

## Hauptgruppenchemie

Synthese und Reaktivität eines Cyclooctatetraen-artigen Polyphosphor-Ligandkomplexes [Cyclo-P<sub>8</sub>]

Christoph Riesinger, Fabian Dielmann, Robert Szlosek, Alexander V. Virovets, und Manfred Scheer\*

Professor Klaus Jurkschat zum 70. Geburtstag gewidmet

**Abstract:** Die Thermolyse von Cp<sup>'''</sup>Ta(CO)<sub>4</sub> mit weißem Phosphor (P<sub>4</sub>) eröffnet den Zugang zu [{Cp<sup>'''</sup>Ta}<sub>2</sub>(μ,η<sup>2:2:2:2:1:1</sup>-P<sub>8</sub>)] (A), der erste Komplex, der einen cyclooctatetraen-artigen (COT) cyclo-P<sub>8</sub>-Liganden enthält. Während sich Ringgrößen von n > 6 für cyclo-P<sub>n</sub>-Struktur motive bisher nicht realisieren ließen, konnte A abhängig von der Wahl des Übergangsmetalls, des Coliganden und der Reaktionsbedingungen isoliert werden. Untersuchungen zur Reaktivität zeigen sein vielseitiges Koordinationsverhalten und seine Redoxeigenschaften. Während die Oxidation zur Dimerisierung führt und [{Cp<sup>'''</sup>Ta}<sub>4</sub>(μ<sub>4</sub>,η<sup>2:2:2:2:2:2:2:1:1:1:1</sup>-P<sub>16</sub>)](TEF)<sub>2</sub> (4, TEF=[Al(OC(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>) ergibt, führt die Reduktion dagegen zur Spaltung einer P–P-Bindung in A mit anschließender schneller Dimerisierung und Bildung von [K@[2.2.2]Kryptand]<sub>2</sub>-[{Cp<sup>'''</sup>Ta}<sub>4</sub>(μ<sub>4</sub>,η<sup>2:2:2:2:2:2:2:1:1:1:1</sup>-P<sub>16</sub>)] (5), welches einen beispiellosen kettenartigen P<sub>16</sub>-Liganden aufweist. Letztlich dient A als ein P<sub>2</sub>-Synthon, welches über eine Ringkontraktion zum Triple-Decker-Komplex [{Cp<sup>'''</sup>Ta}<sub>2</sub>(μ,η<sup>6:6</sup>-P<sub>6</sub>)] (B) reagiert.

Carbocyclische Verbindungen sind von enormer Bedeutung beispielsweise für organische Wirkstoffmoleküle oder als Liganden in Übergangsmetallkatalysatoren. Eng verwandte

[\*] C. Riesinger, R. Szlosek, Prof. Dr. M. Scheer  
Institut für Anorganische Chemie, Universität Regensburg  
Universitätsstr. 31, 93053 Regensburg (Deutschland)  
E-mail: manfred.scheer@chemie.uni-regensburg.de

Prof. Dr. F. Dielmann  
Institut für Allgemeine, Anorganische und Theoretische Chemie,  
Leopold-Franzens-Universität Innsbruck  
Innrain 80–82, 6020 Innsbruck (Österreich)

Dr. A. V. Virovets  
Institut für Anorganische Chemie, Goethe-University Frankfurt am  
Main  
Max-von-Laue-Straße 7, 60438 Frankfurt am Main (Deutschland)

© 2023 Die Autoren. Angewandte Chemie veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution Non-Commercial 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.

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202218828

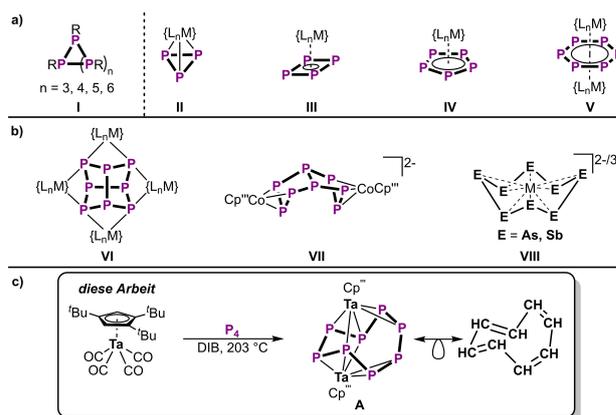
Internationale Ausgabe: doi.org/10.1002/anie.202218828

Deutsche Ausgabe: doi.org/10.1002/ange.202218828

cyclische Oligophosphor-Verbindungen sind, obwohl synthetisch herausfordernder, dennoch über die letzten Jahrzehnte auf beträchtliche Beachtung gestoßen.<sup>[1]</sup> Ausgelöst wurde diese Entwicklung durch das grundlegende Interesse an der engen Verwandtschaft (Schrägbeziehung, Isolobalität zwischen P und CH)<sup>[2]</sup> von Oligophosphor-Verbindungen und kohlenstoffbasierten Spezies. Darüber hinaus hat die Aktivierung von weißem Phosphor (P<sub>4</sub>) in den letzten Jahren stetig an Bedeutung gewonnen und zusätzlich anwendungsorientiertes Interesse an diesen Verbindungen geweckt.<sup>[3]</sup>

