

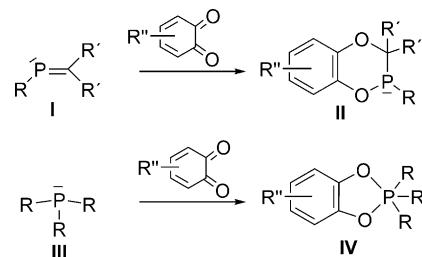
Cycloaddition von P-C-Einfachbindungen: Stereoselektive Bildung von Benzo-1,3,6,2-trioxaphosphhepinkomplexen über einen ditopischen Van-der-Waals-Komplex

Payal Malik, Arturo Espinosa Ferao,* Gregor Schnakenburg und Rainer Streubel*

Professor Lothar Weber gewidmet

Abstract: Während für Phosphaalkene und Phosphane die Teilnahme an [4+n]-Cycloadditionen bekannt ist, sind P-C-Einfachbindungen diesbezüglich inert. Wir stellen hier Reaktionen von Oxaphosphirankomplexen mit Tetrachlor-*ortho*-benzochinon (TOB) vor, die eine Reaktion an der endocyclischen P-C-Bindung zeigen, welche stereoselektiv zu Benzo-1,3,6,2-trioxaphosphhepinkomplexen führt. DFT-Rechnungen auf höchstem Niveau liefern Hinweise darauf, dass das endgültige Produkt aus einer Sequenz dreier konsekutiver Schritte stammt, die einen ditopischen Van-der-Waals-Komplex beinhaltet.

Phosphaalkene **I** (Alkylidenphosphane)^[1] (Schema 1) haben aufgrund ihrer hohen Reaktivität zahlreiche Anwendungen in der organischen Synthese^[2] als vielseitige Synthesebausteine in der Heterocyclen-,^[2] Katalyse-^[3] und Polymerchemie^[3b,4,5] gefunden. Mit der π -Bindung als markantem Strukturmerkmal ist eines der klassischen Beispiele ihrer Reaktivität die Cycloaddition, z.B. mit einem 4 π -System wie *ortho*-Benzochinon (Schema 1) zum Aufbau von 2,3-Dihydro-1,4,2-dioxaphosphininen **II**,^[6] im Falle von C-Donor-substituierten Derivaten von **I** können diese auch in [4+1]-Cycloadditionen reagieren. Dies ist die einzige Möglichkeit für tertiäre Phosphane **III**, welche zu Benzo-1,3,2-dioxaphospholananen **IV** (Schema 1) führt;^[7a] selbst gespannte P-Heterocyclen wie 1*H*-Phosphirene reagieren in ähnlicher Weise zu P-Spirophosphirenverbindungen, d.h. durch Oxidation am Phosphor.^[7b,8] Die Robustheit von P-C-Einfachbindungen acyclischer Phosphane **III**, wie sie für eine große



Schema 1. [4+2]-Cycloadditionen von *ortho*-Benzochinonen mit Phosphaalkenen **I** und [4+1]-Reaktionen mit Phosphanen **III**.

Bandbreite an Reaktionsbedingungen gezeigt wurde,^[3,9] hat zu der weitverbreiteten Anwendung in der Katalyse geführt.

Unser langjähriges Interesse an kleinen P-heterocyclischen Ligandsystemen rief die Frage nach der Reaktivität von P-C-Einfachbindungen der endocyclischen P-C-Bindung solcher Ringe in Cycloadditionen hervor, sodass eine Untersuchungsreihe gestartet wurde. Nachstehend wird über eine kombinierte experimentelle und theoretische Studie der Reaktivität von Oxaphosphirankomplexen mit Tetrachlor-*ortho*-benzochinon berichtet. Die überraschende, stereoselektive Bildung von Benzo-1,3,6,2-trioxaphosphhepinkomplexen veranlasste uns, quantenchemische Untersuchungen durchzuführen. Die Ergebnisse liefern Hinweise darauf, dass ein anfänglicher P-C-Bindungsbruch und ein sehr ungewöhnlicher ditopischer nichtkovaler Komplex Bestandteile der sich anschließenden bindungsbildenden Reaktionen sind.

