Reaktionszyklus zur photokatalytischen Erzeugung von H₂ genutzt werden können.

Zur Durchführung der Photolyseexperimente wurden Lösungen der in reiner Form isolierten N-heterocyclischen Diphosphane **1a–c/1'a,c** in inerten Lösungsmitteln (THF, Hexan) mit einer Mitteldruck-Hg-Dampflampe bestrahlt. Durch ³¹P-NMR-spektroskopische Reaktionsverfolgung wurde bestätigt, dass eine selektive Umwandlung in die Diphosphane **2/2'** erfolgt (Schema 3 und Abbildung 1).

Die Bildung von H₂ als Nebenprodukt wurde durch die direkte Beobachtung eines charakteristischen Signals ($\delta^{1}\text{H} =$

[*] O. Puntigam, Prof. Dr. D. Gudat

Institut für Anorganische Chemie, Universität Stuttgart
Pfaffenwaldring 55, 70550 Stuttgart (Deutschland)

E-Mail: gudat@iac.uni-stuttgart.de

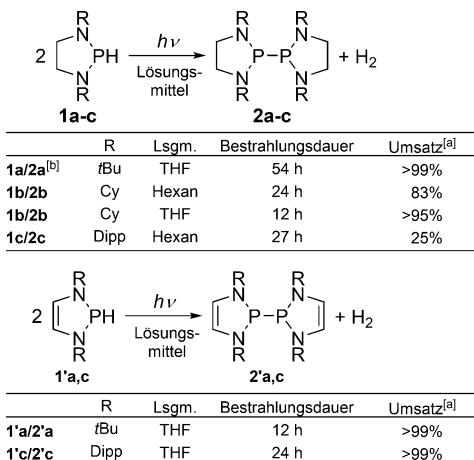
L. Könczöl, Prof. Dr. L. Nyulászi

Department of Inorganic and Analytical Chemistry
Budapest University of Technology and Economy
Szent Gellérter 4, 1111 Budapest (Ungarn)

E-Mail: nyulaszi@mail.bme.hu



Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201504504> zu finden.



Schema 3. Photochemisch induzierte Dehydrokupplung N-heterocyclischer sekundärer Phosphane bei Raumtemperatur (Dipp = 2,6-*iPr*₂C₆H₃, Cy = Cyclohexyl, tBu = *tert*-Butyl). [a] Ermittelt durch Integrations der ³¹P-NMR-Signale. [b] Das P-deuterierte Derivat (**1a-D₁**) ergab 86% Umsatz nach 28 h.

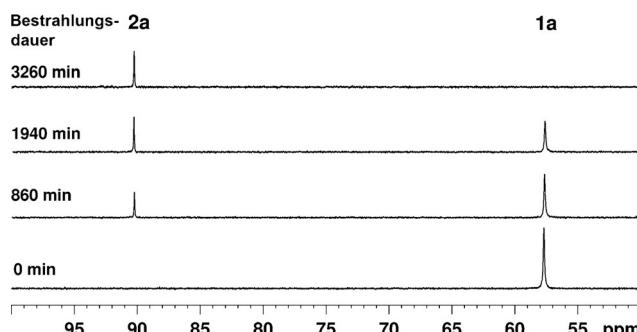


Abbildung 1. ³¹P-NMR-spektroskopisch verfolgte photochemische Umwandlung **1a** → **2a** in THF bei Raumtemperatur.

4.69) im ¹H-NMR-Spektrum einer bestrahlten Lösung von **1a** in [D₈]THF sowie durch Abfangen des aus der Reaktionsmischung entweichenden Gases durch Adsorption auf Palladium und Elementaranalyse nachgewiesen.^[7] Die ¹H- und ³¹P-NMR-Spektren der Reaktionsmischung zeigten keine Signale kurzlebiger Intermediate oder Nebenprodukte. Die Reaktion kam zum Stillstand, wenn die Photolyse unterbrochen wurde, und in unter identischen Bedingungen hergestellten und gelagerten, jedoch vor UV-Licht geschützten Kontrollproben blieb die Diphosphanhildnung gänzlich aus. Diese Befunde bestätigen, dass die P-P-Bindungsknüpfung keine weiteren Reaktanten (die in den in Schema 2 beschriebenen Reaktionsmischungen vorhanden sein könnten) als die Phosphane **1/1'** erfordert, dass die Umwandlung eine photochemische Reaktion ist, die nicht mit einer thermisch induzierten Hintergrundreaktion einhergeht, und dass die Reaktion wie in Schema 3 dargestellt als selektive Dehydrokupplung abläuft.