Einfache organisch-substituierte cyclische Oligophosphine (RP)<sub>n</sub> (I, Schema 1a) wurden erstmals 1877 synthetisiert.<sup>[4]</sup> Seitdem hat die Entwicklung verschiedener Synthesemethoden (RP)<sub>n</sub>-Verbindungen (n=3–6) hervorgebracht, bei denen der sterische Anspruch von R für die Gesamttringgröße ausschlaggebend ist.<sup>[1a–c,5]</sup> Interessanterweise gelang es nicht, eine Ringgröße von n=6 zu überschreiten, zumal größere Organopolyphosphine, wie beispielsweise 'Bu<sub>6</sub>P<sub>8</sub>, bicyclische Systeme bilden.<sup>[6]</sup>

Neben der organischen Substitution können Oligophosphor-Spezies auch über die Koordination an Übergangsmetalle stabilisiert werden. Ein herausragendes Beispiel dafür ist die unlängst gelungene Stabilisierung des schwer fassba-



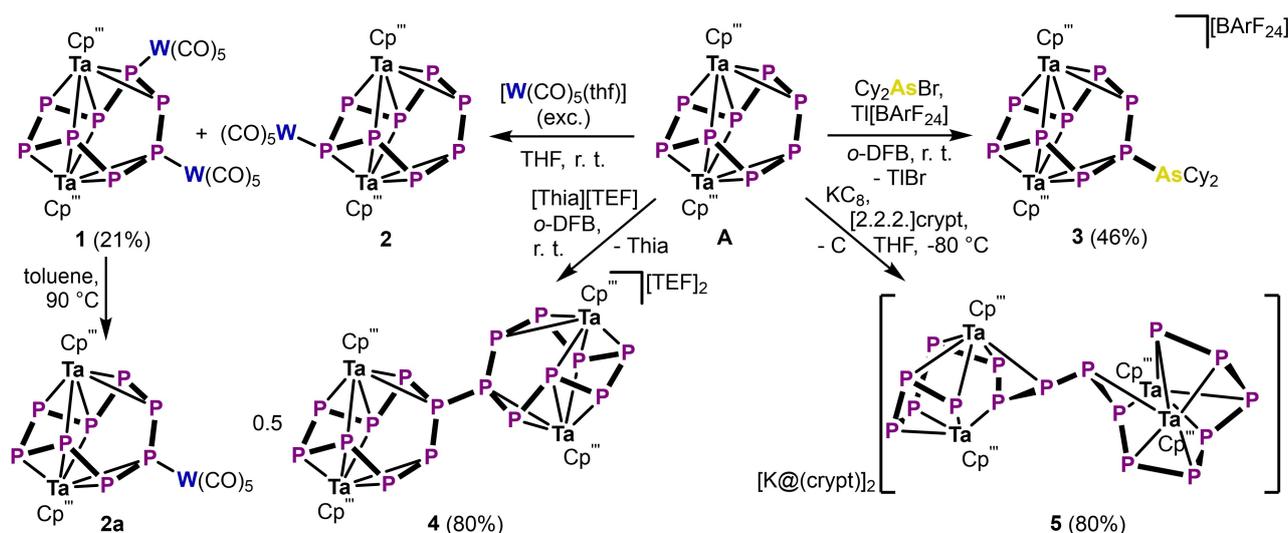
**Scheme 1.** a) Bekannte cyclo-(PR)<sub>n</sub> (I, R = Alkyl oder Aryl) und cyclo-P<sub>n</sub>-Struktur motive für n=3–6 (II–V), b) ausgewählte P<sub>2</sub>-Spezies (VI–VII, {L<sub>n</sub>M} = {Cp<sup>\*</sup>Sm}, {(dmpnacnac)Fe} (dmpnacnac = [{N(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>-2,6)C-(Me)<sub>2</sub>CH}]<sup>-</sup>), {(1,1'-Fc(NSi<sup>t</sup>BuMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)Sc}) und kronenförmige cyclo-E<sub>8</sub><sup>8-</sup> enthaltende Verbindungen (VIII, E = As, Sb, M = Cr, Mo, Nb, Ta), c) Synthese von [{Cp<sup>'''</sup>Ta}<sub>2</sub>(μ,η<sup>2:2:2:2:1:1</sup>-P<sub>8</sub>)] (A).