Zuerst untersuchten wir die Reaktivität unseres „Arbeitspferdes“, des Oxaphosphirankomplexes **1c**,^[10a] gegenüber Oxidantien wie Tetrachlor-*para*-benzochinon (TPB) in Toluol, wobei jedoch keine Reaktion auftrat, weder bei Raumtemperatur noch bei erhöhter Temperatur (70 °C). Demgegenüber reagierte Tetrachlor-*ortho*-benzochinon (TOB, *o*-Chloranil) bereitwillig unter Bildung von Komplex **2c**, der einen mittelgroßen, neuartigen heterocyclischen P-Liganden, den Benzo-1,3,6,2-trioxaphosphhepinliganden, besitzt. Um die Übertragbarkeit der Reaktion zu testen, wurden die Molybdän- (**1b**) und Chromkomplexe (**1a**)^[11] eingesetzt, aber nur im Fall des Molybdänkomplexes (**1b**) wurde das Produkt (**2b**) gebildet (Schema 2). Zusätzlich haben wir den Oxaphosphirankomplex **1d**^[10b] studiert, der mit C₅Me₅ einen P-Substituenten trägt, dessen π -System als möglicherweise störend vermutet wurde. Aber erneut verlief die Reaktion mit TOB sauber unter Bildung von Komplex **2d**.

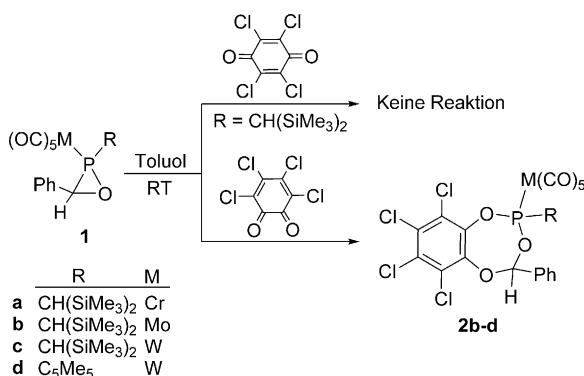
[*] Dr. P. Malik

Sant Longowal Institute of Engineering & Technology
Longowal, Sangrur, Punjab 148106 (Indien)

Prof. Dr. A. Espinosa Ferao
Departamento de Química Orgánica, Facultad de Química
Universidad de Murcia
Campus de Espinardo, 30100 Murcia (Spanien)
E-Mail: artuesp@um.es
Homepage: <http://www.um.es/funcmolecmat/artuesp/>

Dr. G. Schnakenburg, Prof. Dr. R. Streubel
Institut für Anorganische Chemie der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn
Gerhardt-Domagk-Straße 1, 53121 Bonn (Deutschland)
E-Mail: r.streubel@uni-bonn.de
Homepage: <http://anorganik.chemie.uni-bonn.de/akstreubel/>

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind unter:
<http://dx.doi.org/10.1002/ange.201606264> zu finden.



Schema 2. Reaktion der Komplexe 1 mit TOB.

Komplexe **2b-d** wurden mittels Säulenchromatographie bei tiefer Temperatur in guter Ausbeute isoliert. Alle Komplexe wurden mittels NMR- und IR-Spektroskopie sowie Massenspektrometrie charakterisiert. ^{31}P -Resonanzen der Komplexe **2b-d** traten im Bereich von 186–225 ppm im ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum auf (Tabelle 1). Die chemische Verschiebung im ^{31}P -NMR-Spektrum und die Größe der W-P-Kopplungskonstante sind stark abhängig von dem Substituenten R, d. h. Komplex **2c** zeigt eine Resonanz bei 195.4 ppm, während das Resonanzsignal des P -Cp*-substituierten Komplexes **2d** signifikant in den Hochfeldbereich verschoben ($\delta = 186.9$ ppm) und die W-P-Kopplungskonstante um 8 Hz vergrößert ist (Tabelle 1).

