

Phosphorchemie

Stabilisierung von Pentaphospholen als η^5 -koordinierende Liganden

Christoph Riesinger, Gábor Balázs, Michael Bodensteiner und Manfred Scheer*

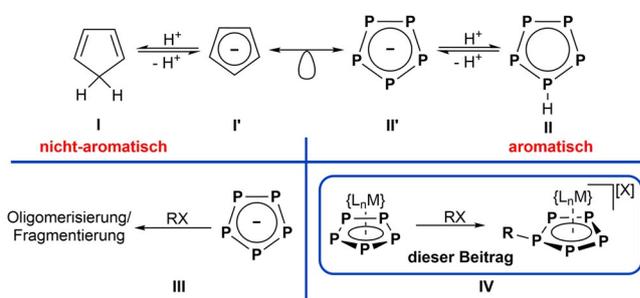
Professor Hansgeorg Schnöckel zum 80. Geburtstag gewidmet

Abstract: Die elektrophile Funktionalisierung von $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$ (**1**) ergibt die ersten Übergangmetallkomplexe von Pentaphospholen ($\text{cyclo-P}_5\text{R}$). Die Silylierung von **1** mit $[(\text{Et}_3\text{Si})_2(\mu\text{-H})][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ führt zur Bildung der ionischen Spezies $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5\text{SiEt}_3)][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (**2**), deren Folgereaktion mit H_2O die Stammverbindung $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5\text{H})][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (**3**) ergibt. Die Synthese eines kohlenstoffsubstituierten Derivates $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5\text{Me})][\text{X}]$ ($[\text{X}]^- = [\text{FB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ (**4a**), $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ (**4b**)) kann durch die Methylierung von **1** durch Verwendung von $[\text{Me}_3\text{O}][\text{BF}_4]$ und $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ oder einer Kombination aus MeOTf und $[\text{Li}(\text{OEt})_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ ausgeführt werden. Die strukturelle Charakterisierung dieser Verbindungen zeigt eine leicht gewinkelte Struktur für den $\text{cyclo-P}_5\text{R}$ -Liganden. Detaillierte NMR-spektroskopische Untersuchungen deuten auf ein hochdynamisches Verhalten hin und damit auf eine unterschiedliche Labilität für **2** und **3** in Lösung. DFT-Rechnungen geben Aufschluss über die elektronische Struktur und die Bindungssituation dieser neuartigen Klasse von Verbindungen.

Einleitung

Das Cyclopentadienid-Anion (Cp^- , C_5H_5^-) und seine Derivate gehören zu den meistverwendeten Liganden in der metallorganischen Chemie. Sie finden breite Anwendung beim Design von Katalysatoren, z.B. Derivaten der Metallocene der Gruppe 4 für die Olefinpolymerisation,^[1] sowie bei der Stabilisierung von hochreaktiven und damit ungewöhnlichen Spezies (z.B. die isoelektronische Serie von $\text{Cp}^{\text{R}}\text{Al}$ ($\text{Cp}^{\text{R}} = \text{Cp}^*$,^[2] $\text{Cp}^{\text{R}} = \text{Cp}'''$,^[3] $[\text{Cp}^*\text{Si}]^+$,^[4] und $[\text{Cp}^*\text{P}]^{2+}$,^[5] ($\text{Cp}''' = 1,2,4\text{-}^t\text{Bu}_3\text{C}_5\text{H}_2$, $\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$). Das leistungsstarke Isolobal-Konzept^[6] bringt das exotische Pentaphospholid-Anion ($[\text{cyclo-P}_5]^-$) mit Cp^- (Schema 1) in Zusammenhang. Scherer et al. konnten die ersten Übergangmetallkomplexe, die über einen solchen cyclo-P_5 -Liganden in verbrückender ($\mu_2, \eta^{5:5}$)^[7] oder Enddeck (η^5)^[8]-Koordinationsform verfügen, isolieren. 1987 gelang es der Baudler Gruppe, die ersten Al-

kalimetaltsalze des $[\text{cyclo-P}_5]^-$ (**II**) in Lösung darzustellen.^[9] Später konnte die Synthese solcher Lösungen optimiert werden,^[10] und erste Untersuchungen der Reaktivität stellten deren Potential bei der Synthese von Polyphosphorverbindungen unter Beweis.^[11] In den nachfolgenden Jahrzehnten konnten Komplexe verschiedener Übergangmetalle mit cyclo-P_5 -Liganden in verbrückenden^[12] oder Enddeck^[13]-Koordinationsformen erhalten werden, und es war darüber hinaus möglich, ein All-Phosphor-Sandwich-Dianion $[(\eta^5\text{-P}_5)_2\text{Ti}]^{2-}$ darzustellen.^[14] Während die Synthesestrategie für diese Verbindungen normalerweise die Reaktion eines Übergangsmetall-Ausgangsstoffes mit einer reaktiven Phosphorquelle (z. B. P_4 oder K_3P_7) erfordert, stellt die Salzmetathese mit $[\text{Kat}][\text{Cp}]$ ($[\text{Kat}]^+ = [\text{Li}]^+$, $[\text{Na}]^+$, $[\text{K}]^+$), welches mittels Deprotonierung von Cyclopentadien (CpH , C_5H_6 , Schema 1, **I**) erhalten wird, einen gängigen Weg dar, den Cp^- -Liganden (**I'**) einzuführen. Da CpH bei Umgebungstemperatur metastabil ist und eine [2+4] Diels–Alder-Cyclisierung (Dimerisierung) durchläuft, erhebt sich die Frage nach der Existenz der isolobalen Stammverbindung des Pentaphosphols ($\text{cyclo-P}_5\text{H}$), seinen Derivaten ($\text{cyclo-P}_5\text{R}$) und deren Stabilität (Schema 1, **II**). Mit Blick auf die hohe Reaktivität von CpH kann für $\text{cyclo-P}_5\text{R}$ eine geringere Stabilität angenommen werden. Demzufolge ergaben Versuche von Baudler et al., Pentaphosphole durch die Reaktion von Lösungen von $[\text{Kat}][\text{P}_5]$ mit Alkylhalogeniden zu erhalten, lediglich weiter aggregierte Polyphosphine (Schema 1, **III**).^[15] Darüber hinaus sind Berichte über funktionalisierte P_5 -Liganden, die an Übergangmetallfragmente koordiniert sind, vergleichsweise selten,^[16] und Berichte über neutrale Pentaphosphol-Ligandkomplexe **II** gibt es überhaupt nicht.^[17] Die gegenwärtige Literatur zu Pentaphospholen beschränkt sich auf rechnerische Untersuchungen, die sich mit der erwarteten planaren



Scheme 1. Formale Protonierungs-/Deprotonierungsreaktionen (**I** und **II**) der isolobalen Cp^- - und cyclo-P_5^- -Einheiten, Reaktivitätsuntersuchungen von cyclo-P_5^- mit Organohalogeniden (**III**) und unser Zugang zur Stabilisierung von Pentaphospholen in der Koordinationssphäre von Übergangsmetallen (**IV**).