ren  $P_2$  Moleküls an einem einkernigen Eisenkomplex durch die Figueroa Gruppe.<sup>[7]</sup> Daneben konnten mehrere vollständig unsubstituierte *cyclo*- $P_n$ -Liganden ( $n=3-6$ ) innerhalb der Koordinationssphäre von Übergangsmetallen stabilisiert werden (Schema 1a). Während *cyclo*- $P_n$ -Liganden ( $n=3-5$ ) in Sandwichkomplexen (**II**,<sup>[8]</sup> **III**,<sup>[9]</sup> **IV**<sup>[10]</sup>) erhalten werden konnten, erfolgte die Bildung von *cyclo*- $P_6$  (**V**)<sup>[11]</sup> bisher lediglich bei Triple-Decker-Komplexen. Auch wenn Komplexe mit weitaus größeren Oligophosphor-Einheiten (bis zu 24 P-Atome) bekannt sind, so besitzen solche Spezies ausnahmslos aggregierte polycyclische Struktur motive.<sup>[12]</sup> Daher sind monocyclische All-Phosphor-Spezies mit mehr als sechs Ringatomen bis heute unbekannt. All dies führte zu der Frage, ob es einen Zugang zu Verbindungen mit größeren Phosphor-Ringen gibt und wie solche Spezies stabilisiert werden können, die optimale Ausgangsstoffe auf dem Weg zu ausgedehnten Oligophosphor-Gerüsten wären. Darüber hinaus könnte ihre große Ringgröße ihre Nutzung als Transferreagenzien für kleinere  $P_n$ -Einheiten unter Ringkontraktion ermöglichen. Während die Isolobalbeziehung von *cyclo*- $P_8$  zu Cyclooctatetraen (COT) seine koordinative Stabilisierung ermöglichen könnte, weisen bekannte  $P_8$ -Ligandkomplexe polycyclische Anordnungen auf,<sup>[13]</sup> wie z. B. die Cunean-artigen (**VI**)<sup>[14]</sup> oder verwandte (**VII**)<sup>[15]</sup> Strukturen (Schema 1b). Während hochionische kronenförmige *cyclo*- $E_8^{8-}$ -Struktur motive (**VIII**)<sup>[16]</sup> für die schwereren Verwandten Arsen und Antimon erhalten werden konnten, war ihre Übertragung auf Phosphor bisher nicht möglich. Allerdings konnte ein neutraler *cyclo*- $As_8$ -Ligand innerhalb eines Niob-Komplexes realisiert werden,<sup>[17]</sup> was einen guten Ausgangspunkt für Untersuchungen zur Realisierung eines Gruppe-5 stabilisierten *cyclo*- $P_8$ -Ligandkomplexes lieferte.

Nachfolgend werden die Synthese und die Isolierung eines Tantalkomplexes präsentiert, der über einen neuartigen COT-ähnlichen *cyclo*- $P_8$ -Liganden verfügt und bis dato die größte bekannte cyclische All-Phosphor-Spezies repräsentiert. Darüber hinaus zeigt die Reaktivität dieser exotischen Verbindung ihre Vielseitigkeit als Baustein für größere

Einheiten in der Phosphorchemie auf und ihre Nutzung als  $P_2$ -Quelle unter Ringkontraktionsreaktionen.

Die sorgfältige Auswahl des Metalls, des  $Cp^R$ -Liganden und der Reaktionsbedingungen ermöglichte die Synthese von  $[[Cp^R Ta]_2(\mu, \eta^{2:2:2:2:1:1}-P_8)]$  (**A**,  $Cp^R = 1,2,4-tBu_3C_5H_2$ ) über die Coethermolyse von  $P_4$  mit  $Cp^R Ta(CO)_4$  in siedendem 1,3-Diisopropylbenzol (Schema 1c). Nach der chromatographischen Trennung (vgl. Hintergrundinformationen) von den Nebenprodukten,  $[[Cp^R Ta]_2(\mu, \eta^{6:6}-P_6)]$  (**B**, 20 %) und  $[[Cp^R Ta]_5(\mu_3, \eta^{1:1:1:1:1:1}-P_4)(\mu_3, \eta^{1:1:1}-P_2)]$  (**C**, 7 %) konnte **A** als dunkelroter Feststoff in einer Ausbeute von 41 % isoliert werden. Um das Potential des *cyclo*- $P_8$ -Liganden für die Koordinationschemie abschätzen zu können, wurde dieser mit einem Überschuss an  $[W(CO)_5(thf)]$  (Schema 2) zur Reaktion gebracht. Das Hauptprodukt dieser Reaktion ist der tetranucleare Komplex  $[[Cp^R Ta]_2(\mu_4, \eta^{2:2:2:2:1:1:1:1}-P_8)-\{W(CO)_5\}_2]$  (**1**). Allerdings stellt sich die chromatographische Trennung von **1** vom trinuclearen Nebenprodukt  $[[Cp^R Ta]_2(\mu_3, \eta^{2:2:2:2:1:1:1}-P_8)\{4-W(CO)_5\}]$  (**2**) als schwierig dar, welches während der Aufarbeitung zerfällt, und eine eher niedrige isolierte Ausbeute von 21 % an **1** resultiert. Interessanterweise führt die Thermolyse von **1** zur Abspaltung von lediglich einem  $\{W(CO)_5\}$ -Fragment unter Bildung von  $[[Cp^R Ta]_2(\mu_3, \eta^{2:2:2:2:1:1:1}-P_8)\{1-W(CO)_5\}]$  (**2a**), was spektroskopisch nachverfolgt werden konnte. Diese Ergebnisse legen nahe, dass eine selektive Funktionalisierung von **A** ebenfalls mit Lewis-aciden kationischen Hauptgruppen-Elektrophilen durchgeführt werden kann. Tatsächlich reagiert **A** mit dem *in situ* erzeugten  $[Cy_2As]^+$  zu  $[[Cp^R Ta]_2(\mu, \eta^{2:2:2:2:1:1}-P_8)(1-AsCy_2)][[BARF_{24}]^-]$  (**3**,  $[BARF_{24}]^- = [B\{3,5-(CF_3)_2C_6H_3\}_4]^-$ ) in einer kristallinen Ausbeute von 46 %. Da redox-vermittelte Aggregationen kleinerer  $P_n$ -Ligandkomplexe<sup>[15,18]</sup> bereits beobachtet wurden, würde die Verwendung von **A** die Synthese von ausgedehnten Polyposphorstrukturen ermöglichen. Die chemische Oxidation von **A** gibt das dimere  $[[Cp^R Ta]_4(\mu_4, \eta^{2:2:2:2:2:2:2:2:1:1:1:1}-P_{16})][TEF]_2$  (**4**, (80 %),  $[TEF]^- = [Al\{OC(CF_3)_3\}_4]^-$ ), das eine neu gebildete P1–P1'-Bindung aufweist. Insbesondere weist **4** die