Die neuartige siebengliedrige heterocyclische P-Ligandstruktur in den Komplexen **2c** und **2d** wurde durch Röntgenbeugungsexperimente bestätigt (Abbildung 1) (siehe die Hintergrundinformationen bezüglich der Struktur von **2d** und anderen Details von **2c** und **2d**). Beide Komplexe kristallisieren in dem triklinen System $P(\bar{1})$. Der siebengliedrige Ring nimmt eine Sesselkonformation ein, welche anscheinend im benzannelierten System stärker stabilisiert wird als die in monocyclischen Verbindungen stabilere *twist*-Konformation.^[12]

In ersten Untersuchungen zur Reaktivität der Benzol-1,3,6,2-trioxaphosphepinkomplexe zeigten Lösungen von Komplex **2c** in Toluol keine Zersetzung bis 100°C (5 h) und damit eine hohe thermische Stabilität. Etwas überraschender war die chemische Robustheit von Komplex **2c** gegenüber HCl, selbst bei lang anhaltendem Erhitzen wurde keinerlei Reaktion beobachtet.

Da P-O-^[13] und C-O-bindungsselektive^[14] Ringerweiterungsreaktionen von Oxaphosphiranliganden in letzter Zeit neue Perspektiven für Zwei- oder Dreikomponentenreak-

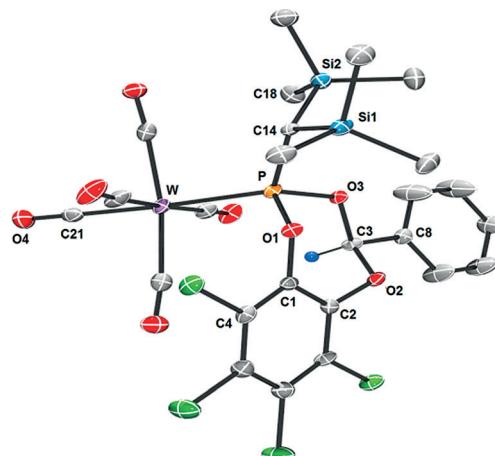


Abbildung 1. Molekülstruktur von Komplex **2c** (Ellipsoide repräsentieren 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Wasserstoffatome, außer an C3, wurden zur besseren Übersicht weggelassen). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: W-P 2.488(2), O1-P 1.667(4), P-O3 1.627(4), C1-O1 1.373(7), C2-O2 1.362(7), C3-O3 1.440(6), C3-O2 1.424(6); C1-O1-P 121.2(3), C2-O2-C3 117.9(4), C2-C1-O1 120.2(6), C3-O3-P 120.0(4), O1-P-W 113.9(2), C14-P-W 118.7(2).

tionen in der P-Heterocyclenchemie eröffnet haben, hat die neuartige, hier beobachtete P-C-Bindungsselektivität unser Interesse am Reaktionsmechanismus der Bildung des siebengliedrigen P-heterocyclischen Liganden geweckt. Mit dem Ziel, die Natur dieser sehr ungewöhnlichen Reaktion aufzuklären, wurden quantenchemische Rechnungen auf dem COSMO_{Toluol}/DLPNO-CCSD(T)/def2-TZVPPcp-Niveau durchgeführt, wobei Geometrien und Nullpunktenergiekorrekturen auf dem COSMO_{Toluol}/B3LYP-D3/def2-TZVPPcp-Niveau erhalten wurden (siehe Hintergrundinformationen für Details).^[15] Um die Berechnungen zu vereinfachen, wurde der Modellkomplex **1e** gewählt, der zwei Methylsubstituenten am Ring-P- und Ring-C-Atom trägt und Wolfram als Metall enthält; beide Methylgruppen nehmen die relative *trans*-Orientierung am Oxaphosphiranring ein.

Die erste zu lösende Frage war, ob die Möglichkeit eines einleitenden SET-Prozesses (Einelektronentransfer) des Oxaphosphirankomplexes **1** besteht, bei dem das Chinon als Oxidans wirkt. Anhand isolierter Spezies wurde die Reaktion **1e** + TOB \rightarrow **1e**⁺ + TOB⁻ auf dem recht genauen (siehe unten) LPNO-NCEPA/1-Niveau als stark endergonisch ($\Delta E_{ZPE} = + 79.83 \text{ kcal mol}^{-1}$) bewertet, wodurch ein Auftreten eines solchen primären, oxidativen SET-Schrittes ausgeschlossen wird. Dieser Befund wurde durch eine multireferenztheoretische Rechnung (Störungstheorie zweiter Ordnung) (MR-MP2)^[16] des primär gebildeten Van-der-Waals-Komplexes **1e**·TOB (nicht gezeigt) und der komplett geschlossenschaligen Elektronenstruktur des ersten Übergangszustandes (siehe unten) bestätigt.