[*] C. Riesinger, Dr. G. Balázs, Dr. M. Bodensteiner, Prof. Dr. M. Scheer Institut für Anorganische Chemie, Universität Regensburg 93040 Regensburg (Deutschland) E-Mail: manfred.scheer@chemie.uni-regensburg.de

Hintergrundinformationen und die Identifikationsnummer (ORCID) eines Autors sind unter: <https://doi.org/10.1002/ange.202011571> zu finden.

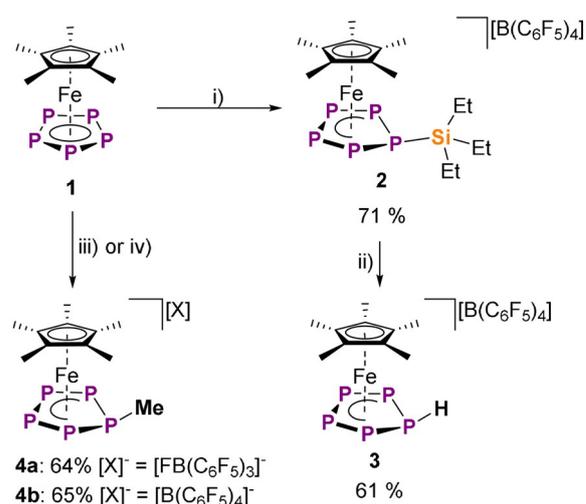
© 2020 Die Autoren. Veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivs License, die eine Nutzung und Verbreitung in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert und nicht für kommerzielle Zwecke genutzt wird und keine Änderungen und Anpassungen vorgenommen werden.

Struktur der aromatischen Stammverbindung *cyclo*-P₅H befassen, welche im Widerspruch zur Nichtaromatizität von CpH (**1**) steht.^[18] Daher scheint die Bildung und Stabilisierung einer solchen Einheit ein erstrebenswertes Ziel und wir berichten hier über einen ersten Zugang zu Komplexen, die einen aromatischen *cyclo*-P₅H-Liganden bzw. verwandte *cyclo*-P₅R-Liganden besitzen.

Eine der Schlüsselinteressen unserer Gruppe ist die Synthese neuartiger Polyphosphor-(P_n)-Ligandkomplexe sowie die Untersuchung ihrer Reaktivität. Wir konnten zeigen, dass Pentamethyl-Pentaphosphaferrocen ([Cp*Fe(η⁵-P₅)], **1**)^[18] bereitwillig mit verschiedenen Lewis-Säuren unter Bildung von Koordinationsverbindungen reagiert.^[19] Es stellte sich heraus, dass **1** unter Bildung von P-P-Bindungen oxidiert und reduziert wird und ein dimeres Dikation bzw. Dianion ergibt. Wird **1** doppelt reduziert, erhält man sogar ein einkerniges Dianion mit einem extrem gefalteten *cyclo*-P₅-Liganden.^[20] **1** reagiert ebenfalls mit geladenen Hauptgruppenelement-Nukleophilen und bildet Produkte, die über einen η⁴-koordinierten *cyclo*-P₅R-Liganden mit einer Envelope-Struktur verfügen, die die koordinierte anionische Form der isolobalen CpH-Einheit **1** repräsentieren.^[16a] Die Reaktivität von **1** gegenüber kationischen Hauptgruppenelement-Elektrophilen (Schema 1, **IV**) ist bis dato unerforscht. Angeregt durch unlängst veröffentlichte Berichte über die Protonierung des P₄-Butterfly-Komplexes [(Cp''Fe(CO)₂)₂(μ,η²⁻²-P₄)]^[21] und sogar von P₄ (weißer Phosphor)^[22] ergab sich die Frage nach der möglichen Protonierung von **1**. Interessanterweise findet die Protonierung des Ferrocens^[23] oder der P₄-Komplexe [P^{Ph}PP₂^{Cy}Fe(η⁴-P₄)] (P^{Ph}PP₂^{Cy} = PhP(C₂H₄PCy₂)₂)^[24] und [Na₂(THF)₅(Cp^{Ar}Fe)₂(μ,η⁴⁻⁴-P₄)] (Cp^{Ar} = C₅(C₆H₄-4-Et)₅)^[25] am Eisen und nicht am Polyphosphor-Liganden statt. Fände die Protonierung von **1** dagegen am *cyclo*-P₅-Liganden statt, dann würde dies den ersten Übergangsmetallkomplex der Stammverbindung *cyclo*-P₅H (**II**) ergeben. Die vergleichsweise niedrige Protonenaffinität von **1** macht gängige Säuren wie HBF₄ (in Et₂O) oder sogar [H(OEt₂)₂][TEF] ([TEF]⁻ = [Al{OC(CF₃)₃}]₄)⁻)^[26] für diesen Zweck von vornherein unbrauchbar (Details in den Hintergrundinformationen). Daher fassten wir einen zweistufigen Prozess ins Auge, bei dem **1** mittels Reaktion mit einem Elektrophil ein metastabiles Intermediat ergibt, das anschließend mit einer geeigneten Protonenquelle abgelöst wird. Mit Blick darauf erschienen uns Silylium-Kationen, die bisweilen als maskierte Protonen bezeichnet werden,^[27] als vielversprechende Elektrophile, um die gewünschte Reaktivität zu erzeugen.