**Scheme 2.** Reaktivität von **A** gegenüber der Lewis-Säure  $[W(CO)_5(thf)]$ , seine elektrophile Funktionalisierung mit  $[AsCy_2]^+$  und seine Redoxchemie.

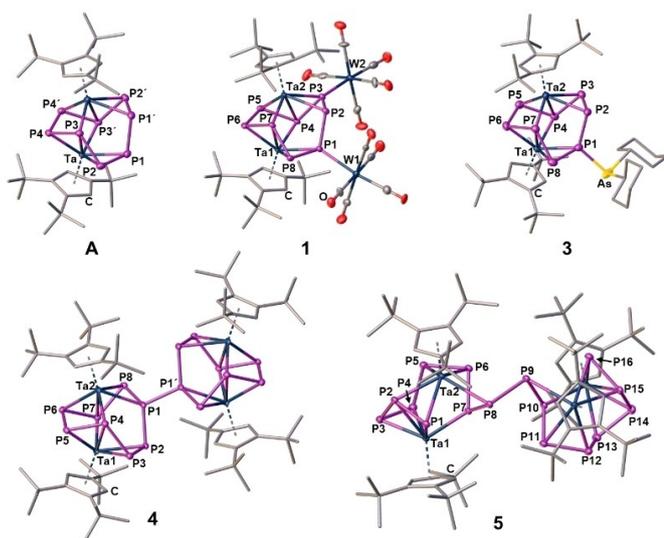
größte bisher bekannte kationische Polyphosphor-Anordnung auf. Andererseits führt die Reduktion von **A** mit  $\text{K}^+\text{C}_8$  ebenfalls zu einer Dimerisierung und ergibt  $[\text{K}^+\text{C}_8][\text{Cp}^*\text{Ta}_2(\mu_4\eta^{2:2:2:2:2:2:2:1:1:1:1}\text{-P}_{16})]$  (**5**, 80 %, Schema 2). Allerdings weist **5** eine Bindungsbildung über die stärker sterisch abgeschirmte P4-Atome sowie eine Spaltung der ehemaligen P4–P4'-Bindung in **A** auf. Daher verfügt **5** über eine neuartige  $\text{P}_{16}$ -Kette, die ausschließlich über die Koordination an die  $\{\text{Cp}^*\text{Ta}\}$ -Einheiten stabilisiert wird.

Die Kristallisation von **A**, **1**, **3**, **4** und **5** ermöglichte ihre Röntgen-kristallographische Charakterisierung (Abbildung 1).<sup>[19]</sup> Das zentrale Strukturmotiv von **A** ist ein von zwei Ta-Atomen koordinierter gefalteter  $\text{cyclo-P}_8$ -Ligand. Die P–P-Bindungslängen im  $\text{P}_8$ -Ring sind annähernd alternierend (P1–P1' = 2.243(1) Å, P1–P2 = 2.145(1) Å, P2–P3 = 2.196(1) Å, P3–P4 = 2.170(1) Å, P4–P4' = 2.444(2) Å), was an die Isolobalität zu COT erinnert. Daher weisen die eher koordinierten P1–P2- und P3–P4-Bindungen erwartete Bindungslängen für P–P-Doppelbindungen auf als die verbleibenden mit P–P-Einfachbindungen. Die neu gebildete P–W-Bindungen in **1** sind im erwarteten Bereich (2.510(2)–2.570(2) Å),<sup>[20]</sup> während das Strukturgerüst bei der Koordination der  $\{\text{W}(\text{CO})_5\}$ -Einheiten intakt bleibt. Ebenso hat die Arsenium-Funktionalisierung in **3** nur einen geringen Einfluss auf die Struktur des  $\text{cyclo-P}_8$ -Liganden mit der neu gebildeten P1–As-Bindungslänge (2.301(4) Å), die der einer Einfachbindung entspricht.<sup>[20]</sup> Die oxidierte Spezies **4** weist einen großen bicyclischen  $\text{P}_{16}$ -Liganden auf, der aus zwei  $\text{cyclo-P}_8$ -Einheiten besteht, die über eine zentrale P–P-Einfachbindung verbunden sind (2.201(2) Å).<sup>[20]</sup> Die P1–P2-Bindung in **4** ist verkürzt (2.178(1) Å), während die weiteren P–P-Bindungslängen bei der Oxidation nahezu unverändert bleiben. Im Gegensatz dazu stammt das Dianion in **5** ebenfalls von der Dimerisierung von **A**, wohingegen die neue P8–P9-Bindung (2.269(1) Å) über die ehemaligen P4-