Trotz vorheriger Berichte, welche die Bevorzugung eines endocyclischen C-O- gegenüber einem P-C-Bindungsbruch für sowohl Oxaphosphirane als auch deren P-Cr(CO)₅-^[17] und W(CO)₅-Komplexe^[18] herausgestellt haben, konnte der Reaktionspfad mit einem einleitenden endergonischen P-C-Bindungsbruch in **1e** (i) erklärt werden, das anschließend

einen intermediären Van-der-Waals-Komplex mit TOB bildet (Abbildung 2). Die Bildung des Van-der-Waals-Komplexes kann als Resultat einer a) zweifachen ditopischen Wasserstoffbrückenbindung (HB) mit einem der $C=O$ -Sauerstoffatome und b) einer Wechselwirkung des elektronenreichen

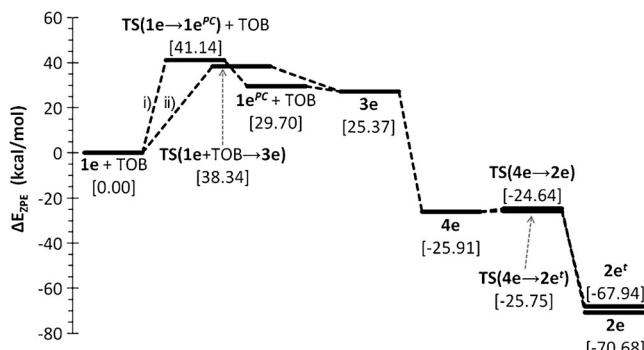
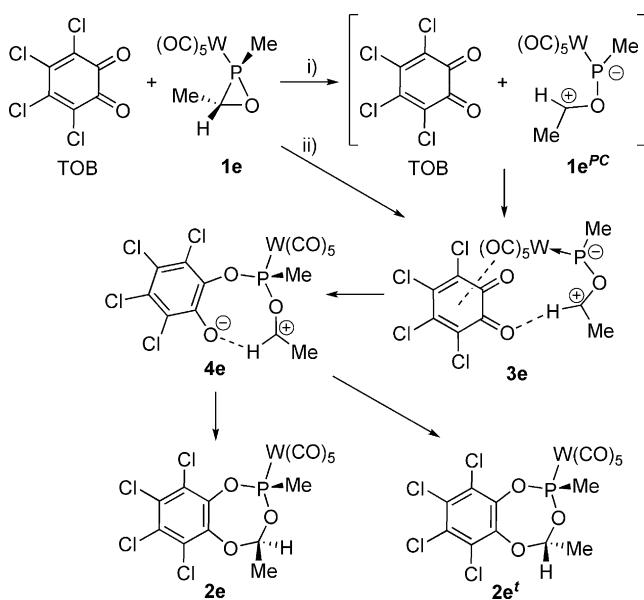


Abbildung 2. Berechneter Minimumreaktionspfad ($\text{COSMO}_{\text{Toluol}}/\text{DLPNO-CCSD(T)}/\text{def2-TZVPPcpc}$) für die Modellreaktion $1\mathbf{e} + \text{TOB} \rightarrow 2\mathbf{e}$.