Ergebnisse und Diskussion

Wenn **1** mit der Silylium-Ion-Vorstufe [(Et₃Si)₂(μ-H)][B(C₆F₅)₄]^[28] in *o*-DFB (1,2-Difluorobenzol) reagiert, weist ein Farbwechsel nach bräunlich-grün auf eine schnelle Reaktion hin, und [Cp*Fe(η⁵-P₅SiEt₃)] [B(C₆F₅)₄] (**2**) wird in einer Ausbeute von 71 % erhalten (Schema 2). **2** ist in Lösungen von *o*-DFB bei Raumtemperatur stabil, zerfällt jedoch langsam in CH₂Cl₂ und ist unlöslich in Toluol oder aliphatischen Kohlenwasserstoffen. Darüber hinaus führen schon winzigste Spuren von Feuchtigkeit zum sofortigen Zerfall von **2**. Wenn



Schema 2. Reaktion von **1** mit kationischen Hauptgruppenelement-Elektrophilen, um silylierte (**2**), protonierte (**3**) und methylierte (**4**) Pentaphosphor-Komplexe zu erhalten: i) 1 Äqu. [(Et₃Si)₂(μ-H)][B(C₆F₅)₄], *o*-DFB, r.t., 1 h; ii) 0.5 Äqu. H₂O, *o*-DFB, r.t., 1 h; iii) 1.1 Äqu. [Me₃O][BF₄] in *o*-DFB, 2.1 Äqu. B(C₆F₅)₃, *o*-DFB, r. t., 3 h; iv) 1.1 Äqu. MeOTf in *o*-DFB, r.t., 1 h, 2.1 Äqu. [Li(OEt₂)₂][B(C₆F₅)₄], *o*-DFB, r.t., 18 h.

2 mit 0.5 Äqu. H₂O in *o*-DFB versetzt wird, lässt sich ein rascher Farbwechsel nach leuchtendrot beobachten und nach entsprechender Aufarbeitung kann der protonierte Komplex [Cp*Fe(η⁵-P₅H)][B(C₆F₅)₄] (**3**) in einer Ausbeute von 61 % isoliert werden. **3** stellt den ersten Übergangsmetallkomplex der Stammverbindung des Pentaphosphols P₅H dar. In *o*-DFB and CH₂Cl₂ ist er bei Raumtemperatur gut löslich und stabil und kann als Feststoff unter einer inerten Atmosphäre mehrere Wochen lang gelagert werden. Ähnlich wie **2** ist **3** außerordentlich luft- und feuchtigkeitsempfindlich und muss sehr sorgfältig gehandhabt werden. Daher suchten wir nach Wegen, um während der Synthese von **3** jeglichen H₂O-Eintrag zu vermeiden, da schon geringe Abweichungen in der Stöchiometrie zum Zerfall des Produkts führen. Wenn jedoch **2** mit MeOH als Protonenquelle reagiert, deutet das ³¹P-NMR-Spektrum der entsprechenden Reaktionslösung darauf hin, dass neben **3** eine zweite Spezies ([Cp*Fe(η⁵-P₅Me)][B(C₆F₅)₄], **4b**) mit einem substituierten P₅-Liganden gebildet wird. Wir gehen davon aus, dass dies durch eine C-O-Bindungsspaltung des MeOH verursacht wird, die durch das Silylium-Kation induziert wird (vide infra, Abbildung 2d). Das entsprechende Produktgemisch konnte jedoch nicht getrennt werden. Daher suchten wir nach einem alternativen Zugang zum methylierten Derivat **4**, den wir in der stöchiometrischen Reaktion von **1** mit einem Trimethyloxonium-Salz fanden. Wenn **1** mit [Me₃O][BF₄] und B(C₆F₅)₃ in *o*-DFB bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht wird, lässt sich ein langsamer Farbwechsel der Lösung von klarem Grün nach bräunlich-rot beobachten. Nach Aufarbeitung und Kristallisation lässt sich [Cp*Fe(η⁵-P₅Me)][B(C₆F₅)₄][HFB(C₆F₅)₃]_{0.5} (**4a**·[HFB(C₆F₅)₃]_{0.5}), ein kohlenstoffsubstituierter Pentaphosphor-Übergangsmetallkomplex, als dunkelrote Kristalle in einer Ausbeute von 64 % isolieren (Schema 2). Außerdem stießen wir auf einen einfacheren Zugang zum

methylierten Derivat **4** und vermieden dabei die stöchiometrische Bildung von $\text{HFB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, indem wir zuerst **1** mit MeOTf reagieren ließen und danach ein Äqu. von $[\text{Li}(\text{OEt}_2)_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ hinzugaben. Nach der Aufarbeitung konnte das Produkt **4b** als dunkelrote Kristalle in einer Ausbeute von 65% isoliert werden (Schema 2).

Die Verbindungen **2**, **3** und **4** kristallisieren aus Gemischen aus *o*-DFB oder CH_2Cl_2 und *n*-Hexan bei -30°C (**2** und **3**) oder bei Raumtemperatur (**4**) als dunkelgrüne Platten (**2**) bzw. rote Blöcke (**3**, **4**), was ihre kristallographische Charakterisierung durch Röntgenstrukturanalyse ermöglichte. Das zentrale Strukturmotiv der Kationen ist ein leicht abgewinkelter *cyclo*- P_5R ($\text{R} = \text{SiEt}_3$ (**2**), H (**3**), Me (**4**)) Ligand, der an der $\{\text{Cp}^*\text{Fe}\}^+$ -Einheit η^5 -artig koordiniert (Abbildung 1). Im Gegensatz zu den bisher berichteten anionischen Verbindungen $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^4\text{-P}_5\text{R})]^{[16a]}$ sind die Substituenten am P1-Atom in **2**, **3** und **4** in Richtung der $\{\text{Cp}^*\text{Fe}\}^+$ -Einheit in exo-Form ausgerichtet. Die P-P-Bindungslängen in **2** (2.099(1)–2.122(1) Å) sind ähnlich, und diejenigen in **3** (2.115(1)–2.130(1) Å) und **4** (2.108(4)–2.133(4) Å) sind nur unwesentlich länger und befinden sich zwischen den erwarteten Werten für P-P-Einfach- (2.22 Å) und -Doppelbindungen (2.04 Å).^[29] Die Abweichung des P1-Atoms von der von den anderen P-Atomen aufgespannten Ebene ist in **2** ($7.44(6)^\circ$) weniger ausgeprägt als in **3** ($25.38(5)^\circ$) und **4** ($18.1(2)^\circ$), was der sterisch anspruchsvollen SiEt_3 -Gruppe in **2** zuzuschreiben ist. Die P1-Fe-Abstände sind nur geringfügig länger (**2**: 2.3010(7) Å, **3**: 2.3729(5) Å, **4**: 2.306(3) Å) als die Summe der Kovalenzradien (2.27 Å), was der bindenden Wechselwirkung zwischen dem Fe-Zentrum und dem hinteren Lappen eines besetzten p-Orbitals von P1 zuzuschreiben ist (vide infra). Die P1-Si-Bindung in **2** (2.308(1) Å) ist etwas länger als die erwartete P-Si-Einfachbindung (2.27 Å),^[29] was durch den sterischen Anspruch der SiEt_3 -Gruppe verursacht sein dürfte und auf eine vergleichsweise schwache Bindung zwischen diesen Atomen hinweist. Im Gegensatz dazu liegt die P1-C-Bindungslänge in **4** (1.848(9) Å) im Bereich der erwarteten Werte für eine P-C-Einfachbindung (1.86 Å). Die Position von H1 in **3** ist als Restelextronendichte klar sichtbar, aber die Standardverfeinerung der Wasserstoffpositionen aus den Röntgenbeugungsdaten ist dafür bekannt, dass sie ihren Abstand zu benachbarten Atomen tendenziell zu niedrig ausweist. Daher überrascht es nicht, dass die bestimmte P1-