Die Reaktion ist auf Diazaphospholene (**1'a,c**) und Di-azaphospholidine (**1a-c**) mit *N*-Aryl- und *N*-Alkyl-Substituenten anwendbar (Schema 3). Niederdruck-Hg-Dampflam-

pen können ebenfalls als Bestrahlungsquelle eingesetzt werden. Vorläufige Untersuchungen deuten darauf hin, dass die anfängliche Geschwindigkeit der Diphosphanhildnung mit steigender Konzentration der Phosphanvorstufe abnimmt und legen nahe, dass die Reaktion keinem einfachen Geschwindigkeitsgesetz folgt. Im Gegensatz zu P₂H₄^[5] und P₃H₅^[8] gingen die Diphosphane **2/2'** keine nachweisbaren Folgereaktionen ein und scheinen daher photochemisch stabil zu sein.

Um einen Einblick in den Elektronenanregungsprozess und die Eigenschaften der angeregten Zustände der N-heterocyclischen Phosphane zu erhalten, wurden DFT-Rechnungen an **1a**, **1'a** und der *N*-Me-substituierten Modellverbindung **1'd** durchgeführt. Relative Energien und Geometrien von Grundzuständen wurden auf ωB97xD/aug-cc-pVDZ-Niveau berechnet, um die mit den sperrigen Substituenten assoziierten Dispersionseffekte zu berücksichtigen. Angelegte Zustände wurden auf TD-DFT CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ-Niveau berechnet, das nach einer Leistungsstudie verschiedener theoretischer Niveaus an **1'd** ausgewählt wurde und eine angemessene Modellierung von Rydberg-Zuständen gewährleistet.

Für **1a** und **1'a** im elektronischen Grundzustand wurden je drei Konformationsisomere mit unterschiedlicher Anordnung der *N*-tBu- und PH-Substituenten gefunden. Da die relativen Energien dieser Konformere sich um weniger als 2 kcal mol⁻¹ unterscheiden, könnten alle drei zum beobachteten Spektrum beitragen. Die erste (vertikale) Anregung wird, abhängig von der Konformation, bei Wellenlängen um 230 nm (**1a**) bzw. 280–300 nm (**1'a**) vorhergesagt. Darüber hinaus kann jede Verbindung mehrere weitere Anregungen im nahen UV-Bereich eingehen (7–9 der 15 energieärmsten Übergänge für jedes Konformer von **1'a** und 12–15 Übergänge für jedes Konformer von **1a** liegen nach den Berechnungen bei Wellenlängen >200 nm). Infolge der hohen Zustandsdichte und der Koexistenz mehrerer Konformere ist zu erwarten, dass die Spektren recht unstrukturiert sind. Dies deckt sich mit dem Habitus der experimentell ermittelten UV-Spektren von **1a** und **1'a**, in denen Endabsorptionen mit einer Schulter auftreten, die einer nicht aufgelösten Absorptionsbande zuzuordnen ist. Die (durch Spektrendekonvolution ermittelten) Bandenmaxima (**1a**: $\lambda_{\text{max}} \approx 237$ nm; **1'b**: $\lambda_{\text{max}} \approx 274$ nm) sind gegenüber den spektralen Banden von PH₃ oder einfachen Trialkylphosphanen ($\lambda_{\text{max}} = 200$ –210 nm)^[9] rotverschoben. Sowohl die Position dieser Banden als auch die Rotverschiebung des Bandenanfangs von **1'a** um ca. 40 nm gegenüber **1a** stimmen mit den berechneten Wellenlängen der energetisch niedrigsten Übergänge gut überein.