Metallcarbonylliganden mit dem elektronenarmen cyclischen π -System gedeutet werden (Schema 3). Der P-C-Bindungsbruch sollte, entsprechend vorheriger Berechnungen für C-Phenyl-substituierte Modellsysteme ($\Delta E = 28.90 \text{ kcal mol}^{-1}$; $\Delta E^\ddagger = 37.72 \text{ kcal mol}^{-1}$),^[18b] in realen Systemen weniger endergonisch und mit einer geringeren Barriere erwartet werden. Des Weiteren wurde ein niedrigerer Übergangszustand (TS, $\Delta E^\ddagger = 38.34 \text{ kcal mol}^{-1}$) für die direkte Transformation von $1\mathbf{e}$ zu $3\mathbf{e}$ in Gegenwart von TOB gefunden (Schema 3, ii). Ein anschließender Angriff des P- auf das O-Zentrum führt zu Komplex $4\mathbf{e}$, ein Prozess, der exergonisch durch Chinon-Hydrochinon-Aromatisierung vorangetrieben wird. Komplex $4\mathbf{e}$ wurde in einem flachen Minimum lokalisiert.



Schema 3. Mechanistischer Vorschlag für die Umwandlung der Modellverbindungen $1\mathbf{e}$ in $2\mathbf{e}$.

siert, das zwischen den zwei Benzotrioxaphosphepinkomplexen liegt, die durch nukleophilen Angriff der Phenolat-O-Atome an je einer der Seiten der Carbokationeneinheit entstehen. Der Prozess über die etwas erhöhte Barriere führt zum stabilsten *cis*-Isomer $2\mathbf{e}$, das dem Modell des experimentell gefundenen Produkts entspricht. Der Grund für die höhere Stabilität scheint in einer relativ starken Aren- \cdots OC-Ligandeninteraktion (siehe unten) zu liegen, die das Metallfragment in axialer Orientierung gegenüber dem bicyclischen Gerüst in der stabileren Sesselkonformation vororientiert, wodurch die P- und C-Substituenten in der sterisch bevorzugten äquatorialen Orientierung fixiert werden. Der alternative Cyclisierungsweg (mit etwas geringerer Barriere) liefert das instabile *twist*-Konformationsisomer $2\mathbf{e}'$, welches das Metallfragment in axialer und die zwei Organylsubstituenten in *trans* zueinander mit äquatorialer Orientierung aufweist. Die Energiedifferenz zwischen den Diasteromeren $2\mathbf{e}/2\mathbf{e}'$ sollte erwartungsgemäß mit größeren Substituenten in den realen Systemen zunehmen, was die beobachtete Selektivität erklärt.

Es sollte hervorgehoben werden, dass reale Systeme wie **1a-d** durch die Anwesenheit des Phenylsubstituenten an der Ring-C³-Position leichter einen P-C-Bindungsbruch – entweder zu $1\mathbf{e}^{\text{PC}}$ oder $3\mathbf{e}$ – erfahren sollten, da dieser Substituent die formale und/oder sich entwickelnde positive Ladung, die bei beiden Intermediaten sowie dem entsprechenden Übergangszustand auftritt, effektiver delokalisieren sollte.

Zu Vergleichszwecken wurden alle Energien auch auf unterschiedlichen theoretischen Niveaus berechnet (siehe Hintergrundinformationen); von besonderer Bedeutung sind die Genauigkeit der LPNO/NCEPA1- (rmse = 0.21 kcal mol⁻¹) und RI-SCS-MP2-Rechnungen (rmse = 0.43 kcal mol⁻¹) sowie die moderaten Ergebnisse, die im Fall von PWBP95-D3 (rmse = 1.09 kcal mol⁻¹) mit dem selben def2-TZVPPcpc-Basisatz erhalten wurden.