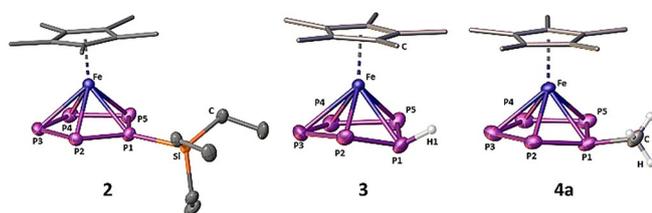


Abbildung 1. Strukturen im Festkörper der Kationen in **2**, **3** und **4**; H-Atome am Cp^* -Liganden und den Et-Gruppen in **2**, die Anionen $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ (**2** und **3**) und $[\text{FB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ (**4a**) und ko-kristallisiertes $[\text{H}][\text{FB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ (**4a**) sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Da der *cyclo*- P_5Me -Ligand in **4b** fehlgeordnet ist, werden nur die Strukturparameter von **4a** diskutiert; ADPs sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

H1-Bindungslänge für **3** nur 1.29(3) Å beträgt, was bedeutend kürzer ist als die Summe der Kovalenzradien (1.43 Å).^[29] Folgerichtig zeigen Neutronenbeugungsdaten, die aus P-H-Bindungen enthaltenden Verbindungen resultieren, P-H-Abstände, die viel näher am erwarteten Wert von 1.43 Å liegen,^[30] selbst dann, wenn es am P-Atom eine positive Ladungslagerung gibt, wie in $[\text{PH}_4][\text{I}]$.^[31]

NMR-spektroskopische Untersuchungen von **2** in *o*-DFB zeigen dessen dynamisches Verhalten in Lösung bei Raumtemperatur (siehe Hintergrundinformationen). Das entsprechende ^{31}P -NMR-Spektrum weist drei breite, bei 87.6, 102.7 und 149.8 ppm zentrierte Signale auf. Nach dem Abkühlen werden die Signale schärfer und bei -30°C lässt sich ein klares $\text{AA}'\text{MXX}'$ -Spinsystem beobachten, das die strukturelle Integrität von **2** in Lösung nachweist. Außerdem zeigt das Signal für P^{M} die erwarteten ^{29}Si -Satelliten und das $^{29}\text{Si}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum weist ein Dublett ($^1J_{\text{Si-P}} = 61$ Hz) bei 42 ppm auf, welches im Vergleich zum Ausgangsmaterial ($\delta = 57$ ppm) leicht hochfeldverschoben ist.^[28] Ähnlich wie **2** zeigt **3** bei Raumtemperatur ein dynamisches Verhalten in Lösung (CD_2Cl_2), worauf drei breite, bei -60.9 , 112.6 und 179.6 ppm im ^{31}P NMR-Spektrum zentrierte Resonanzen hindeuten. Folgerichtig weist das entsprechende ^1H NMR-Spektrum für den Cp^* -Liganden bei 1.56 ppm eine breite Resonanz auf und dazu noch ein sehr breites Signal für das Proton des Phospholiganden ($\delta = 4.6$ ppm). Beim Abkühlen der Probe werden die Signale im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum schärfer und bei -80°C kann ein $\text{AA}'\text{MM}'\text{X}$ -Spinsystem in guter Auflösung beobachtet werden (Abbildung 2c). Während diese Signale im Vergleich zum Raumtemperatur-Spektrum nur leicht verschoben sind, weist das P^{X} -Signal im ^{31}P -NMR-Spektrum eine zusätzliche Kopplung auf ($^1J_{\text{P-H}} = 316$ Hz, Abbil-

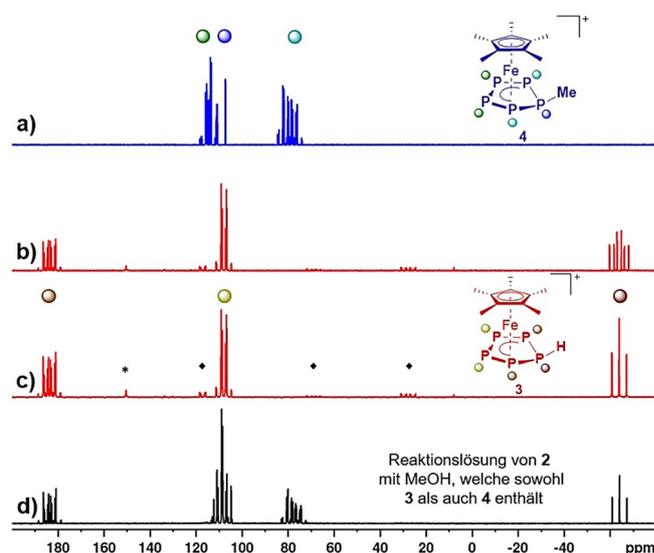


Abbildung 2. a) $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von isoliertem **4** in CD_2Cl_2 bei R.T., b) ^{31}P - und c) $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von isoliertem **3** in CD_2Cl_2 bei -80°C und d) $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Produktgemischs aus der Reaktion von **2** mit MeOH in CD_2Cl_2 bei -80°C ; Zuordnung der P-Atome zu den Molekülstrukturen von **3** und **4** mittels Farbcode der Signale; * markiert das Signal für Rückstände von **1** und x eine Gruppe von Signalen mit Zuordnung zu Spuren von Verunreinigungen eines nicht identifizierten Nebenproduktes.