Der erste angeregte Zustand ist von besonderer Bedeutung, da photochemische Reaktionen von hier ausgehen (Kashas Regel). Unsere Berechnungen zeigen, dass jedes Konformer von **1a** und **1'a** zwei nah beieinander liegende angeregte Zustände mit gemischem Valenz- und Rydberg-Charakter besitzt. Beide Anregungen erfolgen aus dem HOMO, das eine symmetrische Linearkombination der „lone-pairs“ der Stickstoffatome mit hyperkonjugativen Wechselwirkungen zum σ_{PH} - und (im Fall von **1'a**) π_{CC} -Orbital darstellt (siehe Darstellung des HOMO von **1'd** in Abbildung 2a). Die 8–10 niedrigsten unbesetzten Orbitale jedes

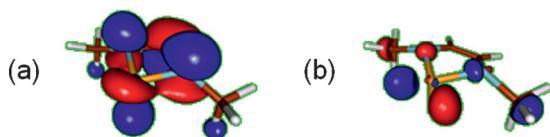


Abbildung 2. MOLDENDarstellung des a) Kohn-Sham-HOMO und b) energetisch niedrigsten unbesetzten Valenz-MO (LUvMO) von **1'd**.

Konformers von **1a** und **1'a** haben diffusen Charakter. Das LUMO ist immer ein s-artiges und das LUMO+1 ein p-artiges diffuses Orbital mit gleicher Symmetrie wie das energetisch niedrigste σ^* -Valenzorbital (LUvMO), das NPN-anti-bindenden Charakter besitzt (Abbildung 2b zeigt das entsprechende Orbital von **1'd**). Einer der beiden energetisch niedrigsten Übergänge besitzt hauptsächlich HOMO-LUMO-Charakter (Rydberg-Charakter) mit einem geringen Beitrag einer Valenzanregung, während der andere eine Mischung aus HOMO-LUvMO- und HOMO-LUMO+1-Anregungen beinhaltet. Bei zwei Konformeren von **1a** liegt das σ^*_{PH} -Orbital energetisch nur wenig über dem LUvMO. Es ist erwähnenswert, dass bei allen Konformeren von **1'a** und einem Konformer von **1a** die HOMO-LUMO-Anregung (mit reinem Rydberg-Charakter) nicht diejenige niedrigster Energie ist.

TD-DFT-Geometrieeoptimierung der ersten beiden angeregten Zustände von **1a** und **1'a,d** lieferten keinen Hinweis auf einen P-H-dissoziativen Charakter, der die beobachtete photochemische Reaktivität erklären könnte. Anregungen mit signifikanter Beteiligung der HOMO-LUvMO-Elektronenkonfiguration gehen (im Einklang mit dem PN-antibindenden Charakter dieses Orbitals)^[10] mit einer deutlichen Aufweitung der PN-Bindung einher, aber selbst von einer Startkonfiguration mit verlängerter PH-Bindung (1.6 Å) ausgehende Geometrieeoptimierungen lieferten keine Hinweise auf einen möglichen Zerfall unter PH-Bindungsspalzung. Im Gegensatz dazu konvergierte eine auf demselben theoretischen Niveau durchgeführte Geometrieeoptimierung des ersten angeregten Zustands von PH_3 ^[11] zu einer kohäsiven Durchschneidung, die eine Reaktionsmöglichkeit unter Spaltung der PH-Bindung eröffnet, welche mit dem bekannten photochemischen Verhalten von Phosphan in Einklang ist. Es scheint also, dass der zur H-Eliminierung führende Reaktionskanal in **1a** und **1'a** nur von höher angeregten Zuständen aus erreichbar ist.

Auf der Suche nach einem alternativen Mechanismus zogen wir die Bildung eines Phosphandimers – entweder im Grundzustand oder einem angeregtem Zustand – in Betracht. Im Verlauf der Geometrieeoptimierung dimerer Strukturen (**1'd**)₂ auf ω B97XD/aug-cc-pVDZ-Niveau fanden wir ein Minimum mit einer Stabilisierungsenergie von 5.2 kcal mol⁻¹ gegenüber den Monomeren und einem PP-Abstand von 3.326 Å. RI-CC2/aug-cc-pVDZ-Geometrieeoptimierung lieferte eine Struktur mit einem PP-Abstand von 3.089 Å und 8.9 kcal mol⁻¹ Dimerisationsenergie. Deren LUvMO ist eine bindende Linearkombination der LUvMOs zweier Monomerer (Abbildung 3), und der erste angeregte Zustand enthält einen signifikanten Beitrag seitens eines HOMO-