Erwähnenswert ist, dass die Komplexe **2** durch das Auftreten von engen M-CO- \cdots π (Aren)-Kontakten (orthogonaler Abstand zwischen O und dem Mittelpunkt der Aren-Ebene 2.973 bzw. 3.020 Å für **2c** bzw. **2d**) stabilisiert werden. Wie für den Fall von π -aziden (fluorierten) Arenen^[17] berichtet wurde, kann diese Affinität als π - π -Wechselwirkung aufgefasst werden, die vom negativen Teil der CO-Gruppe dominiert wird. Im Fall von **2c** wurden zwei bindungskritische Punkte (CP) zwischen einem der CO-Liganden und dem anellierten Tetrachlorbenzolring gefunden (Abbildung 3), obwohl CP1 ($d_{\text{CO-C(Aren)}} = 3.124 \text{ \AA}$; $\rho(r) = 0.79 \times 10^{-2} \text{ e a}_0^{-3}$) einer schwächeren Wechselwirkung als CP2 ($d_{\text{OC-C(Aren)}} = 3.132 \text{ \AA}$; $\rho(r) = 0.86 \times 10^{-2} \text{ e a}_0^{-3}$) entsprach, im Gegensatz zu den früher berichteten Befunden. Das deutet darauf hin, dass die Situation bei **2** von anderen stereoelektronischen Effekten beeinflusst wird. Neben einigen CPs, die verschiedenen Situationen von Wasserstoffbrückenbindungen zugeordnet werden können, gibt es einen CP (CP3), der zu einer Halogenbindung zwischen dem basischen Ende eines Carbonylliganden und einem Chloratom gehört ($d_{\text{CO-Cl1}} = 3.225 \text{ \AA}$; $\rho(r) = 0.81 \times 10^{-2} \text{ e a}_0^{-3}$).

Es wurde gezeigt, dass P-C-Ringbindungen von Oxa-phosphirankomplexen sehr ungewöhnliche Cycloadditionen mit Tetrachlor-*ortho*-benzochinon eingehen, die zur stereo-

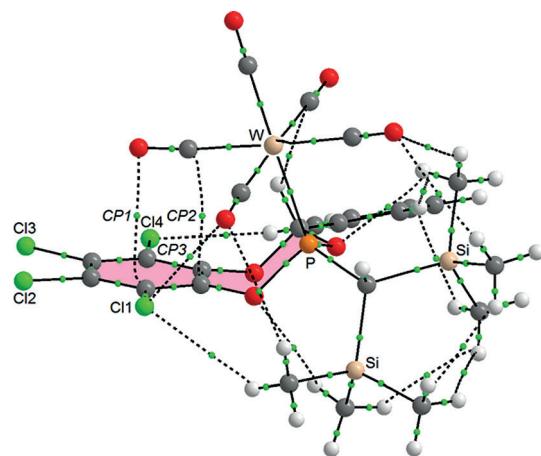


Abbildung 3. Berechnete bindungskritische Punkte (kleine grüne Kugeln) und Bindungswege (gepunktete Linien im Fall nichtkovalerter Bindungen) für **2c**.

selektiven Bildung von 1,3,6,2,-Trioxaphosphhepin-Derivaten führen. DFT-Studien zeigen, dass die endocyclische P-C-Bindung als 2σ -Elektronenverbindung in einer regioselektiven, formalen $[\sigma_2+\pi_4]$ -Cycloaddition wirkt. Letztere wird durch die Bildung eines ditopischen Van-der-Waals-Komplexes eingeleitet, der durch die sequentielle P-O-Bindungsbildung und stereoselektive C-O-Cyclisierung entsteht. Zusammenfassend zeigt dieses Beispiel, wie das Zusammenspiel verschiedener nichtkovalerter Wechselwirkungen Regio- und Stereoselektivität in Cycloadditionsreaktionen unter Beteiligung von Ring- σ -Bindungen erzeugt.

Experimentelles

2b: Eine Lösung von **1b** (100 mg, 0.18 mmol) in 2 mL Toluol wurde mit einer Lösung von 3,4,5,6-Tetrachlor-*ortho*-benzochinon (46 mg, 0.18 mmol) in 1.5 mL Toluol bei Raumtemperatur versetzt. Die Reaktionsmischung wurde bei Raumtemperatur 10 h gerührt, anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt (ca. 10^{-2} mbar), was einen bläulichen, klebrigen Feststoff ergab. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (Al_2O_3 , -20°C , $h = 5$ cm, $\phi = 1$ cm, Petrolether (50 mL)) gereinigt. Das Produkt wurde aus der ersten Fraktion durch langsames Verdampfen einer gesättigten *n*-Pentan-Lösung bei 4°C kristallisiert und so **2b** als farbloser Feststoff erhalten. Ausbeute: 69% (96 mg).