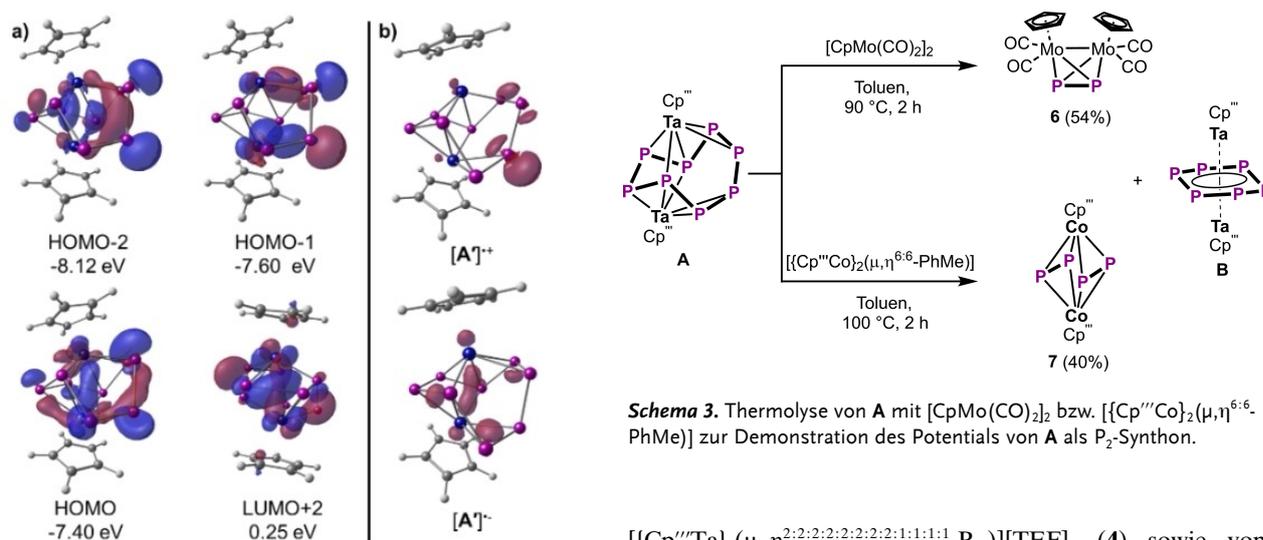
Atome (in **A**) gebildet wurde. Darüber hinaus weisen sowohl die P1–P8- (3.222(1) Å) als auch die P9–P16-Abstände (3.263(2) Å) auf eine komplette P–P-Bindungsspaltung hin, was zu einer unsubstituierten  $\text{P}_{16}$ -Kette führt. Während lange kettenartige Polyphosphide bereits beschrieben wurden,<sup>[21]</sup> stellt der  $\text{P}_{16}$ -Ligand in **5** mit Abstand die längste lineare bis dato bekannte Polyphosphorkette dar.

Multinukleare NMR-Studien von **A** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  zeigen den Erhalt seiner  $\text{C}_2$ -Symmetrie in Lösung. Darüber hinaus zeigt das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR-Spektrum von **A** ein AA'MM'QQ'XX'-Spinsystem für den symmetrischen  $\text{cyclo-P}_8$ -Liganden. Im Gegensatz dazu ist die Symmetrie innerhalb der  $\{\text{W}(\text{CO})_5\}$ -koordinierten Spezies **1**, **2a** und **2** aufgehoben. Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR-Spektrum von **1** weist auf das Vorhandensein von zwei Spezies in Lösung bei  $-80^\circ\text{C}$  hin, die allerdings bei Raumtemperatur koaleszieren (vgl. Hintergrundinformationen). Da beide Spezies über ähnliche ABMNOQX-Spinsysteme verfügen, wird dieses Verhalten den rotationsgehinderten  $\text{Cp}^*$ -Liganden zugeschrieben, was mit dem Vorhandensein von zwei Diastereomeren (vgl. Hintergrundinformationen), die bei Raumtemperatur in schnellem Austausch stehen, in Einklang steht. Eine zusätzliche  $^1J_{\text{P-W}}$ -Kopplung für  $\text{P}_A$  und  $\text{P}_X$  untermauert die strukturelle Integrität von **1** in Lösung. Ebenso zeigen die  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR-Spektren von **2a** und **2** komplexe ACGMNSTX- bzw. AMNQRSTU-Spinsysteme, allerdings mit nur je einer  $^1J_{\text{P-W}}$ -Kopplung. Dies ermöglicht die Bestimmung von **2a** als das entsprechenden 1- $\{\text{W}(\text{CO})_5\}$ - und **2** als das 4- $\{\text{W}(\text{CO})_5\}$ -Isomer. Analog dazu führt die Arsenium-Funktionalisierung in **3** zu einem AMNOPQRX-Spinsystem im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR-Spektrum mit dem  $\{\text{AsCy}_2\}$ -Substituenten am  $\text{P}_M$ -Atom. Der viel größere dikationische Komplex **4** zeigt breite, überlappende Signale im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR-Spektrum sowie ein Set von Signalen, die im Einklang mit den rotationsfixierten  $\text{Cp}^*$ -Liganden im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum stehen. Dies entspricht einem schnellen Austausch zwischen zwei, von rotationsgehinderten  $\text{Cp}^*$ -Liganden gebildeten Diastereomeren wie in **1** (vgl. Hintergrundinformationen). Allerdings lässt sich dieser Austauschprozess für **4** nicht nachweisen, nicht einmal bei niedrigen Temperaturen ( $-80^\circ\text{C}$ , vgl. Hintergrundinformationen). Im Gegensatz dazu, zerfällt **5** schnell beim Auflösen in üblichen Lösungsmitteln, was seine spektroskopische Charakterisierung verhindert. Die Elementaranalyse von kristallinem **5** bestätigt jedoch dessen Zusammensetzung.