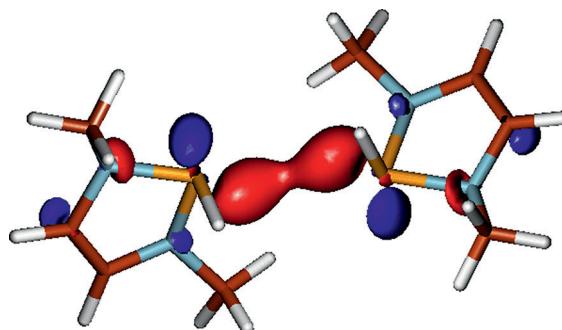


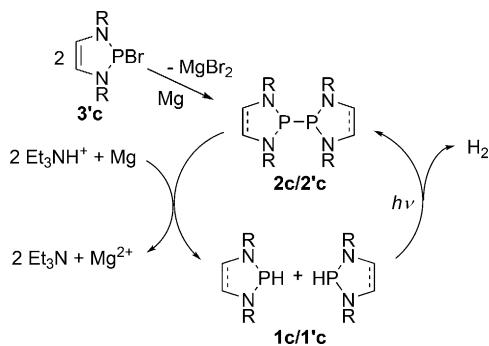
Abbildung 3. MOLDENDarstellung des CAM-B3LYP/aug-cc-PVDZ LUvMO der dimeren Struktur (**1'd**)₂.

LUvMO-Elektronenübergangs. Die Anregungsenergie des Dimers (in der RI-CC2/aug-cc-pVDZ-Geometrie) liegt um etwa 0.14 eV unter der des Monomers, was auf eine leichte Stabilisierung durch Excimerenbildung hindeutet. CC2-Geometrieeoptimierung dieses Zustands konvergiert zu einer kohäsiven Durchschneidung, die eine Abspaltung von H_2 und Bildung des Diphosphans **2'd** ermöglicht. Wir folgern daraus, dass die photochemische Anregung eines Dimeren eine passende Erklärung für die beobachtete Reaktivität liefert.

Da von Interesse ist, ob die photochemisch induzierte H_2 -Entwicklung reversibel ist, haben wir weiter die Thermochemie der Dehydrokupplung (Schema 3) von **1'd** und seines gesättigten Analogons **1d** computerchemisch untersucht. Für die erste Reaktion wurde ein schwach exergon ($\Delta G_{298} = -1.5 \text{ kcal mol}^{-1}$) und für die zweite Reaktion ein leicht endergon Verlauf ($\Delta G_{298} = 2.4 \text{ kcal mol}^{-1}$) berechnet. NMR-Studien an Lösungen von **2c** und D_2 (das anstelle von H_2 verwendet wurde, um das Produkt einer PP-Bindungsaktivierung von den durch Hydrolyse des Diphosphans^[6] gebildeten Spezies unterscheiden zu können) in THF oder $[\text{D}_8]\text{THF}$ lieferten jedoch keinen Hinweis auf die Entstehung von D_2 -Aktivierungsprodukten zwischen Raumtemperatur und 60 °C. Wir schließen daraus, dass die Dehydrokupplung von **1c** somit entweder in der Tat exergon ist oder die Reaktion von H_2 mit **2c** (oder den aus diesen durch PP-Bindungsspaltung entstehenden Phosphanylradikalen)^[6,13] durch eine erhebliche Aktivierungsbarriere gehemmt ist.

Alternativ zur direkten Aktivierung von H_2 ist die Regenerierung eines sekundären Phosphans aus einem Diphosphan durch einen reduktiven Prozess möglich. Die $\text{Et}_3\text{NHCl}/\text{Mg}$ -Reduktion sterisch gespannter N-heterocyclischer Diphosphane mit schwachen PP-Bindungen wie **2c**/**2c'**^[14] erscheint hierzu besonders geeignet: Die Reaktion läuft bei Raumtemperatur ab,^[6] und ihre Kombination mit der photochemischen Dehydrokupplung der Phosphane **1c/1'c** erlaubt die Aufstellung eines Reaktionszyklus, der die reduktive Erzeugung von H_2 aus Et_3NH^+ mit einer katalytischen Menge an Diphosphan ermöglichen sollte (Schema 4).