dung 2b). Die gleiche Kopplungskonstante lässt sich für das P_5H -Signal ($\delta = 4.6$ ppm) im 1H -NMR-Spektrum bei $-80^\circ C$ feststellen. Weder das ^{11}B - noch das ^{19}F -NMR-Spektrum von **3** zeigen eine Wechselwirkung des $[B(C_6F_5)_4]^-$ -Gegenanions mit dem Proton. Spuren von **1** lassen sich im ^{31}P -NMR-Spektrum von **3** (selbst nach mehreren Rekrystallisationsschritten) detektieren. Daher schreiben wir das beobachtete dynamische Verhalten einem „Bindungsbruch-/Bindungsbildungs“-Prozess zwischen **3** selbst und **1** zu (siehe Hintergrundinformationen für weitere Einzelheiten). Im Gegensatz zu **2** und **3** weist **4** im ^{31}P -NMR-Spektrum in guter Auflösung ein AA'BXX'-Spinsystem mit bei 78.7, 111.8 und 114.2 ppm zentrierten Signalen auf (CD_2Cl_2 , Abbildung 2a). Daher kann bei **4** ein dynamisches Verhalten (auf der NMR-Zeitskala) in Lösung bei Raumtemperatur ausgeschlossen werden. Übereinstimmend damit zeigt das 1H -NMR-Spektrum (CD_2Cl_2 , r. t.) von **4** ein Singulett für den Cp*-Liganden ($\delta = 1.7$ ppm) und ein Dublett von Triplets für die Methylgruppe des P_5Me -Liganden ($\delta = 2.68$ ppm, $^2J_{H-P} = 11.2$ Hz, $^3J_{H-P} = 3.8$ Hz). Im Einklang mit dem dynamischen Verhalten in Lösung fragmentiert **3** unter ESI-MS-Bedingungen partiell und neben dem Molekülion 3^+ ($m/z = 347$) können verschiedene andere Spezies detektiert werden. Dieses Verhalten ist bei **2**, bei dem es keinen Molekülionenpeak gibt und von dem sich im ESI-Massenspektrum lediglich Fragmente nachweisen lassen, noch ausgeprägter. Im Gegensatz dazu wird der Molekülionenpeak von **4** bei $m/z = 361$ (4^+) detektiert und unter ESI-MS-Bedingungen lassen sich nur wenige Hinweise auf eine Fragmentierung erkennen.

Um weitere Einblicke in die Reaktionsenergetik und die elektronische Struktur der erhaltenen Produkte **2–4** zu gewinnen, wurden DFT-Rechnungen auf dem Niveau B3LYP^[32]/def2-TZVP^[33] der Theorie durchgeführt (siehe Hintergrundinformationen für weitere Details). Die Silylierungsreaktion (**1**), Abbildung 3) von **1** ist mit einer Reaktionsenthalpie von $\Delta H = -31.41$ kJ mol⁻¹ nur leicht exotherm, was mit dem experimentell beobachteten dynamischen Verhalten und der Instabilität von **2** in Einklang steht. Die nachfolgende Hydrolyse (**2**) von **2** ist jedoch hoch exotherm ($\Delta H = -89.49$ kJ mol⁻¹), was auch für die Methylierung (**3**)

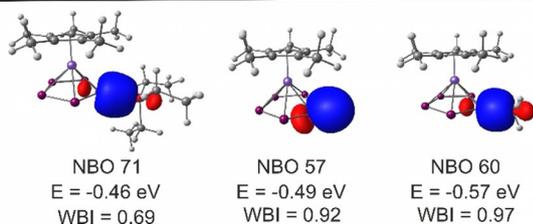
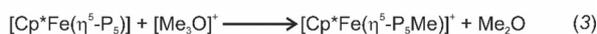
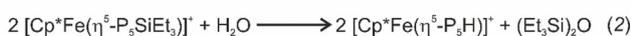
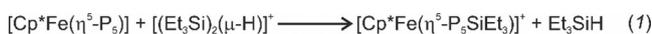


Abbildung 3. Reaktionsgleichungen für die Bildung von **2**, **3** und **4** (oben); NBO-Orbitale stellen die Bindung zwischen der P_5 -Einheit und dem jeweiligen Substituenten in **2**, **3** bzw. **4** dar, (Isoflächen mit einer Äquidistanz von 0.04 gezeichnet), die Energien dieser Orbitale und die dazugehörigen WBIs (unten).