Um Einblick in die elektronische Struktur und die Reaktivität von **A** zu erhalten, wurden DFT-Rechnungen am Modellsystem  $[\{\text{Cp}^*\text{Ta}_2(\mu_4\eta^{2:2:2:2:1:1}\text{-P}_8)]$  (**A'**) durchgeführt (vgl. Hintergrundinformationen). Die WBIs für die P–P-Bindungen in **A'** (0.85–1.06) bestätigen, dass es sich um einen  $\text{cyclo-P}_8$ -Ligandkomplex handelt, bei dem lediglich die P4–P4'-Bindung geringfügig niedrigere Werte aufweist (0.51). Die HOMOs von **A'** zeigen einen starken  $\text{p}(\text{P}1/1')$ -Beitrag (Abbildung 2a), was die Reaktivität von **A** gegenüber Lewis-Säuren und kationischen Elektrophilen erklärt. Andererseits weisen der P4–P4'-Charakter des  $\text{LUMO}+2$  von **A'** sowie die errechnete Spindichte für das initiale Reduktionsprodukt  $[\text{A}']^{\bullet-}$  (Abbildung 2, rechts) auf die Neigung zur Spaltung letzterer Bindung hin. Daher führen



**Abbildung 1.** Molekülstrukturen von **A**, **1**, **3**, **4** und **5** im Festkörper. H-Atome und Gegenanionen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen und die Ellipsoide wurden mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet.

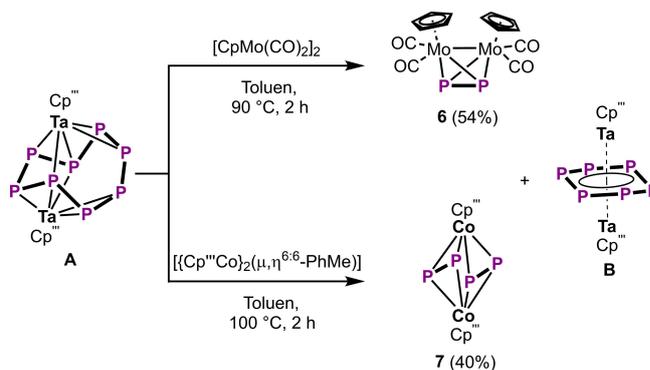


**Abbildung 2.** a) Molekulare Grenzorbitale von  $A'$ ; b) Spindichten von  $[A']^{2+}$  und  $[A']^{-}$ ; berechnet auf dem  $\omega$ B97X-D3/def2-TZVP Niveau der Theorie, die Oberflächen sind bei Isowerten von 0.005 (MOs) und 0.008 (Spindichten) gezeichnet.

sowohl die Oxidation als auch die Reduktion von  $A'$  über die Bildung einer P–P-Bindung zu einer Dimerisierung unter Einbeziehung von P1 oder P4, und die neu gebildeten P–P-Bindungen weisen WBIs von 0.86 bzw. 0.94 auf. Allerdings untermauert die vergleichsweise niedrige errechnete Bindungsdissoziationsenergie für **5** ( $\Delta G = -74.55 \text{ kJ mol}^{-1}$ , vgl. Hintergrundinformationen) dessen labilen Charakter.

Darüber hinaus war prognostiziert worden, dass der große *cyclo*- $P_8$ -Ligand in **A** möglicherweise als Quelle für eine extrem reaktive  $P_2$ -Einheit über eine Ringkontraktion zu **B** dienen könnte. Obgleich  $P_2$  in der phosphororganischen Chemie als außerordentlich vielseitiger Baustein gilt, sind nur eine Handvoll Verbindungen bekannt, die unter bestimmten Bedingungen molekulares  $P_2$  freisetzen<sup>[22]</sup> und dabei stabil genug für eine Lagerung bleiben. Tatsächlich verläuft die milde Thermolyse von **A** mit  $[\text{CpMo}(\text{CO})_2]_2$ <sup>[23]</sup> oder  $[\{\text{Cp}^{\text{III}}\text{Co}\}_2(\mu, \eta^{6,6}\text{-PhMe})]$ <sup>[24]</sup> schnell und ergibt  $[\{\text{CpMo}(\text{CO})_2\}_2(\mu, \eta^{2,2}\text{-P}_2)]$ <sup>[8a]</sup> (**6**, 54 % mittels NMR)<sup>[25]</sup> bzw.  $[\{\text{Cp}^{\text{III}}\text{Co}\}_2(\mu, \eta^{2,2}\text{-P}_2)]$ <sup>[12c]</sup> (**7**, 40 % mittels NMR) (Schema 3). Entsprechend erfolgt die Bildung von **B**, was spektroskopisch beobachtet wurde, und weist auf die saubere Freisetzung von  $P_2$  aus **A** hin.