In diesem Zusammenhang untersuchten wir die Reduktion von Et_3NHCl mit Mg in THF in Gegenwart von **2c**^[6] oder des *P*-Bromdiazaphospholens **3c**,^[12] das *in situ* zu **2c** reduziert wird^[6] und damit als Präkatalysator dienen kann. In einem ersten Experiment wurde eine Lösung der Reaktanten



Schema 4. Photokatalytische Erzeugung von H_2 aus Et_3NH^+ mit Magnesium als stöchiometrischem Reduktionsmittel und sterisch anspruchsvollen N-heterocyclischen Phosphanen/Diphosphanen als Photokatalysator ($\text{R} = \text{Dipp}$).

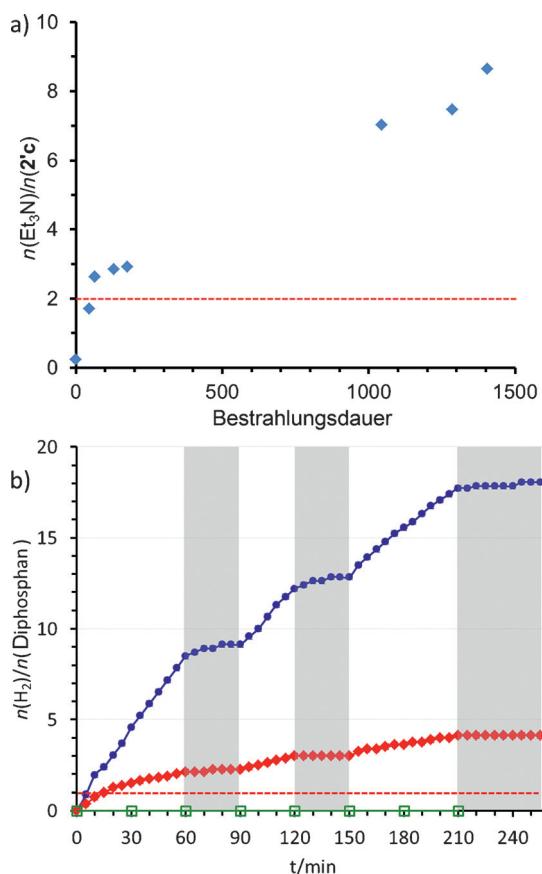
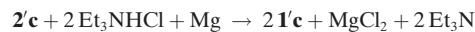


Abbildung 4. a) Auftragung der molaren Menge Et_3N pro Mol erzeugtem Diphosphan während der Photolyse von (in situ aus Mg und $3'c$ gebildetem) $2'c$ in Anwesenheit eines Überschusses $\text{Mg}/\text{Et}_3\text{NHCl}$ gegen die Reaktionsdauer. Die Daten wurden durch Integration von im Verlauf der Reaktion gemessenen $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ermittelt. b) Auftragung der molaren Menge an entstandenen H_2 pro Mol Diphosphan während der Photolyse von (in situ durch Mg-Reduktion von $3'c$ gebildetem) $2'c$ (blaue Kreise) oder $2c$ (rote Karos) in Gegenwart eines Überschusses an $\text{Mg}/\text{Et}_3\text{NHCl}$ gegen die Reaktionsdauer. Graue Bereiche stellen Dunkelphasen dar, in denen die Gasentwicklung zum Stillstand kam. Offene grüne Quadrate stellen das Ergebnis von Kontrollexperimenten ohne Phosphan dar. Die gestrichelten horizontalen Linien kennzeichnen die in einer stöchiometrischen Reaktion $\text{Mg} + 2'c + 2 \text{Et}_3\text{NH}^+ \rightarrow 1'c + 2 \text{Et}_3\text{N} + \text{Mg}^{2+} + \text{H}_2$ gebildete Menge an Et_3N oder H_2 .