von **1** ($\Delta H = -122.96$ kJ mol⁻¹) der Fall ist. Letzteres ist in Übereinstimmung mit der errechneten Methylkationenaffinität^[34] von **1** (siehe Schema S1). Eine NBO-Analyse^[35] zeigt eine σ -Bindungs-Wechselwirkung zwischen dem P1-Atom und dem jeweiligen Substituenten in **2**, **3** und **4** (Abbildung 3). Während die Wiberg-Bindungsindizes (WBI) für die P-H-Bindung in **3** (WBI = 0.92) und die P-C-Bindung in **4** (WBI = 0.97) in Einklang mit der Formulierung als Einfachbindungen stehen, ist der WBI für die P-Si-Bindung in **2** (WBI = 0.69) deutlich geringer. Außerdem weist die Ladungsverteilung zwischen der $\{Cp^*Fe(\eta^5-P_5)\}$ -Einheit und den jeweiligen Substituenten für **2** auf eine stärker polare Bindung als in **3** und **4** hin. Dies entspricht dem dynamischen Verhalten von **2** in Lösungen sowie dem verlängerten P-Si-Abstand, der im Festkörper beobachtet wurde, was den schwachen Charakter dieser Bindung und die hohe Instabilität von **2** unterstreicht. Da **3** die erste isolierte Koordinationsverbindung der Stammverbindung des Pentaphosphols *cyclo*- P_5H darstellt und weil die molekulare Struktur von freiem *cyclo*- P_5H Gegenstand zahlreicher rechnerischer Untersuchungen war,^[18] waren wir speziell an den Orbitalwechselwirkungen innerhalb des Kations $[Cp^*Fe(\eta^5-P_5H)]^+$ (Abbildung 4, siehe Hintergrundinformationen für weitere Einzelheiten) interessiert. Während die globale Minimumstruktur des freien P_5H planar ist, führt die Koordination am $\{Cp^*Fe\}^+$ -Fragment in **3** zu einer abgewinkelten Geometrie für den P_5H -Liganden. Wir stellten jedoch fest, dass die Unterschiede hinsichtlich der Orbitalenergie und der Symmetrie der Grenzorbitalorbitale (MOs) beider Geometrien klein sind. Namentlich tauschen das HOMO und das HOMO-1 ihre Positionen beim Übergang von der planaren P_5H - zur abgewinkelten Geometrie und das LUMO erfährt einen Energieerniedrigung von 0.61 eV (Abbildung 4). Darüber hinaus wird der aromatische Charakter der P_5H -Einheit in der abgewinkelten Geometrie weitgehend bewahrt, wie bereits der Vergleich der NICS(1/-1)_{zz}^[36] Werte von -31.71/-30.92 bzw. -37.19 für die abgewinkelte bzw. die planare Geometrie von P_5H hatte vermuten lassen, die auf dem PBE0^[37]/aug-pcSseg-2^[38] Niveau der Theorie erhalten wurden. Während das HOMO (88) und das HOMO-1 (87) in **3** als nicht-bindend betrachtet werden können, wurde eine bindende Wechselwirkung für die MOs 84 (π -Bindung), 85 (δ -Bindung) und 86 (δ -Bindung) detektiert. Die stärksten Bindungswechselwirkungen zeigen sich jedoch in den HOMO-7 (81) und HOMO-8 (80), die große Anteile der HOMO (38b) und HOMO-1 (37b) des P_5H -Liganden aufweisen. Das LUMO (89) von **3** ist hauptsächlich am P_5H -Liganden lokalisiert, was Hand in Hand geht mit dem beträchtlichen Anteil des LUMO (39b) des P_5H -Liganden selbst. Da 37b selbst einen hohen Anteil eines der an P1 lokalisierten p-Orbitale aufweist und an den bindenden MOs 86 und 81 in **3** beteiligt ist, kann die Haptizität des P_5H -Liganden in **3** als η^5 betrachtet werden. Ein verwandtes Bindungsmotiv wurde bereits für das Oxidationsprodukt^[20] von **1** festgestellt, es befindet sich im Einklang mit den kurzen P1-Fe-Abständen in der Festkörperstruktur von **2–4** (vide supra). Aufgrund der Bindungssituation in **3** und der Aromatizität des abgewinkelten *cyclo*- P_5H -Liganden scheint die Beschreibung von **3** als Koordinationsverbindung aus einem neutralen *cyclo*- P_5H und dem $\{Cp^*Fe\}^+$ -Fragment gerechtfertigt zu sein, trotz des ho-

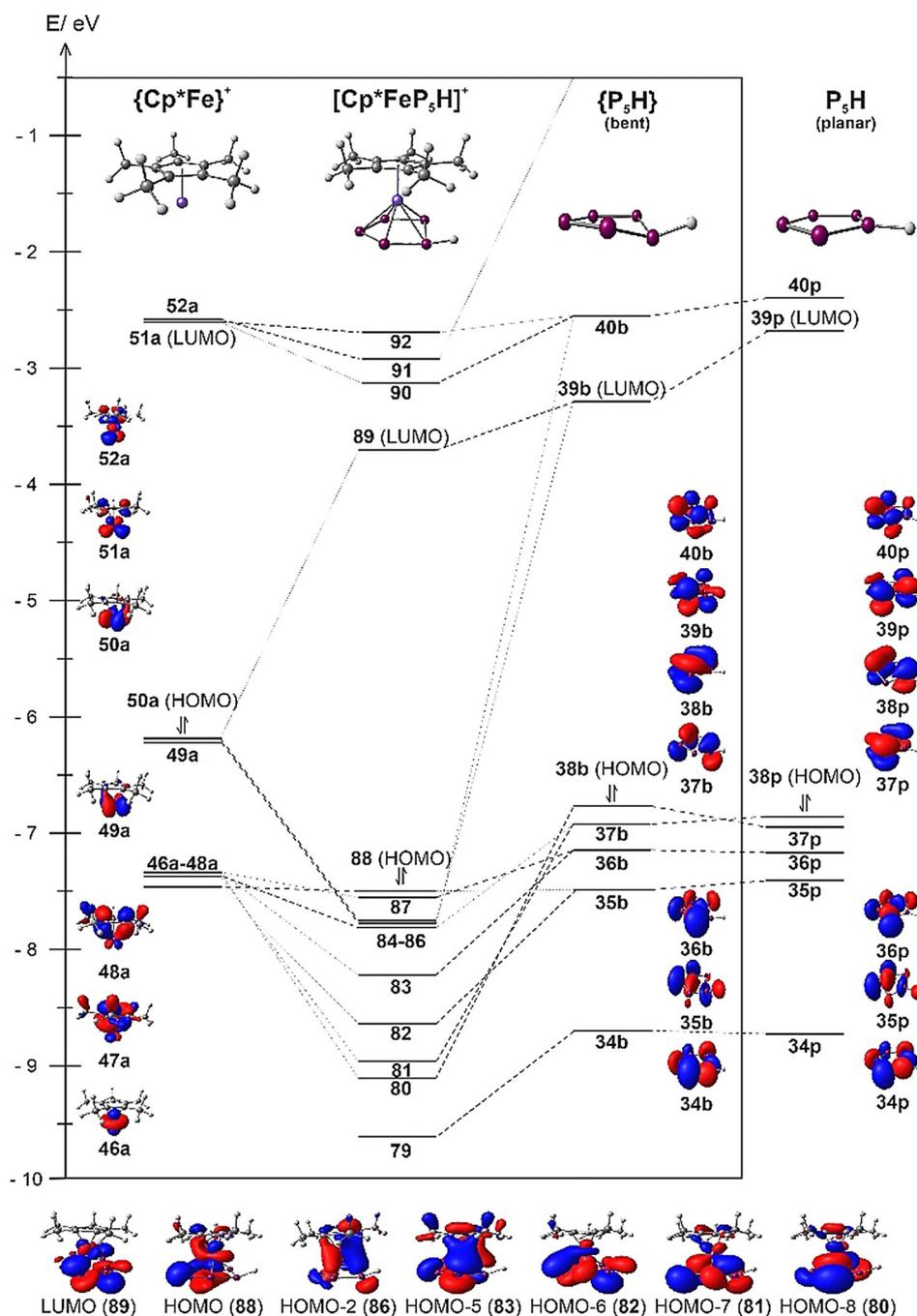


Abbildung 4. Abschnitt aus dem Orbitalwechselwirkungsdiagramm für 3^+ , aufgeteilt in die kationischen $\{\text{Cp}^*\text{Fe}\}^+$ und die neutralen $\text{cyclo-P}_5\text{H}$ -Fragmente; sowie ausgewählte Grenzorbitale beider Fragmente (Isoflächen mit einer Äquidistanz von 0.04 gezeichnet) und 3^+ . Außerdem werden die Grenzorbitale der abgewinkelten Geometrie des P_5H -Liganden, wie in 3^+ beobachtet, mit denen der planaren Geometrie (globale Minimumstruktur von freiem $\text{cyclo-P}_5\text{H}$) verglichen.

hen Grades an Kovalenz zwischen dem $\text{cyclo-P}_5\text{H}$ und dem $\{\text{Cp}^*\text{Fe}\}^+$ -Fragment.