2c: Eine Lösung von **1c** (140 mg, 0.22 mmol) in 2.5 mL Toluol wurde mit einer Lösung von 3,4,5,6-Tetrachlor-*ortho*-benzochinon (54 mg, 0.22 mmol) in 2 mL Toluol bei Raumtemperatur versetzt. Die Reaktionsmischung wurde bei Raumtemperatur 10 h gerührt, anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt (ca. 10^{-2} mbar), was einen violetten, klebrigen Feststoff ergab. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (Al_2O_3 , -20°C , $h = 5$ cm, $\phi = 1$ cm, Petrolether (60 mL)) gereinigt. Das Produkt aus der ersten Fraktion wurde durch langsames Verdampfen einer gesättigten Diethylether-Lösung bei 4°C kristallisiert und so **2c** als farbloser Feststoff erhalten. Ausbeute: 76% (151 mg).

2d: Eine Lösung **1d** (140 mg, 0.23 mmol) in 2.5 mL Toluol wurde mit einer Lösung von 3,4,5,6-Tetrachlor-*ortho*-benzochinon (56 mg, 0.23 mmol) in 2 mL Toluol bei Raumtemperatur versetzt. Die Reaktionsmischung wurde bei Raumtemperatur 6 h gerührt, anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt (ca. 10^{-2} mbar), was einen intensiv rot-braunen Feststoff ergab. Das Rohprodukt

wurde mittels Säulenchromatographie (Al_2O_3 , -20°C , $h = 5$ cm, $\phi = 1$ cm, Petrolether und Diethylether im Verhältnis 95:5 (60 mL)) gereinigt. Das Produkt aus der ersten Fraktion wurde durch langsames Verdampfen einer gesättigten Diethylether-Lösung bei 4°C kristallisiert und so **2d** als ein farbloser Feststoff in 60% Ausbeute (116 mg) erhalten.

Danksagung

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (STR 411/29-3 und SFB 813) und Cost Action CM1302 „SIPs“ finanziell unterstützt. A.E.F. dankt dem Servicio de Cálculo Científico (University of Murcia) für Unterstützung. G.S. dankt Prof. A. C. Filippou für Unterstützung.

Stichwörter: Cycloadditionen · Oxaphosphirankomplexe · Phosphane · Ringerweiterung · Trioxaphosphhepinkomplexe

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 12693–12697
Angew. Chem. **2016**, *128*, 12885–12889

- [1] G. Becker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, *423*, 242–254.
- [2] a) R. Appel, F. Knoll, I. Ruppert, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 731–744; *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 771–784; b) M. Regitz, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 191–213; c) F. Mathey, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 997–1025; d) R. Appel in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, Stuttgart, **1990**, S. 157.
- [3] a) L. Weber, M. Frebel, R. Boese, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 733–738; b) L. Weber, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 2425–2441; c) P. Le Floch, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 627–681; d) J. Dugal-Tessier, E. D. Conrad, G. R. Dake, D. P. Gates in *Phosphorus-(III) Ligands in Homogeneous Catalysis: Design and Synthesis*, Wiley, Chichester, **2012**, Kap. 10.
- [4] a) L. Weber, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 741–763; b) C.-W. Tsang, M. Yam, D. P. Gates, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1480–1481; c) J. I. Bates, J. Dugal-Tessier, D. P. Gates, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 1674–1683; d) B. W. Rawe, C. P. Chun, D. P. Gates, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 4928–4938.
- [5] a) J. I. Bates, J. Dugal-Tessier, D. P. Gates, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 3151–3159; b) P. W. Siu, S. C. Serin, I. Krummenacher, T. W. Hey, D. P. Gates, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 6967–6970; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 7105–7108.
- [6] M. A. Said, M. Pülm, R. Herbst-Irmerand, K. C. K. Swamy, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9841–9849; b) A. Skowronska, J. Kowara, R. Kaminski, G. Bujacz, M. W. Wieczorek, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 304–315; c) J. Lacour, A. Londez, C. Goujon-Ginglinger, V. Buss, G. Bernardinelli, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 4185–4188; d) S. Conejero, M. Song, D. Martin, Y. Canac, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Chem. Asian J.* **2006**, *1*, 155–160.
- [7] a) T. Gust, W.-W. du Mont, R. Schmutzler, C. G. Hrib, C. Wismach, P. G. Jones, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2009**, *184*, 1599–1611; b) M. Soleilhavoup, A. Baceiredo, F. Dahan, G. Bertrand, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 337–338; c) D. Bourissou, Y. Canac, M. I. Collado, A. Baceiredo, G. Bertrand, *Chem. Commun.* **1997**, 2399–2400; d) D. Bourissou, Y. Canac, H. Gornitzka, C. J. Marsden, A. Baceiredo, G. Bertrand, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1479–1488; e) E. P. O. Fuchs, H. Heydt, M. Regitz, W. W. Schoeller, T. Busch, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 5111–5114.
- [8] a) Zur stereochemisch abgeleiteten Evidenz eines η^2 -Übergangszustandes einer oxidativen Addition einer P-C-Einfachbindung eines Phosphirankomplexes an ein ML_2 -Fragment, siehe: D. Carmichael, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, F. Mathey, L.