in $[\text{D}_8]\text{THF}$ in einem NMR-Röhrchen photolysiert und die Menge an entstehendem Et_3N $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch verfolgt (Abbildung 4a). Das ermittelte molare Verhältnis $n(\text{Et}_3\text{N}):n(2'c) \approx 8.8$ liegt deutlich über dem für die Reaktion^[6]



erwarteten Wert von 2, was impliziert, dass die Regeneration von $2'c$ durch photolytische Dehydrokupplung eine Turnover-Zahl TON > 1 ermöglicht und die Reaktion somit katalytisch in Bezug auf das Diphosphan ist. Dies wurde durch weitere Experimente bestätigt, die bei höherer Verdünnung mit $3'c$ oder $2c$ als (Prä)katalysatoren durchgeführt und durch Messung des Volumens des entstandenen H_2 verfolgt wurden (Abbildung 4b). Die Ergebnisse veranschaulichen, dass (mit $2'c$ als Katalysator) eine TON von bis zu 18 erreicht wurde, und dass die Aktivität des als Photokatalysator agierenden Phosphan-Diphosphan-Paars durch Kontrolle der Strahlungsquelle an- und ausgeschaltet werden kann. Die höhere Umwandlungsrate für den Diazaphospholen-basierten Photokatalysator weist darauf hin, dass die hohe Tendenz von $2'c$ zur homolytischen PP-Bindungsspaltung^[13] Einfluss auf die katalytische Aktivität ausüben könnte.

Zusammenfassend konnten wir zeigen, dass die funktionalisierten Phosphane **1,1'** im Gegensatz zu PH_3 oder P_2H_4 bei Raumtemperatur selektive photochemisch induzierte Dehydrokupplungen eingehen. Computerchemische Untersuchungen legen nahe, dass die Reaktion durch die Bildung von Phosphandimeren eingeleitet wird, deren photochemische Anregung H_2 und ein Diphosphan liefert. Diese Reaktion kann in einen Reaktionszyklus eingebettet werden, der eine durch UV-Bestrahlung nach Belieben steuerbare photokatalytische Erzeugung von H_2 ermöglicht. Die Realisierbarkeit photolytischer Dehydrokupplungen als spezifischem Reaktionskanal für funktionalisierte Phosphane legt nahe, dass eine solche Umwandlung auch bei anderen photochemischen Prozessen (z. B. der photolytischen Hochdruck-Reaktion von rotem Phosphor mit Wasser unter Bildung von H_2 und Phosphor-Oxosäuren)^[15] eine Rolle spielen könnte, und wir untersuchen derzeit mögliche Anwendungen auf weitere Typen von Phosphanen.

Experimentelles

Die Edukte **1a–c**,^[6] **1'a,c**^[16] und **3c**^[12] wurden wie beschrieben hergestellt. Photolyseexperimente mit isolierten Phosphanen wurden mit 3 mm Lösungen in entgassten und absolutisierten Lösungsmitteln (THF, $[\text{D}_8]\text{THF}$, Hexan) in Pyrex-NMR-Röhrchen durchgeführt. Die Reaktionen wurden durch ^{31}P - und ggf. $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie verfolgt. Zur photokatalytischen Reduktion von Et_3NHCl wurde a) eine Mischung aus Mg-Pulver (13.4 mg, 0.55 mmol), Et_3NHCl (140 mg, 1.02 mmol), und **3c** (5 mg, $1.13 \cdot 10^{-2}$ mmol) in 0.6 mL $[\text{D}_8]\text{THF}$ oder b) eine Suspension von Mg-Spänen (100 mg, 4.2 mmol), Et_3NHCl (700 mg, 5.1 mmol) und dem Phosphan-(Pro)katalysator (**3c**: 100 mg, 0.20 mmol; **2c**: 73 mg, 0.090 mmol) in THF (25 mL) mit einem Mittdruck-Hg-Lampe bestrahlt. Die Umsetzung wurde entweder durch $^1\text{H-NMR}$ (Reaktion (a), Abbildung 4a) oder volumetrische Bestimmung von H_2 (Reaktion (b), Abbildung 4b) verfolgt. Weitere experimentelle Details und Charakterisierungsdaten (UV-Spektren) sowie eine umfassende Darstellung der computerchemischen Untersuchungen sind in den Hintergrundinformationen verfügbar.

Danksagung

Die Autoren danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (GU415/16-1), dem Hungarian Scientific Research Fund (OTKA NN 113772) und COST action CM10302 (SIPS) für finanzielle Unterstützung sowie Mark Wiedenmeyer (IAC) für die analytische Bestimmung von H₂.