Zusammenfassend kann man feststellen, dass die Synthese und Charakterisierung von  $[\{\text{Cp}^{\text{III}}\text{Ta}\}_2(\mu, \eta^{2,2:2:2:2:1:1:1}\text{-P}_8)]$  (**A**) gelungen ist. **A** ist die erste, über einen *cyclo*- $P_8$ -Liganden verfügende Verbindung, die die größte, bis heute bekannte monocyclische Polyphosphor-Spezies darstellt und die eine COT-ähnliche Anordnung und Bindungscharakter aufweist. Unterstützt von Computer-basierten Rechnungen offenbart die Reaktion von **A** mit  $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{thf})]$  die energetisch zugänglichsten P-zentrierten freien Elektronenpaare. Diese Ergebnisse ermöglichten die selektive elektrophile Funktionalisierung von **A**, die  $[\{\text{Cp}^{\text{III}}\text{Ta}\}_2(\mu, \eta^{2,2:2:2:2:1:1:1}\text{-P}_8(1\text{-AsCy}_2))][\text{BArF}_4]$  (**3**) ergibt. Die Nutzung der Redoxreaktivität von **A** ermöglichte die Isolierung von dikationischen



**Schema 3.** Thermolyse von **A** mit  $[\text{CpMo}(\text{CO})_2]_2$  bzw.  $[\{\text{Cp}^{\text{III}}\text{Co}\}_2(\mu, \eta^{6,6}\text{-PhMe})]$  zur Demonstration des Potentials von **A** als  $P_2$ -Synthon.

$[\{\text{Cp}^{\text{III}}\text{Ta}\}_4(\mu_4, \eta^{2,2:2:2:2:2:2:2:1:1:1}\text{-P}_{16})][\text{TEF}]_2$  (**4**) sowie von dianionischen  $[\text{K}@[2.2.2]\text{Kryptand}]_2[\{\text{Cp}^{\text{III}}\text{Ta}\}_4(\mu_4, \eta^{2,2:2:2:2:2:2:2:1:1:1}\text{-P}_{16})]$  (**5**) Verbindungen. Während **4** die größte kationische Polyphosphor-Käfig-Spezies darstellt, die bis heute beschrieben wurde, handelt es sich bei der  $P_{16}$ -Kette in **5** um die bisher längste unsubstituierte Polyphosphorkette. Dies unterstreicht die synthetische Nützlichkeit von **A** als Baustein für noch größere Polyphosphor-Gerüsten. Zur Abrundung des synthetischen Überblicks wurde gezeigt, dass **A** einen effizienten Ausgangsstoff für den Transfer von molekularen  $P_2$ -Einheiten unter Ringkontraktion darstellt.

## Danksagung

Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) innerhalb der Projekte Sche 384/36-2 und Sche 384/32-2 gefördert. C. R. dankt der Studienstiftung des Deutschen Volkes und R. S. dem Fonds der Chemischen Industrie für Promotionsstipendien. Die Autoren danken Herrn Prof. Dr. Karaghiosoff (LMU München) für die Durchführung der 2D- $^{31}\text{P}$  NMR-Messungen. Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

## Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

## Erklärung zur Datenverfügbarkeit

Die Daten, die die Ergebnisse dieser Studie unterstützen, sind in den Hintergrundinformationen zu diesem Artikel verfügbar.