Zusammenfassung und Ausblick

Es ist uns gelungen, die ersten Übergangsmetallkomplexe, die über Pentaphosphol($\text{cyclo-P}_5\text{R}$)-Liganden verfügen, zu isolieren und vollumfänglich zu charakterisieren. Silylierung

und Methylierung von $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$ (**1**) gaben die zugehörigen Produkte $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5\text{R})][\text{X}]$ ($\text{R} = \text{SiEt}_3$, $[\text{X}]^- = [\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ (**2**); $\text{R} = \text{Me}$, $[\text{X}]^- = [\text{FB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ (**4a**), $[\text{X}]^- = [\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ (**4b**)). Die selektive Hydrolyse von **2** führt zur P-Si-Bindungsspaltung und gibt die protonierte Verbindung $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5\text{H})][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (**3**), welche über den Stammliganden $\text{cyclo-P}_5\text{H}$ verfügt. Die kristallographische Charakterisierung dieser Verbindungen offenbarte, dass die P_5R -Einheit, im Gegensatz zu vorangegangenen rechnerischen Vor-

hersagen,^[18] eine leicht gewinkelte Struktur aufweist, die wir der Koordination am $\{\text{Cp}^*\text{Fe}\}^+$ -Fragment zuschreiben. Eine ausführliche computergestützte Analyse der Stammverbindung **3** zeigt den Erhalt des aromatischen Charakters des *cyclo*-P₅H-Liganden bei der Koordination und der leichten Abwinklung und beleuchtet die kovalente Bindungssituation im Kation $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5\text{H})]^+$. Darüber hinaus kann die kationische Ladung der erhaltenen Verbindungen die Funktionalisierung des *cyclo*-P₅R-Liganden ermöglichen, was zu weiteren Fortschritten in der Polyphosphorchemie führen wird.

Danksagung

Diese Arbeit wurde von der Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG; Sche 384/36-1) unterstützt. Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

Stichwörter: Eisen · elektrophile Funktionalisierung · Pentaphosphol · Polyphosphor-Liganden · Protonierung