- Ricard, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1389–1390; und D. Carmichael, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, F. Mathey, L. Ricard, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 1811–1822; b) über eine verwandte Insertion eines ML_2 -Fragments in eine P-C-Bindung eines viergliedrigen P,C-heterocyclischen Liganden, siehe: F. A. Ajulu, S. S. Al-Juaid, D. Carmichael, P. B. Hitchcock, M. F. Meidine, J. F. Nixon, F. Mathey, N. H. Tran Huy, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 406, C20–C24.
- [9] a) Š. Toma, J. Csizmadiová, M. Mečiarová, R. Šebesta, *Dalton Trans.* **2014**, 43, 16557–16579; b) S. L. Buchwald, D. S. Surry, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 6338–6361; *Angew. Chem.* **2008**, 120, 6438–6461; c) D. S. Glueck, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 7108–7117; d) K. H. Shaughnessy, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 1827–1835.
- [10] a) A. Özbolat, G. v. Frantzius, J. M. Perez, M. Nieger, R. Streubel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 9327–9330; *Angew. Chem.* **2007**, 119, 9488–9491; b) R. Streubel, M. Bode, J. M. Perez, G. Schnakenburg, J. Daniels, M. Nieger, P. G. Jones, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, 635, 1163–1171.
- [11] C. Albrecht, M. Bode, J. M. Pérez, G. Schnakenburg, R. Streubel, *Dalton Trans.* **2011**, 40, 2654–2665.
- [12] A. Entrena, J. M. Campos, M. A. Gallo, A. Espinosa, *ARKIVOC* **2005**, 88–108.
- [13] a) J. M. Pérez, H. Helten, B. Donnadieu, C. Reed, R. Streubel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 2615–2618; *Angew. Chem.* **2010**, 122, 2670–2674; b) J. M. Pérez, H. Helten, G. Schnakenburg, R. Streubel, *Chem. Asian J.* **2011**, 6, 1539–1545.
- [14] R. Streubel, C. Murcia-García, G. Schnakenburg, A. Espinosa Ferao, *Organometallics* **2015**, 34, 2676–2682.
- [15] Rechnungen wurden unter Verwendung des ORCA-Programmpakets durchgeführt. ORCA – An ab initio, DFT and semiempirical SCF-MO package. Geschrieben von F. Neese, Max Planck Institute for Bioinorganic Chemistry, D-45470 Mülheim/Ruhr, 2012. Version 3.0.2. Website: <http://www.cec.mpg.de/forum/portal.php>. F. Neese, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2012**, 2, 73–78.
- [16] a) K. Hirao, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, 190, 374–380; b) K. Hirao, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, 196, 397–403.
- [17] C. Murcia-García, A. Bauzá, G. Schnakenburg, A. Frontera, R. Streubel, *CrystEngComm* **2015**, 17, 6736–6743.
- [18] a) M. Klein, G. Schnakenburg, A. Espinosa Ferao, R. Streubel, *Dalton Trans.* **2016**, 45, 2085–2094; b) C. M. García, A. Espinosa Ferao, G. Schnakenburg, R. Streubel, *Dalton Trans.* **2016**, 45, 2378–2385.

Eingegangen am 28. Juni 2016
Online veröffentlicht am 15. September 2016