Stichwörter: Computerchemie · Dehydrokupplung · N-Heterocyclische Phosphane · Photolyse · Wasserstoff

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 11567–11571
Angew. Chem. **2015**, *127*, 11730–11734

- [1] a) F. Gauvin, J. F. Harrod, H. G. Woo, *Adv. Organomet. Chem.* **1998**, *42*, 363–405; b) D. W. Stephan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 314–329; *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 322–338; c) J. Y. Corey, *Adv. Organomet. Chem.* **2004**, *51*, 1–52; d) T. J. Clark, K. Lee, I. Manners, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 8634–8648; e) V. Pons, R. T. Baker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9600–9602; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 9742–9744; f) S. Greenberg, D. W. Stephan, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1482; g) R. Waterman, *Dalton Trans.* **2009**, *18*–26.
- [2] A. Staibitz, A. P. M. Robertson, I. Manners, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4079–4124.
- [3] a) R. Waterman, *Curr. Org. Chem.* **2008**, *12*, 1322–1339; b) R. J. Less, R. L. Melen, V. Naseri, D. S. Wright, *Chem. Commun.* **2009**, 4929–4937; c) R. J. Less, R. L. Melen, D. S. Wright, *RSC Adv.* **2012**, *2*, 2191–2199; d) V. Naseri, R. J. Less, M. McPartlin, R. E. Mulvey, D. S. Wright, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 5000; e) M. S. Hill, M. F. Mahon, T. P. Robinson, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 2498.
- [4] A. B. Burg, R. I. Wagner, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 3872–3877.
- [5] a) J. P. Ferris, R. Benson, *Nature* **1980**, *285*, 156–157; b) J. P. Ferris, R. Benson, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1922–1927; c) J. P. Ferris, A. Bossard, H. Kwaja, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 318–324; d) J. Blazejowski, F. W. Lampe, *J. Phys. Chem.* **1981**, *85*, 1856–1864.
- [6] O. Puntigam, D. Förster, N. A. Giffin, S. Burck, J. Bender, F. Ehret, A. D. Hendsbee, M. Nieger, J. D. Masuda, D. Gudat, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 2041–2050.
- [7] A. Gurlo, D. R. Clarke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10130–10132; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 10312–10314.
- [8] T. P. Fehlner, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 6062–6066.
- [9] A. M. Halpern, B. R. Ramachandran, *J. Mol. Spectrosc.* **1992**, *151*, 26–32.
- [10] Es ist erwähnenswert, dass eine vorläufige B3LYP/cc-pVDZ TD-DFT-Geometrieeoptimierung von **1'd** zu einer (experimentell nicht beobachteten) Phosphaniden-Eliminierung führte, was die Bedeutung der durch die diffusen Funktionen berücksichtigten Beteiligung von Rydberg-Anregungen hervorhebt.
- [11] Dieser Zustand entspricht einer Mischung aus einer HOMO → σ*_{PH-} und einer HOMO → Rydberg-Anregung (M. B. Robin, *Higher Excited States of Polyatomic Molecules, Vol. III*, Academic Press, Orlando, **1985**).
- [12] J. W. Dube, G. J. Farrar, E. L. Norton, K. L. S. Szekely, B. F. T. Cooper, C. L. B. Macdonald, *Organometallics* **2009**, *28*, 4377–4384.
- [13] D. Förster, H. Dilger, F. Ehret, M. Nieger, D. Gudat, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 3989–3994.
- [14] Die Bindungsschwächung wird durch Elongation der PP-Bindung (≈ 2.30 Å) und bereits bei Raumtemperatur erfolgende partielle Dissoziation in persistente Radikale belegt; siehe Lit. [6] und [13]. Theoretische Studien (siehe Hintergrundinformationen) legen nahe, dass die Diphosphane dennoch keinen biradikaloiden Charakter aufweisen.
- [15] M. Ceppatelli, R. Bini, M. Caporali, M. Peruzzini, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2313–2317; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 2369–2373.
- [16] S. Burck, D. Gudat, M. Nieger, W.-W. du Mont, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3946–3955.

Eingegangen am 18. Mai 2015,
veränderte Fassung am 14. Juni 2014
Online veröffentlicht am 17. Juli 2015