- [1] a) W. Kaminsky, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 1413–1418; b) G. G. Hlatky, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *181*, 243–296; c) W. Kaminsky, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1999**, *121*, 3–12; d) W. Kaminsky, A. Funck, H. Hähnsen, *Dalton Trans.* **2009**, 8803–8810.
- [2] a) C. Dohmeier, C. Robl, M. Tacke, H. Schnöckel, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 564–565; *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 594–595; b) S. Schulz, H. W. Roesky, H. J. Koch, G. M. Sheldrick, D. Stalke, A. Kuhn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1729–1731; *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1828–1830.
- [3] A. Hofmann, T. Tröster, T. Kupfer, H. Braunschweig, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 3421–3428.
- [4] P. Jutzi, A. Mix, B. Rummel, W. W. Schoeller, B. Neumann, H.-G. Stammer, *Science* **2004**, *305*, 849–851.
- [5] J. Zhou, L. L. Liu, L. L. Cao, D. W. Stephan, *Chem* **2018**, *4*, 2699–2708.
- [6] R. Hoffmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 711–724; *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 725–739.
- [7] O. J. Scherer, J. Schwalb, G. Wolmershäuser, W. Kaim, R. Gross, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 363–364; *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 349–350.
- [8] O. J. Scherer, T. Brück, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 59; *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 59.
- [9] M. Baudler, D. Düster, D. Ouzounis, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, *544*, 87–94.
- [10] V. A. Milyukov, A. V. Kataev, O. G. Sinyashin, E. Hey-Hawkins, *Russ. Chem. Bull.* **2006**, *55*, 1297–1299.
- [11] a) V. A. Milyukov, O. G. Sinyashin, O. J. Scherer, E. Hey-Hawkins, *Mendeleev Commun.* **2002**, *12*, 1–2; b) V. A. Milyukov, A. Kataev, O. Sinyashin, P. Lönnecke, E. Hey-Hawkins, *Organometallics* **2005**, *24*, 2233–2236.
- [12] a) A. R. Kudinov, D. A. Loginov, Z. A. Starikova, P. V. Petrovskii, M. Corsini, P. Zanello, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 3018–3027; b) S. Heinl, G. Balázs, M. Bodensteiner, M. Scheer, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 1962–1966; c) D. A. Loginov, Y. V. Nelyubina, A. R. Kudinov, *J. Organomet. Chem.* **2018**, *870*, 130–135.
- [13] a) O. J. Scherer, T. Brück, G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 935–938; b) M. Baudler, T. Eitzbach, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 580–582; *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 590–592; c) B. Rink, O. J. Scherer, G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 71–73; d) C. M. Knapp, B. H. Westcott, M. A. C. Raybould, J. E. McGrady, J. M. Goicoechea, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 9097–9100; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 9231–9234.
- [14] E. Urnius, W. W. Brennessel, C. J. Cramer, J. E. Ellis, P. v. R. Schleyer, *Science* **2002**, *295*, 832–834.
- [15] M. Baudler, S. Akpapoglou, D. Ouzounis, F. Wasgestian, B. Meinigke, H. Budzikiewicz, H. Münster, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 280–281; *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 288–289.
- [16] a) E. Mädl, M. V. Butovskii, G. Balázs, E. V. Peresyphina, A. V. Virovets, M. Seidl, M. Scheer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 7643–7646; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 7774–7777; b) A. K. Adhikari, C. G. P. Ziegler, K. Schwedtmann, C. Taube, A. J. Weigand, R. Wolf, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 18584–18590; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 18757–18763; c) M. Piesch, M. Seidl, M. Stubenhofer, M. Scheer, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 6311–6316; d) C. G. P. Ziegler, T. M. Maier, S. Pelties, C. Taube, F. Hennersdorf, A. W. Ehlers, J. J. Weigand, R. Wolf, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 1302–1308.
- [17] Man beachte eine Verbindung, formuliert als $[\text{Me}_3\text{Si}(\eta^5\text{-P}_5)\text{W}(\text{CO})_3]$ in ref. [13c], die nur NMR-spektroskopisch charakterisiert wurde. Die Tatsache, dass sie im ³¹P-NMR-Spektrum lediglich ein Singulett bei –23 ppm aufweist, lässt eine Silylierung am *cyclo*-P₅-Liganden unwahrscheinlich erscheinen.
- [18] a) L. Nyulászi, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 4690–4693; b) M. N. Glukhovtsev, A. Dransfeld, P. v. R. Schleyer, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 13447–13454; c) A. Dransfeld, L. Nyulászi, P. v. R. Schleyer, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4413–4420; d) M. K. Cyrański, P. v. R. Schleyer, T. M. Krygowski, H. Jiao, G. Hohlneicher, *Tetrahedron* **2003**, *59*, 1657–1665; e) W. P. Ozimiński, J. C. Dobrowolski, *Chem. Phys.* **2005**, *313*, 123–132; f) L. Wang, H. J. Wang, W. B. Dong, Q. Y. Ge, L. Lin, *Struct. Chem.* **2007**, *18*, 25–31; g) W.-Q. Li, L.-L. Liu, J.-K. Feng, Z.-Z. Liu, A.-M. Ren, G. Zhang, C.-C. Sun, *J. Theor. Comput. Chem.* **2008**, *07*, 1203–1214; h) D. Josa, A. Peña-Gallego, J. Rodríguez-Otero, E. M. Cabaleiro-Lago, *J. Mol. Model.* **2011**, *17*, 1267–1272.
- [19] a) J. Bai, A. V. Virovets, M. Scheer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1737–1740; *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1808–1811; b) J. Bai, A. V. Virovets, M. Scheer, *Science* **2003**, *300*, 781–783; c) M. Scheer, J. Bai, B. P. Johnson, R. Merkle, A. V. Virovets, C. E. Anson, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 4023–4026; d) M. Scheer, L. J. Gregoriades, A. V. Virovets, W. Kunz, R. Neueder, I. Krossing, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5689–5693; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5818–5822; e) S. Welsch, L. J. Gregoriades, M. Sierka, M. Zabel, A. V. Virovets, M. Scheer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 9323–9326; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 9483–9487; f) M. Scheer, A. Schindler, R. Merkle, B. P. Johnson, M. Linseis, R. Winter, C. E. Anson, A. V. Virovets, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 13386–13387; g) M. Scheer, L. J. Gregoriades, R. Merkle, B. P. Johnson, F. Dielmann, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2008**, *183*, 504–508; h) M. Scheer, A. Schindler, C. Gröger, A. V. Virovets, E. V. Peresyphina, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5046–5049; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5148–5151; i) M. Scheer, A. Schindler, J. Bai, B. P. Johnson, R. Merkle, R. Winter, A. V. Virovets, E. V. Peresyphina, V. A. Blatov, M. Sierka, H. Eckert, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 2092–2107; j) E. Peresyphina, C. Heindl, A. Virovets, H. Brake, E. Mädl, M. Scheer, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 2503–2508.
- [20] M. V. Butovskiy, G. Balázs, M. Bodensteiner, E. V. Peresyphina, A. V. Virovets, J. Sutter, M. Scheer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2972–2976; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 3045–3049.

- [21] C. Schwarzmaier, S. Heinl, G. Balázs, M. Scheer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 13116–13121; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 13309–13314.
- [22] A. Wiesner, S. Steinhauer, H. Beckers, C. Müller, S. Riedel, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 7169–7173.
- [23] M. Malischewski, K. Seppelt, J. Sutter, F. W. Heinemann, B. Dittrich, K. Meyer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 13372–13376; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 13557–13561.
- [24] A. Cavallé, N. Saffon-Merceron, N. Nebra, M. Fustier-Boutignon, N. Mézailles, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 1874–1878; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 1892–1896.
- [25] U. Chakraborty, J. Leitzl, B. Mühlendorf, M. Bodensteiner, S. Peltes, R. Wolf, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 3693–3697.
- [26] I. Krossing, A. Reisinger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 1979–1989.
- [27] C. Marquardt, A. Adolf, A. Stauber, M. Bodensteiner, A. V. Virovets, A. Y. Timoshkin, M. Scheer, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 11887–11891.
- [28] S. J. Connelly, W. Kaminsky, D. M. Heinekey, *Organometallics* **2013**, *32*, 7478–7481.
- [29] a) M. A. P. Pyykkö, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 186–197; b) P. Pyykkö, *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119*, 2326–2337.
- [30] G. Becker, H.-D. Hausen, O. Mundt, W. Schwarz, C. T. Wagner, T. Vogt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, *591*, 17–31.
- [31] A. Sequeira, W. C. Hamilton, *J. Chem. Phys.* **1967**, *47*, 1818–1822.
- [32] a) P. A. M. Dirac, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1929**, *123*, 714–733; b) J. C. Slater, *Phys. Rev.* **1951**, *81*, 385–390; c) S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200–1211; d) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789; e) A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100; f) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.
- [33] a) R. A. F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305; b) F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1057–1065.
- [34] S. Hämmerling, P. Voßnacker, S. Steinhauer, H. Beckers, S. Riedel, *Chem. Eur. J.* **2020**, <https://doi.org/10.1002/chem.202001457>.
- [35] E. D. Glendening, C. R. Landis, F. Weinhold, *J. Comput. Chem.* **2013**, *34*, 1429–1437.
- [36] a) P. v. R. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. Jiao, N. J. R. v. E. Hommes, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6317–6318; b) Z. Chen, C. S. Wannere, C. Corminboeuf, R. Puchta, P. v. R. Schleyer, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3842–3888.
- [37] a) J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868; b) J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 1396; c) V. B. C. Adamo, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158–6170.
- [38] F. Jensen, *J. Chem. Theory Comput.* **2015**, *11*, 132–138.

Manuskript erhalten: 24. August 2020

Akzeptierte Fassung online: 21. September 2020

Endgültige Fassung online: 21. Oktober 2020