**Stichwörter:** *Cyclo*- $P_8$  · DFT Rechnungen · Phosphor · Polyphosphor · Tantal

- [1] a) M. Baudler, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 492–512; *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 520–539; b) M. Baudler, K. Glinka, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1623–1667; c) T. Wellnitz, C. Hering-Junghans, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2021**, 8–21; d) O. J. Scherer, *Nachr. Chem.* **1987**, *35*, 1140–1144; e) O. J. Scherer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1104–1122; *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1137–1155.
- [2] R. Hoffmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 711–724; *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 725–739.
- [3] 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; c) M. Scheer, G. Balázs, A. Seitz, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4236–4256; d) C. M. Hoidn, D. J. Scott, R. Wolf, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 1886–1902; e) L. Giusti, V. R. Landaeta, M. Vanni, J. A. Kelly, R. Wolf, M. Caporali, *Coord. Chem. Rev.* **2021**, *441*, 213927; f) S. Reichl, E. Mädl, F. Riedelberger, M. Piesch, G. Balázs, M. Seidl, M. Scheer, *Nat. Commun.* **2021**, *12*, 5774.
- [4] a) H. Köhler, A. Michaelis, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1877**, *10*, 807–814; b) J. J. Daly, L. Maier, *Nature* **1964**, *203*, 1167–1168; c) J. J. Daly, *J. Chem. Soc.* **1964**, 6147.
- [5] K. Schwedtmann, J. Haberstroh, S. Roediger, A. Bauzá, A. Frontera, F. Hennersdorf, J. J. Weigand, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 6868–6875.
- [6] a) M. Baudler, J. Hellmann, P. Bachmann, K.-F. Tebbe, R. Fröhlich, M. Fehér, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 406–408; *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 415–417; b) T. Grell, E. Hey-Hawkins, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 1008–1012; c) V. J. Eilrich, T. Grell, P. Lönnecke, E. Hey-Hawkins, *Dalton Trans.* **2021**, *50*, 14144–14155.
- [7] S. Wang, J. D. Sears, C. E. Moore, A. L. Rheingold, M. L. Niedig, J. S. Figueroa, *Science* **2022**, *375*, 1393–1397.
- [8] a) O. J. Scherer, H. Sitzmann, G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *268*, C9–C12; b) O. J. Scherer, J. Braun, G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 471–475.
- [9] a) O. J. Scherer, J. Vondung, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1355–1357; *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1395–1397; b) F. Dielmann, A. Timoshkin, M. Piesch, G. Balázs, M. Scheer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 1671–1675; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 1693–1698; c) A. Cavaillé, N. Saffon-Merceron, N. Nebra, M. Fustier-Boutignon, N. Mézailles, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 1874–1878; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 1892–1896.
- [10] a) O. J. Scherer, T. Brück, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 59; *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 59; b) E. Urnius, W. W. Brennessel, C. J. Cramer, J. E. Ellis, P. v. R. Schleyer, *Science* **2002**, *295*, 832–834; c) 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.
- [11] O. J. Scherer, H. Sitzmann, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 351–353; *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 358–359.
- [12] a) O. J. Scherer, G. Berg, G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 53–58; b) J. D. Masuda, W. W. Schoeller, B. Donnadiou, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14180–14181; c) F. Dielmann, M. Sierka, A. V. Virovets, M. Scheer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6860–6864; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 7012–7016.
- [13] a) B. M. Cossairt, C. C. Cummins, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 169–172; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 175–178; b) G. Hierlmeier, P. Coburger, N. P. van Leest, B. de Bruin, R. Wolf, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 14148–14153; *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 14252–14257; c) C. Yang, X. Jiang, Q. Chen, X. Leng, J. Xiao, S. Ye, L. Deng, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 20785–20796.
- [14] a) M. E. Barr, B. R. Adams, R. R. Weller, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3052–3060; b) M. Scheer, U. Becker, E. Matern, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 721–724; c) S. N. Konchenko, N. A. Pushkarevsky, M. T. Gamer, R. Köppe, H. Schnöckel, P. W. Roesky, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5740–5741; d) W. Huang, P. L. Diaconescu, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 2216–2218; e) F. Spitzer, C. Graßl, G. Balázs, E. M. Zolnhofer, K. Meyer, M. Scheer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 4340–4344; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 4412–4416.
- [15] M. Piesch, M. Seidl, M. Scheer, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 6745–6751.
- [16] a) H.-G. von Schnering, J. Wolf, D. Weber, R. Ramirez, T. Meyer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 353–354; *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 372–373; b) B. W. Eichhorn, S. P. Mattamana, D. R. Gardner, J. C. Fettinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9708–9709; c) B. Kesanli, J. Fettinger, B. Eichhorn, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7367–7376; d) B. Kesanli, J. Fettinger, B. Scott, B. Eichhorn, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 3840–3846.
- [17] O. J. Scherer, R. Winter, G. Heckmann, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 850–852; *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 860–861.
- [18] a) M. V. Butovskiy, G. Balázs, M. Bodensteiner, E. V. Peresykina, A. V. Virovets, J. Sutter, M. Scheer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2972–2976; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 3045–3049; b) L. Dütsch, M. Fleischmann, S. Welsch, G. Balázs, W. Kremer, M. Scheer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 3256–3261; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 3311–3317.
- [19] Die Hinterlegungsnummern 2225834 (A), 2225835 (B), 2225836 (1), 2225837 (3), 2225838 (4) und 2225839 (5) erlauben Zugriff auf die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Access-Structures-Service des Cambridge Crystallographic Data Centre und des Fachinformationszentrums Karlsruhe erhältlich.
- [20] P. Pyykkö, *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119*, 2326–2337.
- [21] S. Du, J. Hu, Z. Chai, W.-X. Zhang, Z. Xi, *Chin. J. Chem.* **2019**, *37*, 71–75.
- [22] a) N. A. Piro, J. S. Figueroa, J. T. McKellar, C. C. Cummins, *Science* **2006**, *313*, 1276–1279; b) A. Velian, M. Nava, M. Temprado, Y. Zhou, R. W. Field, C. C. Cummins, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 13586–13589; c) D. Rottschäfer, B. Neumann, H.-G. Stammer, R. Kishi, M. Nakano, R. S. Ghdwal, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 3244–3247; d) G. Hierlmeier, A. Hinz, R. Wolf, J. M. Goicoechea, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 431–436; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 439–444.
- [23] M. D. Curtis, R. J. Klingler, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *161*, 23.
- [24] J. J. Schneider, D. Wolf, C. Janiak, O. Heinemann, J. Rust, C. Krüger, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1982–1991.
- [25]  $[\text{CpMo}(\text{CO})_2](\eta^3\text{-P}_3)]$  wurde als Nebenprodukt identifiziert, welches der Folgereaktion zwischen **6** und einem Überschuss an  $\text{P}_2$  zugeschrieben werden kann; vgl. Hintergrundinformationen.

Manuskript erhalten: 20. Dezember 2022  
Akzeptierte Fassung online: 24. Januar 2023  
Endgültige Fassung online: 8. März 2023